

N° d'ordre :

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

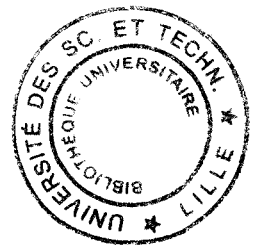
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité : « Science des Matériaux »

par

Ahmed ADDAD



Etude de la plasticité haute température de matériaux céramiques spinelle-zircone

Soutenue le 9 Novembre 1999 devant la Commission d'Examen

J.CRAMPON
J.RABIER
A.DAUGER
R.DUCLOS
G.COULON
N.LEBARS

Professeur, Université d'Artois
Directeur de recherche CNRS, LMP Poitiers
Professeur, LMPCTS Limoges
Professeur, LSPES USTLille
Professeur, LSPES USTLille
Docteur ingénieur, CEN Saclay

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examinateur
Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au sein du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (E.S.A 8008, C.N.R.S), sous la responsabilité de Monsieur le professeur R. Duclos. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'intérêt porté à ce travail et pour les remarques très constructives qu'il a formulées au long de cette étude.

Je tiens également à remercier Monsieur le professeur J. Crampon (Université d'Artois) pour ses remarques judicieuses et pour avoir bien voulu présider le jury.

Je remercie les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant de les examiner, en particulier J. Rabier et A. Dauger pour avoir accepté la charge de rapporteur. Je remercie G. Coulon et N. Lebars d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à R. Guinebretière et Z. Oudjedi, du LPMCTS de Limoges, pour m'avoir fourni les matériaux, sans lesquels ce travail n'aurait pas pu être mené à bien.

Je tiens à ajouter une pensée amicale à tous les membres du laboratoire qui ont participé de près ou de loin à ce travail et qui ont su créer une ambiance de travail chaleureuse (Valérie, Bernadette, Sophie). Ainsi que des remerciements particulier aux membres de l'équipe Céramique A. Bataille et F. Beclin.

Enfin je dédie cette thèse à ma famille pour son soutien moral.

A MA FAMILLE.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I - LES MATERIAUX ET LEUR ELABORATION.....	5
I - 1 - Le spinelle.....	5
<i>a) - Structure idéale.....</i>	<i>5</i>
<i>b) - Désordre cationique.....</i>	<i>6</i>
<i>c) - La solution solide du spinelle dans le système MgO – Al₂O₃</i>	<i>6</i>
<i>d) - Généralités sur le frittage du spinelle.....</i>	<i>7</i>
I - 2 - La zirconne.....	11
II - COMPOSITES SPINELLE-ZIRCONE.....	15
III - MECANISMES DE DEFORMATION.....	18
III - 1 - Les mécanismes élémentaires du fluage.....	18
<i>a) - Fluage Nabarro – Herring.....</i>	<i>20</i>
<i>b) - Fluage Coble.....</i>	<i>20</i>
<i>c) - Glissement aux joints de grain et accommodation.....</i>	<i>21</i>
<i>d) - Modèle d'Ashby et Verrall.....</i>	<i>22</i>
III - 2 - Comportement mécanique.....	24
<i>a) - Etude de la courbe Log(σ)-Log(ϵ).....</i>	<i>24</i>
<i>b) - Réaction d'interface et Contrainte seuil.....</i>	<i>25</i>
IV - LA DEFORMATION DU SPINELLE.....	27
BIBLIOGRAPHIE.....	30

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

I - ELABORATION DES COMPOSITES.....	36
I - 1 - Elaboration - formation du SOL-GEL.....	38
I - 2 - Elaboration des poudres.....	39
I - 3 - Frittage des poudres.....	40
II - LE FLUAGE.....	42
II - 1 - Préparation des échantillons.....	42
II - 2 - La machine de fluage sous air.....	43
II - 3 - Conduite d'un essai de déformation et détermination des paramètres thermomécaniques.....	45
III - LES MICROSCOPIES.....	47
III - 1 - La Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	48
<i>a) - Préparation des échantillons.....</i>	<i>48</i>
<i>b) - la microscopie électronique à haute résolution (METHR).....</i>	<i>49</i>
<i>c) - La micro analyse X par balayage en transmission.....</i>	<i>51</i>
III - 2 - La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	52
III - 3 - La Microscopie à Force Atomique (MFA).....	54
<i>a) - Principe de la méthode.....</i>	<i>54</i>
<i>b) - Préparation des échantillons.....</i>	<i>57</i>
<i>c) - Obtention d'une image.....</i>	<i>57</i>
IV - MESURES DE DENSITE.....	58
V - DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAIN.....	58
BIBLIOGRAPHIE.....	59

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux

I - MICROSTRUCTURE INITIALE.....	63
I - 1 - Aspect général ; distribution des phases.....	63
I - 2 - Aspect des joints par METHR.....	72
I - 3 - Composition chimique des grains – Microanalyse.....	73
II - LES ESSAIS DE FLUAGE.....	79
II - 1 - Allure générale des courbes de déformation.....	79
<i>Détermination des vitesses moyennes.....</i>	<i>82</i>
II - 2 - Influence des différents paramètres expérimentaux.....	86
<i>a) - Effet de la contrainte.....</i>	<i>86</i>
<i>b) - Effet de la température.....</i>	<i>92</i>
<i>c) - Effet de la taille de grain.....</i>	<i>93</i>
III – MICROSTRUCTURE APRES DEFORMATION.....	95
III - 1 - Evolution générale.....	95
III - 2 - Profils d'analyse chimique.....	104
III - 3 - Redistribution des phases.....	107
III - 4 - Le glissement aux joints de grain.....	111
III - 5 - Conclusion.....	118
BIBLIOGRAPHIE.....	119

INTRODUCTION

Bien qu'encore peu utilisées en raison principalement de leur coût de fabrication et de leur fragilité, les céramiques structurales n'ont pas de réels concurrents quand il s'agit de trouver un matériau possédant de bonnes propriétés mécaniques et qui doit opérer à haute température. On les retrouve ainsi dans beaucoup d'applications qui ont trait à la transformation de l'énergie (échangeurs de chaleur, éléments chauffants), au façonnage (outils de coupe) ou dans les moteurs pour certains éléments devant résister à l'usure.

Il est parfois des applications où ces propriétés de structure doivent être alliées à des propriétés fonctionnelles. C'est le cas des irdomes de missiles où, en plus de la résistance à des chocs (fonction des milieux traversés), il leur est demandé d'être transparent dans le domaine du rayonnement infra-rouge. Par rapport à la silice, le spinelle $MgAl_2O_4$ possède des meilleures propriétés de résistance mécanique et est donc mieux adapté à cette utilisation.

Toutefois la fabrication de ce matériau, afin qu'il réponde aux critères ci dessus, n'est pas simple dans la mesure où l'obtention d'un spinelle dense par frittage naturel est très difficile, voire impossible et nécessite donc des techniques de compaction sous charge.

Ce matériau présente en général une matrice à grains de taille submicromique qui possède des potentialités de déformation superplastique dont l'origine physico-chimique est encore mal comprise, mais dont l'intérêt pratique peut être important.

Par ailleurs, dans un travail récent, Clarisse [1] a montré l'avantage sur les propriétés de superplasticité d'une structure biphasée alumine-zircone, la seconde phase maintenant la taille de grain de la première. Outre cet aspect, les matériaux céramiques biphasés sont des matériaux dont on connaît encore mal ce qui se passe pendant la déformation, interaction entre phases, redistribution des contraintes, redistribution des phases,... pour ne citer que quelques unes des voies d'exploration possibles. Une autre étape qui doit également être franchie dans les matériaux biphasés concerne leur élaboration. Celle-ci doit conduire à un mélange aussi intime que possible des deux constituants qu'il n'est pas toujours aisé de réaliser en partant des deux poudres de base. Cette difficulté peut être contournée par des techniques de voie sol-gel dans lesquelles les grains de la phase majoritaire sont enrobés par un gel précurseur de l'autre phase.

C'est pour ces diverses raisons que mon travail de thèse a porté sur l'étude de la plasticité de composés spinelle-zircone. Ceux-ci ont été fabriqués à Limoges par l'équipe du Professeur Dauger selon la méthode d'enrobage ci dessus qui a conduit à une homogénéité presque parfaite des deux phases. Si la zircone est connue pour l'augmentation de ténacité qu'elle apporte en général lorsqu'elle est incorporée dans une matrice, en raison du

mécanisme de «phase transformation toughening», elle s'est de plus avérée favoriser la densification par frittage naturel des différents matériaux étudiés. Trois composés, contenant des fractions massiques de zircon de 5, 20 et 30 %, ont été étudiés en plus du matériau spinelle. Dans la suite ces matériaux sont notés SZx, avec x la fraction massique de zircon.

Cette étude n'a pas la prétention de résoudre les problèmes de frittage du spinelle, les matériaux les mieux adaptés à la superplasticité n'étant pas nécessairement ceux pour lesquels la transparence dans l'infra-rouge est la meilleure. Nous nous sommes avant tout attachés à comprendre les mécanismes de déformation plastique en liaison avec la nature des joints et la chimie du matériau principalement et, ainsi que la suite le montrera, l'étude du composite à faible taux de zircon a permis, en stabilisant la taille des grains de spinelle, d'avoir une meilleure compréhension de la plasticité du spinelle lui même.

La première partie de ce travail sera consacrée à l'étude bibliographique des constituants de base ainsi qu'aux résultats publiés sur le frittage et la déformation de ces matériaux. Dans une seconde partie nous décrirons la méthode d'élaboration des composites et les différentes techniques expérimentales utilisées, fluage, microscopie électronique et microscopie à force atomique. Dans le troisième chapitre nous présenterons les différents résultats obtenus au cours des essais de déformation plastique et l'évolution résultante de la microstructure. Enfin le dernier chapitre sera consacré à la discussion et à l'interprétation des résultats. Nous concluons en proposant quelques perspectives de poursuite de ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 **L. Clarisse**, « Etude de la superplasticité de composites alumine-zircone », Thèse d'université, des Sciences et Technologies de Lille, (1997).

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I - LES MATERIAUX ET LEUR ELABORATION

I - 1 - Le spinelle

- a) - Structure idéale*
- b) - Désordre cationique*
- c) - La solution solide du spinelle dans le système $MgO - Al_2O_3$*
- d) - Généralités sur le frittage du spinelle*

I - 2 - La zircone

II - COMPOSITES SPINELLE-ZIRCONE

III - MECANISMES DE DEFORMATION

III - 1 - Les mécanismes élémentaires du fluage

- a) - Fluage Nabarro – Herring*
- b) - Fluage Coble*
- c) - Glissement aux joints de grain et accommodation*
- d) - Modèle d'Ashby et Verrall*

III – 2 - Comportement mécanique

- a) - Etude de la courbe $\text{Log}(\sigma)$ - $\text{Log}(\epsilon)$*
- b) - Réaction d'interface et Contrainte seuil*

IV - LA DEFORMATION DU SPINELLE

BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre est consacré tout d'abord à la présentation des caractéristiques physiques, structurales et chimiques des matériaux étudiés, ainsi qu'aux différentes méthodes d'élaboration des spinelles $MgAl_2O_4$ polycristallins. Nous nous attacherons ensuite à définir les aspects fondamentaux de la déformation plastique des céramiques à taille de grain submicronique et les lois phénoménologiques associées aux différents mécanismes de fluage. Enfin, nous ferons une synthèse des résultats publiés concernant la déformation plastique du spinelle.

I - LES MATERIAUX ET LEUR ELABORATION

I - 1 - Le spinelle

a) - Structure idéale

Le spinelle désigne une structure cristalline d'oxydes mixtes de formule générale AB_2O_4 , A et B représentant des cations métalliques, dont le modèle est l'aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$.

Les ions oxygène électronégatifs étant plus volumineux que les ions métalliques électropositifs, la structure des spinelles est constituée d'un empilement compact cubique à faces centrées d'anions oxygène dans lequel les cations occupent des interstices tétraédriques et octaédriques.

Dans le cas idéal la maille élémentaire contient 8 molécules $MgAl_2O_4$, les ions Mg^{2+} occupant 8 des 64 sites tétraédriques et les ions Al^{3+} 16 des 32 sites octaédriques; le paramètre de maille est alors: $a = 0,80831\text{nm}$ (Fig.I-1).

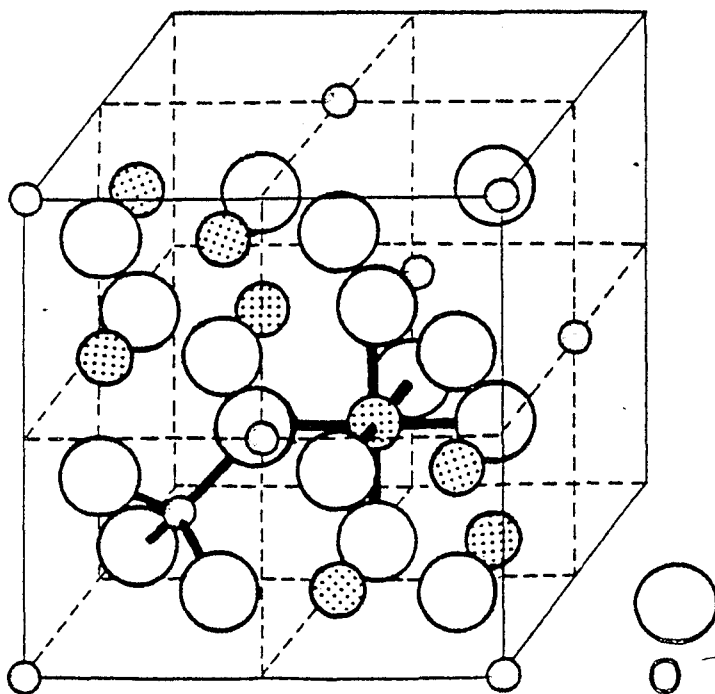


Figure I - 1 : Structure cristallographique du spinelle $MgAl_2O_4$. Les atomes des quatre premiers quadrants sont reportés.

b) - Désordre cationique

Lorsque tous les cations trivalents Al^{3+} se trouvent en position octaédrique et les cations bivalents Mg^{2+} en site tétraédrique, le spinelle $[Mg]_t[Al_2]_oO_4$ est dit direct, l'indice des crochets indiquant les positions tétraédrique ou octaédrique. Mais, il peut exister des configurations cationiques dans lesquelles les ions Al^{3+} et Mg^{2+} se distribuent au hasard dans les sites tétraédriques et octaédriques, comme l'a mis en évidence Bacon [1] par diffraction neutronique. Cette méthode permet de distinguer l'aluminium du magnésium qui ne peuvent être différenciés par rayons X car ils possèdent pratiquement la même diffusion X. On peut définir le degré d'ordre i dans la formule de l'aluminate de magnésium qui s'écrit dans ce cas $[Mg_{1-i} Al_i]_t[Al_{2-i} Mg_i]_oO_4$. Pour $i=1$ tous les cations bivalents se trouvent en site octaédrique et la moitié des ions trivalents en site tétraédrique. Le spinelle est alors dit inverse. Pour le spinelle $MgAl_2O_4$ [2] la température ordre - désordre ($i \neq 0$) est voisine de $800^\circ C$.

c) - La solution solide de spinelle dans le système $MgO - Al_2O_3$

La Fig. I-2 représente le diagramme de phases du système $MgO-Al_2O_3$ [3]. On constate qu'à température ambiante, seul le composé stœchiométrique $MgO-Al_2O_3$ est théoriquement stable, l'alumine ou la magnésie en excès devant précipiter. Néanmoins, on relève dans la littérature, [4-7], des cas où l'on peut ramener à température ambiante, sans précipitation d'alumine, des solutions solides $MgO-nAl_2O_3$, avec $n < 2,5$, par trempe depuis la température où ces composés sont stables. Il existe alors un désordre dans le sous réseau cationique qui correspond au remplacement de $3Mg^{2+}$ par $2Al^{3+}$ et à la création d'une lacune octaédrique selon la réaction suggérée par Saafeld et Jagodzinski [8] :



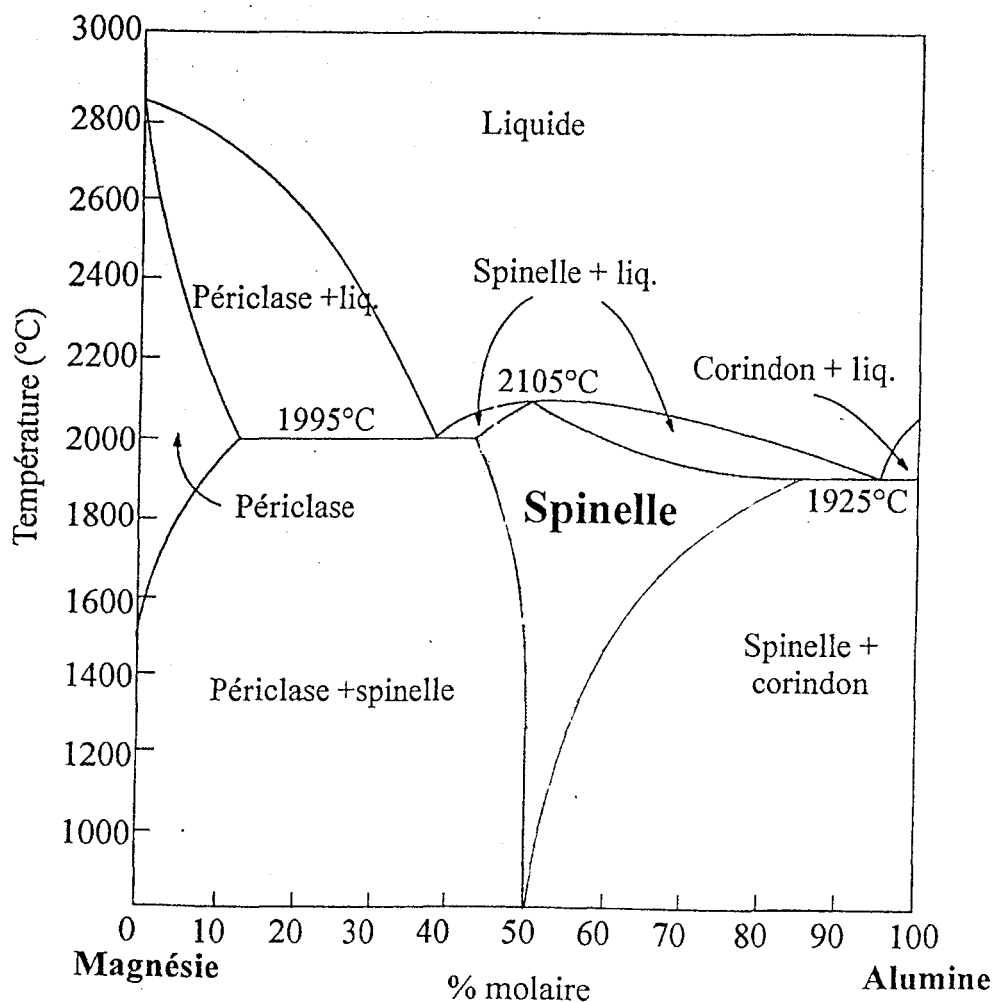


Figure I - 2 : Diagramme de phase MgO-Al₂O₃ [3]

d) – Généralités sur le frittage du spinelle

Il existe peu de références bibliographiques qui concernent le frittage naturel d'une poudre de spinelle stœchiométrique MgO-Al₂O₃. L'étude la plus approfondie est due à Bratton [9-12]. Dans ce travail, des poudres de spinelle ont été préparées par calcination, à 1100°C pendant 4 heures, de coprécipités d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxyde de magnésium. La poudre de surface spécifique supérieure à 30m²/g est constituée de particules, d'environ 70 nm de diamètre, réunies en agglomérats dont la taille peut atteindre 1µm.

Le frittage et la croissance granulaire de cette poudre de spinelle ont été déterminés sous air pour des températures variant entre 1300 et 1600°C. Après frittage naturel de 3

heures à 1600°C le matériau a atteint une densité relative de 96%. Les résultats ont montré que le frittage intermédiaire est gouverné par la diffusion en volume. Bratton en a alors déduit les lois respectives de diffusion et de croissance granulaire suivantes [12] :

$$D = 157. \exp\left(-\frac{493}{RT}\right) \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad (\text{I-2})$$

$$d^2 - d_0^2 = 51,3.t. \exp\left(-\frac{459,8}{RT}\right) \text{ cm}^2 \quad (\text{I-3})$$

avec

d = taille de grain à l'instant t (en μm)

d_0 = taille de grain initiale

De même, en ce qui concerne l'étude du stade initial de frittage sous air du spinelle, entre 1050 et 1300°C, Bratton [9] conclut à un mécanisme de transport gouverné par la diffusion en volume avec une énergie d'activation de 486kJ/mol quasi identique à l'énergie d'activation obtenue pour le frittage intermédiaire, le terme pré-exponentiel étant cette fois égal à 18,6 cm^2s^{-1} . En accord avec les résultats des mesures de diffusion de Reddy et Cooper [13] et Ando et Oishi [14], cette énergie d'activation correspond à la diffusion des ions O^{2-} . En conclusion, le frittage naturel du spinelle semble gouverné par un processus de transport en volume limité par la diffusion de l'oxygène.

Toujours par calcination à 650°C de coprécipités d'hydroxydes, Beruto et coll [15] obtiennent une poudre de spinelle de taille de grain de l'ordre de 0,5 μm . Le frittage naturel de cette poudre par simple montée en température jusque 1400°C puis refroidissement contrôlé, sans palier de température à 1400°C, conduit à un échantillon massif dont la densité est de l'ordre de 68% de la valeur théorique.

Le frittage de poudres dopées ainsi que la densification pour des conditions contrôlées de préparation, d'atmosphère ou de pression, ont également été étudiés en vue d'une amélioration du procédé.

Ainsi Bratton [9] a démontré qu'une faible addition de CaO (entre 0,25% et 1% en masse) était suffisante pour assurer la densification quasi-complète (99,7 à 100%) d'une poudre de spinelle par frittage sous vide entre 1800 et 1900°C. Ces améliorations seraient la conséquence d'un mécanisme de frittage en phase liquide, celle-ci résultant du mélange

ternaire MgO-Al₂O₃-CaO et de la présence d'impuretés de silice dont l'origine n'est pas précisée.

Pour leur part Wang et coll [16] ont synthétisé des poudres de spinelle à partir d'alcoxyde par "Freeze drying". Après calcination pendant 12 heures à 1100°C, la taille de grain des particules étaient de l'ordre de 0,5µm. La compaction isostatique, sous 206,8 MPa à 1500°C pendant 3,5 heures, de trois poudres ayant reçu des traitements différents, une poudre calcinée, une poudre ayant subi un broyage humide et une poudre broyée à sec, conduit à des matériaux de densité théorique 97,6%, 98,8%, et 94,6% respectivement. De plus, pour les échantillons synthétisés à partir de la poudre obtenue par broyage humide, une croissance "anormale", avec répartition bimodale de la taille de grain (micronique et plusieurs dizaines de micromètres), a été mise en évidence.

Une telle répartition bimodale a également été observée par Beclin et coll [17] dans le cas d'une poudre stœchiométrique, de surface spécifique 19,7m²/g, densifiée par compression uniaxiale à chaud. Les échantillons étaient constitués de grains de taille submicronique (0,6µm) et de très gros grains, de taille pouvant atteindre une dizaine de micromètres, entre lesquels se concentre la majeure partie de la porosité totale (2%).

L'influence de la stœchiométrie a également été étudiée par divers auteurs. Ainsi, Bailey et Russel [18-19] observe une différence de réactivité du spinelle pendant le frittage selon qu'il y a un excès de MgO ou d'Al₂O₃. Il montre qu'un excès de MgO conduit à une amélioration du frittage en inhibant la croissance granulaire et en diminuant la porosité. Par exemple, une addition de moins de 10 % de MgO a pour conséquence de diminuer la taille de grain de 20 (pour un spinelle stœchiométrique) à 3 µm et d'accroître la densité de 3,41 à 3,52 g/cm³. Ils attribuent cet effet à la très faible solubilité de la magnésie dans le spinelle qui tend alors à rester sous forme de précipités aux joints de grains, à l'origine d'un épinglage de ceux-ci. Ils ont aussi étudié l'influence d'un excès d'alumine sur la préparation de spinelles denses à partir du système MgAl₂O₄-Al₂O₃ [18]. A partir de différentes poudres de spinelle MgO n(Al₂O₃) de rapport de composition n=1 ; n=1,19 ; n=1,58 et n=2, pour lesquelles aucune autre phase que le spinelle ne se forme, ces auteurs ont obtenu par frittage entre 1640 et 1685°C des échantillons massifs. Leurs résultats montrent une diminution de la densité des échantillons avec l'augmentation du taux d'alumine. Ainsi pour n=1, n = 1,19 et n = 2,25 la densité relative est respectivement de 95, 94,4 et 93,1%. En parallèle, les valeurs moyennes de taille de grain sont respectivement de 15, 55 et 65µm.

De même, Bakker et Lindsay [20] ont observé que si un excès de MgO n'influence pas le frittage du spinelle, par contre un excès d'alumine, même en très petite quantité, est néfaste

à sa densification. La Fig.I-3 montre que dès un pour cent d'excès en alumine par rapport à la composition stoechiométrique la densité diminue fortement, passant de 3,5 à 3 g/cm³.

Le comportement résultant d'un excès d'alumine est en accord avec les travaux de Chiang et Kingery [21] qui concerne l'influence de la stœchiométrie sur la migration des joints de grains dans le spinelle. Ces auteurs ont en effet mis en évidence une diminution de la mobilité de ceux-ci (Fig.I-4) avec l'augmentation du taux d'alumine.

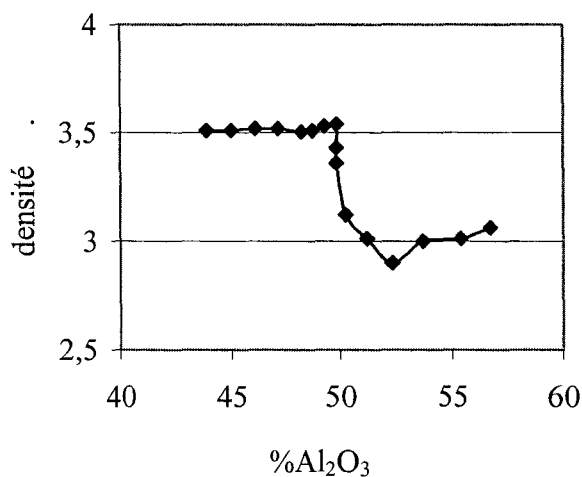


Figure I - 3 : Influence de l'alumine sur la densité du spinelle après frittage à 1600°C [20].

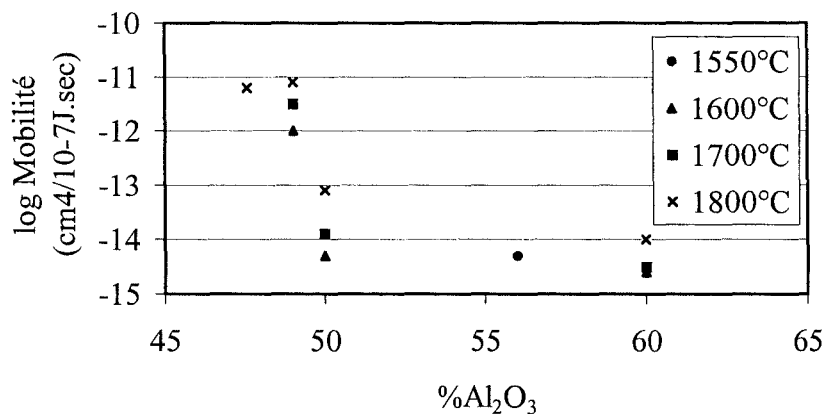


Figure I - 4 : Influence de l'alumine sur la mobilité des joints de grains dans le spinelle [21]

Ces résultats mettent bien en évidence la difficulté qui existe d'obtenir par frittage naturel un spinelle stœchiométrique dense tout en conservant une petite taille de grain et en évitant l'ajout de secondes phases. De toute évidence, une différence de réactivité des grains de spinelle avec la non stoechiométrie semble à l'origine de ce comportement en frittage.

I - 2 - La zirconie

La zirconie, ou oxyde de zirconium, existe sous trois formes allotropiques stables selon la température [22] :

- Une phase monoclinique à basse température ($T < 1170^{\circ}\text{C}$)
- une phase quadratique entre 1170°C et 2390°C
- enfin une phase cubique de 2390°C jusqu'à la fusion à 2680°C .

Le tableau I-1 résume les paramètres cristallographiques des différentes phases.

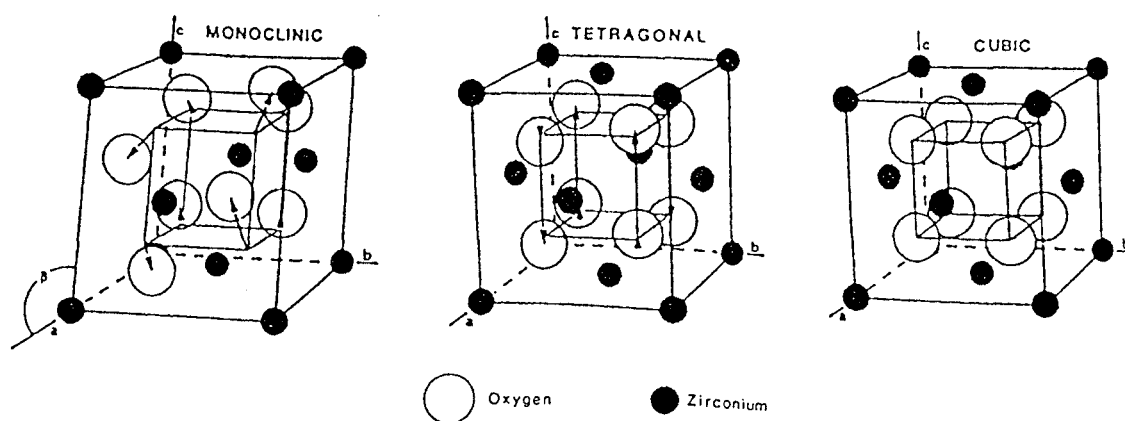
Sous très forte pression, d'après le diagramme de phases pression-température, une phase orthorhombique stable peut également exister. Elle a été mise en évidence par Guinebretière et coll [23] sur des grains de zirconie piégés à l'intérieur de grain de spinelle dans des composites spinelle-zirconie.

La transformation quadratique \rightarrow monoclinique qui se produit au refroidissement est du type martensitique, c'est-à-dire qu'elle se produit sans diffusion d'atomes, seules changent la longueur des liaisons et l'orientation des rangées atomiques. Les principales caractéristiques de la transformation sont les suivantes :

- le front de transformation se déplace à une vitesse proche de la vitesse du son,
- la quantité de phase transformée est fonction de la température et non du temps de maintien à la température,
- la transformation présente une hystérésis selon la température [24],
- la dilatation thermique est un paramètre essentiel puisqu'au moment de la transformation quadratique \rightarrow monoclinique, les grains de zirconie subissent une

augmentation de volume de l'ordre de 3 à 5 %. Réciproquement au réchauffement la contraction correspondante se produit.

Bien qu'à faible température la phase stable soit monoclinique, les structures cubique et quadratique peuvent être stabilisées, à la température ambiante, par ajout de dopants tels que MgO, CaO, Y₂O₃ et potentiellement tous les cations des terres rares [25-26]. Ainsi comme le montrent les diagrammes de phases des systèmes Al₂O₃-ZrO₂ et MgO-ZrO₂, Fig.I-6 et I-7, il est possible de trouver une faible quantité d'alumine et de magnésie dans la zirconne, même à température ambiante, si l'on refroidit rapidement, à partir des états d'équilibre, pour que l'alumine et la magnésie ne sortent pas des grains de zirconne.



Structure	Monoclinique	Quadratique	Cubique
a(nm)	0,5169	0,5148	0,5128
b(nm)	0,5232		
c(nm)	0,5341	0,5270	
β	99,15		

Tableau I - 1 : Paramètres cristallographiques de la zirconne [27]

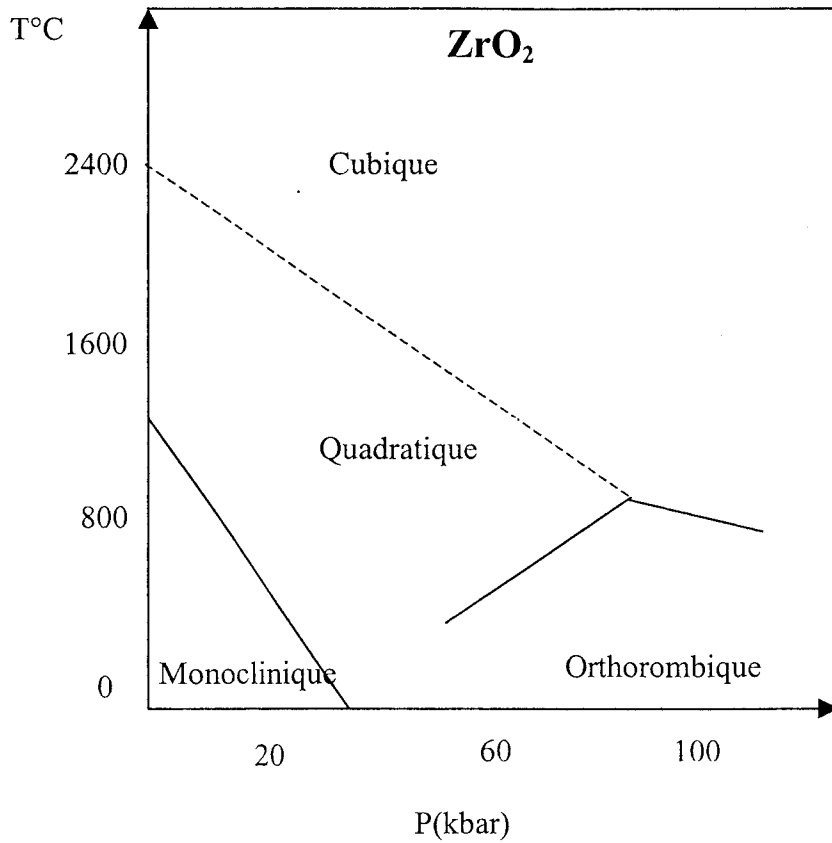


Figure I - 5 : Diagramme de phase de la zircone ZrO₂ [22]

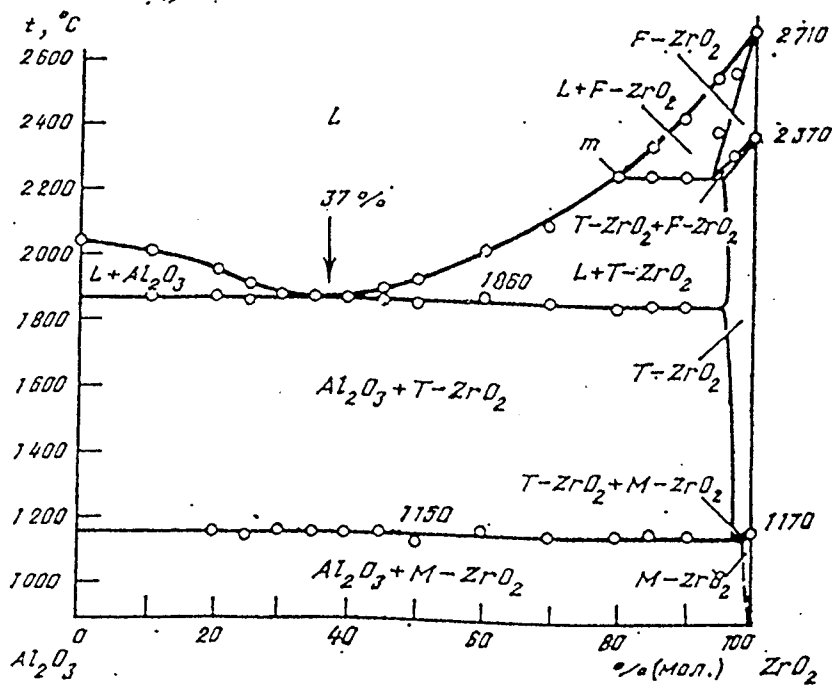


Figure I - 6: Diagramme de phases Al₂O₃-ZrO₂[26]

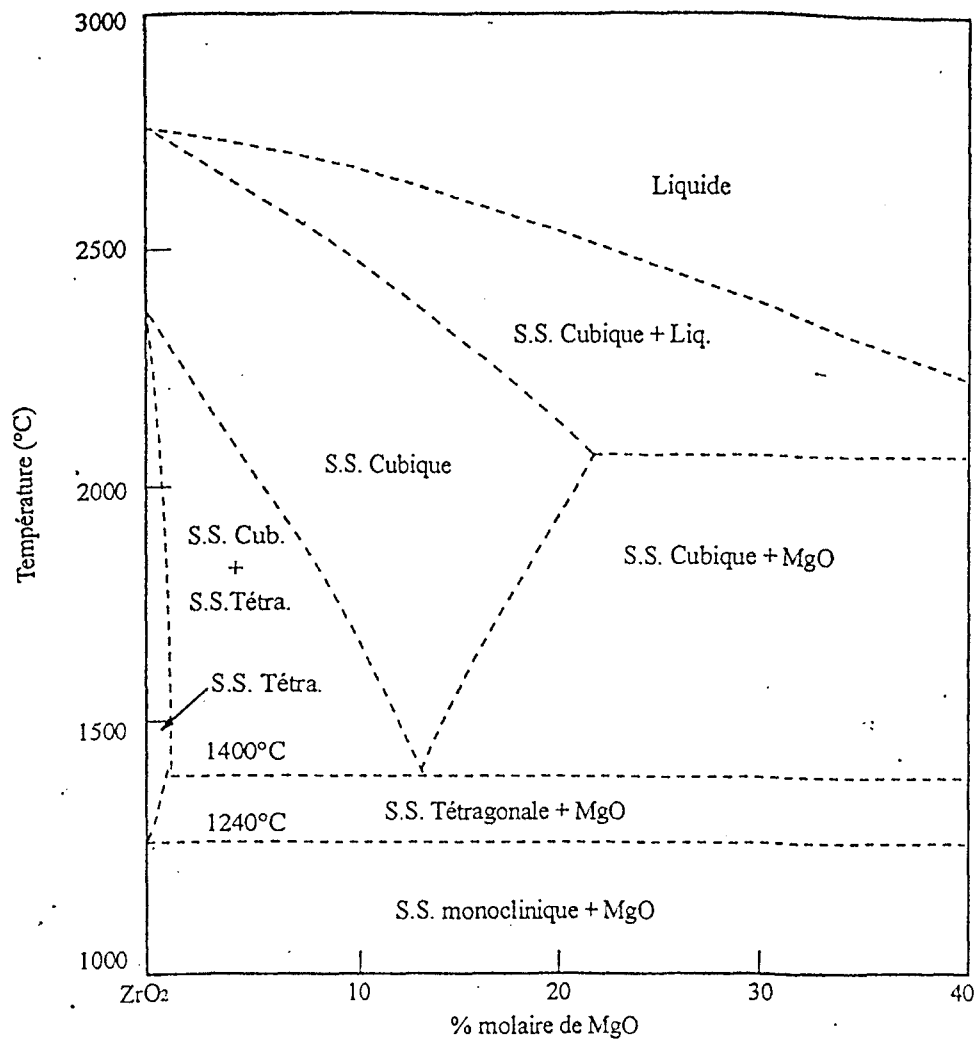


Figure I - 7 : Diagramme de phases MgO-ZrO₂[25]

La phase quadratique peut être maintenue à température ambiante sous forme métastable, aussi bien dans le cas de particules de zircone utilisées en tant que seconde phase dans une matrice céramique telle que l'alumine ou le spinelle [28-29] que dans celui d'une zircone polycristalline monophasée ou même d'une poudre de zircone. Heuer et coll [28] ont ainsi observé, dans de l'alumine contenant 8% en volume de zircone, que la quasi majorité des particules de zircone ayant une taille inférieure à 0,6µm sont en phase quadratique. De même, Garvie [30-31] a constaté dans une poudre de zircone non contrainte que les particules de taille inférieure à 30 nm restent sous forme quadratique.

Ces deux exemples montrent qu'il doit exister une taille critique de particule en dessous de laquelle la transformation quadratique → monoclinique ne se produit pas au cours du refroidissement. Lange [29] en a proposé une explication thermodynamique qui fait intervenir

la différence entre la variation négative d'énergie libre chimique au cours de la transformation et la somme des variations positives de l'énergie de déformation, associée à la variation de volume de la particule, et de l'énergie de surface. La transformation n'est effectivement possible que si la première l'emporte sur les deux dernières et l'on met bien en évidence dans ces conditions l'existence d'une taille critique sous laquelle la transformation ne peut se produire.

Cette condition est mise à profit dans le phénomène de « phase transformation toughening » qui est un des moyens d'augmenter la ténacité d'une céramique par introduction de particules de zircon dans une matrice. La transformation, qui se produit sous l'effet de contraintes de traction, induit une variation positive de volume à l'origine d'un champ de contraintes de compression qui diminue ainsi l'effet des contraintes de traction.

II - COMPOSITES SPINELLE-ZIRCON

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence sur le frittage, et la microstructure résultante, de la dispersion de particules de zircon dans une matrice spinelle. Ainsi Fujita et coll.[32] ont comparé les caractéristiques mécaniques et structurales de céramiques spinelle et spinelle-zircon élaborées par frittage, pendant une heure à 1550 et 1600°C, de mélanges de poudres compactés à froid sous 200 MPa. Les matériaux de départ sont des poudres d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) et d'alumine α , et des solutions Al-sec- butoxyde et Zr- butoxyde. Quatre types de poudre ont alors été synthétisés. Le tableau I-2 résume la composition des mélanges de départ (poudres et quantités relatives) qui, à l'exception du premier (PWD), sont obtenus d'abord sous forme d'un gel dont la calcination donne la poudre qui sera frittée. Le tableau I-3 rassemble les caractéristiques structurales (densité et taille de grain) et mécaniques (K_{Ic} et contrainte à la rupture en flexion trois points) des matériaux obtenus.

Echantillon	Origine Mg	Origine Al	Origine Zr	Mg :Al :Zr(mol)
PWD	$Mg(OH)_2$ poudre	$\alpha-Al_2O_3$ poudre		3 : 4 : 0
PWDZ	$Mg(OH)_2$ poudre	$\alpha-Al_2O_3$ poudre	Zr-n-butoxyde	3 : 4 : 1
ALK	$Mg(OH)_2$ poudre	Al-sec-butoxyde		3 : 4 : 0
ALKZ	$Mg(OH)_2$ poudre	Al-sec-butoxyde	Zr-n-butoxyde	3 : 4 : 1

Tableau I - 2 : Matériaux de départ et compositions dans le système $MgO-Al_2O_3-ZrO_2$ [32].

Matériaux	Densité relative		K_{Ic} (MPa.m ^{1/2}) (1600°C)	Contrainte à la rupture (MPa) (1600°C)	Taille de grain (spinelles) (μm)	Taille de grain (zircones) (μm)
	1550°C	1600°C				
PWD	62%	68,5%		100		
PWDZ	77%	97,1%		370	0.5	
ALK	92%	94,2%	3,1	230	2	
ALKZ	97%	99,2%	6,3	400	1	0.5

Tableau I - 3 : Caractéristiques microstructurales et mécaniques des composés obtenus à partir des mélanges du tableau I-2 [32].

Ces résultats mettent en évidence les effets bénéfiques, de la zircones et du passage par un gel sur la densification et la taille des grains de spinelle. De plus, par rapport au spinelle pur, la présence de particules de zircones améliore les propriétés mécaniques (facteur critique d'intensité de contrainte et contrainte à la rupture). Ces auteurs ont attribués cette amélioration des propriétés mécaniques à une meilleure densification, à une plus petite taille de grain de la matrice spinelle, ainsi qu'à l'effet de transformation de la zircones quadratique (transformation toughening [28-29]). En effet, l'analyse par diffraction des rayons X a montré qu'environ 99% des grains de zircones étaient sous phase quadratique dans les matériaux frittés à 1600°C.

De leur côté, Hyun et Song [33] ont synthétisé un composite spinelle-zircones à partir d'une poudre obtenue par «emulsion hot kerosene drying technique». Les produits de départ sont du kérosène, de l'eau distillée, du sulfate de magnésium (MgSO_4), des solutions de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et d'oxychlorure de zirconium et un agent émulsifiant (2%). Ce mélange conduit par agitation à l'obtention d'une solution stable. La formation de particules solides est alors obtenue par addition de kérosène chaud dans la solution qui est maintenue sous agitation entre 165 et 175°C. Les particules sont ensuite récupérées par filtrage, séchées à 110°C puis calcinées à 1100°C pendant deux heures. La composition de la poudre était de 55 % en masse d' Al_2O_3 , 20 % de ZrO_2 , et 25 % de MgO . Après compaction isostatique à froid sous 200 MPa, ces poudres sont frittées sous air à 1650°C pendant quatre heures. Le composite obtenu est dense à 97,8 %, la matrice spinelle ayant une taille de grain de l'ordre de 1,5 à 2 μm . Les propriétés mécaniques du composite sont supérieures à celles

d'un matériau spinelle densifié par le même procédé, avec un K_{IC} de $1,98 \text{ MPa m}^{1/2}$ et une contrainte limite en flexion de 390 MPa.

Par ailleurs, des poudres composites $\text{ZrO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ ont été synthétisées par Quenard [34], selon la méthode de combustion uréique, à partir de $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O})$ et $(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O})$. La réaction à 600°C entre ces composés de base et l'urée dissoute dans de l'eau distillée conduit en cinq minutes à la formation d'un solide d'aspect spongieux. Un broyage mécanique est alors nécessaire pour obtenir une poudre fine. Dans ce but, Quénard a utilisé deux méthodes de broyage. La première utilise un broyeur centrifuge muni d'un mortier et de billes d'agate dans de l'éthanol, et la seconde un attriteur muni d'un bol, d'un arbre agitateur (rotor) en nylon et de billes en alumine, de diamètre inférieur à 2mm, en présence d'une solution aqueuse.

L'augmentation de la quantité de ZrO_2 dans la poudre de départ, de 1 à 30 % en masse, conduit à une diminution de la surface spécifique de 16 à $7 \text{ m}^2/\text{g}$ attribuée à la taille des particules de zircon. La densification des échantillons est alors effectuée par pressage uniaxial à chaud dans un moule en graphite.

L'étude de la microstructure révèle une dispersion homogène intergranulaire des particules de zircon au sein de la matrice spinelle. Elle met également en évidence une structure fine, avec une taille de grain submicronique de la matrice spinelle, ainsi qu'une augmentation du taux de zircon quadratique métastable avec la diminution de la quantité de zircon. Enfin une nette amélioration des propriétés mécaniques d'un composite à 30% de zircon a été observée par rapport à celles du spinelle pur, le K_{Ic} augmentant de 3,3 à $6,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ et la contrainte à la rupture de 243 à 578 MPa.

A la lumière de ces résultats, quelles que soient la préparation des poudres et la méthode de frittage, on peut voir l'influence bénéfique de la dispersion d'une phase zircon dans une matrice spinelle. La distribution uniforme de la zircon dans la matrice freine la croissance granulaire du spinelle et permet une augmentation de la densité relative. Du point de vue des propriétés mécaniques, la zircon contribue considérablement à l'augmentation de la ténacité et de la contrainte à la rupture. Compte tenu des taux de zircon quadratique métastable, le renforcement par transformation de phase est principalement à l'origine de cette augmentation des propriétés mécaniques.

III - MECANISMES DE DEFORMATION

Dans cette partie nous rappelons ce qu'il est nécessaire de connaître, concernant les mécanismes de fluage et les lois phénoménologiques, pour la compréhension de la discussion. Nous allons ainsi présenter dans un premier temps les mécanismes élémentaires qui interviennent pendant la déformation plastique à haute température, puis nous introduirons les concepts de «superplasticité», de « réaction d'interface » et de «contrainte seuil» .

III - 1 - les mécanismes élémentaires du fluage

Le fluage des matériaux correspond à une déformation plastique, dépendant du temps, sous charge ou contrainte constante. A haute température la courbe représentant l'évolution de la vitesse de fluage en fonction du temps se caractérise généralement par trois stades successifs, un stade primaire ou transitoire au cours duquel une structure d'équilibre s'établit, un stade secondaire ou stationnaire durant lequel cette structure évolue peu, ce qui entraîne une vitesse de déformation quasi constante, et un stade tertiaire caractéristique d'un endommagement microstructural qui va conduire à une rupture plus ou moins rapide. C'est surtout le stade secondaire ou stationnaire qui a fait l'objet d'études relatives aux mécanismes qui en sont responsables. Schématiquement, à l'origine de ces mécanismes on retrouve trois causes distinctes, (i) la diffusion de la matière, (ii) le glissement des grains les uns sur les autres (glissement aux joints de grains GJG) et (iii) le mouvement de dislocations, ces causes étant cinétiquement plus ou moins liées afin de garder une cohésion du matériau et éviter ainsi un endommagement trop rapide [35].

Ces mécanismes conduisent en général à une relation, entre la vitesse de fluage du stade stationnaire et un certain nombre de paramètres structuraux et mécaniques, qui peut être résumée par l'équation de Dorn [36] :

$$\dot{\epsilon} = A \frac{D\mu b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \quad (I-4)$$

dans laquelle

A= constante,

σ = contrainte

d= taille de grain

p = exposant de taille de grain
 D = coefficient de diffusion
 k = constante de Boltzmann
 n = exposant de contrainte
 μ = module de cisaillement
 b = vecteur de Burger

Chaque mécanisme particulier de fluage correspond à des valeurs spécifiques de n , p et D . Nous allons résumer ces mécanismes de fluage et rappeler la relation qui leur est propre dans les cas qui nous intéressent.

Ainsi que nous le verrons dans l'étude microstructurale, la quasi absence de dislocations intragranulaires dans les différents matériaux permet de négliger l'effet de celles-ci sur la déformation plastique qui résultera donc essentiellement du glissement aux joints et de la diffusion de matière.

La diffusion de matière est induite par une contrainte non hydrostatique qui crée un gradient de potentiel chimique entre les faces sur lesquelles s'exercent différentes contraintes. Les atomes diffusent ainsi des sites en compression vers des sites en tension (Fig.I-8). A partir de cet argument physique, et de l'hypothèse de joints de grain se comportant comme des sources ou des puits parfaits de lacunes, deux types de fluage-diffusion ont été imaginés, le fluage Nabarro–Herring [37-39] et le fluage Coble[40].

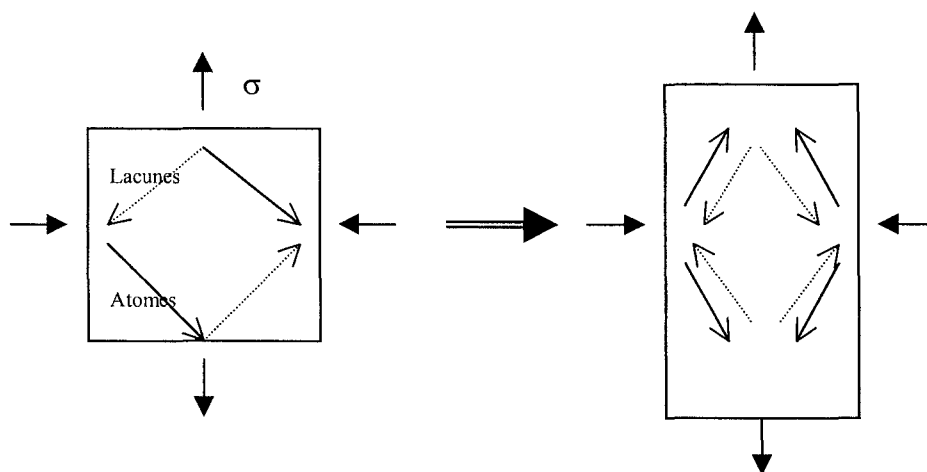


Figure I - 8 : Déformation d'un monocristal par fluage diffusion
 (.....> sens du flux de lacunes, —> sens du flux atomique)

a) - Fluage Nabarro - Herring

Dans ce modèle, le transport de matière se fait par diffusion en volume dans les grains, comme le montre la Fig.I-9-a. L'analyse mathématique, basée sur l'expression de la différence de potentiel chimique entre les faces en tension et les faces en compression conduit alors à une loi du type:

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{\Omega \sigma D_v}{kT d^2} \quad (I-5)$$

où Ω est le volume atomique, D_v le coefficient d'auto-diffusion en volume et $\alpha \approx 10$ un facteur dépendant de la forme des grains. La vitesse de fluage est ainsi proportionnelle à la contrainte et inversement proportionnelle au carré de la taille de grain.

b) - Fluage Coble

Dans le cas du fluage Coble, la diffusion de matière ne se fait plus dans le volume des grains mais le long des joints comme le montre la Fig.I-9-b. Ainsi, toujours en se basant sur la variation du potentiel chimique des atomes avec la contrainte, Coble aboutit à une expression de la vitesse de fluage de la forme :

$$\dot{\epsilon} = 14 \frac{\delta D_{jg} \pi}{kT} \Omega \frac{\sigma}{d^3} \quad (I-6)$$

où D_{jg} représente le coefficient de diffusion aux joints de grain et δ l'épaisseur efficace des joints dans laquelle se produit la diffusion. La vitesse est maintenant inversement proportionnelle au cube de la taille de grain.

Outre la différence dans la dépendance en taille de grain, ces deux lois se distinguent par les coefficients de diffusion. En raison, en général, d'une plus faible énergie d'activation la diffusion aux joints sera plus rapide à moyenne température et celle en volume à haute température. La déformation plastique des céramiques n'est généralement pas constituée d'un seul de ces mécanismes mais du résultat pondéré de ceux-ci.

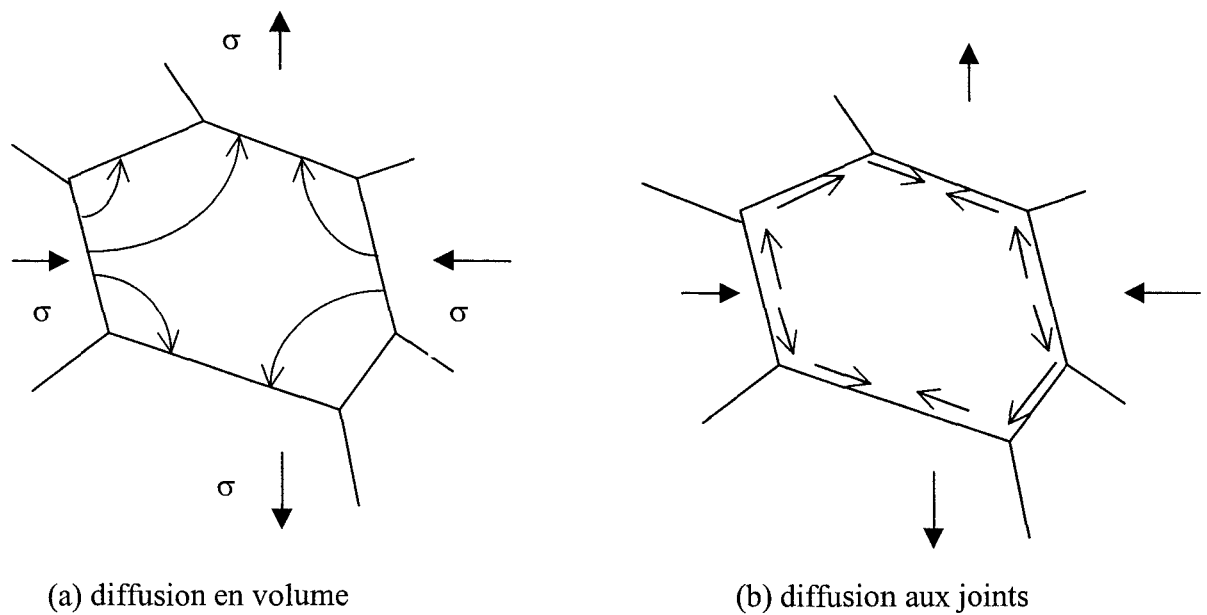


Figure I - 9 : Grains polyédriques (les flèches indiquent le sens des flux de matière), (a) diffusion en volume, (b) diffusion aux joints de grains.

c) - Glissement aux joints de grain et accommodation

Si, pour les faibles taux de déformation plastique, les lois de fluage diffusion de type Coble ou Nabarro-Herring rendent bien compte de l'expérience, il est cependant nécessaire de coupler à la diffusion de matière un glissement aux joints de grains afin d'assurer la cohésion intergranulaire.

Langdon [41] a mis en évidence cette nécessité comme le montre la Fig. I-10. A partir de la déformation en traction de quatre grains, la seule déformation par diffusion conduit à un transport de matière des joints verticaux vers les faces des grains en traction, ce qui aboutit à la perte de cohérence le long des joints parallèles à l'axe de traction (Fig.I-10-b). Le glissement le long des joints de grain obliques permet alors d'éviter cette décohésion du matériau et d'accommoder le changement de forme des grains dû à la diffusion (Fig.I-10-c).

En parallèle, Raj et Ashby [42] ont montré, en partant de la configuration d'un joint non plan, qu'un glissement macroscopique ne pouvait se produire si les concentrations de contrainte n'étaient pas accommodées par une déformation plastique, c'est-à-dire par de la diffusion de matière en volume ou aux joints. Il trouve une expression de la vitesse de fluage, calculée à partir du glissement au joint accommodé par la diffusion, qui est en accord avec les expressions trouvées par Herring et Coble. La diffusion et le glissement aux joints de grains

sont donc deux mécanismes couplés sans qu'on puisse vraiment dire lequel accommode l'autre.

Par ailleurs, le fluage diffusion conduit à une évolution de la forme des grains avec la déformation comme le suggèrent les schémas a et c de la Fig.I-10. Or nombre d'études expérimentales montrent des grains de forme équiaxée, même après des taux de déformation de plus de 126% [43]. Il a donc fallu imaginer un mode de déformation qui tienne compte de cette caractéristique.

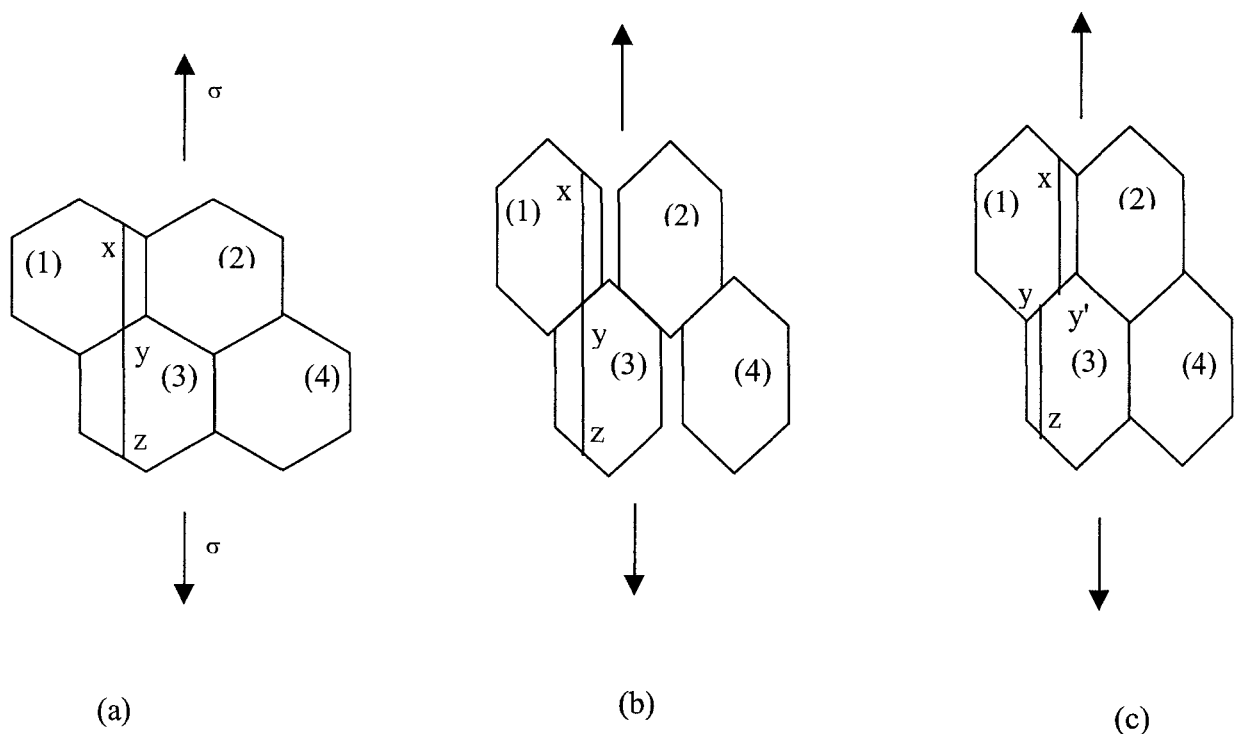


Figure I - 10 : Accommodation du fluage diffusion par glissement aux joints d'après

Langdon.(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 du joint.

d) - Modèle d'Ashby et Verrall

Ashby et Verrall [44] ont proposé un modèle de déformation basé sur le glissement aux joints de grains (GJG) accommodé par la diffusion en volume ou aux joints. Outre des chemins de diffusion plus courts que ceux résultant des modèles de fluage diffusion Nabarro-Herring ou Coble, il implique qu'au cours de la déformation les grains changent de voisins

(Fig.I-11). Ceci conduit au maintien d'une microstructure qui évolue très peu même pour des taux de déformation importants. L'expression de la vitesse de déformation proposée par ces auteurs :

$$\dot{\epsilon} = 100 \frac{\Omega}{kTd^2} \left(\sigma - \frac{0,72\gamma_{jg}}{d} \right) D_v \left(1 + \frac{3,38D_{jg}}{dD_v} \right) \quad (I-7)$$

est similaire, de par sa forme, à celles qui résultent des fluages Nabarro-Herring ou Coble. Elle conduit toutefois à des valeurs sept fois plus élevées en raison des chemins de transport plus courts et plus nombreux. Par ailleurs, ce modèle fait apparaître une contrainte seuil ($0,72\gamma_{jg}$) qui résulte de l'augmentation d'aire des joints pendant l'étape (b), donc de l'énergie correspondante que la contrainte doit apporter. Ce modèle, de par l'importance qu'il donne au glissement aux joints et la quasi conservation de la structure de départ qu'il entraîne, permet d'introduire le concept de superplasticité.

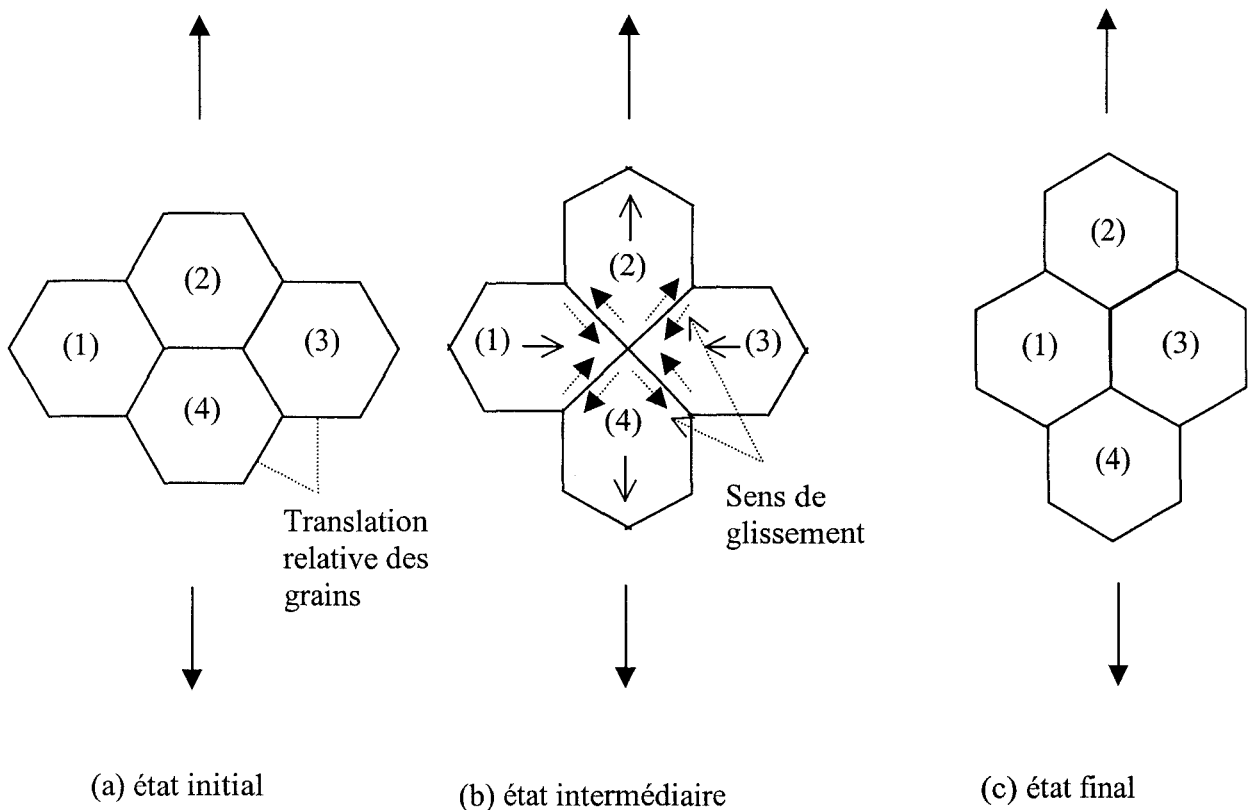


Figure I - 11 : Evénement élémentaire de déformation par échange de voisins ; les grains glissent le long des joints et subissent des déformations d'accommodation. La déformation finale d'un groupe de quatre grains est de 55% mais les grains n'ont pas changé de forme.

III - 2. Comportement mécanique

La superplasticité peut se définir comme la capacité de certains matériaux polycristallins à présenter des élongations importantes avant rupture (plusieurs centaines de pour cent). Elle concerne aussi bien des matériaux métalliques [45-47] que des matériaux céramiques [48-50]. L'analyse de cas de superplasticité a permis de mettre en relief certaines conditions nécessaires à l'apparition de celle-ci [51] : (i) la température de déformation doit être de l'ordre de la moitié de la température de fusion, (ii) d'un point de vue microstructural les grains doivent avoir une forme équiaxée et une taille très petite (< qqes μm) et stable; il faut en effet que la croissance granulaire au cours de la déformation soit absente ou très lente afin d'éviter tout durcissement. D'où l'intérêt des matériaux biphasés pour stabiliser les tailles de grains. Elle conduit en général à une faible évolution de la microstructure au cours de la déformation qui résulte principalement du glissement aux joints de grains.

Si ces caractéristiques s'appliquent aussi bien aux métaux qu'aux céramiques par contre les comportements mécaniques macroscopiques présentent des différences significatives.

a) - Principe de la superplasticité

Dans le cas des métaux à taille de grains micronique ($d < 10\mu\text{m}$) la courbe représentative «vitesse de déformation–contrainte» (Fig.I-12) est caractérisée par trois stades, à grandes valeurs de n à basse (région I) et haute (region III) contrainte, et petite valeur de n à contrainte moyenne (region II). Dans la région II, n est généralement proche de 2 et c'est dans cette région que le comportement superplastique des matériaux métalliques est observé. Cette valeur d'exposant correspond à une déformation où le glissement aux joints est accommodée par la diffusion de matière et le glissement de dislocations intragranulaires. La région III est attribuée majoritairement au glissement des dislocations, ce qui induit une loi de fluage en puissance avec un exposant de contrainte élevé, tandis que la transition vers la région I pourrait être due à la ségrégation d'impuretés aux joints.

En ce qui concerne les céramiques la courbe précédente en trois stades n'est que rarement observée. On se borne en général à la région II. Dans cette région l'exposant de contrainte n est dépendant à la fois de la pureté des matériaux et de la taille de grain, les impuretés pouvant ségréger aux joints et même former une phase vitreuse intergranulaire.

C'est donc des valeurs de n entre 1 et 3 qui peuvent être observées dans ce domaine [52]. Toutefois quand on s'intéresse au domaine spécifique des basses contraintes, on observe souvent un comportement analogue à celui des métaux, c'est à dire une augmentation de l'exposant n quand la contrainte diminue, dépendant là aussi de la température expérimentale. Dans ce cas, l'analyse de la courbe $\dot{\epsilon}(\sigma)$ fait souvent appel soit à une réaction d'interface quand n est de l'ordre de 2, soit à une contrainte seuil si n prend des valeurs beaucoup plus élevé, la première pouvant être à l'origine de la seconde. Nous allons essayer de préciser ces deux paramètres dans le paragraphe suivant.

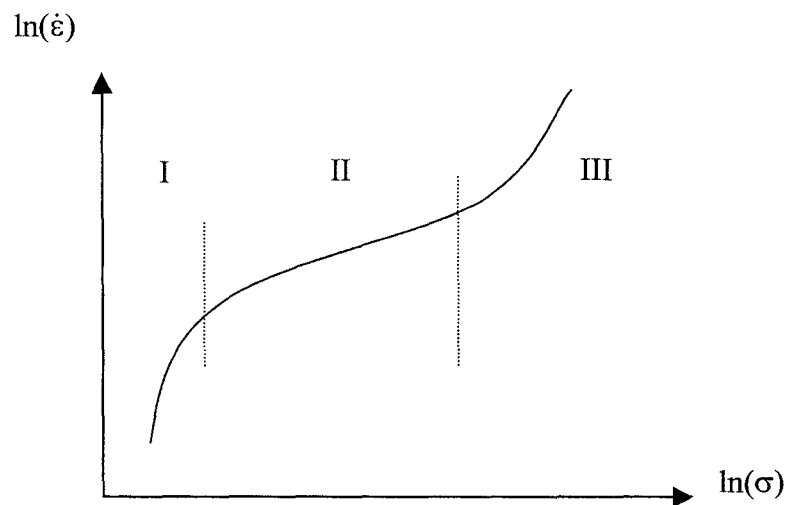


Figure I - 12: Comportement macroscopique classique de matériaux superplastiques.

b) - Réaction d'interface et Contrainte seuil

Les théories du fluage diffusion que nous avons présentées, qu'elles fassent appel au transport de matière par diffusion en volume ou aux joints, sont fondées sur l'hypothèse que les surfaces ou les joints de grains sont des sources ou des puits parfaits de lacunes. Le puits peut absorber instantanément toutes les lacunes qui se présentent et la source fournir instantanément toutes les lacunes qui lui sont demandées. Or, il se peut que les joints de grains ne soient plus des sources ou des puits parfaits pour les lacunes.

Ceci signifie que le temps d'émission ou d'absorption d'une lacune peut ne plus être négligeable par rapport au temps de transport entre source et puits, la vitesse de fluage devient

alors inférieure à la vitesse théorique des fluages Nabarro-Herring ou Coble. On invoque dans ce cas, pour en rendre compte, «une réaction d'interface» qui peut être décrite par une différence de potentiel chimique complémentaire $\Delta\mu_i$ en plus de celle $\Delta\mu$ entre puits et source. Il en résulte une vitesse de fluage dont la loi mathématique est modifiée par rapport aux lois des relations (I-5 à I-7) ou même, une contrainte seuil sous laquelle aucun fluage ne devrait en théorie se produire.

Si on considère que les dislocations de joints sont les sources ou puits de lacunes [44,55], leur mouvement peut être freiné de façon visqueuse (ségrégation d'impuretés, précipités) ou tout simplement leur densité est trop faible (les sites d'absorption ou d'émission sont en trop petit nombre) et nécessite leur multiplication. On obtient dans ce cas des lois où la vitesse de fluage $\dot{\epsilon}$ est proportionnelle au carré de la contrainte et à l'inverse de la taille de grain [53,55] soit $\dot{\epsilon} = \frac{\sigma^2}{d}$.

De façon indépendante Greenwood [54] a montré par des considérations simples de dimensionnalité que l'on devait s'attendre effectivement à une loi en d^{-1} dans le cas d'une réaction d'interface. Parallèlement la réaction d'interface peut aussi être à l'origine d'une contrainte de seuil [44] et de l'observation d'un écoulement de type Bingham, $\dot{\epsilon} \propto (\sigma - \sigma_s)$, dans des métaux purs [55].

La contrainte seuil σ_s se manifeste généralement, que ce soit pour les métaux ou les céramiques polycristallins, par des valeurs de l'exposant de contrainte ou de l'énergie d'activation beaucoup plus importantes que ce à quoi nous pourrions nous attendre au cours de mécanismes de fluages classiques [56-59]. On retrouve des valeurs plus classiques de n et Q en considérant des lois qui ne font plus intervenir la contrainte appliquée σ mais la contrainte efficace $(\sigma - \sigma_s)$ soit :

$$\dot{\epsilon} = A \frac{(\sigma - \sigma_s)^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (\text{I-8})$$

L'origine et l'expression exacte de la contrainte seuil ne sont pas toujours très bien connue. Certains résultats expérimentaux [56] semblent montrer une dépendance en d^{-1} ainsi qu'un effet de la température. Selon Bravo Léon et Coll [57], l'effet de la contrainte seuil peut être sensible jusqu'à 5 fois sa valeur.

IV - LA DEFORMATION DU SPINELLE

Si la déformation plastique à haute température des monocristaux de spinelle est bien documentée [5,6,60,61] et résulte en majorité du glissement de dislocations contrôlé par la montée, par contre la déformation plastique à haute température du spinelle $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ polycristallin à grains de taille submicronique a été très peu étudiée en comparaison de celle des oxydes qui le constituent: MgO et Al_2O_3 . La difficulté de réalisation de matériaux denses et leurs faibles propriétés mécaniques ont peut être été un frein à des recherches plus poussées. Le tableau I-4 en rassemble la plupart des données publiées : énergie d'activation, exposant de contrainte et exposant de taille de grain

Beclin et coll [62] ont étudié la déformation de spinelles, élaborés par compaction isostatique à chaud, sous des contraintes de 20 à 180 MPa et à des températures comprises entre 1350 et 1450°C. Ces spinelles sont constitués d'une matrice à fine taille de grain, de l'ordre de 600 nm, dans laquelle se trouvent cependant des grains de 10 à 20 μm . Ces auteurs observent après déformation une forte croissance granulaire dynamique et analysent le comportement macroscopique de leurs matériaux, pour une taille de grain correspondant à celle de départ, selon l'équation de Norton ($\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$). L'absence de dislocations dans les grains de la matrice, et le maintien de la forme équiaxée de ceux-ci après 55% de déformation, leur suggèrent que la déformation résulte du glissement aux joints de grains contrôlé par la diffusion. A partir des valeurs de l'exposant de contrainte (2 à basse contrainte et 1 à forte contrainte), de l'énergie d'activation (647 et 537 kJ/mol obtenues à 60 et 100MPa respectivement), de l'exposant de taille de grain à 60MPa ($p=2,7$) et de la non observation d'une contrainte seuil, (critiquable au vu de la méthode d'obtention des vitesses, la croissance granulaire à faible contrainte pouvait masquer l'effet d'une contrainte seuil), ils en déduisent une transition entre un mécanisme de diffusion contrôlé par une réaction d'interface à basse contrainte et par le transport entre source et puits à haute contrainte.

La déformation à haute température d'un spinelle stœchiométrique, de 0,5 μm de taille de grain, obtenu par pressage à 1500°C sous vide puis fritté une heure à 1400 °C a été étudié par Sone et coll [63]. Ces matériaux, déformés à 1400°C par compression uniaxiale entre 30 et 100 MPa, ne révèlent pas de durcissement par croissance granulaire. La courbe donnant la vitesse de déformation en fonction de la contrainte met en évidence deux régions qui s'articulent autour de 40 MPa. L'exposant de contrainte n vaut 6 lorsque la contrainte est inférieure à 40 MPa et 2,5 au dessus de cette valeur. De même, Sone et coll observent une

importante augmentation de l'énergie d'activation, de l'ordre de 300 kJ/mol, quand la contrainte diminue de 50 à 30 MPa. Enfin pour des contraintes supérieures à 40 MPa l'exposant de taille de grain tend vers 1. Ces auteurs en concluent un mécanisme de diffusion contrôlé par une réaction d'interface selon une loi du type $\dot{\epsilon} = \frac{\sigma^2}{d}$ lorsque la contrainte est supérieure à 40 MPa et à une superplasticité microstructurale. Cependant ils ne donnent aucune information précise sur la microstructure de leurs matériaux après déformation ainsi que sur le mécanisme de déformation à basse contrainte.

Des études de déformation en traction ont été réalisées par Lappalainen et coll [64] sur des éprouvettes de section $50 \mu\text{m} * 1 \mu\text{m}$. Leurs expériences ont intéressé des échantillons Pt (3,5 – 14 % en masse) $\text{MgO-xAl}_2\text{O}_3$, avec x variant de 0,9 à 1,9, dont la taille de grain, uniforme et homogène, est comprise entre 38 et 121 nm selon le traitement de recuit. Le platine a été utilisé pour éviter la nucléation de particules d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui peut intervenir entre 1200 et 1280°C, et favoriser ainsi la formation de spinelles non stœchiométriques pour $x=1,25$ à 1,9. Quelle que soit la stœchiométrie de leur spinelle, la courbe donnant la vitesse de déformation en fonction de la contrainte est non linéaire. Les résultats leur suggèrent même une contrainte seuil comprise entre 40 et 50 MPa à 1280°C pour le matériau $\text{MgO} (x=0,9 - 1,9)\text{-Al}_2\text{O}_3$, platine (3,5 – 8 % en masse). L'effet de la taille de grain, mesuré sur des échantillons recuits puis déformés de $\text{MgO-1,25Al}_2\text{O}_3$ avec 8% de platine, indique une dépendance de la vitesse de fluage en d^{-1} ou d^{-2} , mais non en d^{-3} , valeurs attribuées à un mécanisme de fluage contrôlé par la diffusion en volume, ou par une réaction d'interface, mais non par une diffusion aux joints de type Coble. Les valeurs importantes de l'énergie d'activation, comprises entre 800 et 1000 kJ/mol (820 kJ/mol pour $x=1$ et 3,5 % de platine) pour l'ensemble des matériaux, ne seraient pas simplement dues à la diffusion ionique. Ces auteurs attribuent ces valeurs importantes au fait que la stœchiométrie, différente entre les joints et l'intérieur des grains, nécessiterait une contribution enthalpique complémentaire à celle de la seule barrière d'énergie pour la diffusion ionique le long des joints. Cette dernière conclusion semble infirmer l'hypothèse précédente selon laquelle la rhéologie de leur matériau n'est pas du type Coble. Par ailleurs ils ne précisent pas le rôle exact du platine sur les mécanismes de diffusion.

Au vu de ces résultats, compte tenu du peu d'études effectuées et de la diversité des modes d'élaboration qui peuvent influencer le comportement plastique, il n'est pas facile de tirer des conclusions générales sur la déformation de ces matériaux.

		Q(kJ/mol) en fonction de de la contrainte σ (MPa)								
		$\sigma=30$	$\sigma=50$	$\sigma=60$	$\sigma=80$	$\sigma=100$	$\sigma=150$	Exposant de contrainte (n)	Exposant de taille de grain (p)	Mécanisme de déformation
Monocristal										
n=1,1		520	520	520	520	520	520	n=3		Glissement de dislocations contrôlé par la montée [60]
n=1,8		530	530	530	530	530	530	n=4		
Polycristal n=2, d=5 μ m			519			452	410	n=2,1 \pm 0,4 1450<T $^{\circ}$ c<1612	2<p<3	fluage contrôlé par la montée de dislocations [65]
Polycristal n=1, d=610nm				647		537		n=2 à basse contrainte n=1 à forte contrainte	P=2,7, $\sigma=60$ MPa	Réaction d'interface accommodée par la diffusion [62]
Polycristal n=1, d=500nm	1000	765			628			T=1400 $^{\circ}$ C, $\sigma<40$ Mpa, n=6 $\sigma>40$ Mpa, n=2,5 T=1350 $^{\circ}$ C, $\sigma<40$ Mpa, n=6 $\sigma>40$ Mpa, n=2,7	0,7<p<0,95	Réaction d'interface [63]
Polycristal d<100nm									T=1100 $^{\circ}$ C 1<p<2	Diffusion contrôlée par une réaction d'interface [64]
n=1		820	820	820	820	820	820			
n=1,8		880	880	880	880	880	880			

Tableau I-4 : Comparaison des énergies d'activation, des exposants de contraintes et des exposants de taille de grain concernant la déformation plastique du spinelle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 **G.E. Bacon**, « A neutron-diffraction study of magnesium aluminium oxide », *Acta Cryst.*, **5** (1952), 684.
- 2 **U. Schmocker, H.R. Boesch et F. Waldner**, « A wilder determination of cation disorder in $MgAl_2O_4$ spinel ESR », *Phys. Lett.*, **40 A 3** (1972), 237.
- 3 **D.M. Roy, R. Roy et E.F. Osborn**, « The system $MgO-Al_2O_3-H_2O$ and the influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria », *Am. J. Sci.*, **251** (1953), 337.
- 4 **K.C. Radford et C.W.A. Newey**, « Plastic deformation in magnesium aluminate spinel », *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **9** (1967), 131.
- 5 **M.H. Lewis**, « Defects in spinel crystals grown by the verneuil process », *Phil. Mag.*, **14** (1966), 1003.
- 6 **M.H. Lewis**, « The defect structure and mechanical properties of spinel single crystals », *Phil. Mag.*, **17** (1968), 481.
- 7 **C.C. Wang**, « Growth and characterization of spinel single crystals for substrate use in integrated electronics », *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 3433.
- 8 **H. Saalfeld et M.Z. Jagodzinski**, « Kationenverteilung und stukturbeziehungen », *Krist.* (1958), 110, 197.
- 9 **R.J. Bratton**, « Translucent sintered $MgAl_2O_4$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1963), 131.
- 10 **R.J. Bratton**, « Characterization and sintering of reactive $MgAl_2O_4$ spinel », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48** (1969), 1069.
- 11 **R.J. Bratton**, « Initial sintering kinetics of $MgAl_2O_4$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 417.
- 12 **R.J. Bratton**, « Sintering and grain-growth of $MgAl_2O_4$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1971), 141.
- 13 **K.P.R. Reddy et A.R. Cooper**, « Oxygen diffusion in aluminate spinel », *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1971), 361.
- 14 **K. Ando et Y. Oishi**, « Effect of ratio of surface area to volume on oxygen self-diffusion coefficients determined for crushed $MgO-Al_2O_3$ spinels », *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983), 131.

- 15 **D. Beruto, R. Botter, M. Giordani, G. Gusmano, E. Traversa et E. Poverbio**, « Modelling chemical composition and microstructure of Mg-Al hydroxides coprecipitated for Mg-Al spinel formation » *Euro.Ceram.1, processing of ceramics*, ed. par G. de With, R.A. Terpstra et R. Metselaar, Elsevier Applied Science, Londres, 1 (1989), pp 82.
- 16 **E.T. Wang, L.S. Lin et S.J. Yang**, « Preparation of MgAl₂O₄ spinel powders via freeze drying of alkoxide precursors », *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1992), 75.
- 17 **F. Beclin, J. Crampon, R. Duclos et F. Valin**, « Development of microstructure in hot-isostatically pressed MgO-Al₂O₃ spinel », *Mat. Sci. Eng.*, **A 215** (1996), 164.
- 18 **J.T. Bailey et R. Russel**, « Preparation of dense spinel ceramics in the MgAl₂O₄-Al₂O₃ system », *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **68** (1969), 159.
- 19 **J.T. Bailey et R. Russel**, « Magnesia - Rich - MgAl₂O₄ Spinel.. », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50** (1971), 493.
- 20 **J.T. Bakker et J.G. Lindsay**, « Reactive magnesia spinel preparation and properties », *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **46** (1967), 1094.
- 21 **Y. M. Chiang et W. Kingery**, « Grain boundary Migration in Non stoichiometric solids solutions of Magnesium Aluminate Spinel : Grain growth studies », *J. Am. Soc.*, **72 [2]**, (1989), 271.
- 22 **G. Boquillon et C.Susse**, « Diagramme de phase de la zircone sous pression », *Rev. Int. Hautes tempér. et Réfract.*, **6** (1969), 263.
- 23 **R.Guinebrière, Z. Oudjedi et A. Dager**, « Orthorhombique zirconia phase in ZrO₂-MgAl₂O₄, composite material », *Scripta. Mat.*, **34** (1992), 681.
- 24 **S. Somia, K. Hishinuma, Z. Najau, M. Abe and Takiba**, « Advanced hydrothermal ZrO₂ powder », *Mat. Res. Soc.*, **249** (1992), 95.
- 25 **V.S. Stubican**, « Phase equilibria and metastabilities in the system ZrO₂-MgO, ZrO₂-CaO, and ZrO₂-ZrO₃ », Science and technology of zirconia III. Advances in ceramics, *Am. Ceram. Soc.*, **24** (1988), 71.
- 26 **N. Lakitza , L.M. Lopatao et A.V. Schevchenko**, «Interaction in the Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ System », *Poroshk.Metall.(Kiev)*, **9** (1994), 46.
- 27 **O. Flacher**, « Déformation superplastique de composites Alumine-Zircone à grains submicroniques » *Thèse d'université institut polytechnique de Grenoble* (1996).
- 28 **A.H Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven et M. Rühle**, « Stability of tetragonal ZrO₂ in ceramic matrices », *J. Am.Ceram. Soc.* , **65** (1982), 642.
- 29 **F.F. Lange**, « Transformation toughening », *J. Mater. Sci.* , **17** (1982), 225.

- 30 **R.C. Garvie**, « The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystalline size effect », *J. Phys. Chem.*, **69** (1965), 1238.
- 31 **R.C. Garvie**, « Stabilization of tetragonal structure in zirconia microcrystals », *J. Phys. Chem.*, **82** (1978), 218.
- 32 **M. Fujita, H. Yoshimatsu, A. Osaka et Y. Miura** « Preparation and properties of ZrO₂-dispersed MgO-Al₂O₃ ceramics » *J. Ceram. Soc. Japon*, **103** (1995), 81.
- 33 **S.H. Hyun et W.S. Song**, « Duplex Spinel - ZrO₂ Ceramics », *J. Mat. Sci.*, **31** (1996), 2457.
- 34 **O. Quenard**, « Synthèse, caractérisation et propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice céramique ; (Fer, Cobalt, Nickel et leurs alliages) - Aluminate de Magnésium et zircon - Aluminate de Magnésium », *Thèse d'université Toulouse Paul Sabatier* (1987).
- 35 **T.G. Langdon**, « Grain boundary sliding during creep of MgO », *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (1975), 92.
- 36 **A.K. Mukherjee, J.E. Bird, J.E. Dorn**, « Experimental correlations for high temperature creep », *Trans. ASM*, **62** (1969), 165.
- 37 **F.R.N. Nabarro**, « Steady state diffusional creep », *Phil. Mag.*, **16** (1967), 231.
- 38 **F.R.N. Nabarro**, « Deformation of crystals by the motion of single ions », In Report of a conference on strength of solids, (Bristol 1947). *The physical society*, (1948).
- 39 **C. Herring**, « Diffusion viscosity polycrystalline solid », *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 437.
- 40 **R.L. Coble**, « A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials », *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 1679.
- 41 **T.G. Langdon**, « Grain boundary processes », in : *R.C. Bradt, R.E. Tressler (Eds.), Deformation of Ceramics Materials, Plenum Press, New York*, (1975), pp 101.
- 42 **R. Raj et M.F. Ashby**, « On grain boundary sliding and diffusional creep », *Met. Trans.*, **2** (1971), 1113.
- 43 **F. Wakai et H. Kato**, « Superplasticity of TZP/Al₂O₃ composite », *Adv. Ceram. Mater.*, **3** (1986), 71.
- 44 **M.F. Ashby et R.A. Verrall**, « Diffusion accommodation flow and superplasticity », *Acta metall.*, **21** (1973), 149.
- 45 **D.H. Avery, W.A. Backofen**, « A structural basis for plasticity », *Trans ASM*, **58**, (1965), 551.
- 46 **T.H. Alden**, « The origin of superplasticity in the Sn 5% Bi Alloy », *Acta Met.*, **15** (1967), 469.

- 47 **D.L. Holt et W.A. Backhoffen**, « Superplasticity in the Al-Cu eutectic alloys », *Trans ASM*, **59** (1966), 755.
- 48 **F. Wakai, S. Sakaguchi et Y. Matsumo**, « Superplasticity of yttria stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals », *Adv. Ceram. Mater.*, **1** (1986), 259.
- 49 **B.J. Kellet, C. Carry et A. Mocellin**, « High temperature extrusion of a superplastic zirconia based ceramic », *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, (1990), 1922.
- 50 **J. Crampon**, « Etude des mécanismes et de la microstructure de déformation plastique d'oxyde de magnésium (MgO) à grains fins », Thèse d'état, Université des Sciences et Techniques de Lille, (1983).
- 51 **J.P. Poirier**, « Plasticité à haute température des solides cristallins », *Eyrolles Paris (France)*.
- 52 **T.G. Langdon**, « The role of grain boundaries in high temperature deformation », *Mat. Sci. Eng.*, **A166** (1993), 67.
- 53 **M.F. Ashby**, « On interface reaction of Nabarro-Herring creep and sintering » *Scripta. Met.*, **3** (1969), 837.
- 54 **G.N. Greenwood**, « The possible effects on diffusion creep of some limitation of grain boundaries as vacancy sources or sinks », *Scripta. Metal*, **4** (1970), 171.
- 55 **B. Burton**, « Interface reaction controlled diffusional creep : A consideration of grain boundary dislocation climb sources » *Mater. Sci. Eng.*, **10** (1972), 9.
- 56 **R.G. Peters**, « An empirical law of the threshold stress for diffusion creep in pure single-phase, non-porous solids », *Scripta. Met.*, **17** (1983), 587.
- 57 **A. Bravo León, M. Jimenez-Melendo et A. Domingez-Rodriguez**, « Role of threshold stress in the superplastic deformation of fine-grained, Yttria-stabilised zirconia polycrystals », *Scripta. Met.*, **34** (1996), 1155.
- 58 **K.T. Park, E.J. Lavernia et F.A. Mohamed**, « High temperature creep of silicon carbide particulate reinforced aluminium », *Acta. Metall. Mater.*, **38** (1990), 2149.
- 59 **F.A. Mohamed**, « Interpretation of superplastic flow in terms of threshold stress », *J. Mater. Sci.*, **18**, (1983), 582.
- 60 **R. Duclos, N. Doukhan et B. Escaig**, « Study of the origin of the composition influence on the mechanical properties of MgO.nAl₂O₃ Spinel » *Acta. Met*, **30** (1982), 1381.
- 61 **R. Duclos**, « Etude de la plasticité à haute température de spinelles Al-Mg monocristallins », Thèse d'état, Université des Sciences et Techniques de Lille, (1980).
- 62 **F. Beclin, R. Duclos, J. Crampon et F. Valin**, « Microstructural superplastic deformation in MgO-Al₂O₃ », *Acta. Metall.*, **43** (1995), 2753.

- 63 **T.Sone, H.Akagi et Y.Takada**, « Abst. of 94th meeting of Am.Ceram.Soc., Minneapolis », (1992).
- 64 **R. Lappalainen, A. Pannikat et R. Raj.**, « Superplastic flow in a non stoichiometric ceramic : magnesium aluminate spinel », *Acta. Metall. Mater*, **41** (1993), 1229.
- 65 **P.C. Panda, R. Raj et P.E.D. Morgan**, « Superplastic deformation in fine grain MgAl_2O_3 spinel », *J. Am. Ceram. soc.*, **68** (1985), 522.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

I – ELABORATION DES COMPOSITES

I - 1 - Elaboration - formation du SOL-GEL

I - 2 - Elaboration des poudres

I - 3 - Frittage des poudres

II - LE FLUAGE

II - 1 - Préparation des échantillons

II - 2 - La machine de fluage sous air

II - 3 - Conduite d'un essai de déformation et détermination des paramètres thermomécaniques

III - LES MICROSCOPIES

III - 1 - La Microscopie Electronique en Transmission (MET)

a) - Préparation des échantillons

b) - la microscopie électronique à haute résolution (METHR)

c) - La micro analyse X par balayage en transmission

III - 2 - La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

III - 3 - La Microscopie à Force Atomique (MFA)

a) - Principe de la méthode

b) - Préparation des échantillons

c) - Obtention d'une image

IV - MESURES DE DENSITE

V - DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAIN

BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques qui ont permis d'étudier la microstructure et la déformation haute température de nos matériaux céramiques. Nous détaillerons tout d'abord la méthode d'élaboration par voie sol-gel [1] des composites spinelle-zircone puis les techniques de déformation utilisées, avec les procédures donnant accès aux paramètres thermomécaniques, et enfin nous présenterons les méthodes de caractérisation microstructurale.

I – ELABORATION DES COMPOSITES

Les composites ont été élaborés à Limoges par une technique, mise au point par R.Guinebretière [2], qui consiste à enrober les grains de spinelle par un précurseur sol-gel de zircone et aboutit, après frittage, à la formation d'un matériau polyphasé.

La poudre de spinelle $MgO-Al_2O_3$ utilisée pour l'élaboration des matériaux est commercialisée par la société BAIKOWSKI (74001 Annecy, France) sous la référence S30CR. Les analyses du fabricant assurent que cette poudre possède une surface spécifique de $30m^2/g$ avec un taux de phase cristalline supérieur à 95 %, des taux de magnésie et d'alumine libres respectivement inférieurs à 3 et 1 % et une taille de grain de l'ordre de 50nm. Enfin, le tableau II-1 donne, selon le fabricant, la liste des principales impuretés.

Analyse Chimique (en ppm massique)	Na	10
	K	200
	Fe	20
	Si	50
	Ca	30

Tableau II - 1 : Impuretés dans la poudre de spinelle.

Le protocole d'élaboration des poudres est représenté sur l'organigramme de la Fig.II-1. Mais, avant même de décrire les étapes de la synthèse des poudres composites spinelle-zircone, nous allons détailler dans un premier temps les mécanismes qui interviennent lors de la formation du sol-gel.

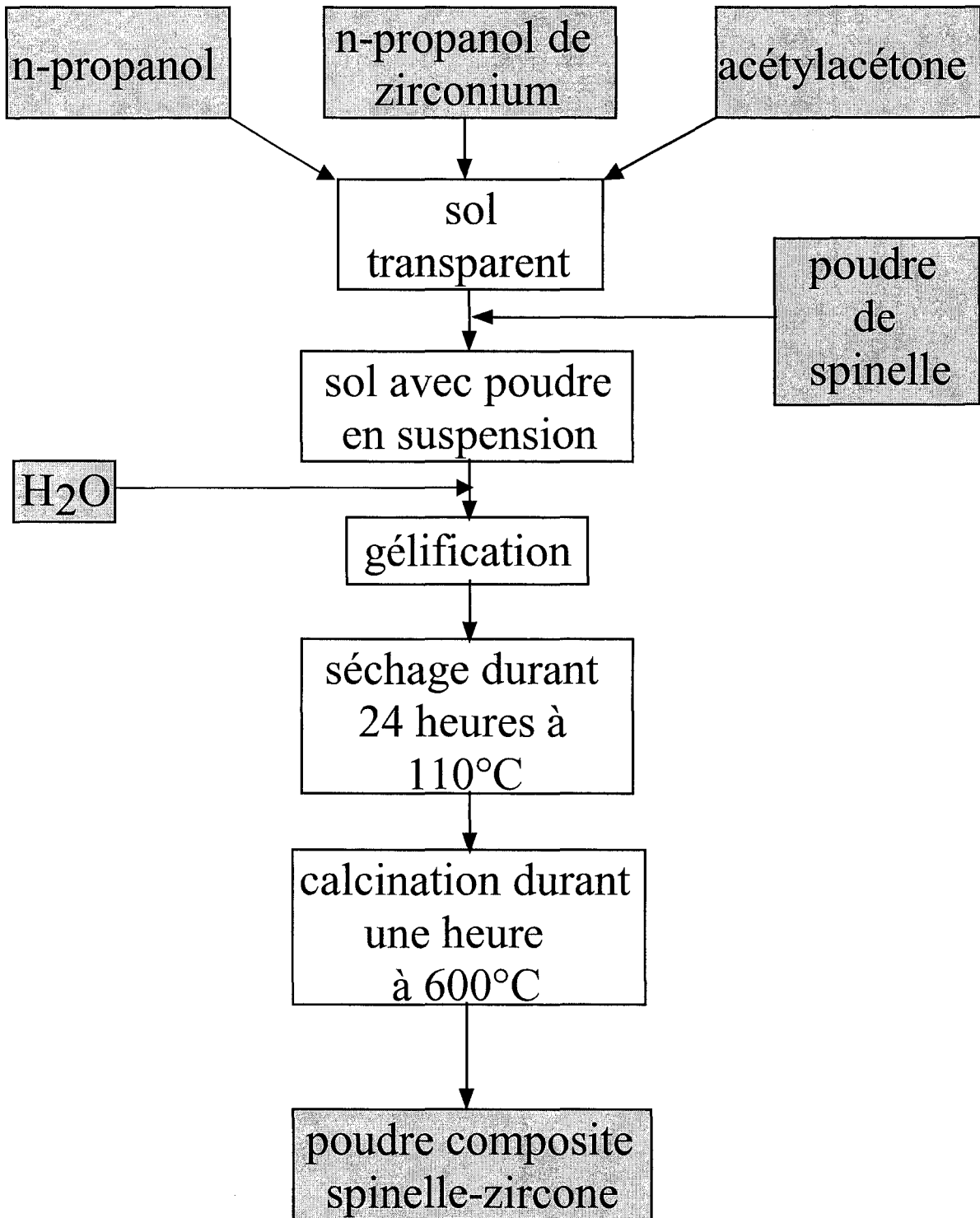
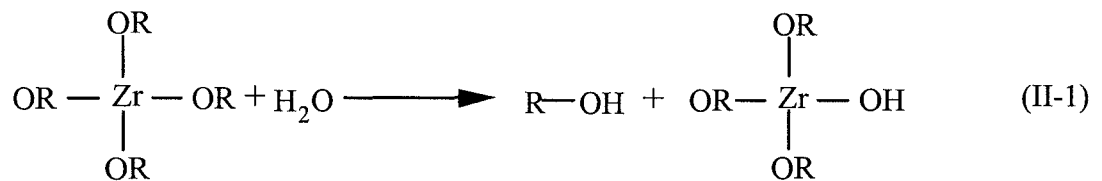
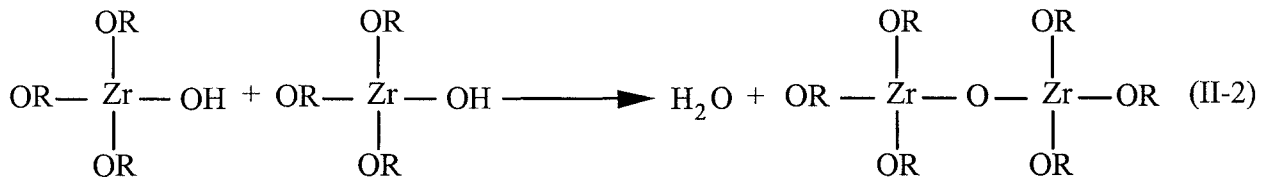
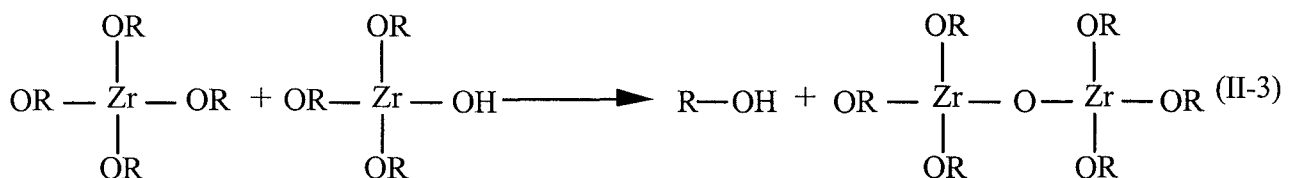


Figure II - 1 : Organigramme de l'élaboration des poudres.

I - 1 – Elaboration - formation du SOL-GEL

La réalisation du sol se fait par mélange d'un précurseur organométallique, le n-propoxyde de zirconium $Zr(OR)_4$ avec $R = C_3H_7$, d'acétylacétone et de propanol-1 (C_3H_7OH). Ce n'est qu'après introduction d'eau dans le sol que la gélification va devenir effective. La formation du gel (seul, sans la poudre de spinelle) est le résultat d'une polymérisation de l'alcoxyde métallique $Zr(OR)_4$ par des réactions d'hydrolyse et de condensation (alcoxolation et oxolation) [3]. Les réactions de la Fig.II-2 décrivent les étapes de la formation d'un dimère à partir de deux molécules du n-propoxyde de zirconium.

REACTION D'HYDROLYSE**REACTION DE CONDENSATION****Alcoxolation****Oxolation****Figure II - 2 : Formation du réseau Zr-O-Zr.**

La polymérisation se fait alors par la formation d'un réseau tridimensionnel à partir du motif $-Zr-O-Zr-$. Dans ces réactions, le propanol-1 joue le rôle de solvant organique qui n'introduit aucune réaction supplémentaire en accord avec les réactions d'hydrolyse et d'oxolation qui libèrent du propanol-1. Du fait de la très forte électropositivité du zirconium, le n-propoxyde de zirconium est très réactif à l'hydrolyse. Il conduit donc à une augmentation de la vitesse de cette étape et à la formation indésirable de précipités. Afin de limiter la sensibilité du précurseur, l'acétylacétone est utilisée comme agent chélateur. En effet, cette molécule, en occupant les sites de condensation, limite les réactions d'hydrolyse tout en augmentant la solubilité des complexes. Ce contrôle de l'hydrolyse du précurseur permet ainsi d'obtenir un gel polymérique homogène et limpide qui sera exempt, selon la proportion des agents, de précipités [3-4].

R. Guinebrière [2] a étudié, pour ce système, l'évolution du temps de gélification et la texture des gels en fonction des paramètres entrant dans la composition des sol-gel. Il précise les conditions pour l'obtention d'un gel homogène, limpide et exempt de précipités, en fonction de la concentration C en n-propoxyde de zirconium $C=[Zr(OR)_4]$, du taux T d'acétylacétone par rapport à la concentration en n-propoxyde de zirconium $T=[\text{acétylacétone}]/[Zr(OR)_4]$ et de la quantité d'eau fixée à $[eau]=W [Zr(OR)_4]$ (où W est une constante).

Les concentrations retenues sont $C=0,3$, $T=0,5$ et $W=5$, proportions pour lesquelles le sol-gel obtenu est transparent et homogène.

REMARQUE : la solution est très sensible à l'humidité extérieure; elle est donc élaborée dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote et ensuite maintenue dans un flacon hermétique sous agitation magnétique afin de garder un mélange homogène.

Maintenant que les conditions de formation du sol-gel sont connues, nous allons présenter plus en détail les étapes de l'élaboration des poudres composites spinelle-zircone.

I - 2 - Elaboration des poudres

L'organigramme de la figure II-1 décrit les différentes étapes de l'élaboration des poudres composites à partir des éléments de base.

La première étape consiste en la préparation du sol selon la procédure présentée dans le paragraphe précédent (la solution est alors limpide, sans précipités ni amas polymériques).

Lorsque le mélange est bien homogène, la poudre de spinelle $MgO-Al_2O_3$ y est introduite à raison de 6,2 g de poudre pour 10 ml de propanol-1. Le tout est ensuite maintenu une heure sous agitation magnétique. Ce laps de temps permet non seulement d'obtenir une substance homogène mais aussi un début d'hydrolyse du n-propoxyde de zirconium par l'eau que la poudre de spinelle a captée dans l'air ambiant.

La mise en suspension de la poudre terminée, l'eau est ajoutée. La solution est alors gardée sous agitation, afin d'éviter la sédimentation de la poudre, jusqu'à la gélification complète du système.

La gélification terminée, la prise en masse se termine par un séchage à $100^\circ C$ pendant 24h, phase pendant laquelle la majeure partie des produits organiques s'évapore. Le résultat de toutes ces étapes est une poudre de spinelle enrobée d'un film de zircone.

Cette poudre est ensuite calcinée à $600^\circ C$, étape durant laquelle Oudjedi [5] a montré par analyse thermique différentielle (ATD) que la zircone cristallise. L'analyse par diffraction X révèle que les nano-cristallites de zircone sont en phase quadratique. Cette phase métastable est essentiellement liée à la taille nanométrique des particules [6].

La poudre composite spinelle-zircone, passée dans un tamis à maillage de $100\ \mu m$, est alors prête pour le frittage.

I - 3 - Frittage des poudres

La poudre de spinelle ainsi que les poudres composites ont été frittées naturellement. Les poudres sont d'abord mélangées à un liant, environ 8 % en masse d'alcool polyvinylique par rapport à la masse de poudre, avant pressage en vue de l'obtention d'une pastille de 30 mm de diamètre, de 4 à 5 mm d'épaisseur et de densité en cru de 44%. Ce liant, très utilisé dans l'industrie, permet d'éviter le feuilletage des pastilles et l'apparition d'un gradient de densité dans celles-ci. Les pastilles subissent ensuite un traitement thermique lent, suivant le cycle de température décrit Fig.II-3, pour éliminer progressivement les liants organiques et terminer leur densification.

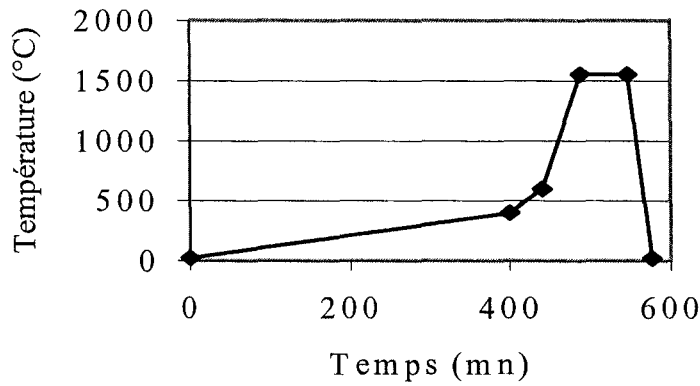


Figure II - 3 : Cycle de température pendant le frittage.

Le tableau II-2, d'après Oudjedi [5], montre qu'il est possible de réaliser des matériaux quasi denses par frittage à 1550°C pendant une heure. Ainsi, tous les matériaux étudiés par la suite ont été élaborés dans ces conditions.

Température (en °C)	1500		1550		1600	
	Durée du palier Isotherme (en heures)					
	1	10	1	10	1	10
Taux de zircone (en % massique)						
0	84,5	92,3	95,2	98,2	97,1	98,3
1	96,6	98,8	98,3	99,3	98,3	98,8
5	96,1	99,2	98,9	99,5	99,1	99
20	96,8	99,4	98,9	99,7	99,2	100
30	96,6	99	98,3	98,3	98,6	94,6

Tableau II - 2 : Densité relative des échantillons en fonction du taux de zircone et des conditions de frittage.

Dans la suite les différents matériaux seront notés: SZx où x représente le pourcentage massique de zircone dans le composite.

En conclusion, l'élaboration de poudres composites par voie sol-gel est une alternative à la synthèse de céramiques polyphasées. Les avantages de ce procédé d'élaboration par rapport aux méthodes traditionnelles sont :

- l'homogénéité des matériaux (qu'il est difficile d'obtenir à partir du mélange de deux poudres dont on ne contrôle pas facilement les agglomérats et les impuretés),
- L'obtention de matériaux purs (par opposition aux impuretés introduites lors du mélange et broyage des poudres),
- la petite taille des particules qui favorise la réactivité et permet d'abaisser la température de frittage.

Malheureusement cette technique est très coûteuse non seulement en raison du prix élevé des matières premières mais aussi en raison du temps de mise en œuvre et des conditions expérimentales (humidité) qui demandent de travailler en atmosphère contrôlée.

II - LE FLUAGE

Le principe de la manipulation est simple. Il consiste à appliquer à une température donnée une contrainte sur un échantillon et suivre la variation de longueur de celui-ci en fonction du temps. Le but de ces expériences de fluage est d'obtenir un certain nombre de renseignements à l'échelle macroscopique (vitesse de déformation, influence de la contrainte, effet de la température, rôle de la microstructure) qui, couplés à ceux déduits des observations à l'échelle microscopique, permettent de mieux appréhender et d'expliquer la plasticité des matériaux. Ce sont par ailleurs des expériences relativement moins coûteuses et plus simples à mettre en œuvre que les essais de déformation à vitesse imposée. Les essais ont été réalisés en compression uniaxiale sous air dans une gamme de contrainte de 5 à 200 MPa et aux températures de 1350, 1380 et 1410°C.

Après avoir présenté la technique de préparation des échantillons, nous décrirons l'appareillage de fluage ainsi que les méthodes de détermination des paramètres thermomécaniques liés à ce type d'essai.

II - 1 - Préparation des échantillons

L'avantage des essais en compression réside dans l'utilisation d'éprouvettes de forme simple, des parallélépipèdes rectangles. Ceux-ci sont taillés dans les pastilles brutes de frittage à l'aide d'une scie diamantée et toutes les faces sont rectifiées avec un rodoir diamant afin

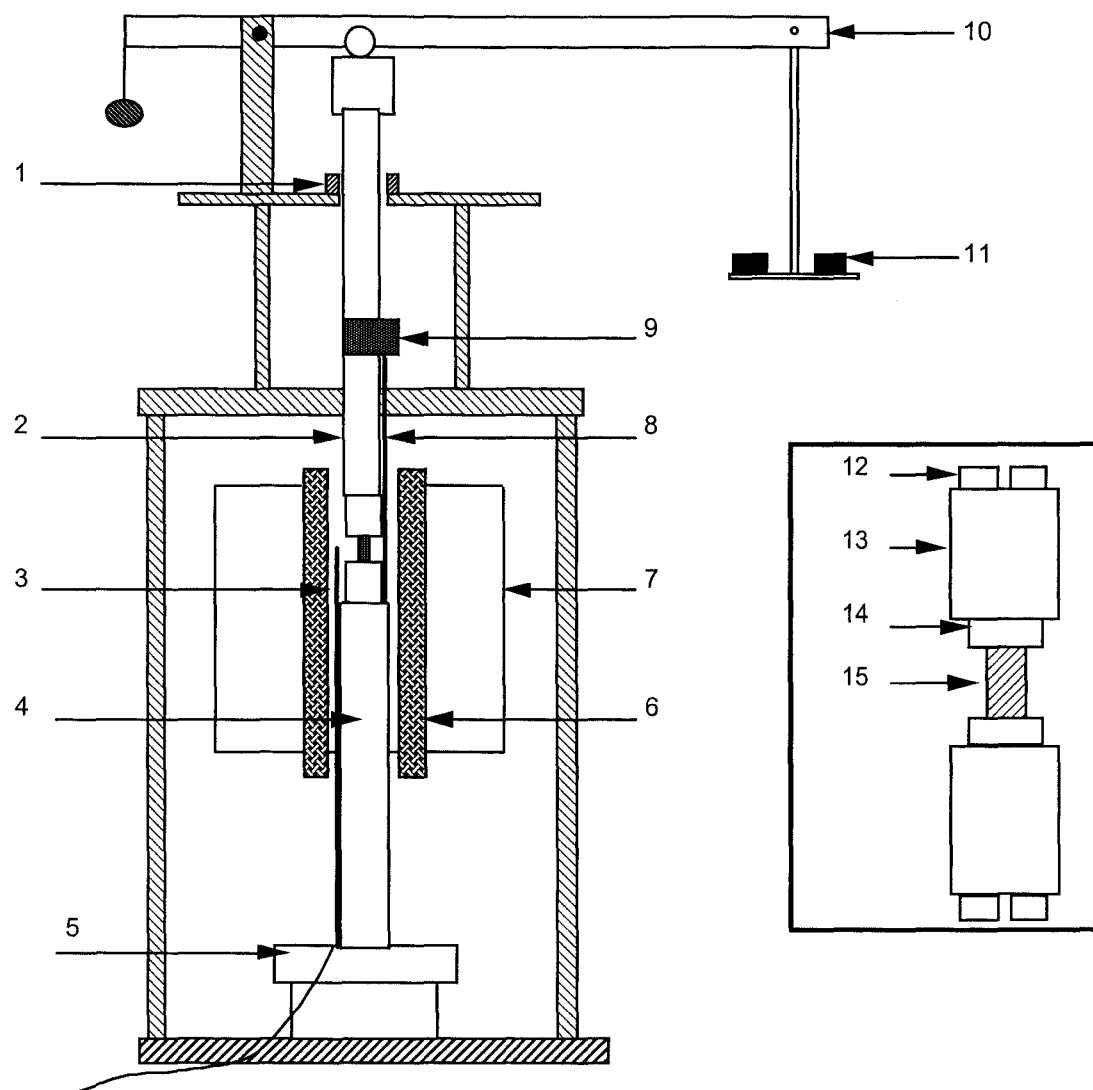
d'obtenir le meilleur parallélisme possible. Une attention particulière est notamment accordée à l'usinage des têtes qui doivent être bien parallèles pour éviter une flexion parasite de l'éprouvette. Les dimensions standards des éprouvettes sont $7 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$. Ces dimensions permettent, tout en appliquant des contraintes allant jusqu'à 200MPa, d'éviter tout flambage.

II - 2 - La machine de fluage sous air

La machine de fluage permet un bon contrôle de la température de travail, à $\pm 2^\circ\text{C}$, ainsi qu'une mesure de la variation de longueur de l'échantillon avec une précision de l'ordre du micromètre. Le dispositif utilisé est décrit sur la Fig.II-4.

L'éprouvette (15) est comprimée entre deux pistons en alumine (2 et 4). Le piston inférieur est fixe et solidaire du bâti tandis que le piston supérieur est mobile. Le réglage du parallélisme et de l'alignement du piston supérieur avec le piston du bas se fait avec des butées à roulement à billes (1) afin de diminuer les frottements. Afin de prolonger la durée de vie de ces pistons (soumis aux épreuves thermiques), des sabots d'alumine (13) facilement remplaçables sont intercalés entre l'échantillon et les pistons. Les pastilles de SiC (12) évitent toute diffusion entre les sabots et les pistons. Pour éviter toute indentation des sabots par l'éprouvette, une pastille d'alumine monocristalline (saphir, 14) est positionnée à chaque extrémité de l'échantillon. Des feuilles de platine de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur séparent ces pastilles de l'échantillon afin de diminuer les échanges diffusifs. La variation de longueur de l'échantillon est mesurée par un capteur LVDT (9) solidaire du piston mobile qui appuie sur l'extrémité supérieure d'une tige en alumine (8) dont l'autre extrémité repose sur la base supérieure du piston inférieur (4). Le signal est transmis à un enregistreur (sensibilité $2 \mu\text{m/mm}$) qui donne ainsi la variation de longueur de l'éprouvette en fonction du temps.

Deux méthodes ont été utilisées pour transmettre la contrainte à appliquer sur l'échantillon. Pour des contraintes supérieures à 15 MPa, la charge (11) est posée à l'extrémité du bras de levier (10). Par contre aux faibles contraintes, afin de diminuer les erreurs sur celles-ci, la charge à appliquer est directement posée sur le piston mobile, le bras de levier (10) étant retiré.



1 : dispositif de réglage du parallélisme
du piston - axe de guidage

2 : piston supérieur

3 : thermocouple Pt/Pt-10%Rh

4 : piston inférieur

5 : embase de compression

6 : résistances chauffantes en
carbure de silicium

7 : four

8 : tige de rappel en alumine

9 : capteur de déplacement

10 : bras de levier

11 : charge

12 : pastilles cylindriques de SiC

13 : sabot d'alumine

14 : pastille de saphir avec feuille de Pt

15 : échantillon

Figure II - 4 : Machine de fluage.

II - 3 - Conduite d'un essai de déformation et détermination des paramètres thermomécaniques

Au cours d'un essai de fluage, nous enregistrons la variation de longueur Δl de l'éprouvette en fonction du temps. Nous pouvons ainsi remonter à la déformation vraie ε_v à partir de la relation :

$$\varepsilon_v = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_0) \quad (\text{II-4})$$

avec

l_0 = longueur initiale de l'éprouvette,

l = longueur de l'éprouvette à l'instant t ,

$\varepsilon_0 = \frac{\Delta l}{l_0}$ = déformation nominale.

La contrainte vraie sur l'éprouvette est déterminée par le rapport $\sigma = \frac{F}{S}$ avec F la force appliquée et S la section instantanée de l'éprouvette. Des corrections de la force appliquée liées à la variation de section de l'éprouvette en cours d'essai sont donc nécessaires. Ainsi, en considérant que le volume de l'éprouvette reste constant, ce qui est vérifié dans beaucoup de cas, nous pouvons écrire que :

$$S.l = S_0.l_0 \Rightarrow S = \frac{S_0.l_0}{l_0 + \Delta l_0} \quad (\text{II-5})$$

avec S_0 = section initiale.

Connaissant en permanence la variation de longueur $\Delta l(t)$, nous en déduisons la force à appliquer à chaque instant par la relation :

$$F = \frac{F_0.S}{S_0} = \frac{F_0}{1 + \varepsilon_0} \quad (\text{II-6})$$

Généralement, au cours d'une expérience de fluage à contrainte constante, la vitesse de déformation commence par décroître (stade primaire ou transitoire), puis reste quasi constante (c'est le stade secondaire ou stationnaire). Si l'essai se prolonge, elle peut croître jusqu'à la rupture de l'éprouvette (stade tertiaire). Pour cette étude, c'est la vitesse $\dot{\varepsilon}$ du stade

stationnaire que nous considérons et exprimons dans un premier temps par la loi semi-empirique de Norton [7] :

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{II-7})$$

Avec :

A = constante dépendant des paramètres microstructuraux autres que la seule taille de grain

σ = la contrainte appliquée

n = l'exposant de contrainte

p = l'exposant de taille de grain

Q = l'énergie d'activation de fluage

R = constante des gaz parfaits

T = la température en Kelvin

Cette analyse simple permet d'accéder aux paramètres fondamentaux que sont n, p et Q obtenus à partir des dérivés partielles :

$$n = \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial \ln(\sigma)} \right)_{T,d,A} \quad (\text{II-8})$$

$$p = - \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial \ln(d)} \right)_{T,\sigma,A} \quad (\text{II-9})$$

$$Q = -R \left. \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial (1/T)} \right)_{\sigma,d,A} \quad (\text{II-10})$$

Il faut bien souligner ici que les valeurs n, p, Q déduites de l'expérience ne sont que des valeurs apparentes puisque la véritable loi de déformation n'est pas nécessairement du type de la relation (II-7). Cependant elles constitueront la base des discussions pour remonter à la loi phénoménologique de la déformation des matériaux.

Expérimentalement, nous avons déterminé ces paramètres par la méthode des sauts, c'est à dire que nous faisons varier une des conditions expérimentales (σ , T ou d) en laissant les autres constantes. La technique des sauts de contrainte et de température a l'avantage de

garder identique la microstructure de l'échantillon au moment du saut, et permet donc la détermination de n et Q à structure d'échantillon constante [8].

Par changement de la contrainte, nous mettons en évidence l'exposant de contrainte :

$$n = \left. \frac{\Delta \ln(\dot{\epsilon})}{\Delta \ln(\sigma)} \right)_{\tau, d} \quad (\text{II-11})$$

Par variation de la température, nous déterminons l'énergie d'activation :

$$Q = -R \left. \frac{\Delta \ln(\dot{\epsilon})}{\Delta(1/T)} \right)_{\sigma, d} \quad (\text{II-12})$$

Enfin, si la taille de grain est en elle-même un paramètre capital dans l'observation d'un comportement superplastique, la connaissance de son influence sur la vitesse de déformation est importante pour la compréhension des mécanismes de déformation. Toutefois, contrairement aux changements de contrainte ou de température qui sont instantanés ou presque, un changement de taille de grain, nécessairement une croissance, est un processus long. Aussi, pour la détermination de l'exposant de taille de grain, nous avons dans un premier temps étudié au cours de recuits les variations de taille des grains en fonction de la température et de la durée de recuit. Nous réalisons alors l'essai dans les conditions de contrainte et de température souhaitées. Quand la déformation a atteint une valeur de l'ordre de 10%, pour laquelle la vitesse de fluage stationnaire est atteinte, nous faisons subir, en ayant pris soin de retirer la contrainte appliquée, un recuit afin d'obtenir une variation appréciable des tailles de grain. Nous reprenons alors l'essai dans les conditions de départ (contrainte, température) et déterminons l'exposant de taille de grain par :

$$p = - \left. \frac{\Delta \ln(\dot{\epsilon})}{\Delta \ln(d)} \right)_{\sigma, T} \quad (\text{II-13})$$

en considérant comme taille de grain finale celle mesurée sur l'éprouvette après déformation.

III - LES MICROSCOPIES

Si la déformation plastique d'un matériau est dépendante de caractéristiques structurales comme la taille de grain, la distribution des phases, elle dépend aussi des interfaces entre grains, non seulement pour le glissement qui s'y produit, et qui sera sans

doute important dans le cas présent, mais aussi pour tout ce qui concerne les mécanismes de diffusion qui vont y trouver leur origine et leur aboutissement.

En particulier dans ces matériaux biphasés, deux types de joints sont principalement à considérer : les joints spinelle-spinelle et les joints spinelle-zircone, les joints zircone-zircone n'étant que rarement observés. En ce qui concerne le deuxième type de joint (spinelle-zircone), il n'est pas impossible, au vu des diagrammes de phases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et MgO-ZrO_2 , que des interactions chimiques puissent s'y produire, conduisant soit à des nouvelles phases, soit à des modifications de composition des phases existantes.

C'est pour approfondir entre autre tous ces points que l'étude structurale a été entreprise. Elle a mis en œuvre la Microscopie Electronique en Transmission (MET) (structure à l'échelle du micromètre) la Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR) (examen de la possibilité de phases intergranulaires, géométrie des joints), la MET couplée à de l'analyse chimique (composition des grains et au voisinage des interfaces), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (distribution des phases, taille des grains) et enfin, la Microscopie à Force Atomique (MFA) (quantification du glissement aux joints), techniques qui vont être présentées par la suite.

III - 1 - La Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Dans cette partie sont décrits la préparation des échantillons, commune aux différentes techniques d'utilisation du MET, le principe de la microscopie à haute résolution et de la microanalyse.

a) - Préparation des échantillons

L'observation par microscopie électronique en transmission requiert des lames avec une zone très mince (quelques dizaines de nm à quelques centaines de nm d'épaisseur selon le mode d'observation) afin que le faisceau d'électrons soit transmis.

Nous procédons pour cela par étapes successives. La première consiste à découper dans l'échantillon à étudier une lame de 300 à 400 μm d'épaisseur, les deux autres dimensions devant permettre à la lame de tenir dans le logement de 3 mm de diamètre du porte échantillon du microscope. Nous effectuons ensuite un pré-amincissement mécanique par abrasion d'une des faces, jusqu'à une épaisseur d'environ 100 μm , avec du carbure de silicium de taille de grain 6 μm . Pour polir la seconde face, toujours avec la même méthode d'abrasion, et obtenir

des faces bien parallèles, nécessaires à un amincissement final homogène, nous collons la lame au fond d'une cuvette obtenue par dissolution dans de l'acide fluorhydrique d'une partie d'une plaquette de verre. Ceci permet d'obtenir à la fin de cette première opération une lame à faces parallèles d'épaisseur identique à la profondeur de la cuvette, de l'ordre de 30 μm , et facilement mesurable au microscope optique.

Nous procédons alors à la phase finale de l'amincissement par abrasion ionique. L'amincisseur de marque GATAN est constitué de deux canons diamétralement opposés par rapport au centre de la lame qui bombardent l'échantillon avec des ions d'argon en incidence rasante de 13° . Ces ions, accélérés sous une tension de 5 kV, érodent, atome par atome, chaque face de la lame. Pour uniformiser l'attaque et éviter les microgravures, l'échantillon est placé sur un tripode en rotation, le tout dans une colonne sous vide. Dès l'apparition d'un trou dans la lame, l'amincissement est arrêté, les bords du trou étant suffisamment minces pour être transparents aux électrons.

Les conditions d'amincissement pour les échantillons étaient les suivantes :

- Tension d'accélération : 5kV
- Courant ionique : 50 microampères par canon
- Durée d'amincissement : de 4 à 10 heures

Avant observation de la lame, parce que nos matériaux sont électriquement isolants, nous déposons un fin film de carbone pour la rendre conductrice et éviter ainsi l'accumulation de charges qui ferait dévier le faisceau d'électrons.

b) - La Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR)

La microscopie électronique à haute résolution permet de visualiser les arrangements cristallins à l'échelle atomique en apportant une information très locale. La nature des interfaces intervenant pour une grande part dans la compréhension des mécanismes de déformation, la METHR est un outil efficace. Il est ainsi possible de mettre en évidence la géométrie des joints et leur nature : joints propres ou au contraire présence d'une face vitreuse, cette dernière étant très difficile à détecter par MET conventionnelle compte tenu de l'épaisseur des films qui ne dépasse pas quelques nanomètres.

Le microscope utilisé est un Philips CM30, dont la résolution maximale est de 0,2nm. Cette résolution fait que tous les plans d'un réseau (ceux pour lesquels la distance interréticulaire est inférieure à 0,2nm) ne sont pas observables. Rappelons brièvement le principe de la formation d'une image en haute résolution [9].

Les électrons émis par la source sont accélérés par une tension de 300 kV.

L'interaction forte des électrons avec l'objet donne dans le microscope un diagramme de diffraction (au niveau du plan focal image) et une image de l'objet (dans le plan image). Le faisceau d'électrons ainsi formé à la sortie de l'échantillon peut être décrit comme la somme de toutes les ondes planes créées par la diffraction des électrons sur les plans atomiques de distance $dg=1/g, 2/g, \dots$:

$$\psi_s = \sum_{\vec{g}} a_g e^{i\varphi_g} \exp i 2\pi (\vec{g} + \vec{k}_o) \vec{r} \quad (\text{II-14})$$

avec

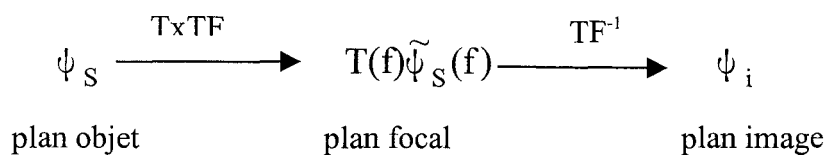
\vec{k}_o = vecteur d'onde du faisceau incident

\vec{g} = vecteur du réseau réciproque

a_g = amplitude des faisceaux transmis et diffractés

φ_g = phase des faisceaux transmis et diffractés

Le schéma de formation de l'image se fait suivant les phases ci dessous :



Sachant que f est une fréquence spatiale (en $1/d$), TF est la transformée de Fourier du signal et T la est fonction de transfert qui traduit l'influence des défauts du microscope et donc la résolution de celui-ci. La haute résolution requiert donc une exploitation de la diffraction. En effet plus les tâches de diffraction seront éloignées plus la distance d entre les plans atomiques du réseau direct sera petite. Nous chercherons donc les clichés de diffraction avec les tâches du réseau réciproque les plus rapprochées.

En plus d'une bonne résolution du microscope, des réglages d'alignement et des corrections d'astigmatisme, la bonne observation d'un joint nécessite trois conditions supplémentaires : il faut que chaque grain de part et d'autre du joint soit bien orienté, c'est à

dire que les deux grains “ diffractent bien ”, ensuite il est nécessaire que le joint séparant ces deux grains soit aussi parallèle que possible au faisceau afin d’éviter tout recouvrement qui ne rendrait pas véritablement compte de la nature du joint. Ces conditions font que l'observation en haute résolution est un travail délicat qui demande l'observation de nombreuses configurations pour trouver parmi celles-ci le "bon joint". Par conséquent la quantité d'observations exploitables ne peut être très importante.

c) - La microanalyse X par balayage en transmission

En plus de l'imagerie, l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon peut être utilisée pour analyser chimiquement celui-ci. Parmi les signaux émis par la lame, son spectre de fluorescence X est caractéristique de sa composition chimique. Chaque élément de la table de classification périodique émettant des photons qui lui sont propres, le spectre obtenu permet ainsi la reconnaissance des éléments présents dans la zone d'émission et leur quantification.

Le volume analysé peut être assimilé à un cône tronqué dont la hauteur est l'épaisseur de la lame, le diamètre sur la face d'entrée est la taille de sonde d_0 (5,6nm ou 2,3 nm) et le diamètre sur la face de sortie est égal à $d + d_0$, où d rend compte de l'effet d'élargissement du faisceau, (Fig.II-5). Cet effet peut être néanmoins négligé en considérant que l'épaisseur des zones analysées est de l'ordre de 10 à 100 nm [9]. Ainsi en considérant une épaisseur de 100nm et un diamètre d_0 égal à 5,6 nm, le volume maximal analysé est de l'ordre de 2500nm^3 .

Le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) utilisé, qui équipe le CM30, possède un détecteur au germanium qui transforme le signal X en signal électrique et comptabilise ainsi le nombre de coups par minute. La fenêtre mince du détecteur donne accès aux éléments légers jusqu'au carbone. Les raies observées ont des énergies comprises entre 0 et 10 keV, il s'agit des raies de la série K des éléments O, Mg et Al, et des raies L du zirconium. Le système d'exploitation des spectres, de marque NORAN VOYAGER, permet de remonter à la composition chimique de la zone observée. Un programme, basé sur l'électroneutralité des échantillons, calcule l'épaisseur de la zone observée, permettant ainsi de minimiser l'erreur provenant de l'absorption.

L'expérience a montré que l'erreur sur le pourcentage atomique était inférieure à un pour cent. Les principales sources d'erreurs proviennent de :

- la cohérence imparfaite du faisceau électronique focalisé sur l'échantillon : une faible partie du faisceau irradie les zones voisines de celles qu'on veut analyser (élargissement du faisceau qui a été négligé),
- du calibrage imparfait de la chaîne de mesure.

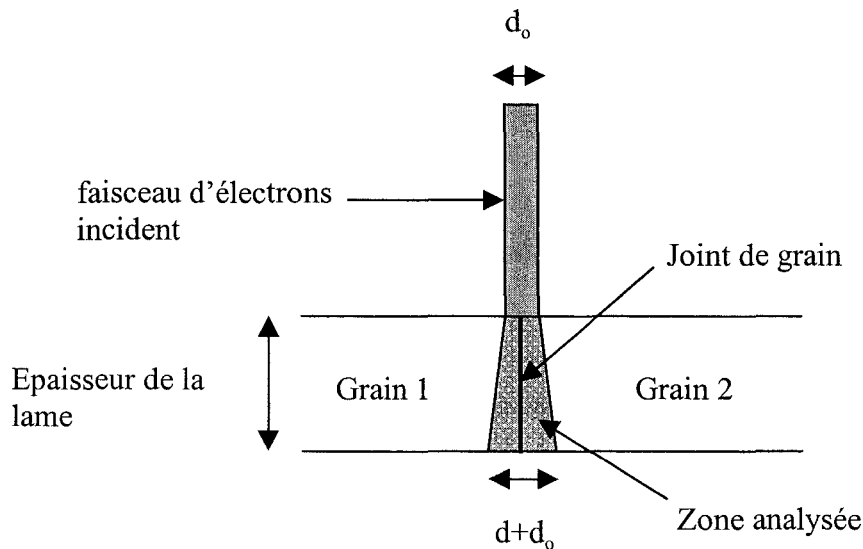


Figure II - 5 : Pointé d'analyse réalisé parallèlement au joint de grain.

III - 2 - La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'observation par MEB des échantillons bruts de frittage ou déformés est complémentaire des observations faites au MET dans la mesure où elle nous donne des renseignements à une échelle de l'ordre de 10 à 100 μm , que ne permet pas la MET.

Les micrographies obtenues apportent ainsi une meilleure information sur les tailles de grain et sur la répartition des phases dans les différents matériaux que celle que pourrait donner la MET.

Pour l'observation de nos échantillons, il a été utilisé un microscope à balayage de type CAMBRIDGE 250 fonctionnant sous des tensions d'accélération de 5 à 10 kV en électrons secondaires. Les électrons secondaires révèlent essentiellement une image topographique ; il a donc été nécessaire de créer un contraste topographique en révélant les joints de grains. Par contre, en raison du numéro atomique élevé du zirconium $Z=40$ par

rapport à ceux du magnésium (12) et de l'aluminium (13), il existe un contraste chimique entre les grains de zircon et ceux de spinelle.

Pour l'observation des grains, deux techniques sont possibles. Soit on regarde une surface de rupture sur laquelle l'orientation des faces varie d'un grain à l'autre et permet donc une distinction individuelle des grains, soit on étudie une surface polie. Dans ce cas on révèle les joints de grain par attaque chimique ou thermique. Ce sont ces dernières solutions qui ont été retenues parce qu'elles sont plus adaptées à la petite taille de nos échantillons et se prêtent à une exploitation plus facile des micrographies.

Afin d'observer la distribution des phases, il faut partir d'une surface d'échantillon aussi plane que possible. Pour cela on commence par polir une face avec une suspension de grains de carbure de silicium afin d'éliminer les grosses rayures, puis la finition se fait par un polissage à l'aide d'une suspension diamantée de taille de grain 6 μm puis 1 μm . Pour la mise en évidence des joints, deux techniques ont été utilisées. La première consiste en une attaque thermique. La gravure des joints est basée sur le principe de l'équilibre des tensions de surface au niveau des joints qui nécessitent que la jonction joint-surface ne soit plus dans le plan de la surface. Les conditions de recuit utilisées étaient de 2 heures à 1450 °C afin d'éviter une croissance granulaire. Toutefois en raison de la faible diffusivité en surface du spinelle, ces conditions ne se sont pas révélées concluantes à cause d'un manque de reproductibilité.

Nous nous sommes donc intéressés à une seconde méthode pour révéler les joints de grain spinelle-spinelle qui consiste à faire une attaque chimique à l'acide orthophosphorique. Cette technique est possible car, les joints possédant des ions moins liés au reste du cristal, ces zones sont plus sensibles à l'attaque acide, les ions PO_4^{3-} complexant plus facilement avec les cations métalliques Mg^{2+} , Al^{3+} et Zr^{4+} . Dans les travaux de Beclin [10] la température expérimentale d'attaque était de 200 °C et la durée d'attaque d'environ 30 secondes à une minute. Toutefois ces courtes durées n'ont pas permis une bonne reproductibilité des essais, en raison de la faible marge d'erreur possible sur le temps d'attaque. Nous avons donc décidé de diminuer la température à 160°C, en plongeant un béccher rempli d'acide orthophosphorique dans un bain d'huile, en augmentant le temps d'attaque jusqu'à une vingtaine de minutes. Même dans ces conditions, les attaques pouvaient se montrer quelquefois légèrement trop agressives. Nous avons donc finalement choisi un compromis entre les deux techniques ci dessus. Après prélèvement d'une lame épaisse dans un échantillon et polissage d'une face, la lame subit une attaque chimique de 15 minutes dans l'acide orthophosphorique à 160°C, suivi d'une attaque thermique de deux heures à 1450°C.

L'attaque chimique permettait de révéler les joints spinelle-spinelle tandis que l'attaque thermique gravait les joints zircon-zircon et spinelle-zircon.

REMARQUE : Par rapport à la microscopie électronique en transmission, les contrastes d'origine chimique des phases sont inversés: sur les micrographies de MEB la zircon apparaît en clair et les grains de spinelle en sombre.

III - 3 - La Microscopie à Force Atomique (MFA)

La microscopie à force atomique fait partie du domaine des microscopies à champ proche [11]. Par sa résolution spatiale (pouvant être inférieure au nm) et le caractère tridimensionnel de l'image acquise, la microscopie à force atomique est un outil bien adapté à l'étude du relief de surface et de son évolution avec la déformation. Méthode nouvelle, elle a été utilisée dans ce travail pour caractériser le glissement aux joints de grain, un des mécanismes de base de la superplasticité. Compte tenu de la faible taille des grains des matériaux utilisés dans cette étude, il eut été impensable d'appréhender un tel glissement avec les méthodes classiques que sont la mesure des décalages de rayures de polissage [12-13], l'interférométrie optique [14-15] ou la rugosité conventionnelle [16]. Par ailleurs, la mesure du rapport d'ovalisation des grains n'est pas non plus une méthode très fiable car les phénomènes de minimisation d'énergie des surfaces tendent à conserver des grains de forme équiaxée et à majorer ainsi la contribution du glissement aux joints. La microscopie à force atomique a donc été utilisée ici comme un rugosimètre à haute résolution. Nous allons rappeler rapidement le principe de l'AFM ainsi que le mode opératoire qui a été utilisé.

a) - Principe de la méthode

En raison de la grande dureté de nos matériaux et de leur bonne résistance à l'abrasion nous avons utilisé le mode contact pour imager le relief de la surface. Dans ce mode on balaye la surface à analyser avec une pyramide en Si_3N_4 dont la pointe sommitale a un rayon de courbure de l'ordre de 20nm. La pyramide a une base de 4 μm et une hauteur de 4 μm . Elle se trouve à l'extrémité d'un microlevier (un triangle de 200 μm de longueur dont les côtés ont une

largeur de 20 μm et une épaisseur de 1 μm , Fig.II-7) de constante de raideur très faible (quelques dixièmes de N/m). Dans ce mode, où la pointe reste en contact avec la surface, on peut travailler soit à hauteur d'échantillon constante par rapport à l'extrémité encastrée du microlevier, on en déduit dans ce cas la force sur la pointe normalement à la surface, soit à déflexion constante. Dans ce dernier cas, c'est l'échantillon qui se déplace verticalement et on obtient le profil de surface. C'est ce mode de fonctionnement qui a été utilisé présentement sur le microscope du laboratoire, un nanoscope III de Digital Instruments.

L'échantillon dont on veut étudier la surface est posé sur une cale piézoélectrique (7) (Fig.II-6-a) qui permet des déplacements dans trois directions perpendiculaires x,y et z. La tête optique qui comprend la pointe et un système laser (1) – miroir (2) – diodes (3) est positionnée au dessus de l'échantillon (4). On éclaire l'extrémité du micro levier (5), sous laquelle se trouve la pointe (6), avec le laser. Le faisceau incident se réfléchit sur le levier d'abord, puis sur un miroir avant d'éclairer un carré constitué de quatre photodiodes. On règle le laser et le miroir de sorte que l'éclairement sur les deux photodiodes supérieures (E_s) soit légèrement plus important que sur les deux photodiodes inférieures (E_i). La pointe solidaire de la tête est alors descendue sur l'échantillon, d'abord avec des translations manuelles à vis puis à l'aide d'une translation motorisée pour l'approche finale et la mise en contact, procédure au cours de laquelle le microlevier est légèrement défléchi vers le haut jusqu'à ce que les deux éclairagements E_s et E_i s'égalisent. Durant le balayage croisé de l'échantillon par rapport à la pointe ces deux éclairagements vont être maintenus égaux : $E_i = E_s$.

Lorsque la surface sous la pointe n'est plus horizontale, c'est à dire que la pointe arrive sur une aspérité ou au contraire dans un creux, le microlevier est défléchi ce qui induit une déviation du faisceau laser réfléchi et donc un changement du point d'impact sur les photodiodes. Dans le cas étudié Fig.II-6-b, la déflexion est négative, l'éclairement E_s devient donc supérieur à l'éclairement E_i . La boucle d'asservissement réagit alors en rétablissant l'égalité des éclairagements par une translation verticale z positive de la cale piézo-électrique (7). Le levier reprend donc la même position que lors du contact initial. L'image obtenue est donc une image dite « hauteur » dans laquelle on mesure $z = f(x,y)$.

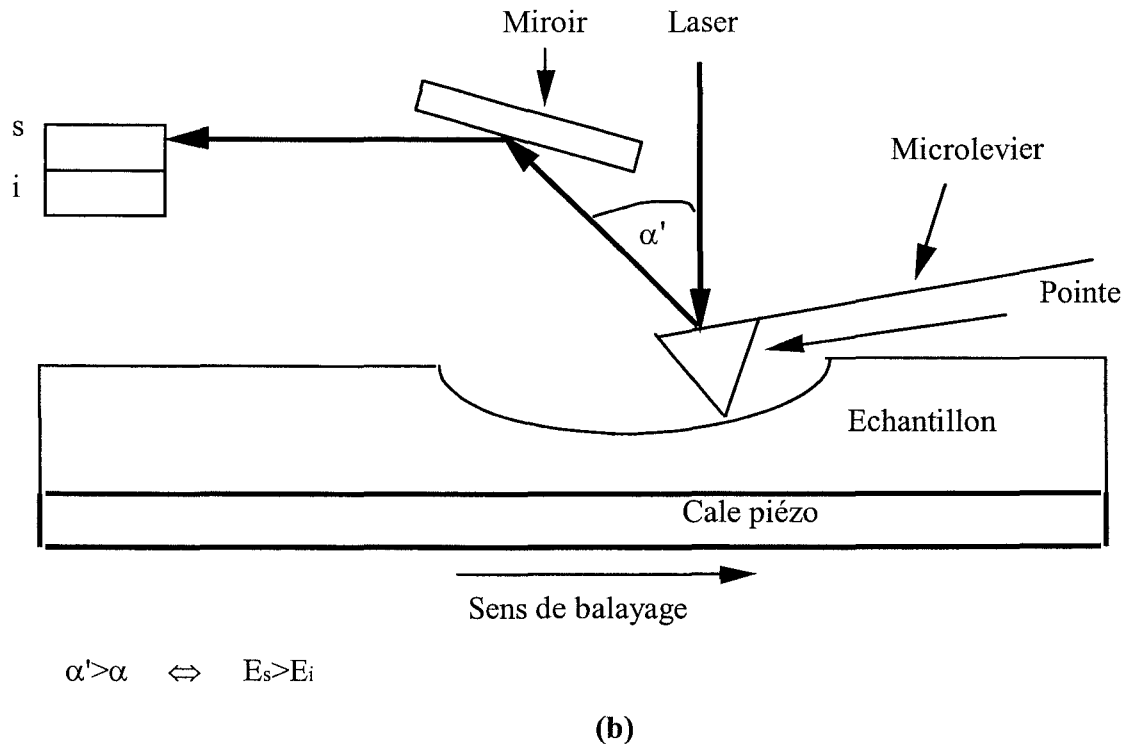
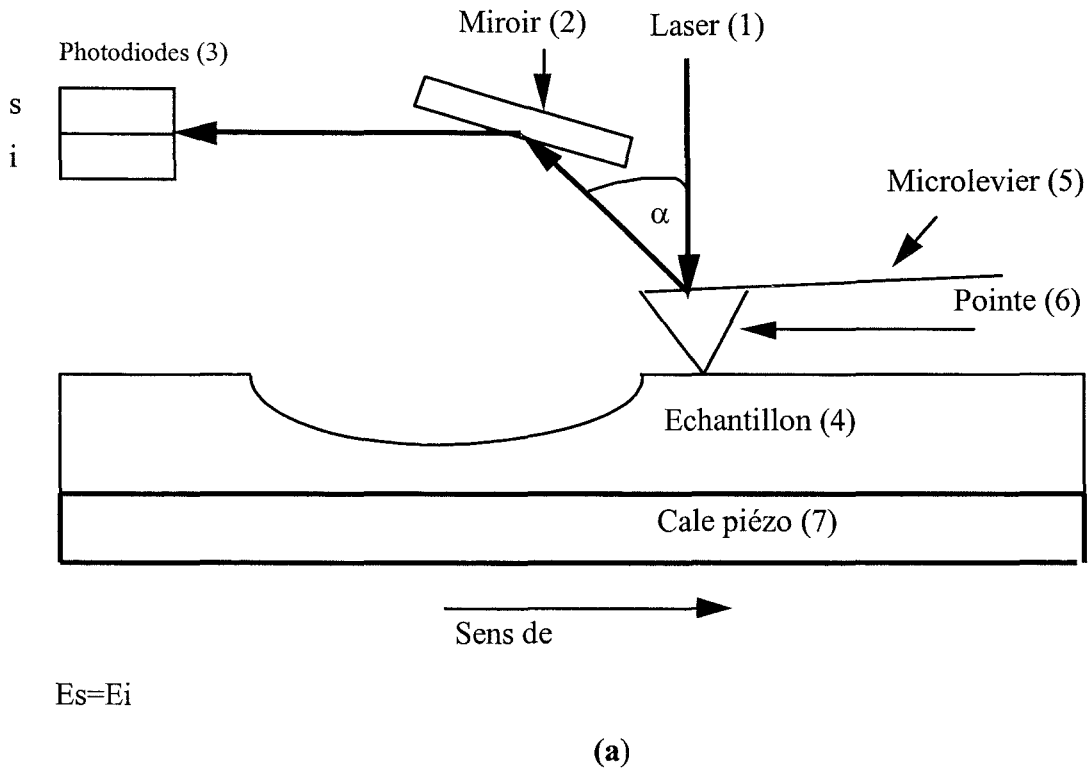


Figure II - 6 : Schéma montrant la déflexion du faisceau en fonction de la variation de l'état de la surface sous la pointe.

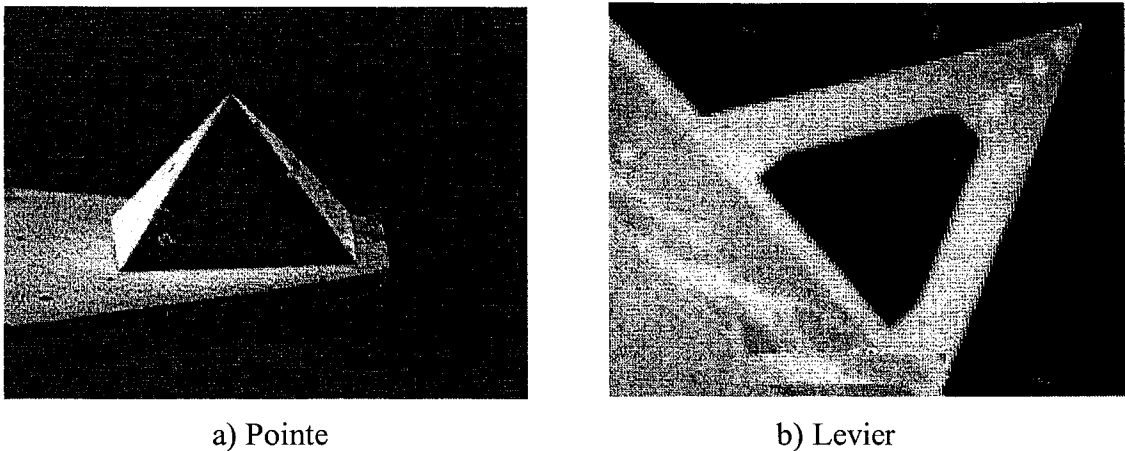


Figure II - 7 : Représentation d'une pointe MFA.

b - Préparation des échantillons

Afin d'avoir une meilleure fiabilité dans l'évaluation du glissement aux joints, ce sont les mêmes joints de grain qui ont été analysés avant et après déformation. Il était donc primordial de pouvoir retrouver ces joints dans l'échantillon déformé.

Dans ce but, sur une éprouvette de déformation préparée selon la méthode vue au paragraphe II - 1 , une face est polie et une zone carrée de $100\mu\text{m}$ de côté est repérée par micro-indentation Vickers des quatre coins (sous $2,94\text{ N}$). Un recuit de deux heures à 1450°C était réalisé afin de lisser la surface et marquer éventuellement les joints. Plusieurs zones de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ à l'intérieur du cadre de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ ont alors été analysées avant et après déformation.

c - Obtention d'une image

Après obtention des images, celles-ci sont "redressées" par un filtre de manière à obtenir un plan moyen de l'image horizontal, Fig.II-8, ce qui n'est pas nécessairement le cas au départ si la surface analysée n'est pas strictement parallèle au plan défini par les deux translations x et y de balayage de la tête piézo-électrique . Le relief n'est donc pas modifié par ce traitement.

Ensuite sur chacune des micrographies ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) sélectionnées avant déformation, un réseau de 9 lignes parallèles à l'axe de compression est tracé. Tous les joints interceptés sont systématiquement analysés en comparant le profil des grains de part et d'autre d'un joint avant et après déformation. Le décalage induit par la déformation sur un joint

quelconque peut alors être mesuré. Il est dans ces conditions possible de remonter ensuite à la contribution du glissement aux joints à la déformation totale.

IV - MESURES DE DENSITE

Les mesures de densité permettent d'évaluer la porosité intrinsèque de nos matériaux et ainsi de déterminer le taux de porosité qui résulte de la déformation. La technique utilisée est celle de la double pesée, une pesée dans l'air et une pesée dans un liquide, en l'occurrence du méthanol. L'utilisation d'un échantillon de référence, un monocristal d'alumine de masse volumique 4g/cm^3 (ρ_{ref}) évite de devoir prendre en compte des variations de densité de l'alcool (ρ_{alcool}) avec les conditions ambiantes. Les formules suivantes permettent de remonter à la masse volumique ρ_{ech} des échantillons:

$$\rho_{\text{ech}} = \frac{\rho_{\text{alcool}} \text{Me1}}{\text{Me1} - \text{Me2}} \quad (\text{II-15})$$

avec Me1 = masse de l'échantillon dans l'air

Me2 = masse de l'échantillon dans l'alcool

et

$$\rho_{\text{ech}} = \frac{(\text{Mr1} - \text{Mr2}) \cdot \rho_{\text{ech}}}{\text{Mr1}} \quad (\text{II-16})$$

avec Mr1 = masse de l'alumine dans l'air

Mr2 = masse de l'alumine dans l'alcool

V - DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAIN

La taille de grain est un paramètre essentiel dans l'analyse de la déformation superplastique. Il s'agit donc d'en avoir une estimation assez fiable.

A partir des micrographies, obtenues au MET ou au MEB, le contour des grains est redessiné et l'aire moyenne A occupée par un grain déterminée, chaque grain en limite de photo étant compté pour un demi grain. La taille a été estimée à partir de la relation [17]:

$$d = 1,39 \cdot \sqrt{A} \quad (\text{II-17})$$

Le facteur 1,39 est une correction qui rend compte du fait que le plan d'observation ne coupe pas en moyenne les grains selon leur plus grande dimension. Dans le cas du matériau spinelle

nous appliquerons simplement ce calcul. Par contre pour les composites il faudra tenir compte du rapport surfacique des deux types de grain de spinelle et de zircon.

La moyenne est d'autant meilleure qu'elle porte sur un grand nombre de grains (de 300 à 500 grains). C'est pour cette raison que la majeure partie des micrographies utilisées ont été obtenues par MEB.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 **L.L. Hench et J.K. West.**, « The sol-gel process » *Chem. Rev.* , **90** (1990) 33.
- 2 **R. Guinebretière**, « Elaboration d'un composite cordiérite-zircone. Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel », Thèse d'université, Université de Limoges (1991).
- 3 **J.C. Debsikbar**, « Transparent zirconia gel-monolith. from zirconium alkoxide », *J.non. Cryst. Solids*, **86** (1986) 231.
- 4 **P. Papet, N. Le Bars, J.F. Baumard, A. Lecomte, A. Dauger**, « Transparent monolithic zirconia gels : effect of acetylacetone content on gelation » *J. Mat. Sci. Lett.*, **24** (1989) 3850.
- 5 **Z. Oudjedi**, « Contribution à l'étude structurale de matériaux composites spinelle-zircone réalisés par enrobage sol-gel », Thèse d'université, Université d'Orléans (1997).
- 6 **R.C. Garvie**, « The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect » *J. Non. Cryst. Solids*, **86** (1986) 231.
- 7 **J.P. Poirier**, « Creep of crystals, high temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals », édité par A.H. Cook, W.B. Hatland, N.F. Hughes, A. Putnis, J.G. Sclater et M.R.A. Thomson, Cambridge University Press, (1985) 77.
- 8 **J.P. Poirier**, « Plasticité à haute température des solides cristallins », Eyrolles Paris (France) (1976) pp33-42 & 55-56.
- 9 **C. Willaime**, « Initiation à la microscopie électronique par transmission », Société Française de minéralogie et cristallographie, Paris (1987) pp 213.
- 10 **F. Beclin**, « Etude mécanique et microstructurale de la déformation superplastique du spinelle $MgAl_2O_4$ », Thèse d'université, Université des sciences et technologies Lille I, (1995).
- 11 **G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber**, « Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- 12 **T.G. Langdon**, « The effect of surface configuration on grain boundary sliding », *Metall. trans.*, **3** (1972), 797.
- 13 **A.H. Chokshi**, « Superplasticity in fine-grained ceramics and ceramic composites : current understanding and future prospects » *Mater. Sci. Eng.*, **A 166** (1993) 119.

- 14 **Gifkins et T.G. Langdon**, « On question of low-temperature sliding at grain boundaries », *Inst. Metal.*, **93** (1964 – 65) 347.
- 15 **T.G. Langdon**, « Grain boundary sliding during creep of MgO », *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58** (1975) 92.
- 16 **W.R. Cannon, O.D. Sherby**, « Creep behavior and grain-boudary sliding in polycrystalline Al_2O_3 », *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60** (1977) 44.
- 17 **C. Carry et A. Mocellin**, « Structural superplasticity in single phase crystalline ceramics », *Ceram. Int.*, **13** (1987) 89.

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux

I - MICROSTRUCTURE INITIALE

I - 1 - Aspect général ; distribution des phases

I - 2 - Aspect des joints par METHR

I - 3 - Composition chimique des grains - Microanalyse

II - LES ESSAIS DE FLUAGE

II - 1 - Allure générale des courbes de déformation

Détermination des vitesses moyennes

II - 2 - Influence des différents paramètres expérimentaux

a) - Effet de la contrainte

b) - Effet de la température

c) - Effet de la taille de grain

III - MICROSTRUCTURE APRES DEFORMATION

III - 1 - Evolution générale

III - 2 - Profils d'analyse chimique

III - 3 - Redistribution des phases

III - 4 - Le glissement aux joints de grain

IV - CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre est consacré à l'exposé des résultats expérimentaux. Dans un premier temps, nous décrivons les caractéristiques microstructurales et chimiques, depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle nanométrique, des matériaux étudiés. La taille de grain, submicronique, a justifié en partie le choix de ces matériaux dans l'étude entreprise. Nous présentons dans une deuxième partie l'influence de la contrainte, de la température et de la taille de grain sur le comportement en fluage des différents composés. Enfin, les changements de microstructure liés à la déformation ainsi que le glissement aux joints de grain sont évalués dans une dernière partie.

I - MICROSTRUCTURE INITIALE

I - 1 - Aspect général ; distribution des phases

Alors que le SZ0 (Fig.III-1 à III-3) présente des grains de taille hétérogène (des grains de plusieurs dizaines de μm dans une matrice de taille de grain micrométrique), les composites montrent une homogénéité de la taille des grains de spinelle et de zirconne ainsi qu'une distribution homogène, dans la matrice spinelle, des particules de zirconne qui s'y localisent préférentiellement aux noeuds multiples (Fig.III-4 à III-9). Il existe donc très peu d'interfaces zirconne-zirconne même dans le SZ30 (3 à 4 %).

Le tableau III-1 met en évidence une décroissance de la taille des grains de la matrice spinelle et une augmentation de la taille des grains de zirconne lorsque le taux de zirconne croît. Ainsi les grains de spinelle passe d'une taille moyenne de $1,2 \mu\text{m}$ dans le SZ0 à une taille de l'ordre de $0,67 \mu\text{m}$ dans le SZ30 et, dans le même temps, la taille des grains de zirconne augmente de $0,37 \mu\text{m}$ à $0,57 \mu\text{m}$ entre le SZ5 et le SZ30.

Matériaux	Taille de grain (μm)	Densité relative (%)
SZ0	1,2	95,2
SZ1	0,88/(0,15 à 0,25)	98,2
SZ5	0,85/0,37	99,4%
SZ20	0,67/0,41	99,3
SZ30	0,67/0,57	98,5

Tableau III - 1 : Tailles de grain (Spinelle/Zirconne) et densité relative initiale des matériaux.

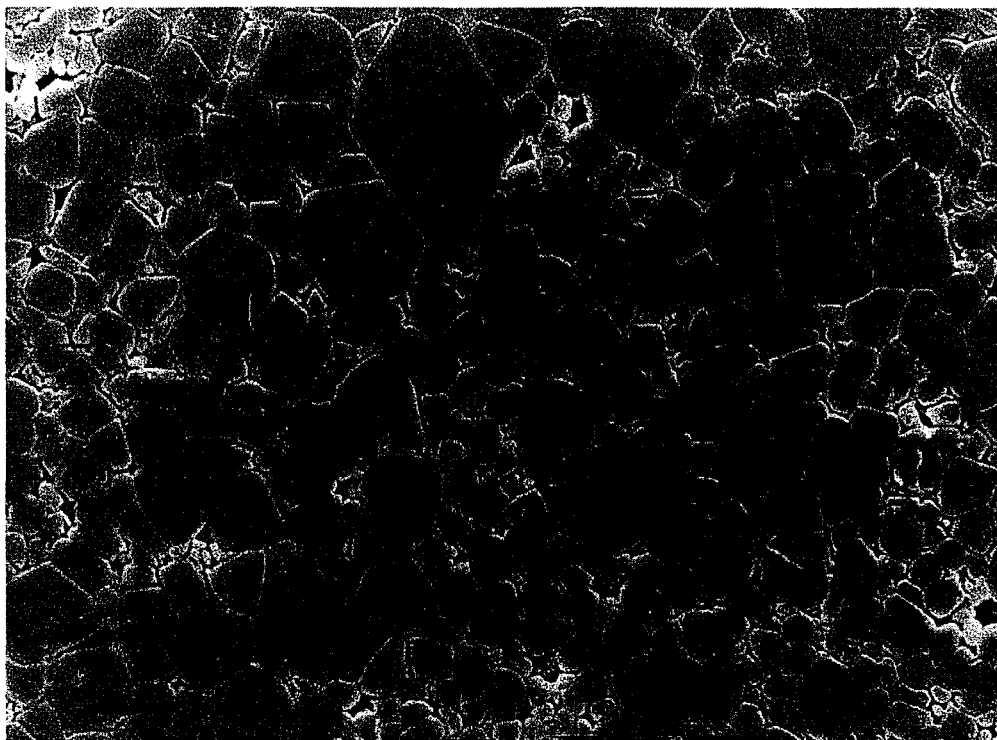
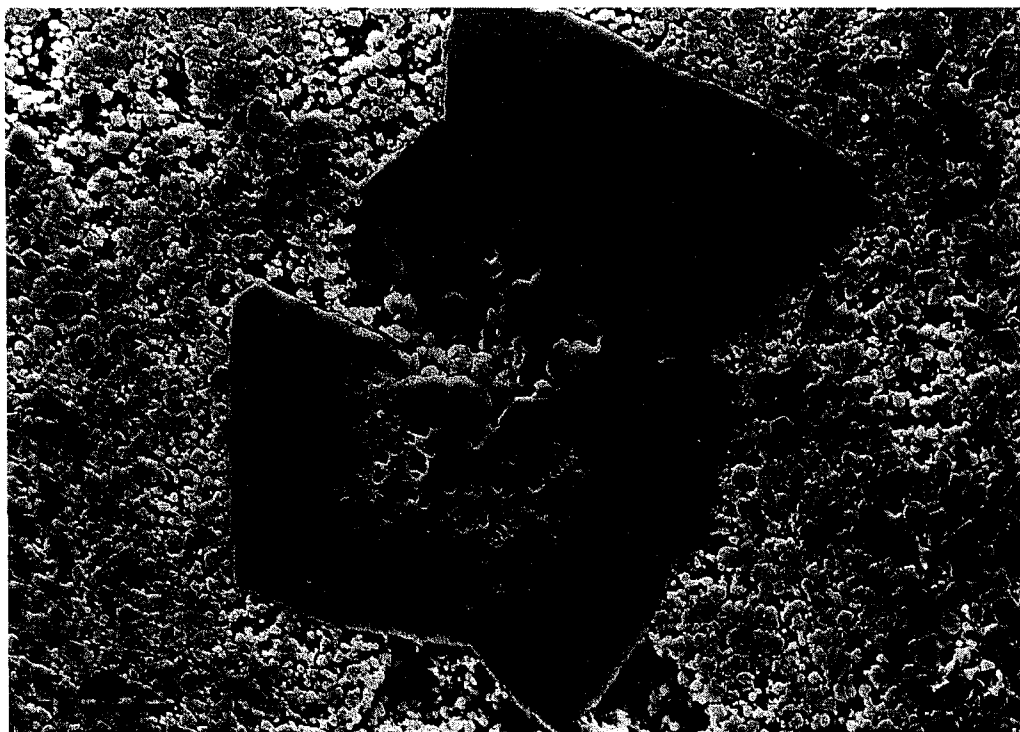


Figure III - 1: Micrographie de MEB (après attaque chimique) montrant la microstructure hétérogène du spinelle brut de frittage. Echelle : 2,5 μm .



Figure III - 2: Micrographie de MET montrant la porosité et l'absence de dislocations dans le spinelle brut de frittage. Echelle : 1 μm .



a) MEB. Echelle : 4 µm.



b) MET. Echelle : 1 µm.

Figure III - 3: Micrographies de MEB (après attaque chimique) et MET du SZ0. Les gros grains se trouvent dans un environnement à taille de grain submicronique. La porosité y est plus importante.

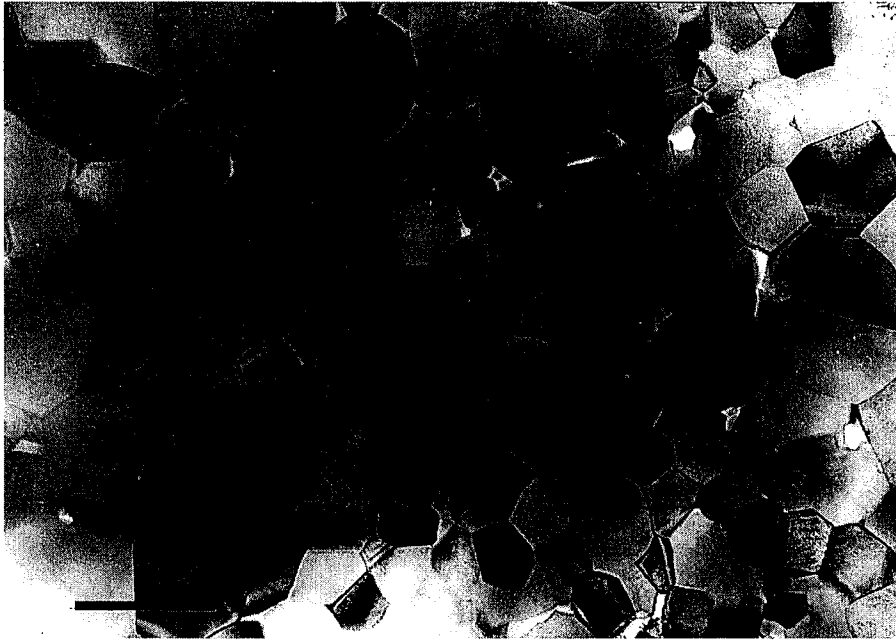


Figure III - 4: Micrographie de MET montrant la porosité et l'absence de dislocation dans le composé SZ1 brut de frittage. Echelle : 1 μm .

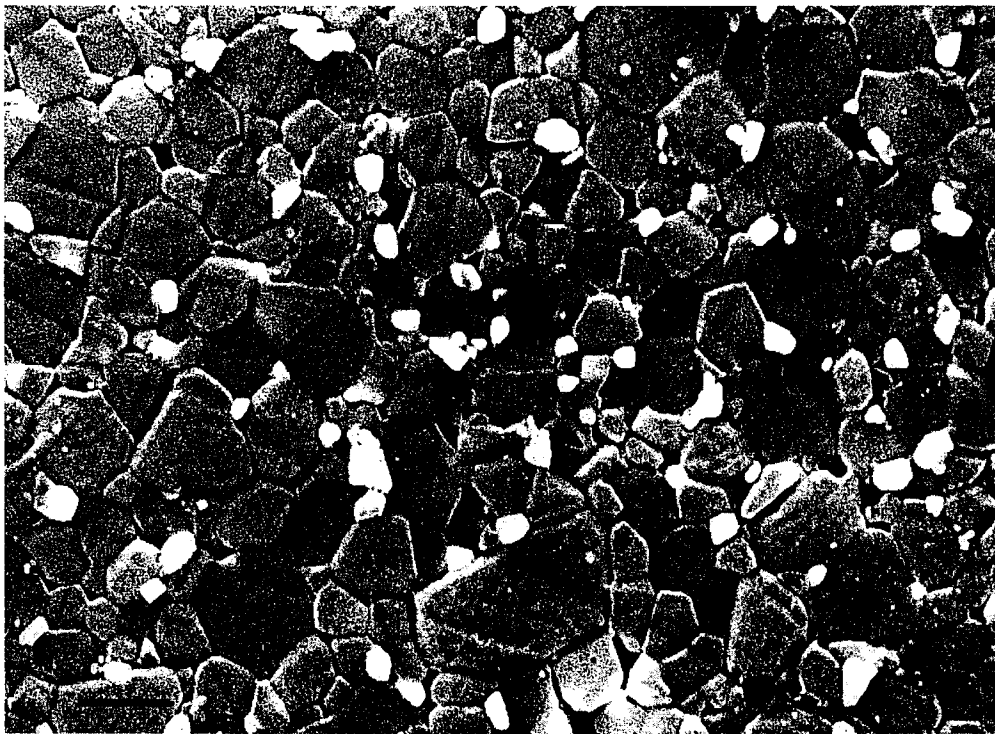


Figure III - 5: Micrographie de MEB (après attaque chimique) montrant la microstructure homogène du SZ5 brut de frittage. Les particules de zircone apparaissent en clair.
Echelle : 1 μm .



Figure III - 6: Micrographie de MET montrant l'absence de porosité et de dislocations dans le SZ5 brut de frittage. Echelle : 1 μm .

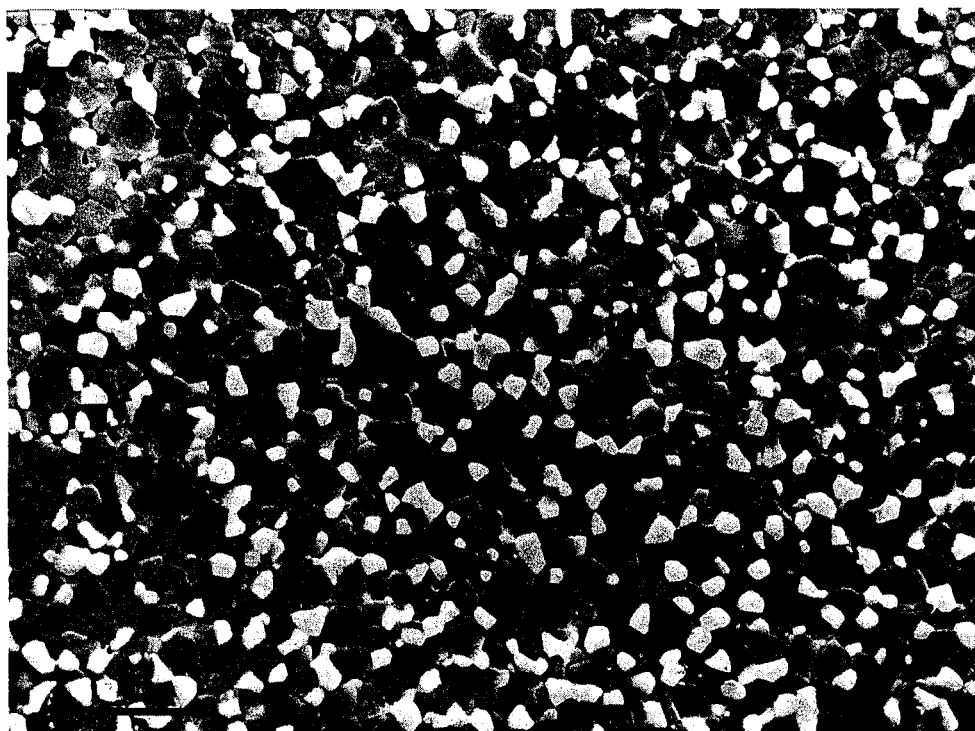


Figure III - 7: Micrographie de MEB(après attaque chimique) montrant la microstructure homogène du SZ20 brut de frittage. Echelle : 2 μm .



Figure III - 8: Micrographie de MET montrant l'absence de porosité et de dislocations dans le SZ20 brut de frittage. Echelle : 1 μm .



Figure III - 9: Micrographie de MET montrant la microstructure homogène du SZ30 brut de frittage. On note l'absence de porosité et de dislocations ainsi que la présence de macles dans certains grains de zircone. Echelle : 1 μm .

Outre une répartition homogène des grains des deux phases, les composites présentent à plus petite échelle des caractéristiques similaires. Les grains des deux phases sont équiaxés et dénués de dislocations, remarque également valable pour le matériau spinelle, comme le montrent les micrographies de MET des Fig.III-2, III-4, III-6, III-8 et III-9. De plus, sur ces photos les interfaces spinelle-spinelle apparaissent rectilignes, alors que les joints d'interphase spinelle-zircone sont généralement courbes. Quelques écarts existent par rapport à la structure idéale (de l'ordre de 2 à 3% en surface); ils correspondent soit à des amas de quelques grains de spinelle de taille supérieure au μm , soit à la présence de grains de zircone intragranulaires dont la taille varie de quelques nanomètres à 300 nm, (Fig.III-10 et III-11). Evidemment, plus la proportion de zircone augmente, plus le nombre de ces particules intragranulaires ainsi que leur taille diminuent, cette configuration étant très peu fréquente dans le SZ30. En ce qui concerne les amas de grains de spinelle, ils trouvent certainement leur origine dans le mode opératoire au cours duquel ils se seraient formés, les grains composant ces amas n'ayant pas été enrobés par le précurseur de zircone lors de l'élaboration des poudres.

Les micrographies de MET (Fig.III-9) montrent également la présence de macles sur la quasi-majorité des grains de zircone dans le composite SZ30, caractéristique de la transformation quadratique \rightarrow monoclinique qui se produit au refroidissement depuis la température d'élaboration. L'étude réalisée par Oudjedi [1], de la distribution des phases cristallographiques de la zircone dans les composites (tableau III-2), montre que jusqu'à 20% en masse la zircone se trouve sous la forme quadratique métastable. Par contre au-dessus de 20% (pour le SZ30) la zircone est monoclinique à plus de 85%. Bien sûr il s'agit là d'observations réalisées à température ambiante qui ne correspondent pas à la réalité aux températures des essais de déformation, pendant lesquels la zircone devrait être sous forme très majoritairement quadratique.

Matériaux	Taux de zircone monoclinique
SZ1	0%
SZ5	0%
SZ20	0%
SZ30	85%

Tableau III - 2 : Taux de zircone monoclinique à température ambiante dans les composites

[1].

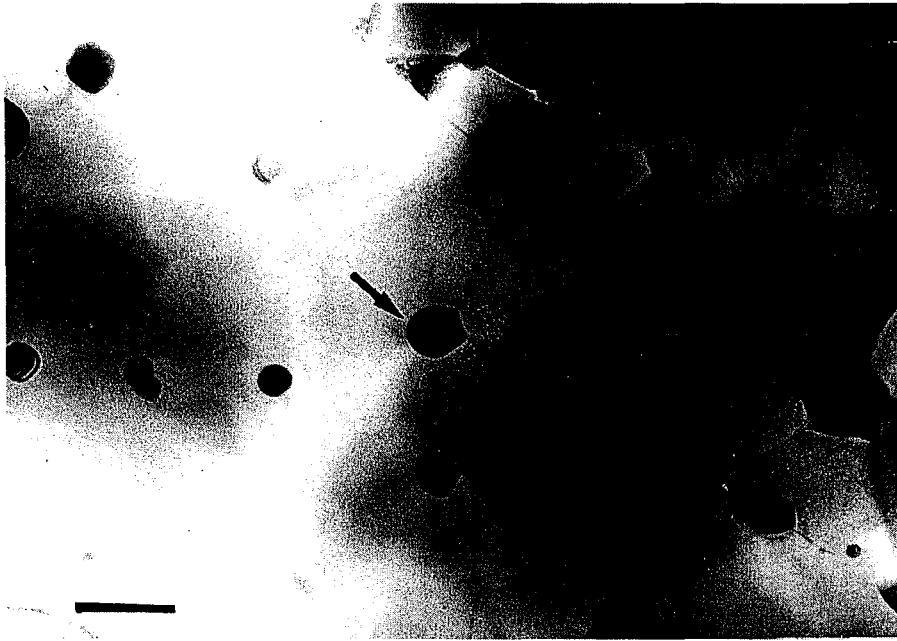


Figure III - 10 : Grains de spinelle avec des particules de zirconie intragranulaires dans le SZ5; un grain de zirconie (flèche) est en cours d'absorption par un grain de spinelle. Echelle : 0,5 μ m.

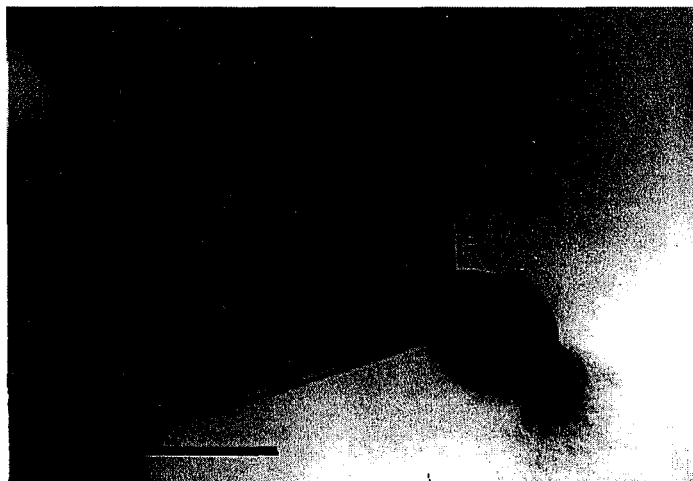


Figure III - 11 : Particule de zirconie en cours d'absorption pendant la croissance d'un grain de spinelle dans le SZ5 (même zone que sur le cliché III-10). Echelle : 0,5 μ m.

En ce qui concerne la porosité, alors que le matériau spinelle fritté une heure à 1550°C présente une porosité relative de 5 %, comme le montre le tableau III-1, dès l'addition de 1% en masse de zircon le taux de porosité décroît, jusque 1,8% dans ce cas là, et l'on constate, pour des conditions de frittage identiques, que plus le taux de zircon augmente plus le matériau est dense, à l'exception du SZ30, l'origine de cette légère dédensification étant encore mal comprise.

Dans le SZ0 la porosité est principalement localisée aux nœuds multiples (Fig.III-1 et III-2). Les pores sont distribués uniformément dans la matrice et ont généralement une forme anguleuse. Une porosité importante a aussi été observée au niveau de très gros grains de spinelle (taille de plusieurs dizaines de μm) localisés à l'intérieur d'une matrice constituée de grains de taille nanométrique (Fig.III-3). Dans ces gros grains, une porosité intragranulaire, provenant du «piégeage» de la porosité intergranulaire, par coalescence des grains de spinelle autour de celle-ci, a été également notée. Cependant ces deux dernières remarques ne constituent pas les caractéristiques principales du matériau puisque ces défauts n'intéressent que 2 à 3% des surfaces observées. Dans ces conditions les mécanismes globaux de la déformation plastique ne devraient pas être influencés de façon notable par ces imperfections.

De même, dans les composites la porosité se trouvent principalement située aux nœuds multiples de la phase spinelle, celle autour des grains de zircon étant quasi-inexistante.

En résumé, cette étude microstructurale des matériaux bruts de frittage met en évidence l'effet bénéfique de la zircon tant sur l'obtention d'un matériau dense, que d'une matrice uniforme. En effet la zircon en se plaçant principalement aux nœuds multiples de la phase spinelle contribue à la diminution de la croissance granulaire de celle-ci par épinglage des joints de grains spinelle-spinelle ainsi que le montrent les Fig.III-10 et III-11.

I - 2 - Aspect des joints par METHR

La microscopie électronique en transmission utilisée de façon conventionnelle n'a pas mis en évidence de seconde phase quelconque aussi bien aux joints spinelle-spinelle qu'aux joints spinelle-zircone. L'aspect géométrique des joints ainsi que la possible présence d'un film intergranulaire ont donc été étudiés en microscopie haute résolution sur des lames des matériaux SZ0 et SZ30, dont nous pensons que les joints spinelle-spinelle et spinelle-zircone sont représentatifs de l'ensemble des matériaux. Les Fig. III-12 et III-13 montrent des joints spinelle-spinelle et spinelle-zircone caractéristiques de l'ensemble de nos observations. Aucun film ni précipité n'a pu être mis en évidence sur ces différentes interfaces. Toutefois certains joints spinelle-spinelle montrent clairement un facies irrégulier composé de marches dont l'orientation et la densité sont variables

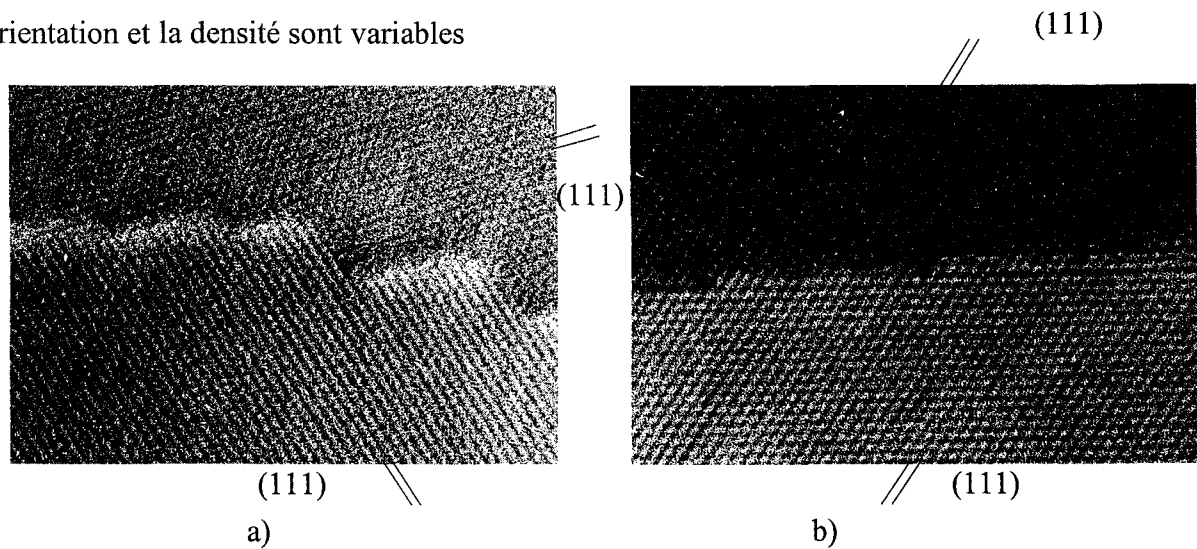


Figure III - 12 : Micrographie à haute résolution montrant des joints spinelle-spinelle propres d'allure irrégulière.

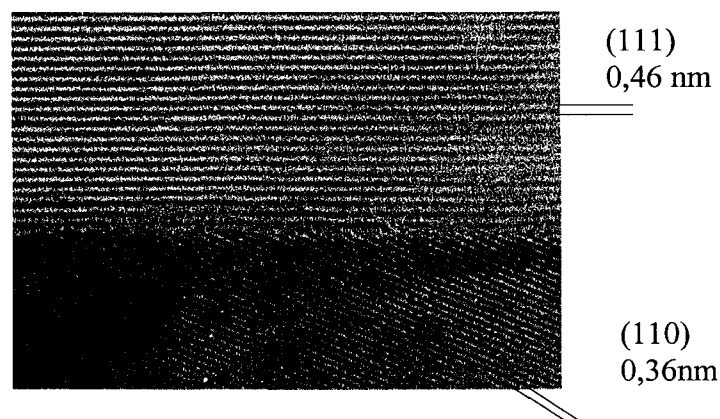
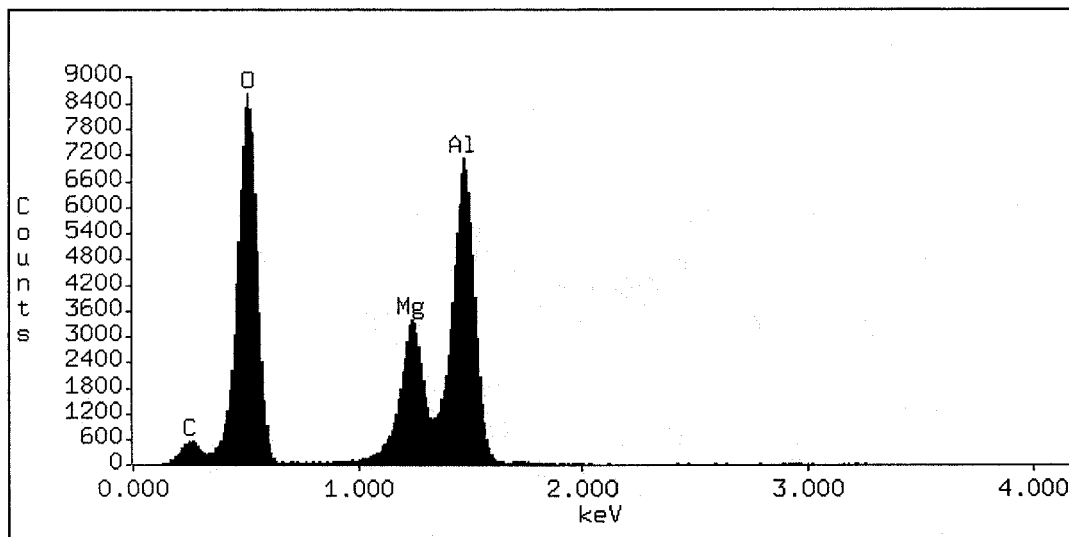


Figure III - 13 : Joint spinelle-zircone propre.

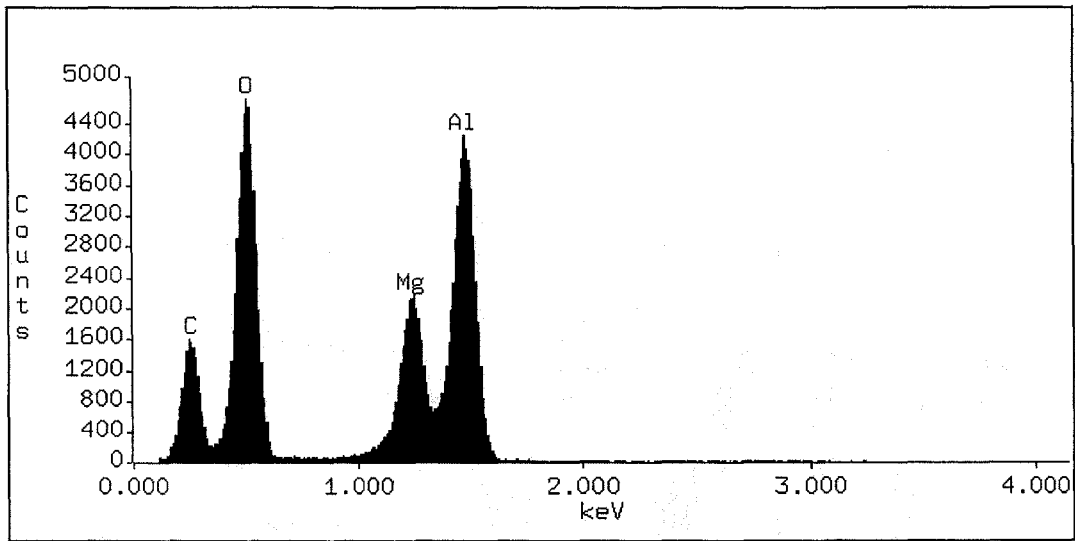
I - 3 - Composition chimique des grains - Microanalyse

La composition des grains ainsi que les interactions chimiques entre phases ont été étudiées par microanalyse à balayage en transmission. Dans un premier temps nous nous sommes attachés à déterminer la composition chimique moyenne des grains de spinelle et de zircon dans le SZ0 et les composés SZ5 et SZ30. A cet effet quatre à cinq spectres par grain, et ce sur une dizaine de grains, ont été réalisés. Les spectres de microanalyse de la Fig.III-14 réalisés sur des grains de spinelle ne mettent pas en évidence d'impuretés notables.

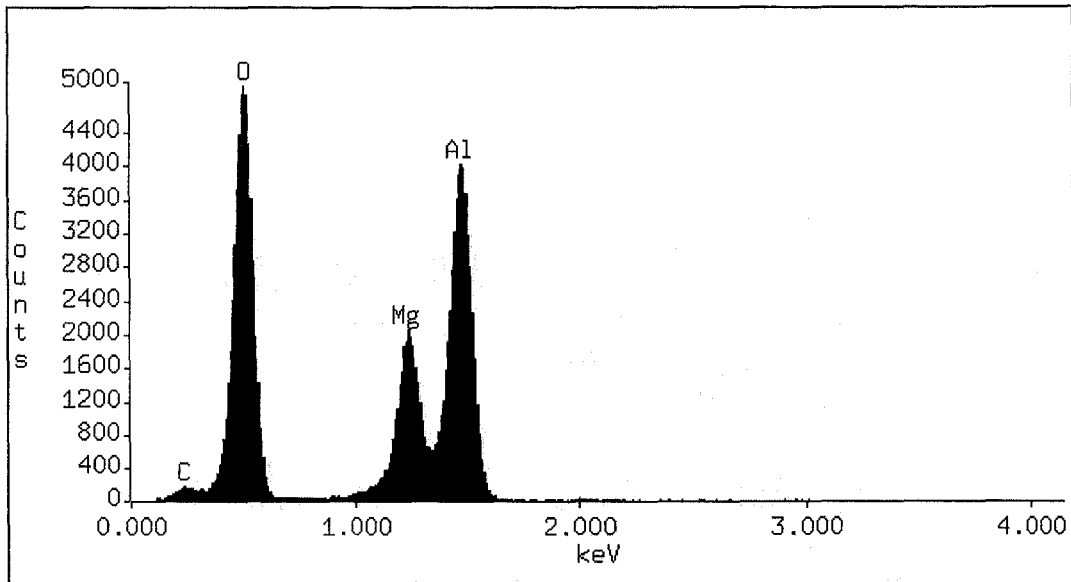
Nos investigations se sont alors portées sur l'évaluation du rapport Al/Mg dans ces grains en fonction du matériau. Le calcul de ce rapport prend en compte les coefficients d'absorption de l'aluminium et du magnésium qui étant quasi identiques, rendent négligeable l'influence de l'épaisseur de la lame sur la valeur de ce rapport. Le tableau III-3 réunit les valeurs moyennes du rapport pour le SZ0 et les deux composés SZ5 et SZ30. Ces valeurs mettent en évidence une non stœchiométrie du spinelle en relation avec un excès d'aluminium, ainsi qu'une non corrélation entre la composition chimique des grains de spinelle et le pourcentage de zircon dans les composés.



a) SZ0



b) SZ5.



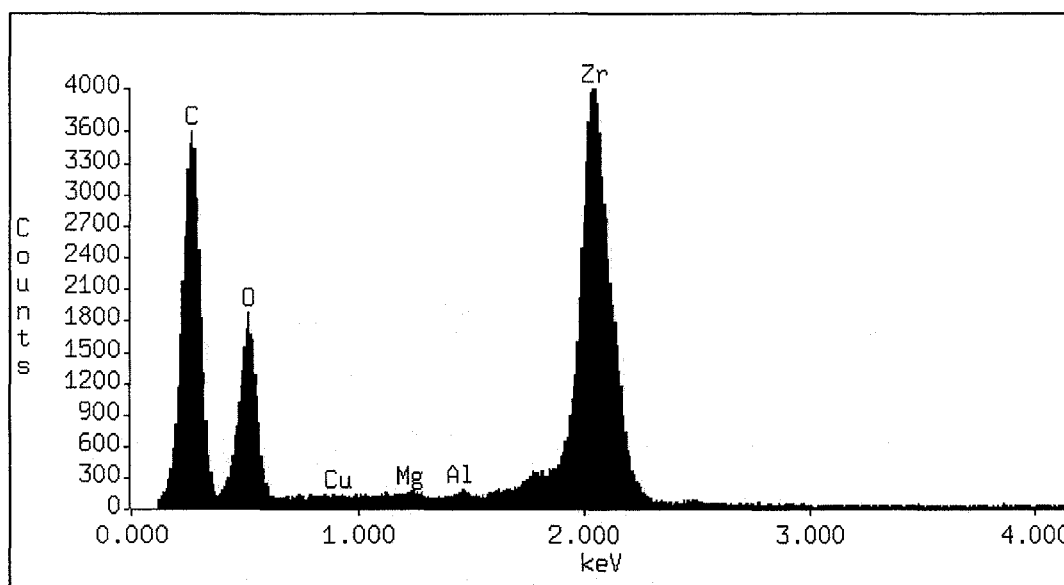
c) SZ30.

Figure III - 14 : Exemples de spectres d'analyse X réalisés sur des grains de spinelle dans le SZ0, SZ5 et SZ30.

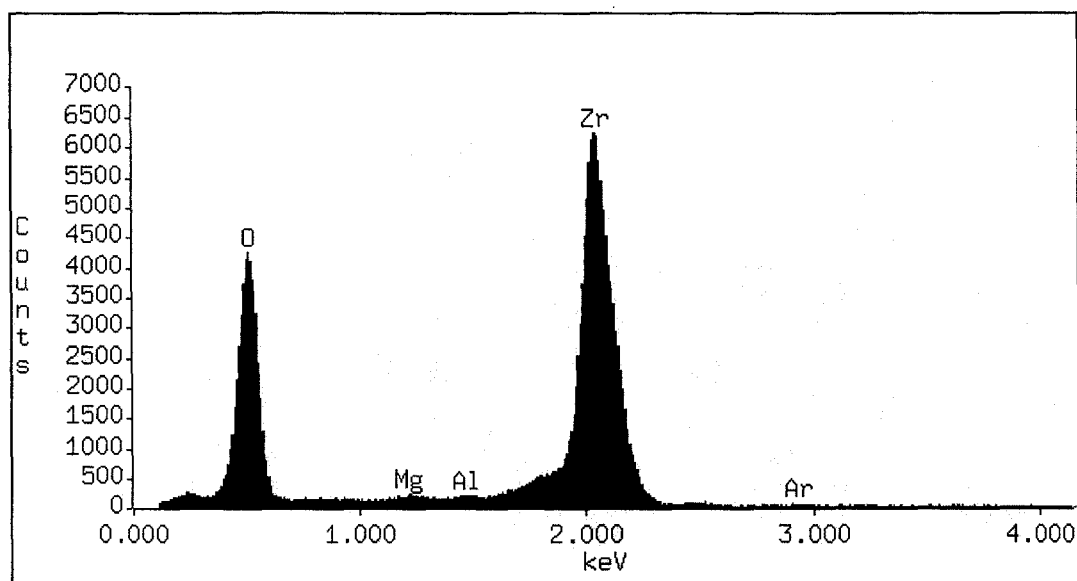
	Spinelle	SZ5	SZ30
Al/Mg	2,13±0,07	2,08±0,08	2,18±0,07

Tableau III - 3 : Rapport atomique aluminium/magnésium dans les grains de spinelle de différents composés.

Dans la mesure où les diagrammes de phases montrent la possibilité de dissoudre une faible quantité d'aluminium et de magnésium dans la zirconne, une analyse chimique de ces grains a été effectuée. Comme le confirment les spectres de la Fig. III-14, des pics d'aluminium et de magnésium y sont visibles. La quantification de ces deux éléments est répertoriée dans le tableau III-4. Ces analyses semblent prouver que, pendant l'élaboration des composés, la diffusion de l'aluminium et du magnésium dans les grains de zirconne est effective.



a) SZ5.



b) SZ30.

Figure III - 15 : Exemples de spectres d'analyse X réalisés sur les grains de zircon dans les composites SZ5 et SZ30.

SZ5		SZ30	
%Al	%Mg	%Al	%Mg
1,1±0,26	0,9±0,17	0,54±0,16	0,5±0,12

Tableau III - 4 : Concentration atomique en aluminium et magnésium dans les grains de zircon des composés SZ5 et SZ30.

Les joints, au travers desquels se produisent les échanges chimiques, étant un élément prépondérant des mécanismes de déformation, une analyse chimique au voisinage de ceux-ci a donc été réalisée. Des profils de microanalyse ont ainsi été faits à des distances de 25, 50, 75, 100, 150, 200 et 250 nanomètres de part et d'autre de certains joints. Seuls des joints de type spinelle-spinelle et spinelle-zircon ont été étudiés, les joints zircon-zircon en quantité négligeable ne pouvant influencer notablement les mécanismes de déformation. Les Fig. III-16 et III-17 présentent le profil du rapport Al/Mg autour d'interfaces spinelle-spinelle dans le SZ0 et le SZ30 respectivement. Pour tous les joints spinelle-spinelle examinés le rapport

cationique Al/Mg augmente à l'interface relativement à la composition de l'intérieur du grain et met ainsi en évidence un excès d'aluminium par rapport au magnésium aux joints spinelle-spinelle. Afin de confirmer cette estimation, des analyses le long de joints spinelle-spinelle ont été réalisées. Comparés aux rapports moyens Al/Mg relevés dans les grains de spinelle, ces rapports passent de 2,13 à 2,4 dans le SZ0 et de 2,18 à 2,45 dans le SZ30.

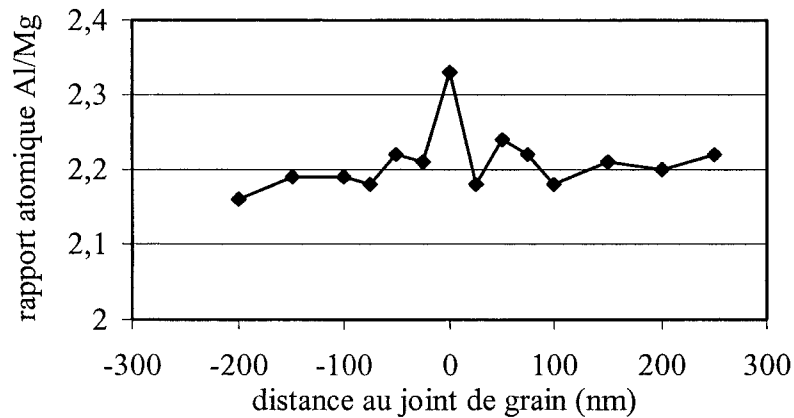


Figure III - 16 : Profil de concentration à travers un joint spinelle-spinelle dans le SZ0.

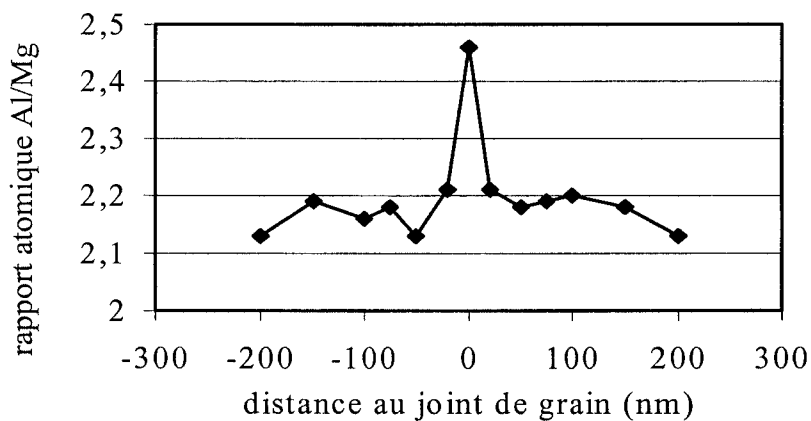


Figure III - 17 : Profil de concentration à travers un joint spinelle-spinelle dans le composite SZ30.

Enfin des profils d'analyse au travers de joints spinelle-zircone ont été réalisés dans le composite SZ30. Les Fig. III-18 et III-19 représentent respectivement l'évolution du rapport cationique Al/Mg dans un grain de spinelle et l'évolution des concentrations en magnésium et en aluminium dans un grain de zircon. Ces courbes, représentatives de nos diverses mesures, confirment l'excès d'aluminium à la surface des grains de spinelle adjacents aux grains de zircon. Les profils d'analyse des grains de zircon mettent en évidence une concentration en magnésium et en aluminium de l'ordre de 1% au joint, puis au-delà d'une distance de 20 nm du joint les pourcentages d'aluminium et de magnésium restent constants autour de 0,5%

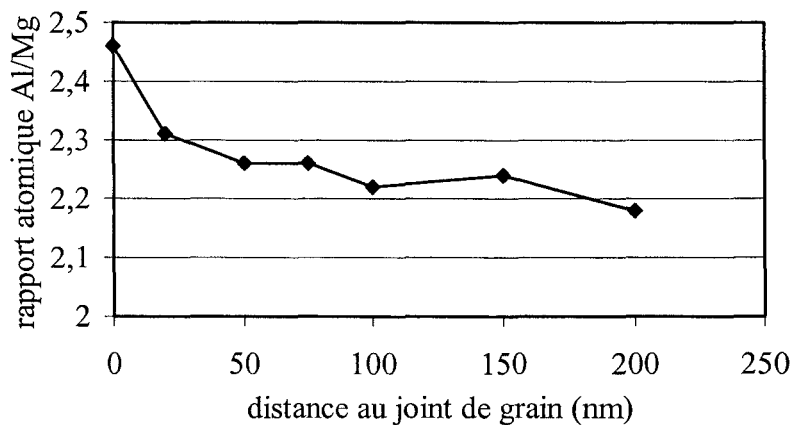


Figure III - 18 : Profil de concentration dans un grain de spinelle voisin d'un grain de zircon dans le composite SZ30.

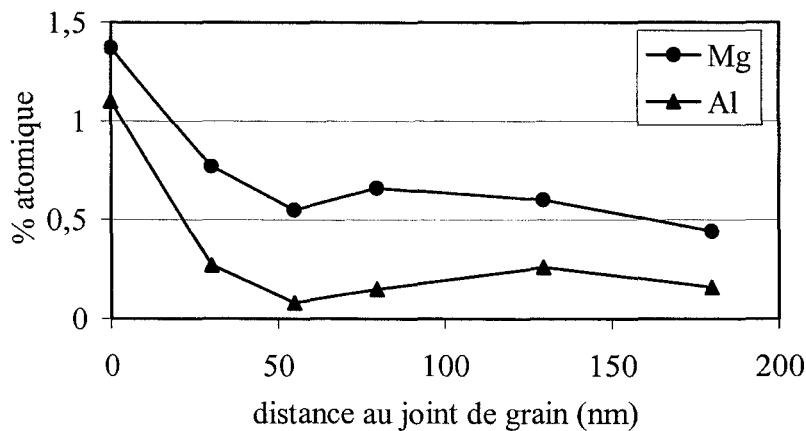


Figure III - 19 : Profil de concentration dans un grain de zircon voisin d'un grain de spinelle dans le composite SZ30.

II - LES ESSAIS DE FLUAGE

Les essais de fluage ont été réalisés sous des contraintes de 5 à 200 MPa à des températures de 1350, 1380 et 1410°C. Ces températures représentent approximativement 0,7 fois la température de fusion du spinelle, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des températures expérimentales pour être dans les conditions de superplasticité.

Quatre types d'essai de fluage ont été réalisés : des essais monotones, des essais avec des sauts de température ou de contrainte et, pour les composés SZ5 et SZ20, des essais avec des variations de taille de grain.

Dans tous les cas, puisque nous analysons la vitesse de déformation du stade stationnaire, ce sont les courbes « vitesse de déformation en fonction des paramètres expérimentaux » qui vont être présentées.

II - 1 - Allure générale des courbes de déformation

Avant de rechercher les paramètres thermomécaniques de la loi de fluage, des essais de fluage à contrainte et température constantes ont été pratiqués afin d'avoir une idée générale du comportement des matériaux.

La Fig. III-20 présente la vitesse de déformation en fonction du taux de déformation vrai, à 1380°C, pour des échantillons de spinelle, de SZ20 et de SZ30, déformés sous 60MPa pour le spinelle et 70MPa pour les composés, jusqu'à des taux de déformation de 36% pour le spinelle et supérieurs à 90% pour les SZ20 et SZ30.

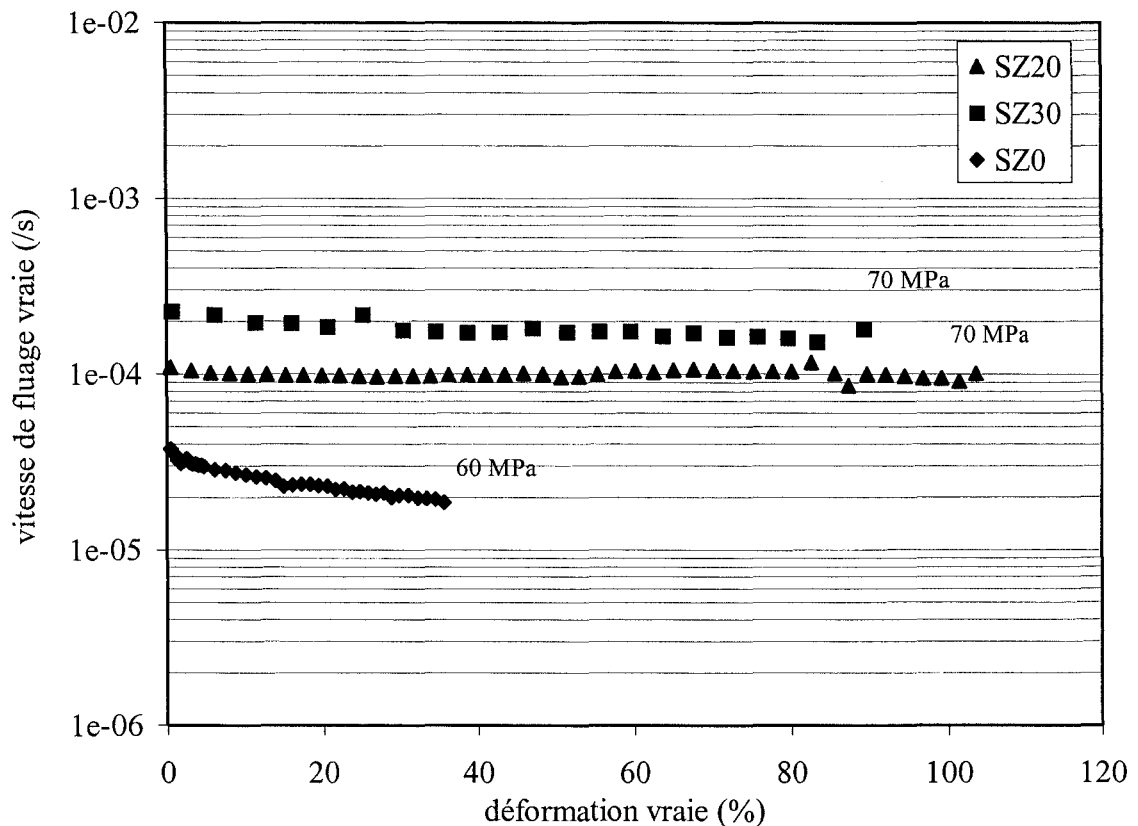


Figure III - 20 : Evolution de la vitesse de fluage au cours de la déformation à 1380°C de différents composites.

Lors de ces essais de fluage à contrainte constante, la vitesse de déformation évolue avec le temps, ou encore avec le taux de déformation, suivant deux régimes successifs. Après un régime transitoire très rapide succède un régime stationnaire ou quasi stationnaire (décroissance de la vitesse de déformation). C'est cette différence qui est la plus notable entre le comportement du spinelle et celui des composites. Pour le SZ0 on constate une diminution linéaire de la vitesse de déformation avec le taux de déformation, avec une valeur qui décroît de 4 à $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ entre l'instant initial et 36% de déformation, alors que jusqu'à 90 à 100% de déformation les composites ne subissent ni durcissement ni accélération.

De même, comme le montrent les Fig. III-21 et III-22 représentant des essais réalisés sur des échantillons de SZ0 et SZ20 par sauts de contrainte à 1380°C, les paliers de déformation correspondant au fluage du SZ20 sont quasi horizontaux alors que dans le cas du SZ0 une diminution notable de la vitesse peut être remarquée.

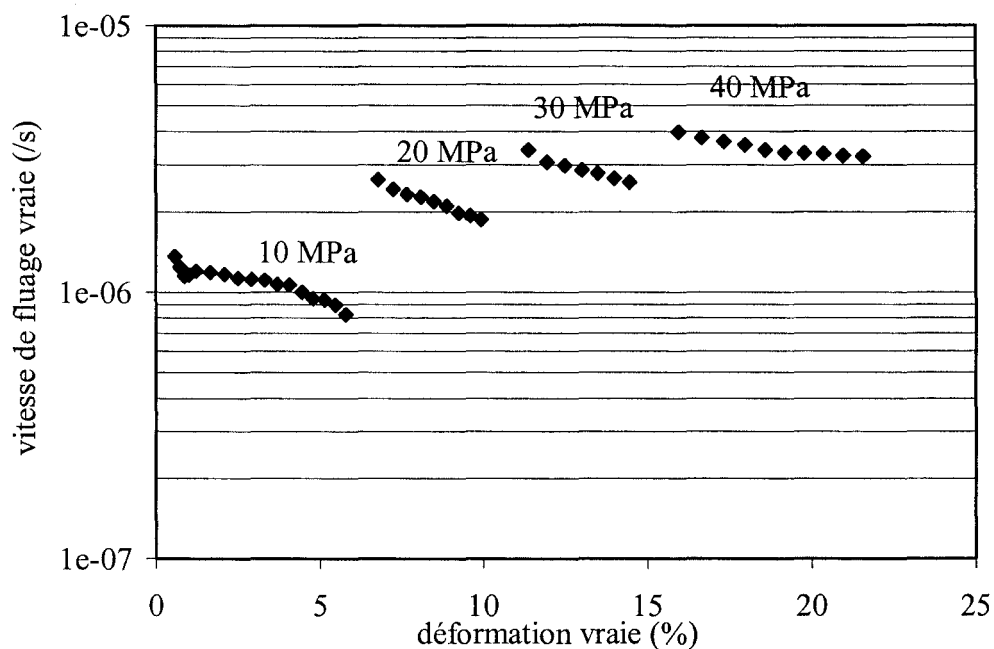


Figure III - 21 : Essai avec sauts de contrainte à 1380°C sur le SZ0.

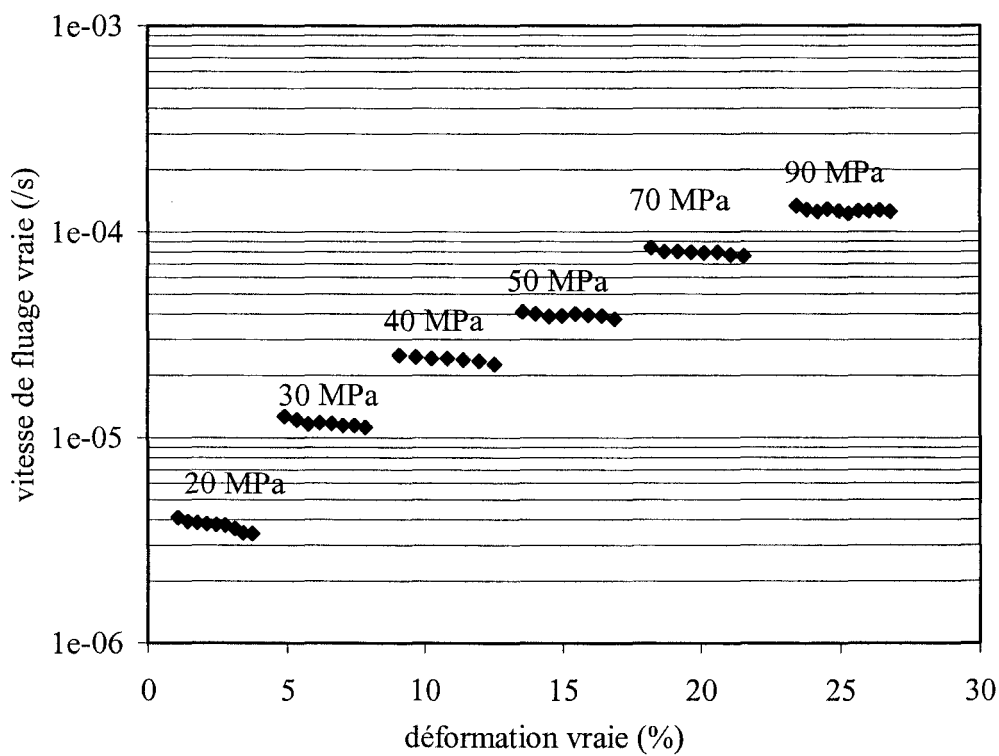


Figure III - 22 : Essai avec sauts de contrainte à 1380°C sur le SZ20.

Détermination des vitesses moyennes

La connaissance des vitesses de fluage stationnaire en fonction de la contrainte, pour une température donnée, permet de tracer la courbe $\ln(\dot{\epsilon})-\ln(\sigma)$, qui donne une idée des domaines de plasticité. Présentement, pour la détermination d'une vitesse moyenne deux cas sont à considérer :

- (i) Dans le cas du SZ0 pour lequel la vitesse de déformation diminue avec le taux de déformation, nous avons choisi de prendre comme vitesse de déformation celle correspondant à la structure initiale à $\dot{\epsilon}=0$ en extrapolant la partie linéaire de la courbe $\ln(\dot{\epsilon})=f(\ln(\sigma))$ comme le montre la Fig.III-23.
- (ii) Pour les composites, les portions de courbe à une température et une contrainte données sont quasiment horizontales. Dans ce cas on considère la moyenne des points du segment comme sur la Fig. III-24.

En plus, nous considérons pour une température et une contrainte données l'ensemble des essais réalisés, ce qui prend en compte la dispersion des valeurs expérimentales. Les Fig. III-25 à III-28 montrent la reproductibilité des vitesses de fluage pour les composites SZ5 et SZ30 déformés à 1380°C.

Expérimentalement sur l'ensemble des essais réalisés le pourcentage d'erreur sur les vitesses moyennes est estimé entre 5 et 20%. Les principales sources d'erreur sont :

- ◆ L'erreur liée aux corrections de contrainte
- ◆ La sensibilité de l'appareillage aux faibles contraintes

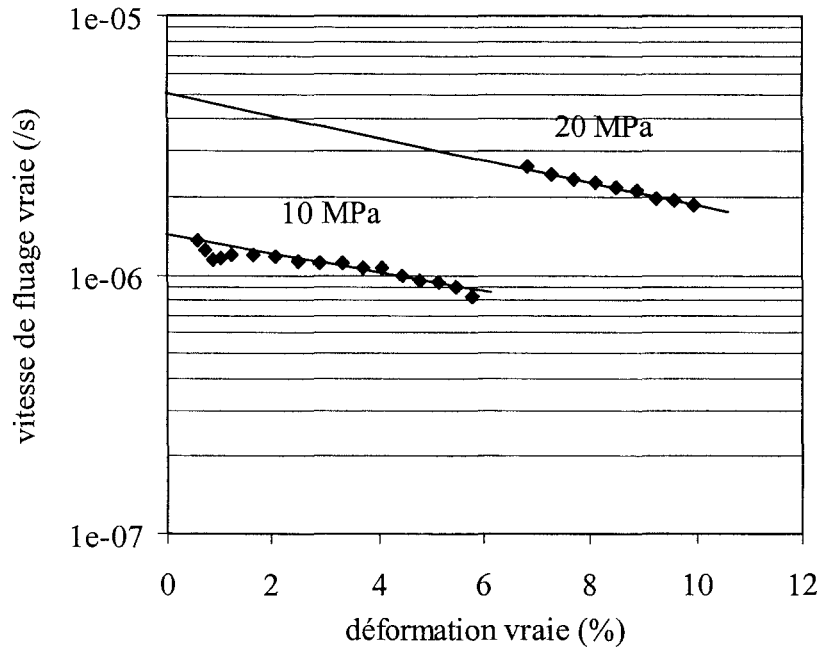


Figure III - 23 : Exemple d'extrapolation pour la détermination de la vitesse de déformation du diagramme $\dot{\epsilon}(\sigma)$ pour le matériau SZ0.

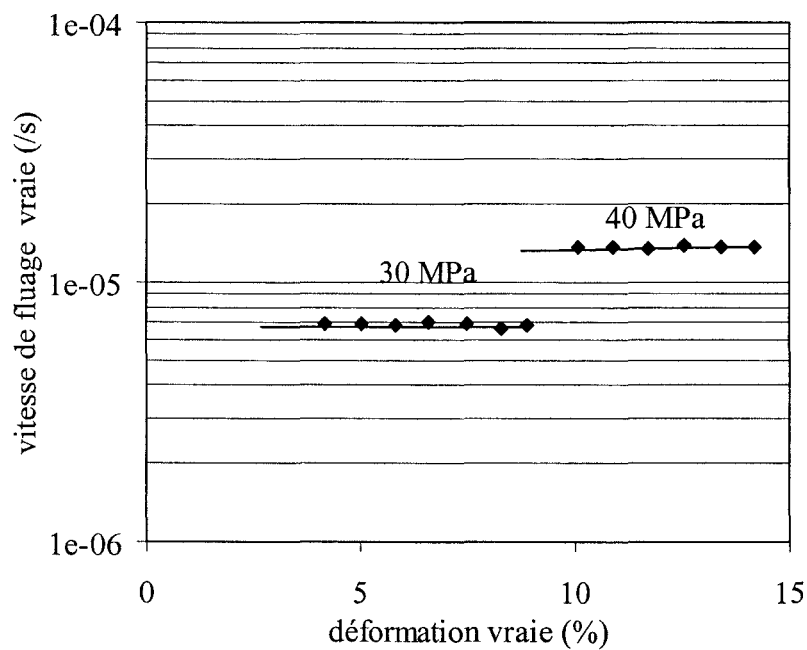


Figure III - 24 : Détermination de la vitesse moyenne (SZ5, $T=1380^{\circ}\text{C}$).

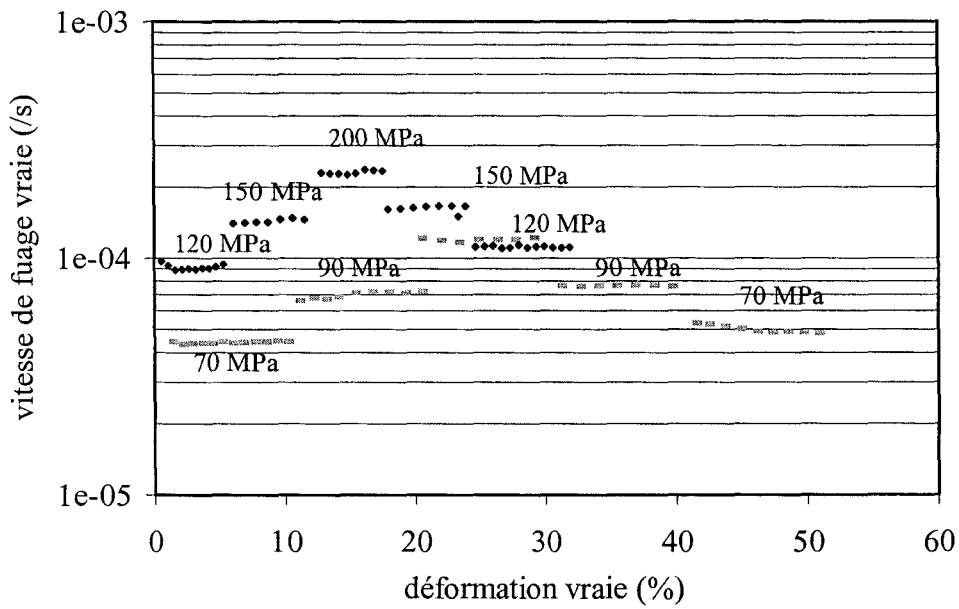


Figure III - 25 : Courbes montrant la reproductibilité des vitesses de fluage pour le SZ5 déformé à forte contrainte à 1380°C.

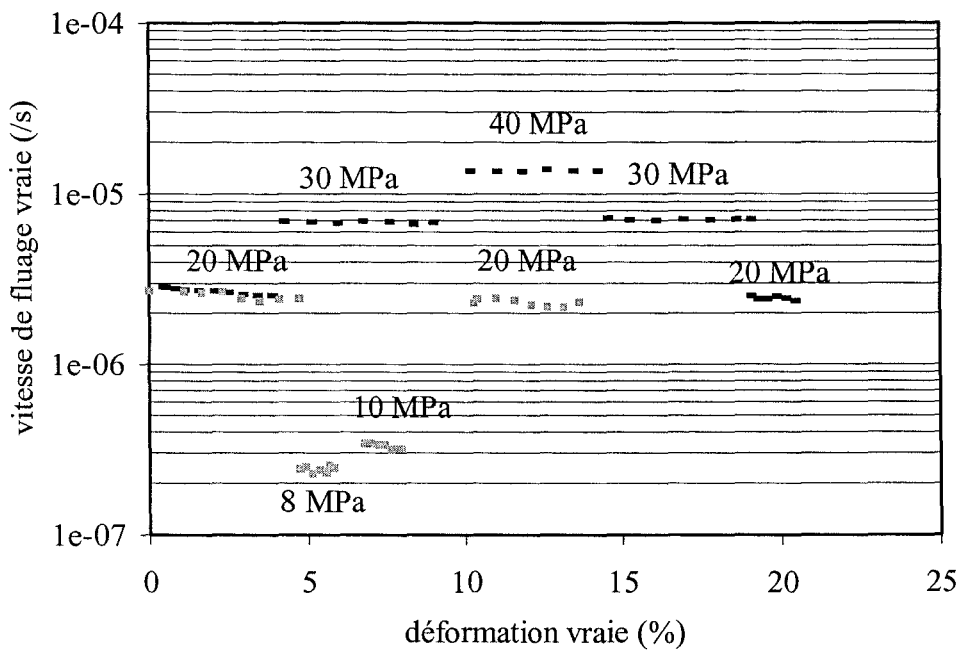


Figure III - 26 : Courbes montrant la reproductibilité des vitesses de fluage pour le SZ5 déformé à faible contrainte à 1380°C.

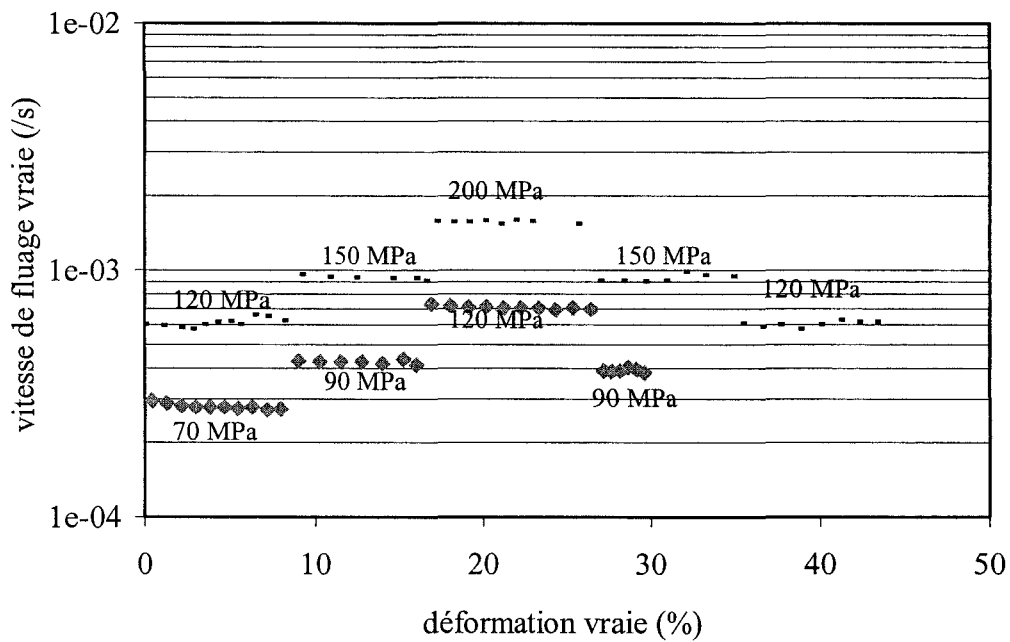


Figure III - 27 : Courbes montrant la reproductibilité des vitesses de fluage pour le SZ30 déformé à forte contrainte à 1380°C.

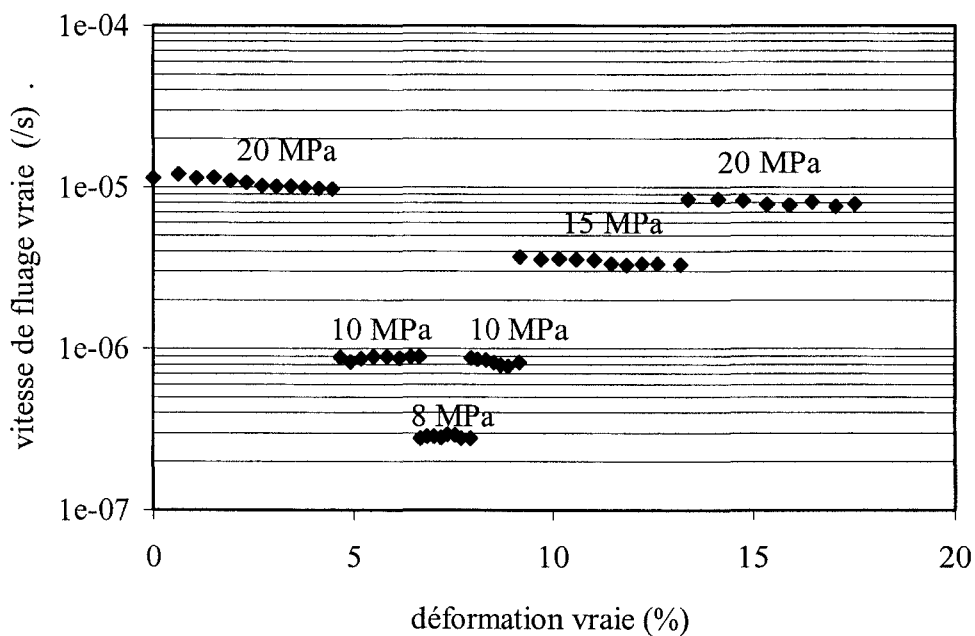


Figure III - 28 : Courbes montrant la reproductibilité des vitesses de fluage pour le SZ30 déformé à faible contrainte à 1380°C.

II - 2 - Influence des différents paramètres expérimentaux

a) - Effet de la contrainte

L'influence de la contrainte sur la vitesse de fluage est présentée dans la Fig. III-29 qui reproduit à 1380°C l'évolution des vitesses moyennes en fonction de la contrainte, pour les différents matériaux. On note une évolution quasi-similaire de ces courbes. Celles-ci ne présentent pas de domaines linéaires sur une gamme de contrainte très étendue, la variation de la vitesse avec la contrainte étant d'autant plus importante que celle-ci est faible, ce qui correspond dans ces échelles à une dérivée continûment décroissante quand la contrainte augmente. Ces conclusions, ainsi que le montrent les Fig. III-30 et III-31, restent également valables à 1350 et 1410°C pour le SZ5 et le SZ30. L'effet de la température, quand elle augmente, consiste plus ou moins à ce stade en une translation d'ensemble vers des vitesses plus élevées. Compte tenu de ces observations, nous nous sommes intéressés à une détermination plus précise de l'exposant apparent de contrainte en fonction de cette dernière (Tableau III-5).

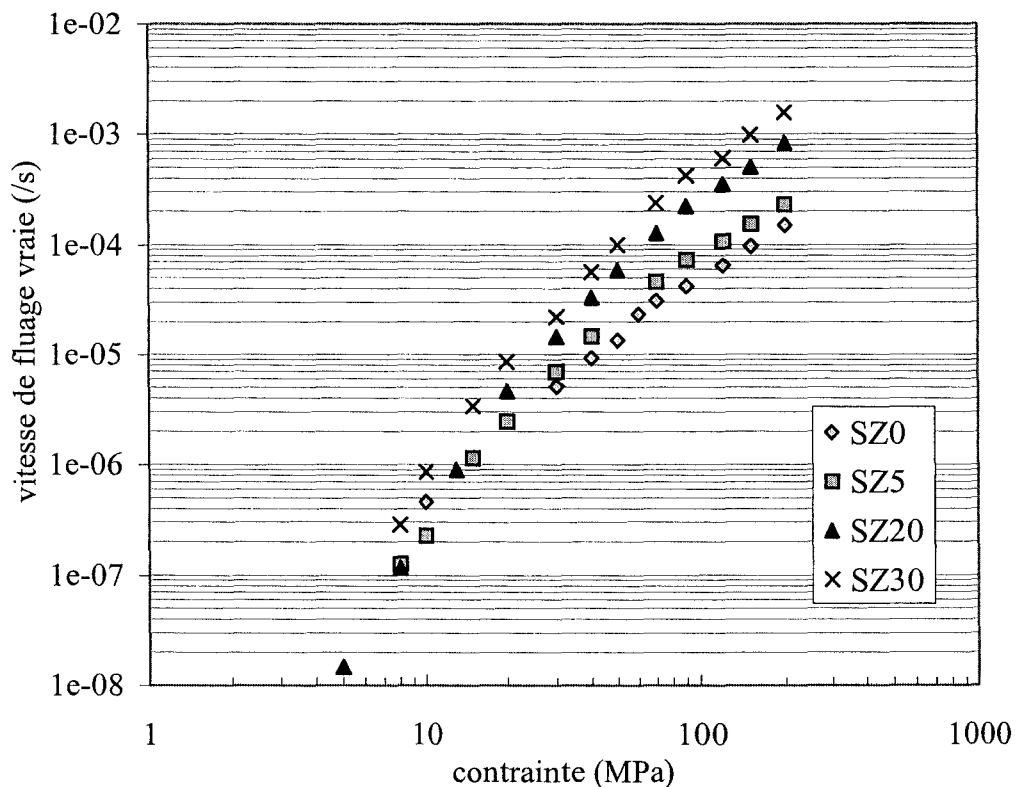


Figure III - 29 : Evolution de la vitesse de déformation avec la contrainte à 1380°C pour les différents matériaux.

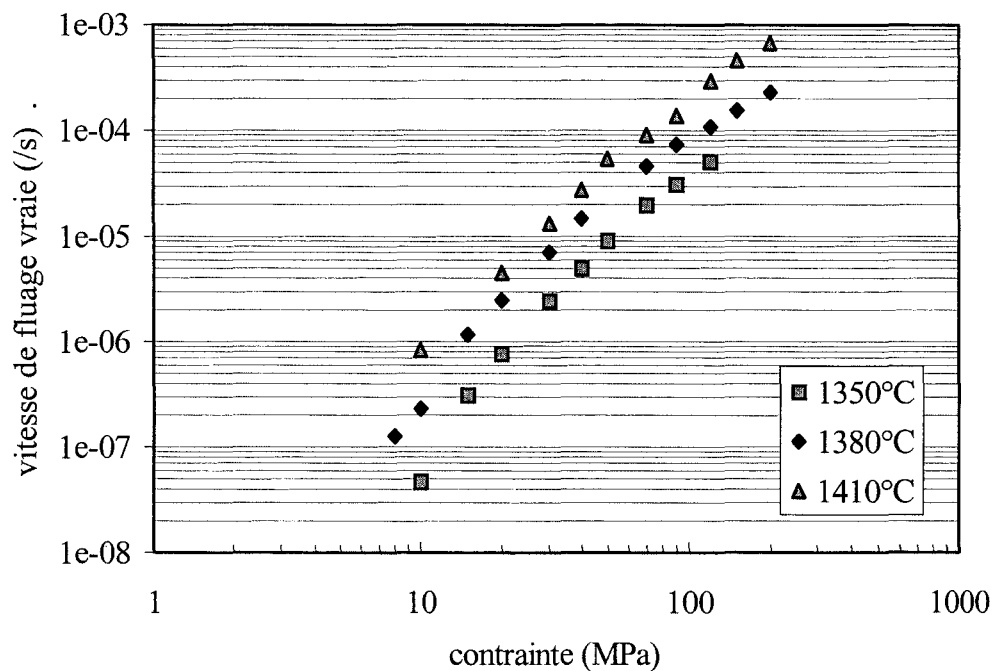


Figure III - 30 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la température pour le SZ5

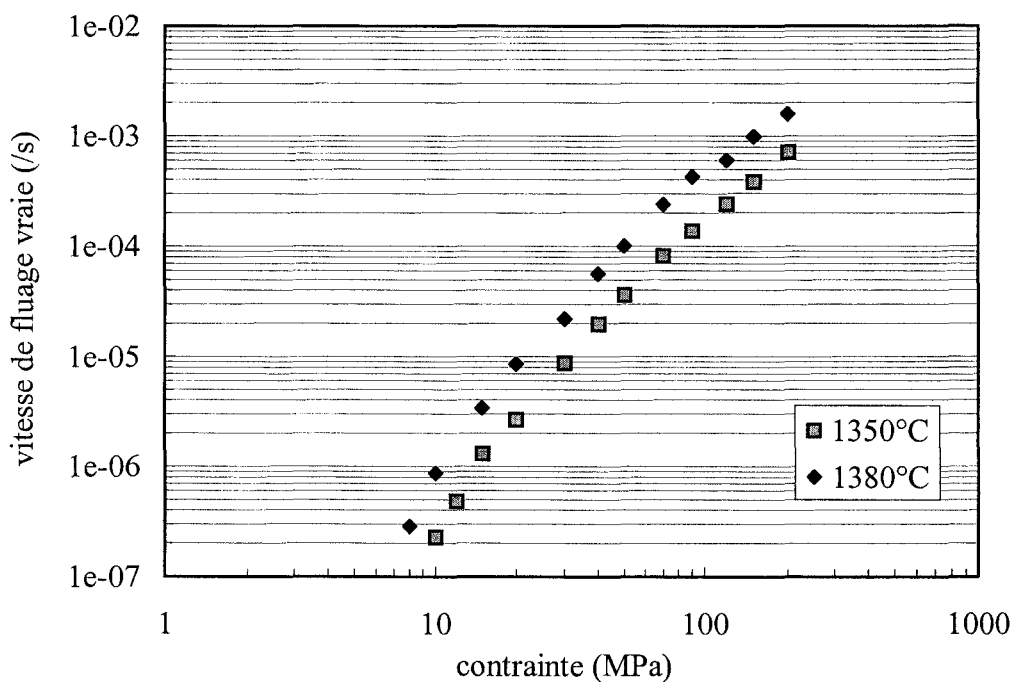


Figure III - 31 : Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la température pour le SZ30.

Matériaux	Température	Contrainte en Mpa
Spinelle	1380°C	10-20-30-40-50-40-30-20-10 50-60-70-60-50 70-90-120-155-200
SZ5	1350°C	15-20-30-40-50-40-30-20-15 50-70-90-120
	----- 1380°C	----- 20-10-8-10-15-20 20-30-40-30-20 40-70-40 70-90-120-90-70 120-150-200-150-120
	----- 1410°C	----- 20-30-40-30-20 40-50-70-50-40 70-90-120-90-70 120-150-200-150-120
SZ20	1380°C	8-13-20 20-30-40-50-70-90-70 100-120-150-200
SZ30	1350°C	15-10-12-15 15-20-30-40-50-40-30-20-15 50-70-90-120-90-70-50 120-150-200-150-120
	----- 1380°C	----- 20-10-8-10-15-20 20-30-40-30-20 40-50-70-50-70 70-90-120 120-150-200-150-120

Tableau III - 5 : Essais par sauts de contrainte réalisés sur nos échantillons.

Les valeurs apparentes de l'exposant de contrainte ont été mesurées par incrément ou décrétement de la contrainte au cours d'essais à température constante. Les vitesses utilisées pour calculer ces exposants correspondent aux vitesses juste avant et juste après le saut. Ces vitesses sont déterminées par extrapolation des parties linéaires juste au niveau du saut de contrainte (Fig.III-32). Cette méthode s'avère très utile lorsque nous observons un durcissement comme dans le cas de la déformation du matériau spinelle.

Les sauts ont été réalisés en utilisant des incréments identiques à la montée et à la descente sur un même essai, ce qui permet d'obtenir une valeur moyenne de l'exposant de contrainte et de vérifier ainsi que le comportement du matériau n'est pas trop sensible au signe de l'incrément. Le tableau III-6 présente pour chacun des matériaux les différentes températures auxquelles les déterminations de n ont été effectuées.

Matériaux	SZ0	SZ5	SZ20	SZ30
Températures (°C)	1380	1350 1380 1410	1380	1350 1380

Tableau III - 6 : Températures d'essai pour les différents matériaux.

Pour tous ces matériaux l'évolution de n avec la contrainte est très similaire ainsi que le montre la Fig. III-33 : une décroissance rapide de l'exposant lorsque la contrainte est en deça de 50 MPa, et une valeur faiblement décroissante avec la contrainte au delà. Ainsi dans le cas du SZ30 l'exposant de contrainte passe de 5,2 à 2 entre 10 et 60MPa et de 2 à 1,8 entre 60 et 175MPa. La température ne semble avoir que peu d'effet (Fig. III-34 et III-35) sur ce comportement qui n'est que le reflet des courbes $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$

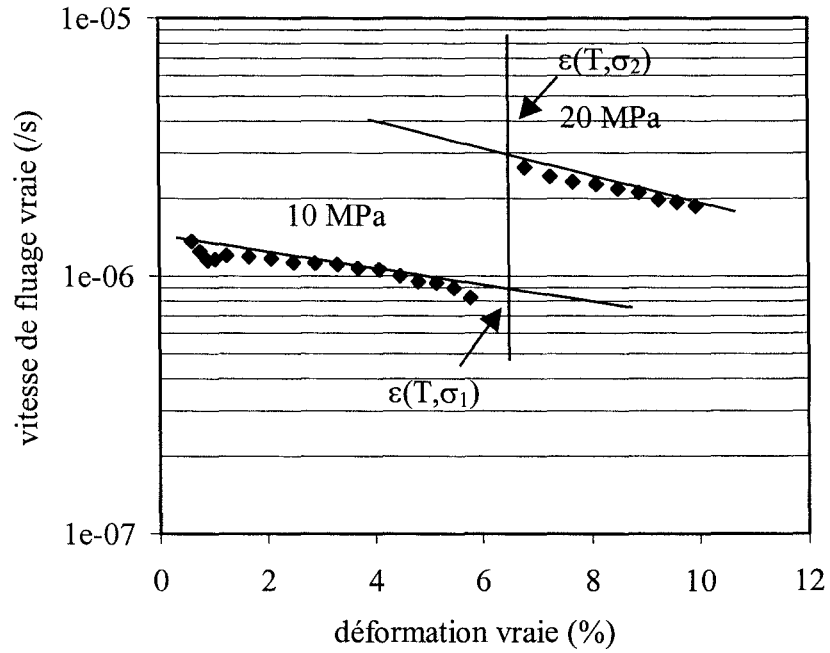


Figure III - 32 : Exemple de la détermination de l'exposant de contrainte sur le SZ0.

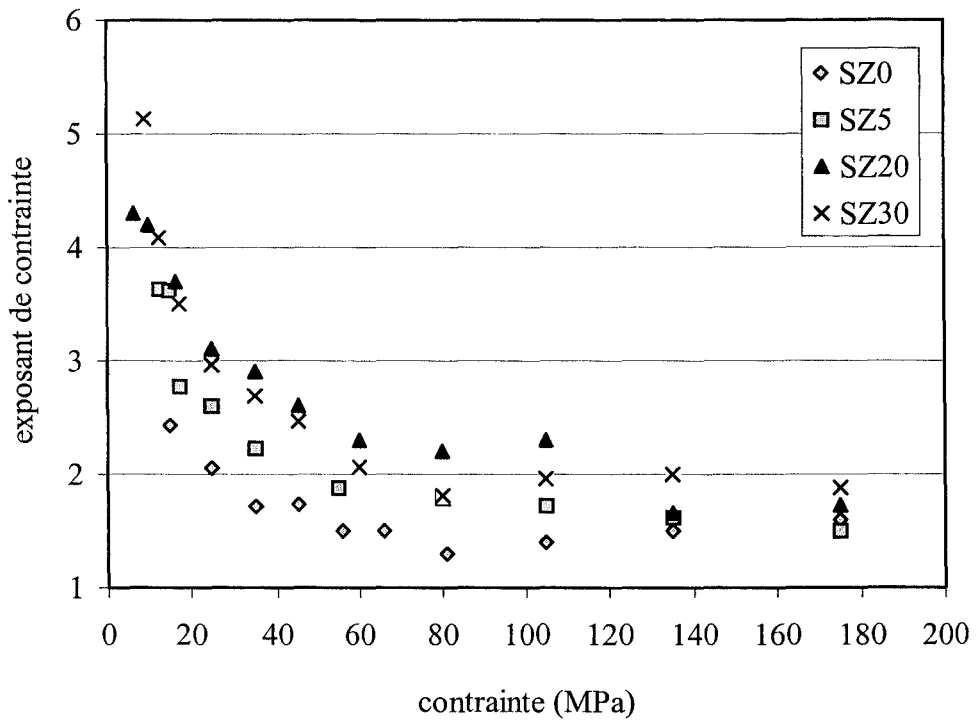


Figure III - 33 : Evolution de l'exposant de contrainte à 1380°C pour les différents matériaux.

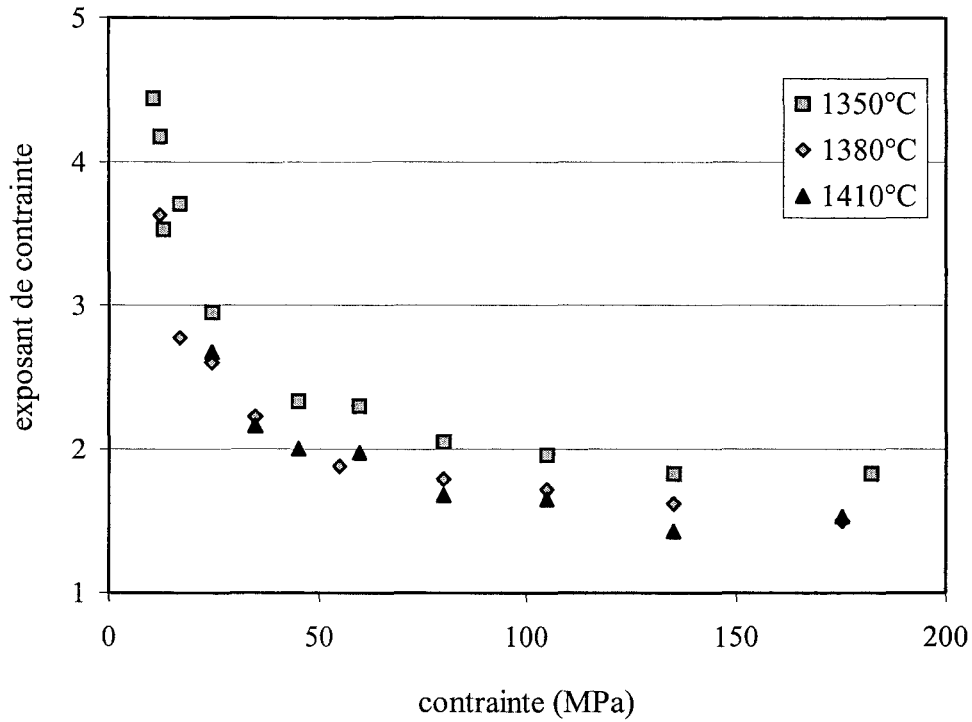


Figure III - 34 : Evolution de l'exposant de contrainte en fonction de la température pour le composite SZ5.

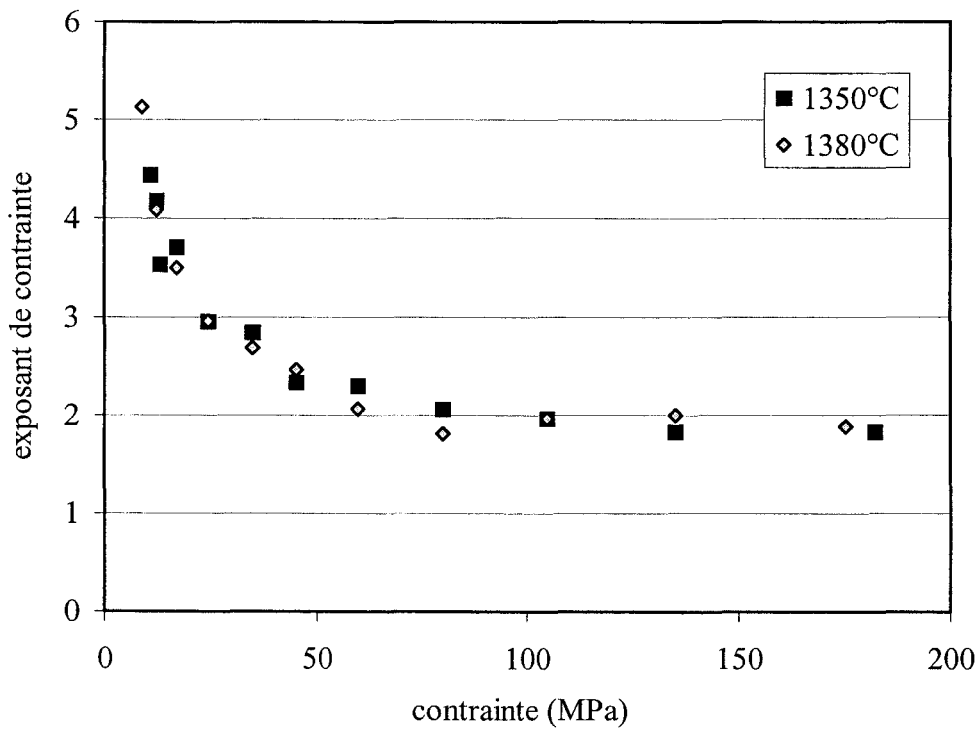


Figure III - 35 : Evolution de l'exposant de contrainte en fonction de la température pour le composite SZ30.

b) - Effet de la température

Compte tenu des remarques précédentes, concernant l'effet de la contrainte sur la vitesse de déformation, l'énergie d'activation a été déterminée à des contraintes de 10 et 100 MPa par sauts de température entre 1350, 1380 et 1410°C. L'inertie thermique de l'appareillage fait que la variation de température imposée n'a pas un effet immédiat contrairement à un saut de contrainte. Afin d'optimiser l'expérience, à chaque saut de température la contrainte appliquée était retirée jusqu'à ce que l'éprouvette et le système atteignent l'équilibre thermique. La charge était alors réappliquée.

Tout comme pour la détermination des exposants de contrainte, les sauts ont été effectués en montée et descente. Les vitesses avant et après les sauts ont été déterminées de la même manière que pour la détermination des exposants de contrainte. La valeur moyenne de l'énergie d'activation qui sera retenue est la moyenne des énergies d'activation obtenues par les sauts ascendants et descendants.

Pour la contrainte de 100 MPa, l'erreur commise sur cette énergie est inférieure à 30 kJ.mol⁻¹. Par contre, à 10 MPa, nous avons pu relever une dispersion de 100 kJ.mol⁻¹. Les valeurs moyennes des résultats retenus sont rassemblées dans le tableau III-7. Globalement ces résultats mettent en évidence des valeurs différentes d'énergie d'activation à faible et forte contrainte quel que soit le matériau. A 100 MPa, pour tous les composés, l'énergie d'activation est de l'ordre de 600 kJ.mol⁻¹ alors qu'à faible contrainte cette énergie varie de 800kJ.mol⁻¹ pour le spinelle à 1030 kJ.mol⁻¹ pour le SZ30. Ces résultats sembleraient montrer à faible contrainte une dépendance de l'énergie d'activation avec la composition. Répétons toutefois que, comme les exposants de contrainte, ce ne sont que des valeurs apparentes que l'expérience nous donne.

Matériaux	SZ0	SZ1	SZ5	SZ20	SZ30
Q (10 MPa) (kJ.mol ⁻¹)	800	870	1100	1053	1030
Q(100MPa) (kJ.mol ⁻¹)	590	620	600	650	565

Tableau III - 7 : Valeurs de l'énergie d'activation du fluage en fonction des matériaux.

c) - Effet de la taille de grain

Pour les mêmes raisons que la détermination des valeurs d'énergie d'activation, l'exposant de taille de grain a été évalué à la température de 1380°C pour des contraintes de 13 et 90 MPa.

Pour l'ensemble des essais la méthode utilisée a été décrite dans le chapitre I, avec un temps de recuit in situ de 48 heures à 1450°C. Comme le montrent les Fig. III-36 et III-37 la croissance granulaire, lorsqu'elle est suffisante, se caractérise par une variation de la vitesse de déformation.

Dans le tableau III-8 sont reportés les résultats des exposants obtenus pour les différents matériaux. Deux remarques sont à faire sur ces résultats : (i) tout d'abord les tailles de grain indiquées dans ce tableau représentent une taille moyenne pondérée des tailles de grain du spinelle et de la zircon, (ii) l'augmentation de la taille de grain s'accompagne d'une diminution notable de la vitesse de déformation à 90MPa pour les deux composés alors qu'à 13 MPa les exposants de contrainte sont égaux à 0,06 et 0,5 pour le SZ20 et le SZ5 respectivement, valeurs qui peuvent à priori sembler anormalement faibles et contradictoires avec les lois de fluage classiques.

Matériaux et contrainte de déformation	Taille Initiale (μm)	vitesse (/s)	Taille moyenne après déformation (μm)	vitesse (/s)	p
SZ5 (13MPa)	0,94	5,86 e-7	1,48	4,62 e-7	0,52
SZ5 (90MPa)	0,97	5,5 e-5	1,21	3,61 e-5	1,90
SZ20(13MPa)	0,56	9.1 e-7	0,96	8.8 e-7	0,06
SZ20(90MPa)	0,56	1,9 e-4	0,85	0,95 e-4	1,66

Tableau III - 8 : Exposants de taille de grain.

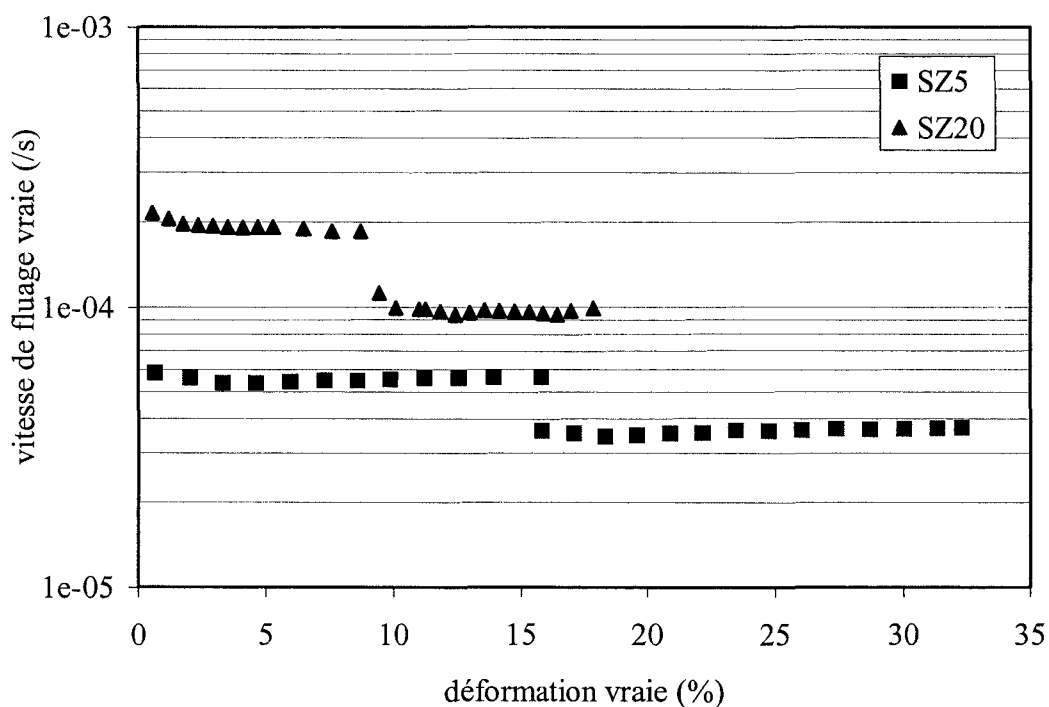


Figure III - 36 : Evolution de la vitesse de déformation avec la variation de la taille de grain pour le SZ5 et le SZ20 à 90MPa et 1380°C.

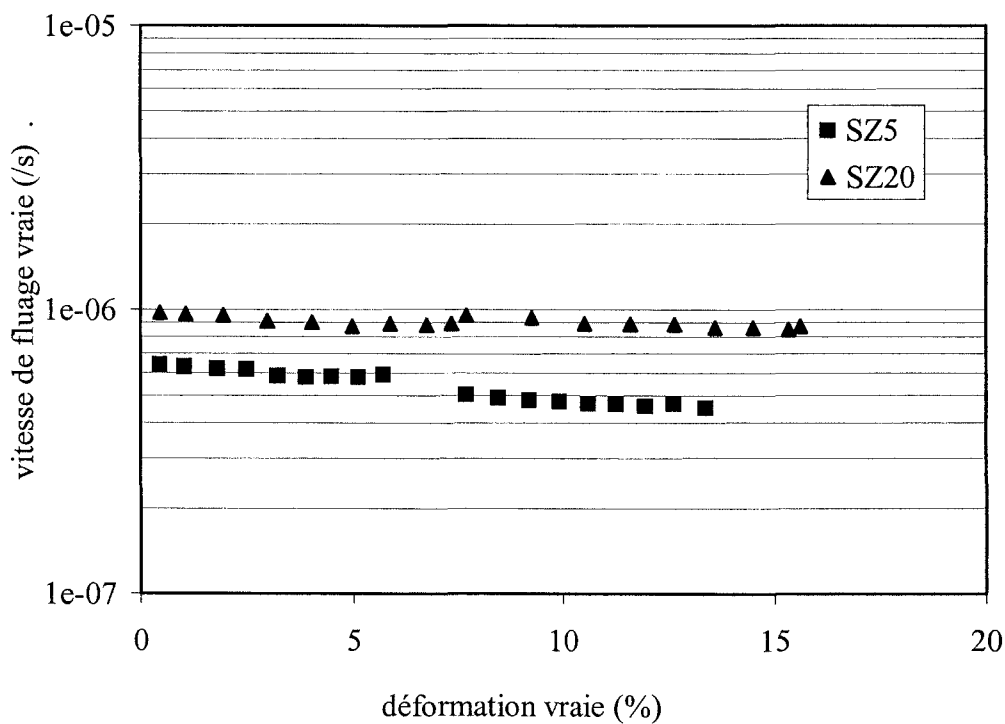


Figure III - 37 : Evolution de la vitesse de déformation avec la variation de la taille de grain pour le SZ5 et le SZ20 à 13MPa et 1380°C.

III - MICROSTRUCTURE APRES DEFORMATION

III - 1 - Evolution générale

L'évolution de la microstructure a principalement été analysée sur les composites SZ5 et SZ30 déformés à 1380°C. En effet, les comportements macroscopiques des composites étant similaires quelle que soit la température de déformation, nous avons supposé que l'évolution de la microstructure à 1380°C devrait être représentative de l'ensemble des trois températures.

Après déformation, la microstructure est très semblable, dans ses grandes lignes, à celle des échantillons bruts d'élaboration. Dans l'ensemble, ainsi que le montrent les Fig.III-38 à III-41 qui imagent l'aspect général des microstructures des composites SZ5 et SZ30 déformés à faible ou forte contrainte, les grains conservent une forme équiaxée. Ceci reste vrai même pour l'échantillon du composite SZ30 déformé jusqu'à un taux de 90 % (Fig.III-42). Les grains ne montrent pas de façon flagrante d'allongement dans la direction perpendiculaire à l'axe de compression. On peut toutefois noter quelques exceptions. Par exemple, dans le SZ5, les grains de zircone localisés sur les joints plus ou moins perpendiculaires à l'axe de compression peuvent être fortement aplatis comme la Fig.III-43-a l'indique. Par ailleurs, des « pénétrations » d'un grain de zircone entre deux grains d'alumine, ou l'inverse, sont également couramment observées. La Fig.III-44-b présente ce genre de particularité dans le cas de l'échantillon de SZ30 déformé de 90 %.

Les mesures de taille de grain, rassemblées dans le tableau III-9, ne mettent pas en évidence de fortes variations de celle-ci pour le SZ30, à l'exception des essais effectués aux plus faibles contraintes. En ce qui concerne le SZ5 par contre, si la croissance granulaire de la zircone est négligeable, celle des grains de spinelle correspond à 5 à 20 % de la taille initiale selon les conditions expérimentales. On note d'ailleurs pour ce matériau de fréquents épinglements des joints spinelle-spinelle par des particules de zircone comme sur la Fig.III-43-b à l'origine d'un ralentissement certain de la vitesse de croissance granulaire si l'on compare avec les résultats publiés sur le spinelle [2]. Pareillement, la distribution des phases ne semble avoir subi que peu de changement. Les grains de zircone ne présentent pas de tendance manifeste à la formation de petits agrégats et restent disséminés au sein de la matrice spinelle. Toutefois, il est certain que ces déductions « de visu » ne permettent pas une quantification parfaite de cet aspect de la structure qui sera reprise de manière topologique dans la suite de ce chapitre.



Figure III - 38 : Micrographie de MET montrant le maintien de la forme équiaxée des grains et l'absence de porosité après déformation à 1380°C sous $\sigma=20-30-40$ MPa dans le composite SZ5; $\varepsilon_v=20\%$. Echelle : 1 μm



Figure III - 39 : Maintien de la forme équiaxée des grains et apparition d'une faible porosité dans le composite SZ5 déformé à $\sigma=120-150-200$ MPa et 1380°C; $\varepsilon_v=32\%$.

Echelle : 1 μm



Figure III - 40 : Maintien de la forme équiaxée des grains et absence de porosité dans le composite SZ30 déformé à $\sigma=20-30-40$ MPa et 1380°C ; $\epsilon_v=36\%$. Echelle : $1\ \mu\text{m}$.



Figure III - 41 : Maintien de la forme équiaxée des grains et absence de porosité dans le composite SZ30 déformé à $\sigma=120-150-200$ MPa et 1380°C ; $\epsilon_v=43\%$.

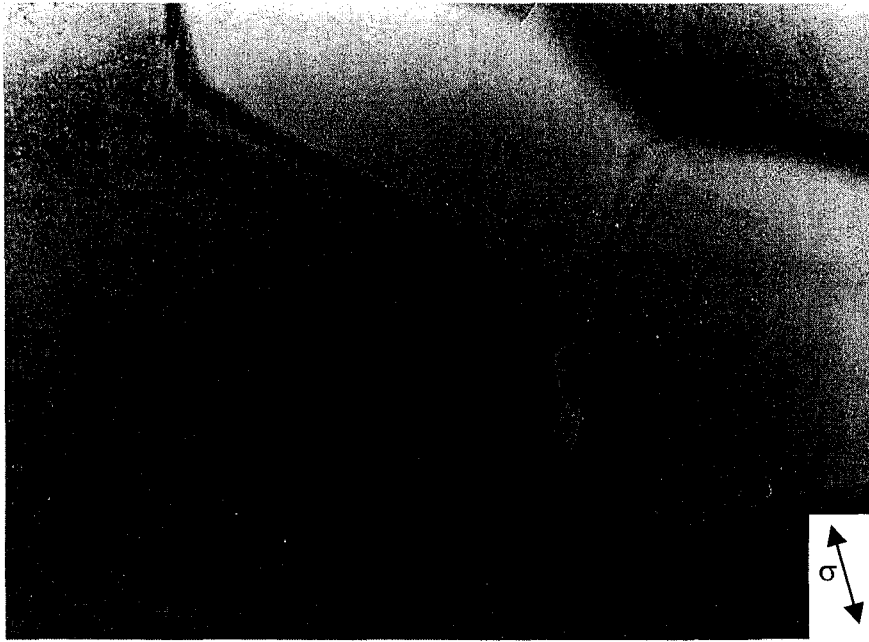
Echelle: $1\ \mu\text{m}$.



Figure III - 42 : Maintien de la forme équiaxée des grains le composite SZ30 déformé de 90% à 70 MPa et 1380°C. On note une faible porosité. Echelle : 1 μm .



a) SZ5 déformé à $\sigma=120-150-200$ MPa à 1380°C; $\epsilon_v=32\%$. Echelle : 0,5 μm .



b) SZ5 déformé à $\sigma=70-90-120$ MPa à 1380°C ; $\varepsilon_v.=50\%$. Echelle : $0,1 \mu\text{m}$.

Figure III - 43 : Interactions particules de spinelle et zircone dans le composite SZ5:

- a) grains de zircone aplatis entre des grains de spinelle
- b) grain de zircone épinglant un joint spinelle-spinelle



a) Echelle : $0,25 \mu\text{m}$.

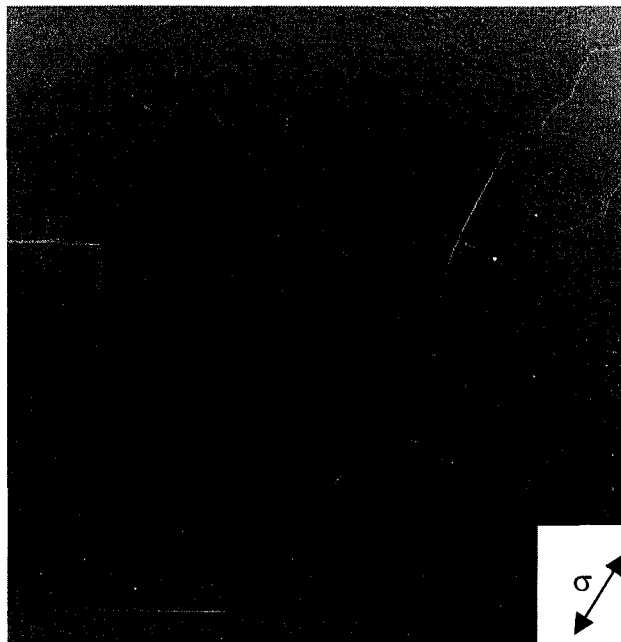
b) Echelle : 0,25 μm .

Figure III - 44 : Pénétrations de grains d'une phase entre deux grains de l'autre dans le composite SZ30 déformé à $\sigma=70$ MPa et 1380°C; $\epsilon_v=90\%$. Notez la présence de nombreuses macle en (b).



Figure III - 45 : Contrastes autour d'un grain de zircone indicatifs de contrainte résiduelles dans le composite SZ30 déformé à 20-30-40 MPa à 1380°C; $\epsilon_v=36\%$.
Echelle : 0,25 μm .

Matériaux	Taille de grain avant déformation (μm)	Conditions de déformation				Taille de grain après déformation (μm)
		σ (MPa)	ε_v (%)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Temps (mn)	
SZ5	0,85/0,37	8 à 30	15	1380	3540	1,04/0,39
		20 à 40	20		612	0,93/0,37
		40 à 70	42		300	1,07/0,37
		70 à 120	50		132	0,85/0,37
		120 à 200	32		40	0,90/0,39
SZ30	0,67/0,57	10 à 30	18	1380	1763	0,72/0,61
		20 à 40	37		410	0,67/0,57
		40 à 70	34		61	0,67/0,57
		70 à 120	30		11	0,69/0,57
		120 à 200	43		9	0,70/0,57

Tableau III - 9 : Mesures des tailles de grain
dans des échantillons déformés sous différentes conditions à 1380°C.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'intérieur des grains on y constate deux choses. Tout d'abord de nombreuses macles sont présentes dans les grains de zircon de la composé SZ30. Celles ci tendent à prouver que ces grains sont en phase monoclinique, ce qui n'est pas étonnant puisque les observations sont faites à température ambiante. Ils ne représentent donc pas la réalité à la température de l'expérience mais, dans la mesure où la transformation quadratique \rightarrow monoclinique ne semble pas induire d'endommagement caractérisé, les observations doivent rendre compte de la structure à la fin des essais de déformation. On note toutefois sur certains joints spinelle-zircon, dans les échantillons du composé SZ30, des contrastes indicatifs de contraintes résiduelles (Fig.III-45). Ces contrastes n'ayant pas été observés dans le SZ5, il est probable qu'ils résultent de la transformation quadratique \rightarrow monoclinique de la zircon qui induit des contraintes compressives sur les grains voisins en raison de la variation positive de volume qu'elle impose. Par ailleurs, dans leur grande majorité, les grains restent dénués de dislocations même si quelques grains de spinelle contiennent, ainsi que le montre la Fig.III-46, des dislocations intragranulaires. Par contre, l'observation de dislocations intergranulaires (Fig.III-47) est chose plus courante.

Enfin, pour ce qui concerne l'évolution de la porosité, le tableau III-10 résume les mesures de densité effectuées sur le spinelle, le SZ5 et le SZ30 après déformation dans les

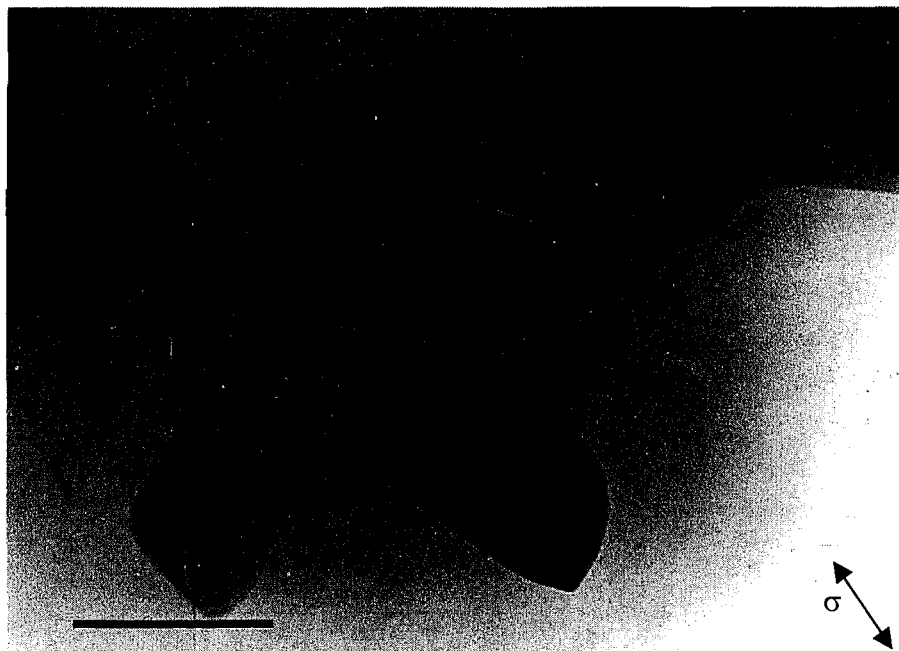


Figure III - 46 : Dislocations intragranulaire arrangées en réseau dans un grain de spinelle du composite SZ5 déformé à 70-90-120 MPa à 1380°C; $\epsilon_v=50\%$. Echelle : 0,25 μm .

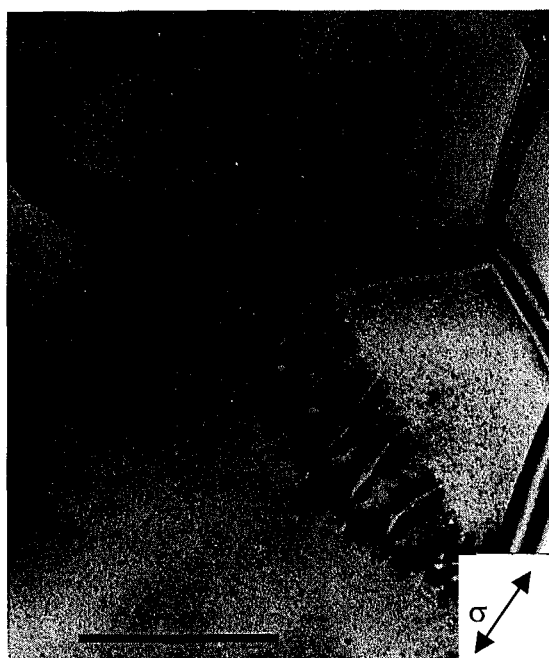


Figure III - 47 : Dislocations intergranulaires dans un joint spinelle-spinelle dans le composite SZ5 déformé à $\sigma=120-150-200$ MPa et 1380°C; $\epsilon_v=32\%$. Echelle : 0,25 μm .

différentes conditions expérimentales. La densité relative finale est peu différente, en règle générale, de celle avant déformation. Pour les SZ5 et SZ30 sa diminution affecte surtout les conditions extrêmes (forte contrainte, haute température, c'est à dire les plus grandes vitesses de fluage). On note par contre pour les échantillons de spinelle une densification en cours de déformation qui résulte de la plus faible densité relative initiale de ce matériau. La porosité se localise principalement aux nœuds multiples (Fig.III-38 et III-39) et le long de joints spinelle-spinelle (Fig.III-42), les grains de la phase zircon n'étant que peu concernés par celle ci.

Matériaux	T(°C)	ε_v (%)	σ (MPa)	Densité initiale(%)	Densité finale (%)	
Spinelle	1380	44	50 à 70	95,7	97,4	
		32	70 à 200	96,3	96,6	
SZ5	1350	18	15 à 50	99,7	99,7	
		38	50 à 120	99,7	98,9	
	1380	10	8 à 20	99,4	99,4	
		20	20 à 40	99,4	99,4	
		42	40 à 70	99,4	98,9	
		50	70 à 120	99,4	97,8	
		32	120 à 200	99,4	98,9	
	1410	40	20 à 40	99,7	98,9	
		65	40 à 70	99,7	98,6	
		67	70 à 120	99,7	98,6	
		55	120 à 200	99,7	98,3	
	SZ30	1350	11	10 à 15	98,5	98,5
			26	50 à 120	98,5	98,5
			46	120 à 200	98,5	98
1380		36	20 à 40	98,5	98,3	
		34	40 à 70	98,5	98	
		30	70 à 120	98,5	98	
		43	120 à 200	98,5	97,8	

Tableau III - 10 : Mesures de densité après déformation sous différentes contraintes aux trois températures expérimentales.

III - 2 - Profils d'analyse chimique

Parallèlement à l'observation de la microstructure, des profils d'analyse chimique ont été effectués dans les mêmes conditions qu'au point I-3 de ce chapitre sur les composés SZ5 et SZ30 déformés à 1380°C sous faible (10 à 30MPa) ou moyenne (40 à 70MPa) contrainte, afin d'appréhender les modifications qui résulteraient de la déformation et qui concernent essentiellement les interactions chimiques entre grains des deux phases et les variations de stœchiométrie dans la phase spinelle.

Les tableaux III-11 et III-12 présentent pour le SZ5 et le SZ30 respectivement la stœchiométrie des grains de spinelle et le pourcentage atomique en Mg et Al dans les grains de zircon. Comme pour les matériaux bruts de frittage, on constate une légère surstœchiométrie du spinelle en alumine, ainsi qu'une faible présence d'aluminium et de magnésium dans les grains de zircon. Les Fig. III-48 et III-49 présentent des profils d'analyse au travers de joints spinelle-spinelle dans deux échantillons de SZ30 déformés à basse et moyenne contrainte respectivement. Dans les deux cas il existe encore un excès d'aluminium, par rapport au magnésium, au niveau des interfaces. Cet enrichissement en aluminium persiste même si l'interface est un joint d'interphase spinelle-zircon, quelle que soit la contrainte (Fig. III-50 et III-51). En ce qui concerne les grains de zircon, ici aussi les concentrations en aluminium et en magnésium sont supérieures près du joint, dans une couche de l'ordre de 50 nm d'épaisseur, par rapport au centre des grains (Fig. III-52 et III-53). Ces analyses sont donc très semblables à celles réalisées sur les échantillons bruts de frittage.

	SZ5 (10 à 20 MPa)	SZ5 (40 à 70 MPa)
Al/Mg dans le spinelle	2,09 ± 0,06	2,07 ± 0,06
%Mg dans la zircon	0,63	1,17
%Al dans la zircon	1,1	1,5

Tableau III - 11 : Rapport atomique Al/Mg dans les grains de spinelle et fraction atomique de Mg et Al dans les grains de zircon pour le composite SZ5.

	SZ30 (10 à 20 MPa)	SZ30 (40 à 70 MPa)
Al/Mg dans le spinelle	$2,2 \pm 0,06$	$2,22 \pm 0,06$
%Mg dans la zirconne	0,38	0,56
%Al dans la zirconne	0,51	0,35

Tableau III - 12 : Rapport atomique Al/Mg dans les grains de spinelle et fraction atomique de Mg et Al dans les grains de zirconne pour le composite SZ30.

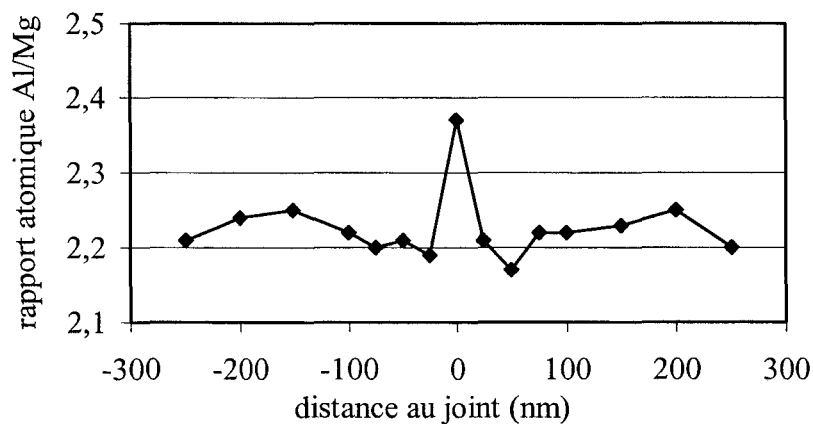


Figure III - 48 : Profil de concentration à travers un joint spinelle-spinelle dans le composite SZ30 déformé à faible contrainte.

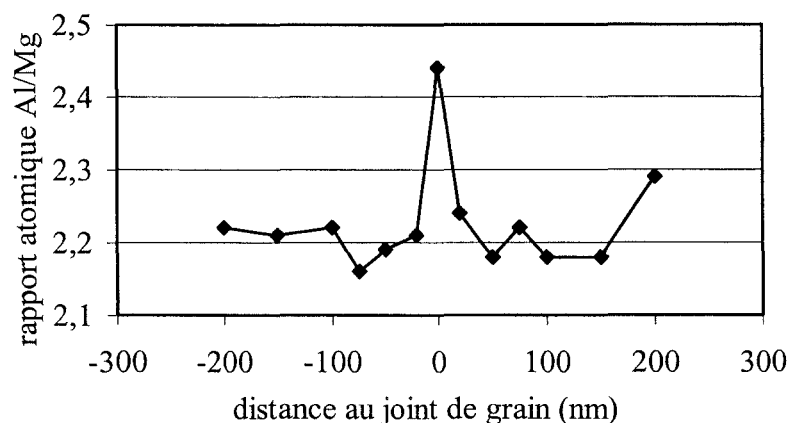


Figure III - 49 : Profil de concentration à travers un joint spinelle-spinelle dans le composite SZ30 déformé à moyenne contrainte.

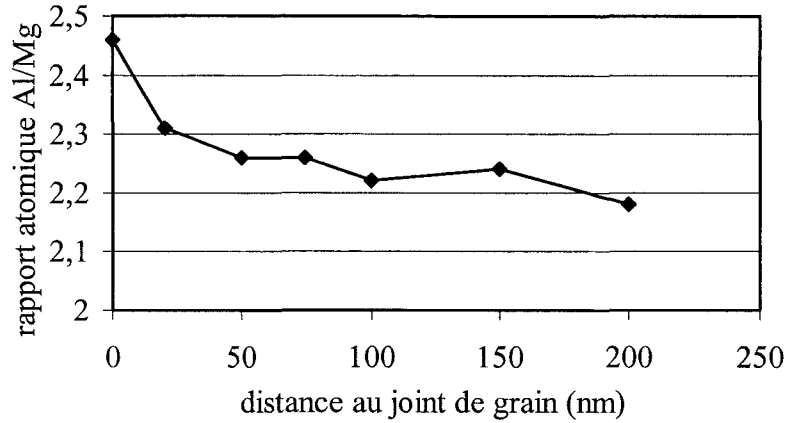


Figure III - 50 : Profil de concentration dans un grain de spinelle voisin d'un grain de zircon dans le composite SZ30 déformé à faible contrainte.

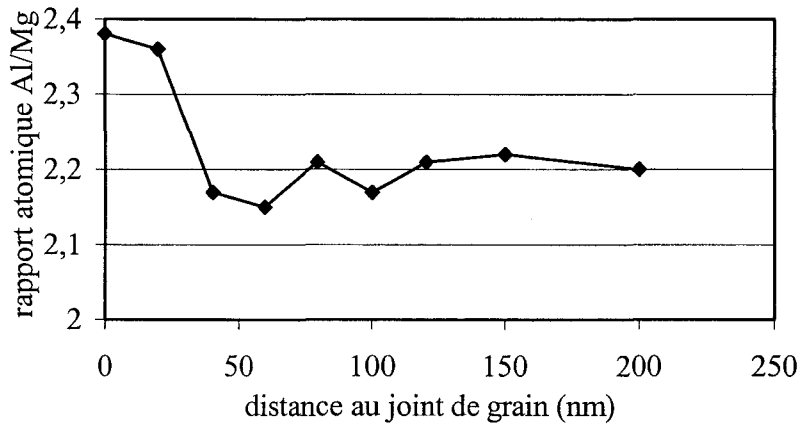


Figure III - 51 : Profil de concentration dans un grain de spinelle voisin d'un grain de zircon dans le composite SZ30 déformé à moyenne contrainte.

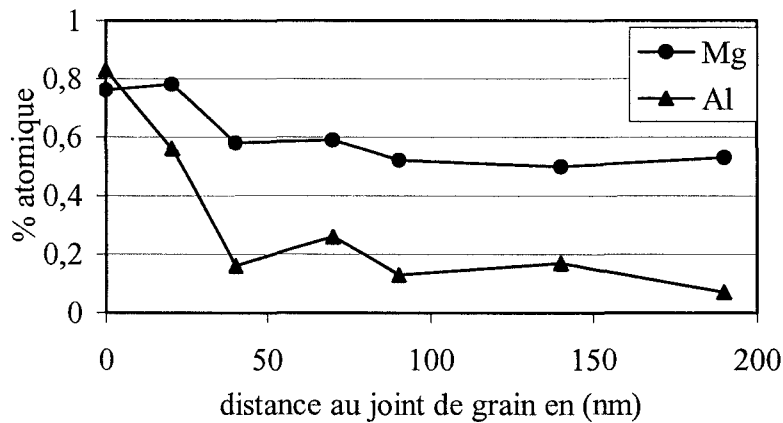


Figure III - 52 : Profil de concentration en Mg et Al dans un grain de zircon voisin d'un grain de spinelle dans le SZ30 déformé à moyenne contrainte.

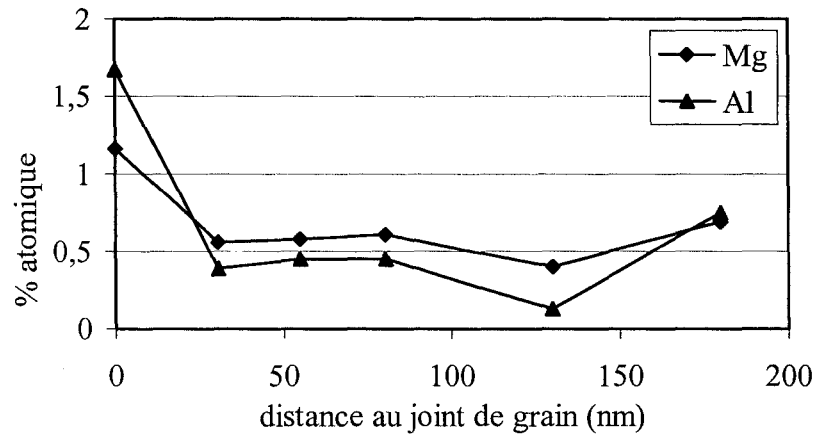


Figure III - 53 : Profil de concentration en Mg et Al dans un grain de zirconium voisin d'un grain de spinelle dans le SZ30 déformé à faible contrainte.

III - 3 - Redistribution des phases

Si les matériaux biphasés semblent plus aptes à l'observation d'un comportement superplastique par un maintien plus facile des tailles de grains de départ, cette capacité dépend bien sûr de la façon dont les deux phases vont se redistribuer au cours de la déformation. Ce travail, réalisé par microscopie à balayage, a consisté à suivre l'évolution de l'environnement moyen des grains : nombre et nature des premiers voisins dans des plans parallèles ou perpendiculaires à l'axe de compression. Afin de faire une étude statistique fiable, plus de 500 grains de chaque phase ont été analysés pour l'ensemble des observations réalisées.

Cette redistribution des phases a été étudiée sur un échantillon du composite SZ20 déformé à 1380°C sous 70 MPa jusqu'à un taux de déformation de 100 %, à la fin duquel les tailles de grain étaient passées de 0,67 à 0,70 μm et de 0,41 à 0,45 μm pour les phases spinelle et zirconium respectivement. Durant cet essai la vitesse de déformation stationnaire a été de 10⁻⁴ s⁻¹. Les mesures de densité relative, avant et après déformation, ont donné des valeurs de 99,7 et 99,3% respectivement. On constate ainsi que durant cet essai il n'y a pas eu quasiment d'évolution de la porosité et que la croissance granulaire a été faible.

Les Fig. III-54 et III-55 présentent les histogrammes de l'évolution du nombre de côtés des grains de zirconium et de spinelle avant et après déformation. Dans ce dernier cas

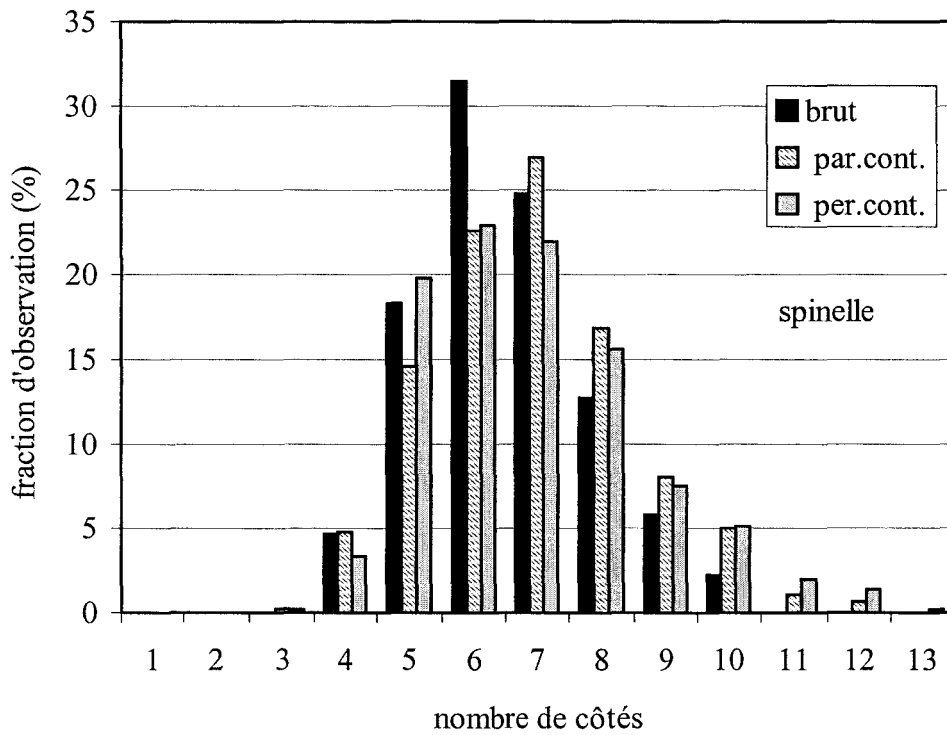


Figure III - 54 : Distribution du nombre de côtés pour les grains de spinelle.

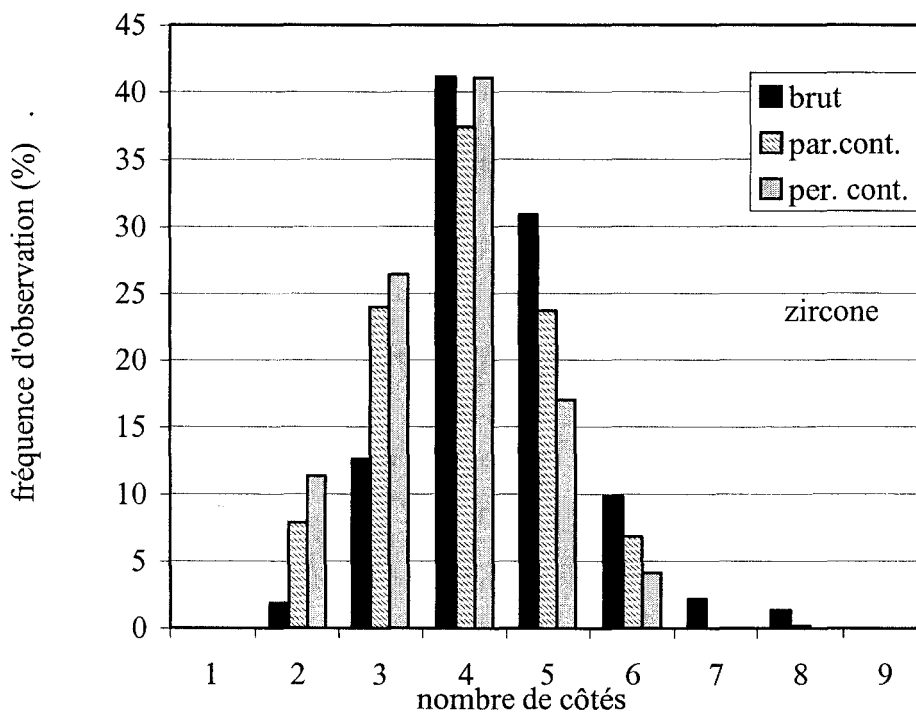


Figure III - 55 : Distribution du nombre de côtés pour les grains de zircon.

l'étude a été faite à la fois dans des plans perpendiculaires et parallèles à l'axe de contrainte. Les valeurs moyennes du nombre de côtés des grains de chaque phase sont rassemblées dans le tableau III-13. Pour la phase spinelle, avant comme après déformation, les grains à 6-7 côtés sont majoritaires, alors que les grains de zirconie ont en moyenne 4 à 5 côtés. En examinant plus attentivement les Fig. III-54 et III-55 on constate pour les grains de spinelle un transfert de la fonction de distribution des grains à 6 cotés vers les grains à 7 côtés et plus dans l'échantillon déformé alors que le comportement opposé est observé pour les grains de zirconie, le nombre de grains à 5 côtés et plus diminuant relativement au profit des grains à 2 et 3 côtés.

Echantillon	Spinelle	Zirconie
Brut	6,5	4,5
Face parallèle à la contrainte	6,9	4
Face perpendiculaire à la contrainte	6,9	3,8

Tableau III – 13 : Nombre de côtés pour les grains des deux phases.

Dans la Fig. III-56, on a tracé la distribution du nombre de grains de zirconie dans les agrégats de cette phase. Les résultats sont peu sensibles à la déformation et au sens d'observation. Plus de 60 % des grains sont isolés, 20 % étant dans des amas de 2 grains.

Les Fig. III-57 et III-58 présentent la fraction de premiers voisins zirconie pour les grains de zirconie et de spinelle, en fonction de leur nombre de côtés. Ils montrent une légère variation moyenne de l'environnement pour les petits grains de zirconie avec pour ces grains une augmentation du pourcentage de voisins zirconie.

Ces résultats mettent en évidence, conformément à nos observations sur la microstructure initiale (paragraphe I-1), que les grains de zirconie tendent à se répartir uniformément dans la matrice spinelle, puisque le nombre relatif de grains isolés est supérieur à 60%. De plus, si on considère le nombre de côtés de ces grains par rapport à celui des grains de spinelle nous pouvons en conclure que ces grains de zirconie se trouvent principalement aux nœuds multiples des grains de la phase spinelle.

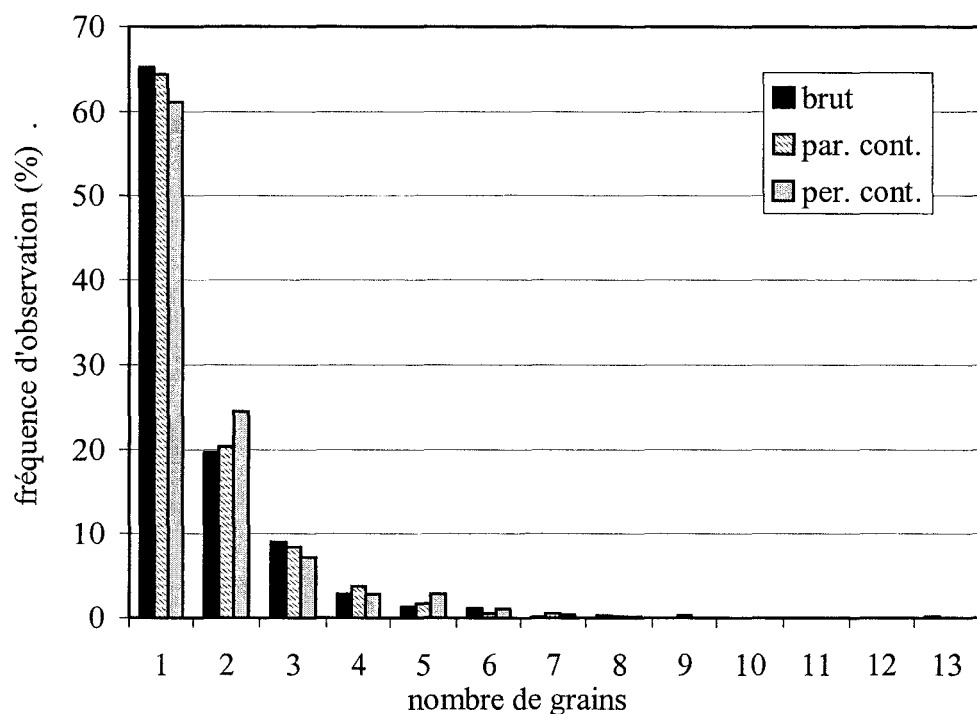


Figure III - 56 : Distribution du nombre de grains composant des agrégats de particules de zirconie.

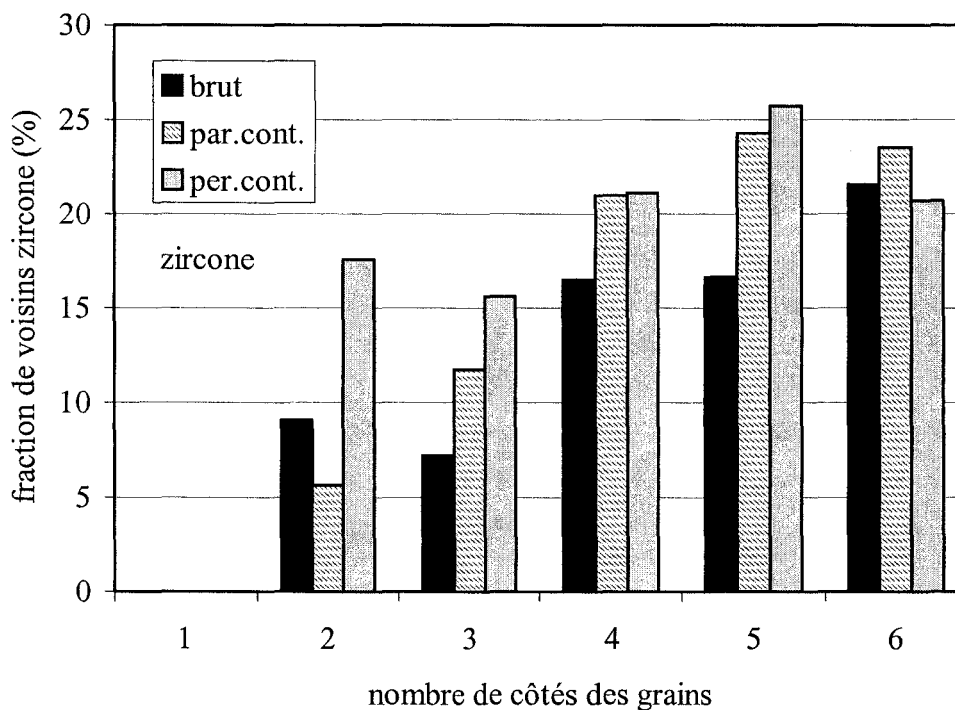


Figure III - 57 : Pourcentage de premiers voisins zirconie pour les grains de zirconie.

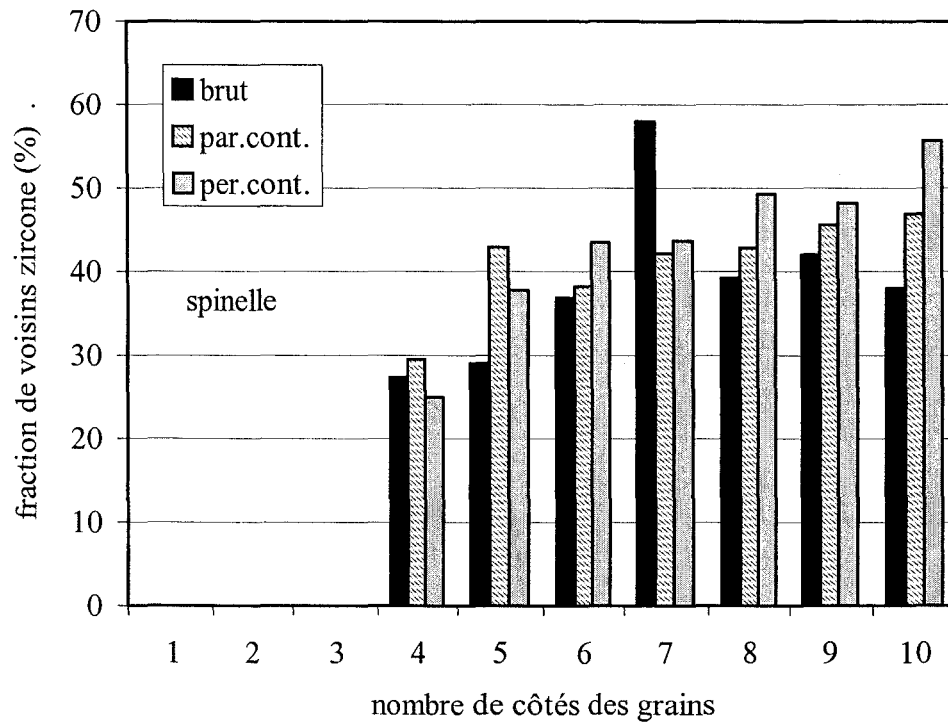


Figure III - 58 : Pourcentage de premiers voisins zirconium pour les grains de spinelle.

III - 4 - Le glissement aux joints de grain

L'étude du glissement aux joints de grain a été réalisée par microscopie à force atomique sur deux échantillons de SZ30 déformés à 1380°C sous 12 et 90 MPa de 18 et 15 % respectivement, le but étant ici aussi de mieux cerner l'effet de la contrainte sur la vitesse de déformation. Les composites présentant une similitude dans leur comportement plastique, nous pensons que l'investigation menée sur une seule composition, parce que cette investigation est relativement longue à mettre en œuvre, devrait être représentative de l'ensemble des matériaux. Le composite SZ30 a été choisi parce que c'est le matériau pour lequel les deux phases ont des tailles de grain voisines, les joints zirconium-zirconium ne sont pas encore très nombreux et peuvent de ce fait être négligés, les deux autres types de joints spinelle-spinelle (S-S) et spinelle-zirconium (S-Z) ayant des probabilités d'interception similaires et permettant de ce fait une comparaison plus convaincante de leurs comportements respectifs.

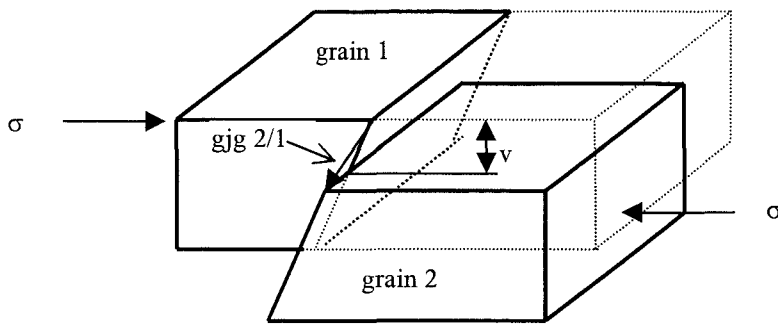


Figure III - 59 : Définition de la composante v du glissement aux joints.

Présentement, le glissement a été appréhendé par la mesure de sa composante v , celle perpendiculaire à l'axe de compression et à la surface analysée sur l'échantillon (Fig.III-59). Pour chacune des contraintes, cinq zones de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ont été analysées avant et après déformation et pour chaque échantillon c'est sur plus de 250 joints de chaque type (S-S et S-Z) qu'a été évaluée la composante v . Les joints pris en compte sont ceux interceptés par neuf lignes équidistantes parallèles à l'axe de compression afin de conserver le caractère statistique de la procédure. Les Fig. III-60-a et b III-61-a et b présentent une même zone $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ avant et après déformation sur chacun des échantillons. Les photos de MEB correspondantes, permettant de distinguer les phases (la phase zircone apparaît en claire et la phase spinelle en sombre), sont montrées dans les Fig. III-60-c et Fig. III-61-c . La mesure de v est faite en imageant, au moyen du logiciel NIH image, les profils de surface perpendiculairement à un même joint avant et après déformation selon la description de la Fig.III-61. La surface des grains de spinelle peut être approximée par une droite. Pour les grains dont la surface est convexe, en général les grains de zircone, c'est le sommet du grain qui est pris pour référence. On mesure, en comparant les profils avant et après déformation, la variation de décalage au niveau du joint (en valeur absolue) qui représente la composante v du glissement. Sur la Fig.III-62-a, celle-ci vaut ainsi $v_{15} + v_0$ alors qu'elle est égale à $v_{18} - v_0$ sur la Fig.III-62-b. A partir de ces mesures, la distribution de la composante v a été déterminée pour chacun des deux types de joints en considérant des incréments de décalage de 20nm. La Fig.III-63 montre les graphes obtenus pour des taux de déformation ramenés à 15 %. On constate pour les joints spinelle-spinelle que l'augmentation de la contrainte a pour effet de décaler la distribution vers la droite, c'est à dire vers des amplitudes de décalage plus importantes, effet non manifeste pour les joints spinelle-zircone.

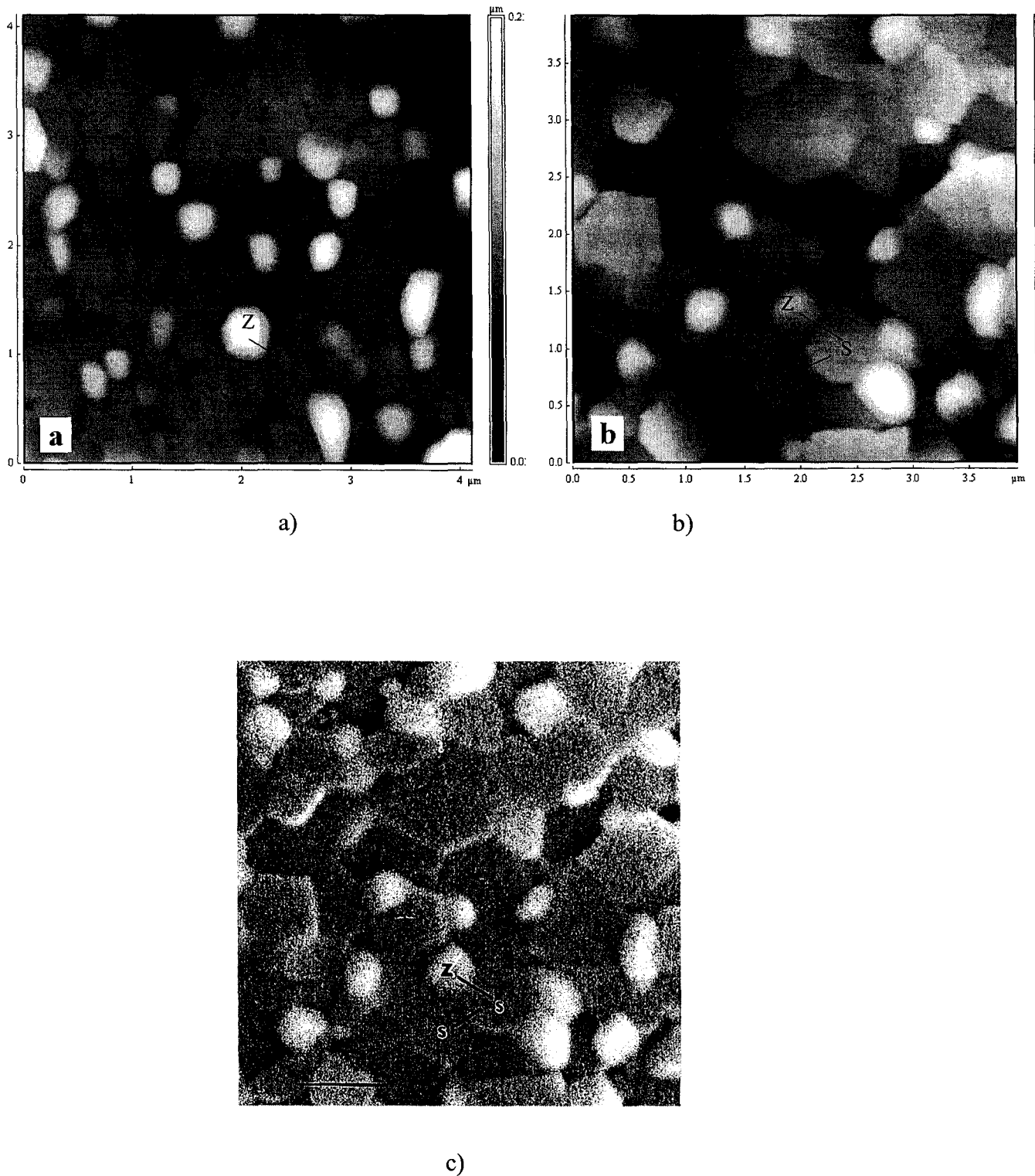
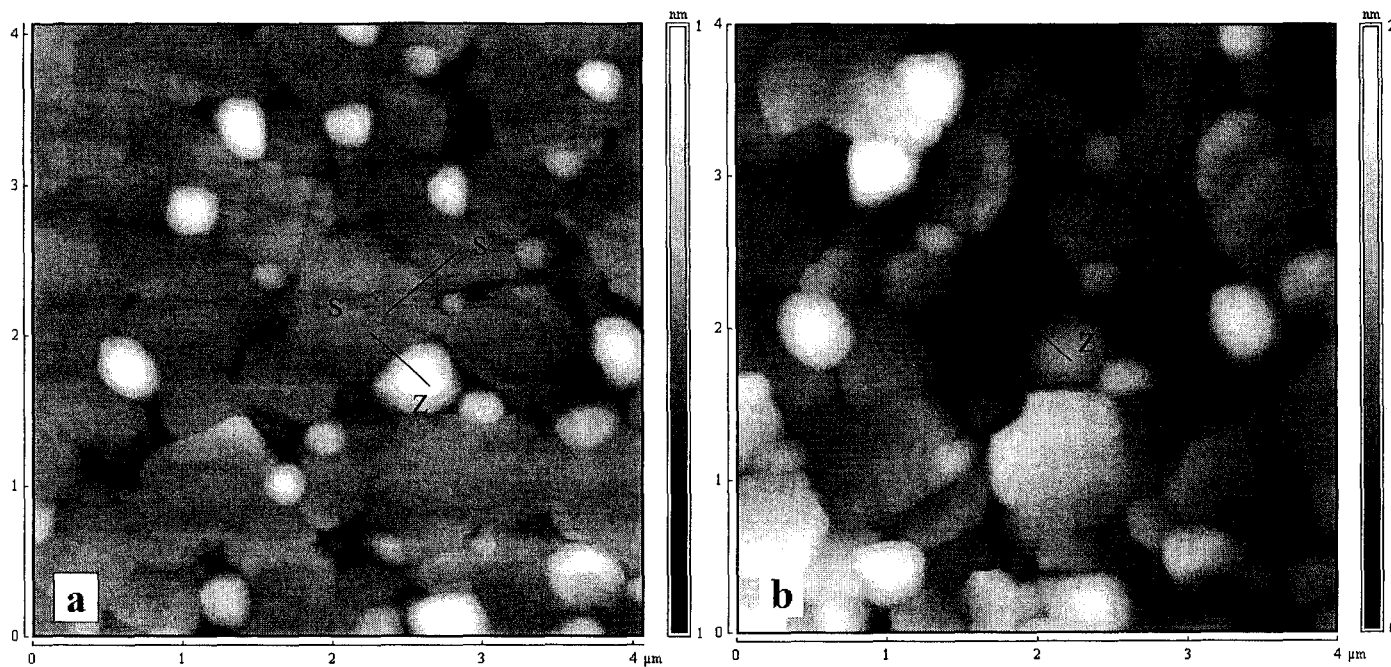
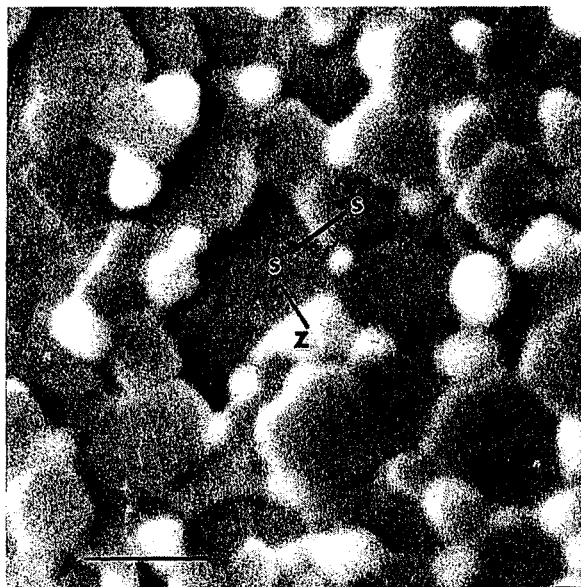


Figure III - 60 : Clichés de MFA (a et b) montrant l'évolution du relief de surface au cours de la déformation. les photos (c) présentent les mêmes zones observées après déformation par MEB (SZ30 déformé à 12 MPa et 1380°C). Echelle :



a)

b)



c)

Figure III - 61 : Clichés de MFA (a et b) montrant l'évolution du relief de surface au cours de la déformation. les photos (c) présentent les mêmes zones observées après déformation par MEB (SZ30 déformé à 90 MPa et 1380°C). Echelle : 1 μm.

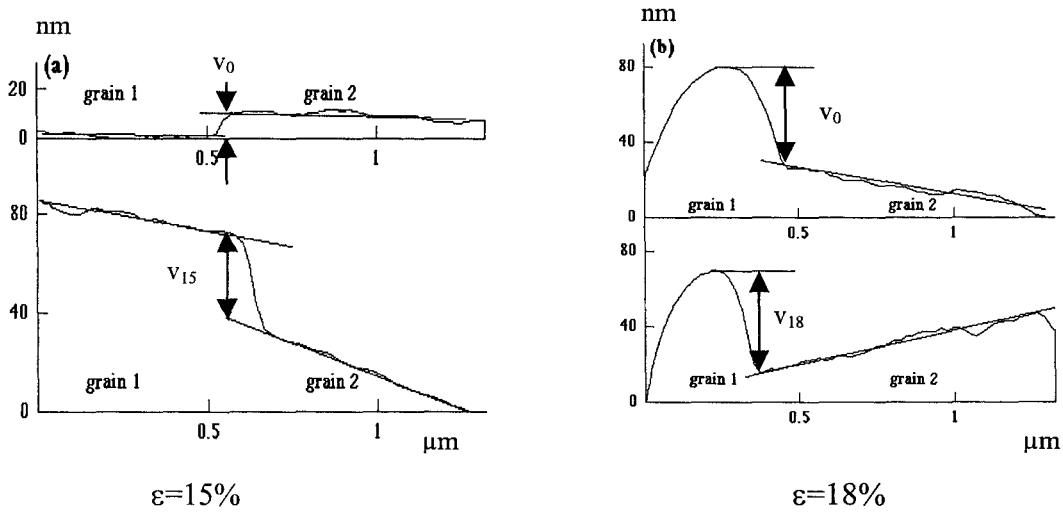
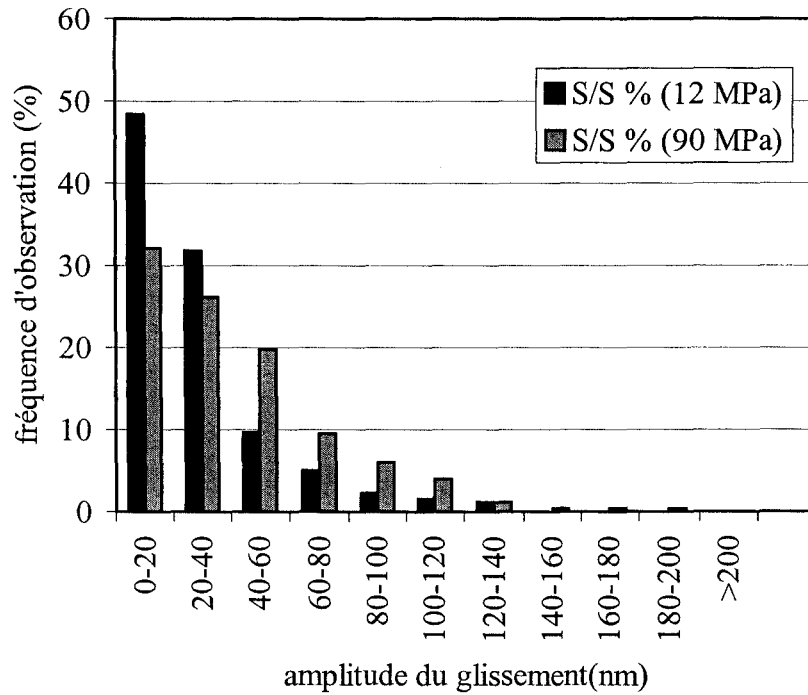
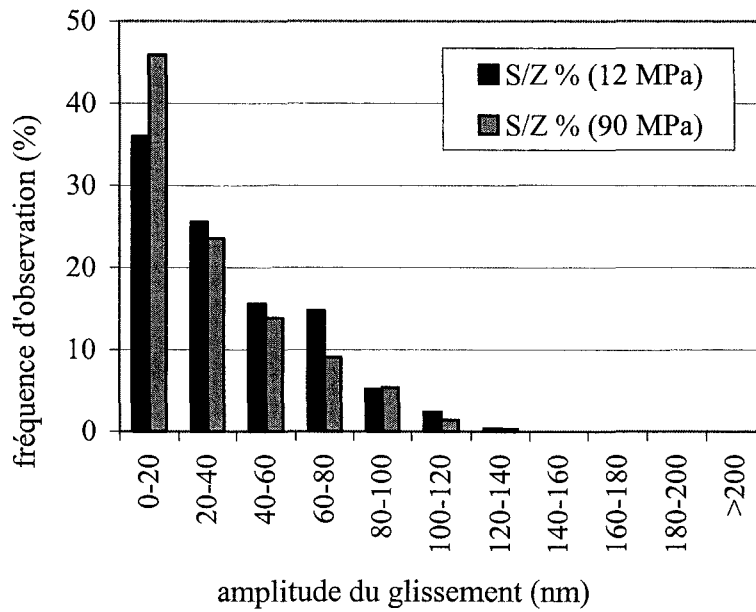


Figure III - 62 : profils de part et d'autre d'un joint spinelle-spinelle (a) et d'un joint zirconie-spinelle (b) montrant la procédure utilisée pour déterminer la composante v.



(a)



(b)

Figure III - 63 : Distributions des décalages (amplitude de la composante v) pour les joints spinelle-spinelle (a) et spinelle-zircone (b) à 12 et 90 MPa.

Le tableau III-14 récapitule pour les deux conditions expérimentales l'ensemble des résultats obtenus :

- (i) la valeur moyenne $\langle v \rangle$ de l'amplitude de la composante v . En ce qui concerne le composite, la valeur de v est calculée en tenant compte des fréquences respectives d'interception des joints (S-S : 52 %, S-Z : 48 %) et correspond au glissement sur des joints qui seraient tous semblables. L'erreur expérimentale correspond à l'écart type de la distribution des moyennes de v de chacune des zones analysées. Compte tenu du nombre restreint de joints par zone (environ 50), il est probable que cette erreur est surestimée,
- (ii) la vitesse de glissement sur ces interfaces,
- (iii) le taux de déformation résultant du glissement aux joints. Il est déterminé à partir de la relation proposée par Langdon [3]

$$\varepsilon_{\text{glg}} = 1,4 \langle v_i \rangle n_{l,i} \quad (\text{III-1})$$

dans laquelle $n_{i,i}$ est le nombre de grains interceptés par unité de longueur pour l'espèce i (S ou Z). Les différentes valeurs représentent donc la déformation en considérant le matériau comme n'étant constitué que de ce seul type de joint. Pour les joints S-Z, n_1 est pris égal à $0,5x(n_{i,S}+n_{i,Z})$

(iv) enfin la contribution du glissement aux joints à la déformation totale $\gamma=(\epsilon_{gig})/(\epsilon_{tot})$

Interface	Spinelle-spinelle		Spinelle-zircone		Composite	
Contrainte (MPa)	12	90	12	90	12	90
Déformation vraie (%)	18	15	18	15	18	15
$\langle v \rangle$ (nm)	33 ± 4	40 ± 3	44 ± 7	32 ± 5	38 ± 5	36 ± 4
Vitesse de glissement (nm.s ⁻¹)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
ϵ_{gig} (%)	10	12	15,3	11	12,6	12
γ (%)	55 ± 7	80 ± 6	85 ± 13	74 ± 11	70 ± 9	80 ± 9

Tableau III - 14 : Récapitulatif des résultats obtenus pour le glissement aux joints de grain présentant ; le décalage moyen, la déformation dû au glissement en fonction du type de joints et de la contrainte de déformation.

Le tableau III-15 présente pour les deux échantillons le rapport $d//d_{\perp}$ des diamètres moyens des grains parallèlement et perpendiculairement à l'axe de compression ainsi que les déformations intragranulaires que l'on peut en déduire selon la relation

$$\epsilon_{int} = -\frac{2}{3} \ln\left(\frac{d//}{d_{\perp}}\right) \quad (\text{III-2})$$

Le tableau III-14 met en évidence un comportement similaire des deux types de joint à 90 MPa alors que le glissement sur les joints spinelle-spinelle semble plus difficile que sur

les joints spinelle-zircone à basse contrainte. Parallèlement, il semble que la déformation intragranulaire est supérieure à basse contrainte (Tableau III-15).

Contrainte (MPa)	Déformation vraie (%)	$\frac{d//}{d\perp}$	Déformation intragranulaire
12	18%	0,934	4,5%
90	15%	0,975	1,7%

Tableau III - 15 : Estimation de la déformation résultant de la déformation intragranulaire.

III - 5 - Conclusion

Les résultats qui viennent d'être présentés ne révèlent pas d'évolution significative de la microstructure avec la déformation. L'étude topologique de la redistribution des phases dans le SZ20 conforte cette analyse. Par ailleurs les résultats de microanalyse attestent d'une surstoéchiométrie en aluminium aux joints spinelle-spinelle.

Les résultats de l'étude mécanique mettent en évidence une influence de la contrainte sur la valeur apparente des paramètres thermomécaniques, n et Q diminuant quand la contrainte augmente de 10 à 200 MPa, des valeurs très faibles de l'exposant de taille de grain étant en outre obtenues à basse contrainte (10MPa).

En parallèle l'étude du glissement aux joints de grain par microscopie à force atomique a montré une différence d'aptitude au glissement entre les joints spinelle-spinelle et spinelle-zircone à basse contrainte, différence qu'il faut considérer avec intérêt.

Tous ces résultats vont être maintenant analysés afin de cerner les mécanismes responsables de la déformation de nos matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 **Z.Oudjedi**, « Contribution à l'étude structurale de matériaux composites spinelle-zircone réalisés par enrobage sol-gel », *Thèse d'Université, Université d'Orléans, France* (1997).

- 2 **F.Beclin, R.Duclos, J.Crampon et F. Valin**, « Microstructural superplastic deformation in MgO-Al₂O₃ »', *Acta.Metall.*, **43** (1995), 2753.

- 3 **T.G.Langdon**, « Grain boundary processes », *in deformation of ceramics materials*, Ed.R.C. Bradt et R.E. Tressler, *Plenum Press, New york*, (1975), 101.

CHAPITRE IV

Discussion

I - LA MICROSTRUCTURE

I - 1 - Aspect Général

I - 2 - La redistribution des phases

I - 3 - Le glissement aux joints de grains

I - 4 - Caractérisation nanoscopique

II - ANALYSE DES COURBES DE FLUAGE

II - 1 Cas du composite SZ5

a) Influence de la contrainte

b) Influence de la taille de grain

c) Influence de la température

II - 2 ANALYSE DU COMPORTEMENT RELATIF DES MATERIAUX

II - 2 - 1 Cas du SZ0

II - 2 - 2 Cas du composite SZ20

II - 2 - 3 Cas du composite SZ30

II - 2 - 4 Conclusion sur le modèle

III - DISCUSSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

Les résultats expérimentaux ont montré que les composites spinelle-zircone pouvaient subir, en compression, des déformations importantes, jusque 100 %, sans modification majeure des caractéristiques structurales. Nous allons tenter dans cette partie d'analyser ces observations et de les corrélérer avec les grandeurs déduites des essais de fluage afin d'aboutir aux mécanismes responsables de la déformation de ces matériaux. Ceci nécessite également de pouvoir faire le lien entre les comportements des différents composites.

I - LA MICROSTRUCTURE

I - 1 - Aspect Général

Ainsi que le chapitre précédent l'a montré, la structure des échantillons déformés n'a que peu évolué par rapport à la structure initiale. Les grains restent de forme quasi équiaxée, ce qui exclut des mécanismes de déformation résultant de la seule diffusion, de type Nabarro-Herring ou Coble [1,2]. Par ailleurs, même après déformation réalisée sous forte contrainte, la présence de dislocations dans les grains n'est que rarement observée et ne peut en tout cas justifier des vitesses et des taux de déformation obtenus. Le ou les mécanismes principaux de déformation ne peuvent donc être attribués à du glissement ou de la montée de dislocations intragranulaires.

Il existe toutefois des exceptions, c'est à dire des grains dont la forme a été fortement perturbée par la déformation (Fig. III-44). Ce peut être des petits grains de zircone, localisés sur des joints spinelle-spinelle, de forme aplatie après déformation. Cette forme peut être analysée soit comme un écrasement de ces grains sous l'effet d'une composante de compression de la contrainte, soit comme résultant d'une composante de cisaillement dans le plan du joint lors du glissement grain sur grain. Cette seconde hypothèse est en accord avec l'idée que l'on se fait de la déformation de ces matériaux et surtout avec les résultats de l'étude de MFA. Ces perturbations de forme peuvent concerner également des grains de l'une ou l'autre phase qui tendent à pénétrer entre deux grains de l'autre phase et présentent de ce fait une protubérance. Semblables observations ont déjà été rapportées dans des composites alumine-zircone [3]. Elles ont été analysées comme étant à l'origine du mécanisme d'intercalation entre grains des deux phases qui va permettre ainsi de conserver des grains de forme équiaxée même après des taux de déformation importants [4,5]. Quoi qu'il en soit, aucune activité particulière de dislocations n'est notée dans les deux cas ci-dessus.

Ces premières conclusions sont en bon accord avec celles avancées par Lappalainen et coll [6], Béclin et coll [7,8] ou Sone et coll [9] concernant la déformation plastique de polycristaux à grains fins de spinelle stœchiométrique. Dans ces différentes études, pour des températures d'essai équivalentes aux nôtres et des contraintes inférieures à 100 MPa, le fluage ne fait pas intervenir d'activité de dislocations et la microstructure après déformation correspond à des grains de forme équiaxée.

Toutefois, à l'exception du SZ0, nos matériaux sont des composites et la zirconie y joue un rôle important tant sur la porosité que sur la croissance granulaire. Si Béclin [7,8] a observé dans ces matériaux une apparition de la porosité dès 80 MPa à 1380°C, celle-ci n'intervient que très faiblement dans nos composites. En effet, dans le SZ5 comme dans le SZ30 déformés entre 120 et 200 MPa, les mesures de densité, ainsi que les observations par MET, ne révèlent pas une porosité supérieure à 1,5 % dans le pire des cas, un échantillon déformé à 1410 °C de 55% sous des contraintes de 120, 150 et 200 MPa. Celle-ci apparaît principalement aux nœuds multiples (Fig.III-39) en bon accord avec les prévisions d'Evans et Coll [10-12]. Les concentrations de contrainte résultant du glissement y sont maximales et peuvent induire des pores à ces endroits (Fig.IV-1-a) si elles ne sont pas relaxées par la diffusion de matière. Une fois formés, ces pores peuvent garder une forme d'équilibre ou au contraire se propager le long d'un joint, relâchant ainsi les contraintes élastiques au niveau des points triples (Fig.IV-1). Cette particularité a été observée sur des joints spinelle-spinelle mais non sur des joints spinelle-zirconie. Cette différence de comportement tendrait à prouver que la diffusion de matière à la surface des grains de spinelle est trop lente pour qu'une forme d'équilibre des cavités au sein de cette phase puisse subsister, conduisant dans ce cas à une propagation en forme de fissure sur un des joints [13]. Cette déduction est à rapprocher des observations de MEB ou de MFA sur surface polie puis recuite qui montrent un lissage de la surface des grains de zirconie mais pas des grains de spinelle, caractéristique d'une diffusion de surface beaucoup plus rapide pour la zirconie que pour la spinelle. La différence de comportement ci-dessus signifie aussi que les particules de zirconie peuvent accommoder très facilement les concentrations de contrainte et constituent une phase beaucoup plus ductile que la phase spinelle. Par ailleurs, l'orientation de ces ouvertures intergranulaires n'est pas spécialement parallèle à l'axe de la contrainte, ce qui peut être indicatif des différents mouvements, translation et rotation, des grains en cours de déformation.

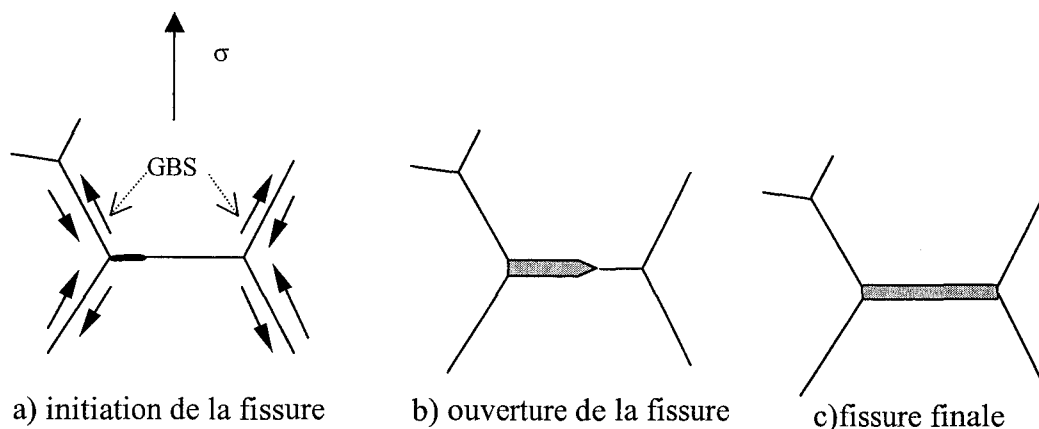


Figure IV - 1 : Mécanisme de formation de microfissures aux joints de grain [12]

Outre l'influence sur la porosité, les particules de zircon freinent ou stoppent la croissance granulaire du spinelle aussi bien au cours du frittage que pendant la déformation. Alors que Béclin [8] a constaté une augmentation de la taille des grains de 50 % pour un échantillon de spinelle, obtenu par compaction isostatique à chaud, déformé jusque 37 % sous une contrainte de 60 MPa à 1380°C (Fig.IV-2), la croissance des grains est pratiquement absente pour nos échantillons de SZ30 déformés entre 20 et 200 MPa à 1380°C jusqu'à des taux de déformation vraie de l'ordre de 30 à 50 %. Seule, pour les déformations sous faible contrainte correspondant à des temps d'expérience de 30 heures, une croissance de 7,5 % pour le spinelle et de 7 % pour la zircon a été observée. De même, pour le SZ5 déformé sous des contraintes entre 70 et 200 MPa à 1380°C, la croissance granulaire est quasi inexistante, par contre, une croissance de l'ordre de 15 % a été mesurée pour des déformations réalisées en dessous de 70 MPa et des temps d'expérience de 5 à 60 heures. La croissance de la matrice spinelle est donc très faible comparée aux résultats obtenus par Béclin.

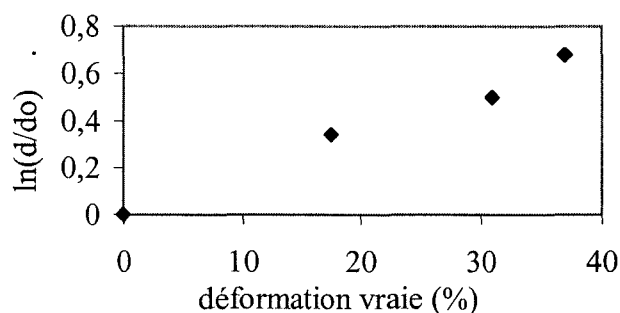


Figure IV - 2 : Evolution de la taille de grain relative en fonction du taux de déformation dans un spinelle déformé à 1380°C sous 60 MPa (temps d'essai inférieur à 4 heures) [8].

Il semble donc que la croissance granulaire, quand elle se produit, est plus statique que dynamique, c'est à dire qu'elle est plus reliée à la durée et à la température de l'essai qu'à la vitesse et au taux de déformation. Le ralentissement de la mobilité des joints spinelle-spinelle résulte de l'interaction entre ces joints et les particules de zircon (Fig.III-43). Ce type d'interaction joint-particules a été étudié par Duclos et Crampon [14] dans le cas d'un composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Ces auteurs ont trouvé qu'un épinglage des joints alumine-alumine par une particule de zircon, et par conséquent une inhibition de la croissance granulaire, peut être obtenu si la taille des particules est supérieure au tiers de la taille des grains d'alumine. Dans le cas le plus défavorable du SZ5, le rapport moyen est de l'ordre de 0,43. Il semble donc que nous sommes au dessus de la taille critique sous laquelle la zircon ne freinerait plus la croissance granulaire pendant la déformation. Par contre, la quantité de ces particules n'est pas suffisante dans le SZ5 pour épingler tous les joints et plus de 3 % de gros grains sont encore observés après frittage pendant une heure à 1550°C, ainsi qu'une faible croissance granulaire à basse contrainte. Comme nous n'avons observé aucune croissance granulaire anormale pour le SZ20, il semble évident qu'une proportion entre 5 et 20 % en masse de zircon dans la matrice spinelle devrait permettre d'éviter cette croissance.

En conclusion, les grains de zircon, même en faible quantité, ralentissent la croissance granulaire de la phase spinelle.

I - 2 - La redistribution des phases

Les observations par MET de la structure n'ont pas révélé d'évolution importante de celle-ci avec la déformation. Qu'en est-il si l'on considère maintenant l'aspect topologique étudié au paragraphe III.3 ?

Tout d'abord, on constate une légère variation du nombre moyen de côtés des grains après déformation par rapport à l'état initial, positive pour les grains de spinelle (~7/6,5), négative pour ceux de zircon (~4/4,5). Ensuite, il ne semble pas que la distribution du nombre de grains de zircon dans les amas de cette phase ait évolué, les particules de zircon restant individualisées pour plus de 60 % d'entre elles après plus de 90 % de déformation. Ce résultat est très différent de celui obtenu par Martinez et Coll [15] après 100 % de déformation sur un composite à matrice alumine contenant 20 % en masse de zircon. Ainsi, alors qu'initialement les grains de zircon étaient répartis à 45 % aux nœuds multiples de la matrice alumine et à 55 % dans des amas de 2 à 7 particules, après déformation la majorité des amas comprenait entre 7 et 23 grains de zircon. Cette différence peut, peut être,

s'expliquer par la différence de distribution initiale, qui résulte de procédés d'élaboration différents, mais aussi du fait que la zirconne de ces auteurs était partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium, les énergies de surface étant nécessairement modifiées par rapport à notre cas.

Si l'on s'intéresse maintenant à la nature chimique des premiers voisins des particules de zirconne, on note qu'en moyenne la phase zirconne y est plus présente. Ce résultat peut sembler contradictoire avec le précédent mais peut s'analyser par une géométrie des amas qui tend à évoluer d'une forme « chaîne » vers une forme « boule » qui favorise les contacts entre grains de ces amas.

Dans le cas des grains de spinelle, on observe ici aussi une très légère augmentation des premiers voisins zirconne qui peut être révélatrice d'une légère croissance granulaire jusqu'au blocage des joints sur des particules de zirconne.

L'ensemble de ces résultats tend à prouver que les grains se déplacent les uns par rapport aux autres, accréditant le rôle important du glissement aux joints, mais aussi que finalement l'évolution structurale qui en découle est relativement faible dans les conditions d'essai utilisées ici. Ceci devrait permettre de pouvoir atteindre, sans endommagement important, des taux de déformation plus grands que celui du présent essai.

I - 3 - Le glissement aux joints de grains

L'étude du glissement aux joints par MFA sur le composite SZ30 a mis en évidence son importante contribution à la déformation totale puisque plus de 70 % de celle-ci provient de ce glissement. Le glissement aux joints n'est donc pas ici présent pour assurer simplement la cohésion des matériaux mais pour être la cause principale de la déformation plastique [16].

Cette valeur de 70 % est en bon accord avec des résultats antérieurs sur des matériaux céramiques à taille de grain micronique ou submicronique. C'est ainsi que Chokshi [17] relève une contribution du glissement de 70 % dans le cas d'une alumine de taille de grain 9,5 μm . Ce résultat peut être rapproché des 71% rapportés par Clarisse et Coll [18] pour une alumine de taille de grain 1 μm déformé jusque 16 %. Dans le cas de composites céramiques, seul un composite équivolument alumine-zirconne a été étudié. Les tailles de grains respectives étaient de 1,1 et 0,8 μm et la déformation a été poussée jusque 18 % [19]. Pour les conditions utilisées (1325°C, 60 MPa) la contribution rapportée du glissement aux joints est de 80 % sans qu'il puisse être affirmé qu'un des trois types d'interface est plus ou moins actif que les deux autres, en opposition pour cela avec certains alliages métalliques [20-22]. Ces quelques

résultats montrent une cohérence qui laisse supposer des similarités dans les mécanismes de déformation de ces différents matériaux céramiques.

Par ailleurs, si les deux types d'interface, spinelle-spinelle et spinelle-zircone, présentent des capacités apparentes de glissement très semblables pour une contrainte de 90 MPa, l'échantillon déformé sous 12 MPa à 1380°C montre clairement que le glissement sur les joints spinelle-zircone est plus important que sur les joints spinelle-spinelle (dans le rapport de 1,33) dans ces conditions de faible contrainte. On peut donc en déduire que la capacité de glissement des joints spinelle-zircone est plus importante que celle des joints spinelle-spinelle à basse contrainte. Si l'on considère maintenant que le comportement du composite est dicté par la phase la moins ductile (le spinelle) et que le comportement d'une phase est nécessairement dépendant de l'autre phase, il est probable que la différence réelle entre les capacités de glissement sur les deux types d'interfaces étudiés est plus importante que celle observée en ce qui concerne le domaine de basse contrainte. Ceci met clairement en évidence l'influence de la nature de l'interface sur la déformation plastique.

En conclusion, nous pouvons donc admettre que le glissement sur les joints spinelle-spinelle devient comparativement plus difficile quand la contrainte de fluage diminue, sans que l'on puisse à ce stade en donner la cause précise.

I - 4 - Caractérisation nanoscopique

En premier lieu, la microscopie électronique à haute résolution n'a pas révélé de fins films intergranulaires susceptibles d'avoir un effet sur la migration diffusive des atomes. Les joints sont propres, ce qui est confirmé par la microanalyse qui ne révèle pas d'atomes étrangers dans le voisinage des joints. La méthode de préparation des échantillons qui évite certaines étapes rencontrées lors du frittage de mélanges de poudres en est probablement à l'origine.

Si aucune impureté n'a été décelée, on observe par contre de manière systématique dans les grains de spinelle, aussi bien dans le matériau SZ0 que dans les composites, que le rapport cationique Al/Mg est plus important près des joints que dans le volume du grain, en parfait accord avec les résultats de Chiang et Kingery [23], et cela que le matériau ait été déformé ou non. Si l'on prend en compte le fait que les matériaux de ces auteurs contenaient des impuretés comme Ca, Si et S, cette variation du rapport Al/Mg n'est donc pas liée à la plus ou moins grande pureté des matériaux mais est une propriété intrinsèque du spinelle.

Cette observation résulte de la discontinuité que constitue le joint de grain. Celle-ci modifie les énergies de formation des lacunes [24,25] et conduit localement à un écart à l'électroneutralité qui doit être compensé par une charge d'espace dans le voisinage du joint afin de retrouver un matériau électriquement neutre (Fig.IV-3). Ainsi selon Chiang et Kingery [23] le joint spinelle-spinelle serait chargé négativement (excès de lacunes cationiques) et la charge d'espace correspondante serait le résultat d'un excès d'aluminium dans les sites interstitiels.

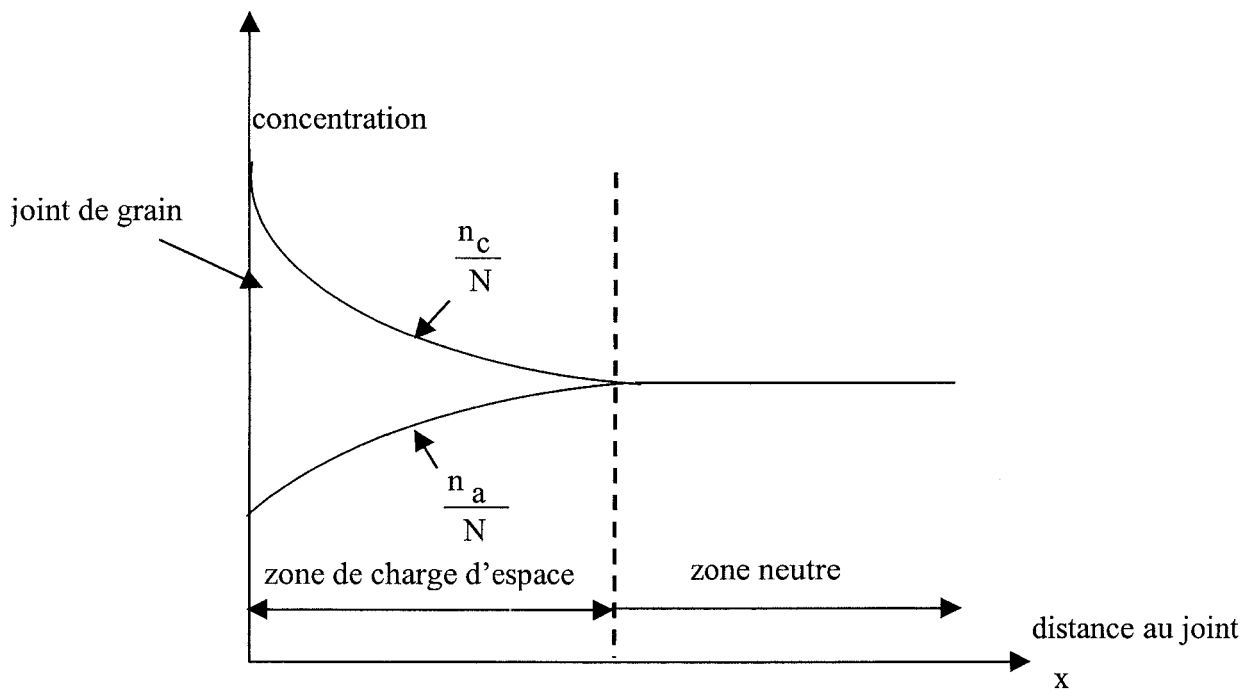


Figure IV - 3 : Schématisation de la zone de charge d'espace dans le cas du NaCl [24], $\frac{n_c}{N}$

et $\frac{n_a}{N}$ représentant respectivement les concentrations en lacunes cationiques et anioniques

(l'excès de charge négative dans la zone de charge d'espace compense la charge positive au niveau du joint en $x=0$).

Cette charge d'espace peut-elle influencer les mécanismes de diffusion? Elle est à l'origine d'un potentiel électrostatique dont un des effets peut être de ralentir la diffusion et, en conséquence, la vitesse de fluage [26,27]. Il ne semble pas toutefois qu'elle puisse mener à un comportement non linéaire en fonction de la contrainte selon ces auteurs. Si la connaissance de ce potentiel est loin d'être évidente, son importance semble de plus décroître

avec la température [25]. En conséquence, la situation est loin d'être évidente pour ce qui concerne nos conditions d'expérience.

II - ANALYSE DES COURBES DE FLUAGE

Le but de cette partie est de déterminer, en accord avec les résultats des observations structurales, les lois macroscopiques des vitesses de fluage, dont nous connaissons les valeurs apparentes de l'énergie d'activation et des exposants de contrainte et de taille de grain, afin de préciser les mécanismes à l'origine de la plasticité de ces matériaux.

Les comportements en fluage du spinelle et des composites apparaissent très similaires. Pour toutes les conditions de déformation, les courbes $n=f(\sigma)$ (Fig.III-33 à III-35) montrent une évolution continue de l'exposant de contrainte, avec une décroissance rapide entre 10 et 50 MPa puis une diminution plus lente au delà jusqu'à des valeurs de n comprises entre 1,4 et 1,8. On note également que cette valeur limite, correspondant à des contraintes de 120 à 200 MPa, est d'autant plus importante que la fraction volumique de zircone augmente, 1,8 pour le SZ30 et 1,4 pour le spinelle (Fig. III-33). N'oublions pas toutefois que la quantité de zircone agit sur la taille des grains, diminuant celle-ci quand elle augmente et qu'il faut rester prudent pour l'instant quant à l'origine exacte de cette observation.

Par ailleurs, les résultats concernant les mesures d'énergie d'activation entre 10 et 100 MPa ont révélé pour l'ensemble des matériaux une différence positive entre basse et haute contrainte de 200 à 500 kJ/mol. Dans la mesure où il ne semble pas que cet écart puisse être attribué à une évolution dans les microstructures, nous avons déterminé l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la contrainte à partir du fit des courbes $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$, pour le SZ30 entre 1350 et 1380°C et pour le SZ5 entre 1350 et 1410°C. Comme les exposants de contrainte, l'énergie d'activation (Fig.IV-4 et IV-5) semble continûment décroissante avec la contrainte et l'on constate une diminution rapide de celle-ci jusqu'à 30 à 50MPa, suivie au delà d'un comportement asymptotique.

De plus, les mesures des exposants de taille de grain réalisées sur les SZ20 et SZ5 ont conduit respectivement à des valeurs de 1,66 et 1,9 pour une contrainte de 90 MPa et de ~ 0 et 0,5 pour 13 MPa, ces dernières valeurs étant tout à fait inhabituelles.

Afin d'avoir une idée plus claire de la loi, ou des lois élémentaires de déformation possibles, nous allons nous intéresser pour commencer au composite SZ5 qui est le matériau pour lequel nous avons le maximum de résultats expérimentaux et dont l'exposant de

contrainte est relativement éloigné de 2 à forte contrainte. Ensuite à partir de ce matériau nous tenterons d'appréhender le comportement des autres composites et du spinelle.

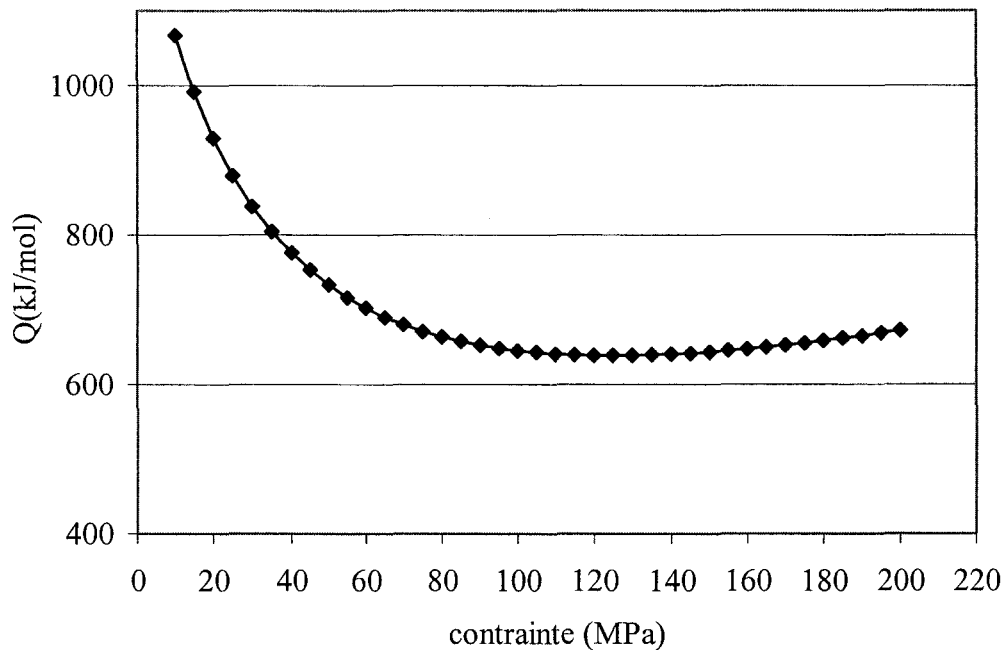


Figure IV - 4 : Variation en fonction de la contrainte de l'énergie d'activation apparente pour le composite SZ30.

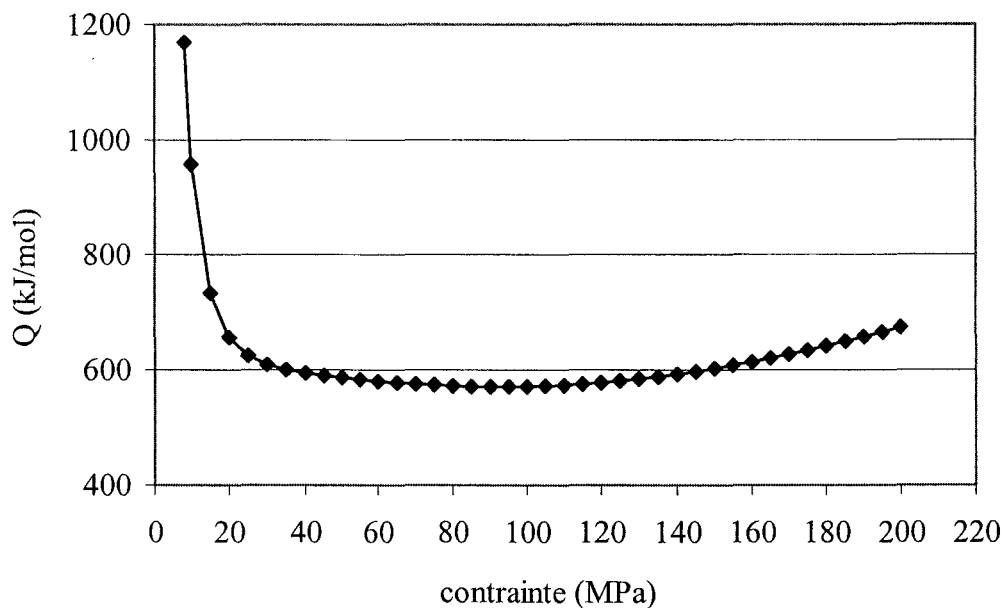


Figure IV - 5 : Variation en fonction de la contrainte de l'énergie d'activation apparente pour le composite SZ5.

II - 1 Cas du composite SZ5

a) Influence de la contrainte

Si on se réfère à la littérature [27-31] les résultats obtenus à basse contrainte trouvent leur origine dans la présence d'une contrainte seuil, qui doit être dépassée pour pouvoir observer la déformation du matériau, dont l'effet est d'accroître l'exposant de contrainte et l'énergie d'activation dans ce domaine de contrainte. Cette hypothèse est ici en accord avec les résultats de MFA qui montrent une diminution relative de l'aptitude au glissement des joints spinelle-spinelle par rapport aux joints spinelle-zircone à basse contrainte. Si cet argument est réaliste nous devrions pouvoir linéariser, en échelles logarithmiques, le domaine basse contrainte des courbes $\dot{\epsilon}(\sigma)$ en retranchant à tous les points expérimentaux la valeur de la contrainte seuil σ_s . Ceci revient à considérer comme variable dans la relation (II-7) non plus la contrainte appliquée mais une contrainte effective σ_e définie comme $\sigma - \sigma_s$.

Dans un premier temps nous considérons la courbe $\dot{\epsilon}(\sigma)$ obtenue à 1380°C, l'effet de la température sera étudié ultérieurement, et par ailleurs la tentative de linéarisation est appliquée jusqu'à des contraintes de 70MPa, la contrainte seuil n'étant sans doute que peu ressentie au dessus de cette valeur puisqu'elle est inférieure à 8 MPa. La Fig.IV-6 présente les résultats obtenus pour quatre valeurs de la contrainte seuil de 3 à 6 MPa. La meilleure linéarisation est obtenue pour des valeurs de l'ordre de 4 à 5 MPa, et l'on se rend compte ici que cette détermination n'est pas aisée compte tenu de l'incertitude sur les valeurs expérimentales des vitesses et de la faible valeur de la contrainte de seuil. Par ailleurs, pour les valeurs de 4 à 5 MPa, la pente des droites (c'est à dire l'exposant de contrainte effectif) est de l'ordre de 2, en bon accord avec divers modèles de la littérature [4,32,33]. On peut donc écrire à basse contrainte pour ce matériau, et à 1380°C, une loi de déformation plastique de la forme $\dot{\epsilon} = A(\sigma - \sigma_s)^2$, avec $\sigma_s \approx 4,5$ MPa.

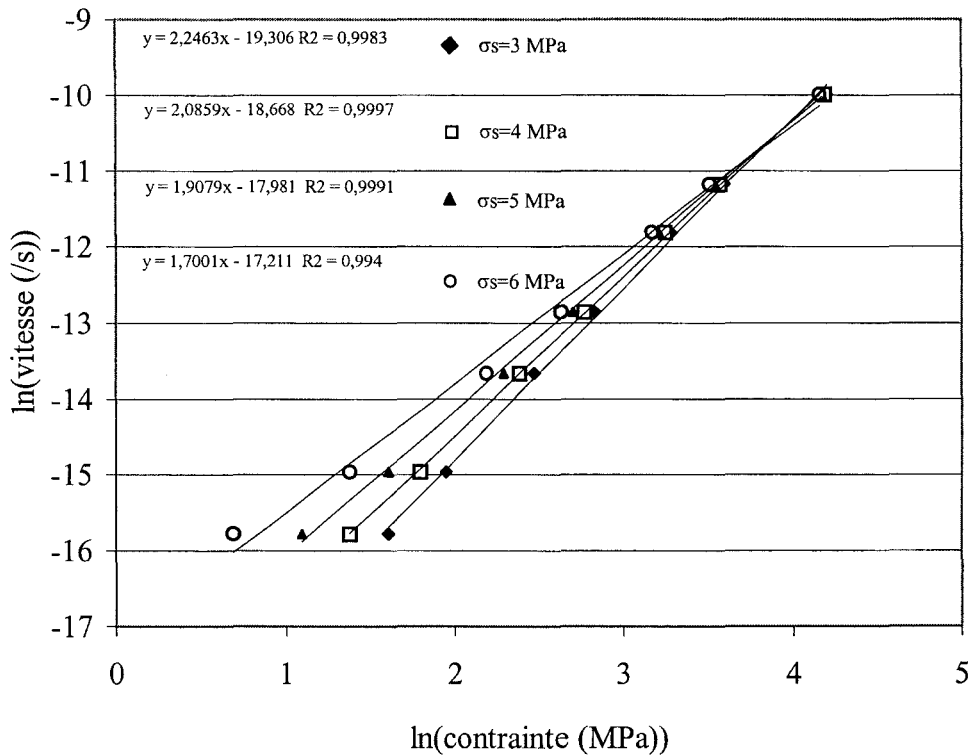


Figure IV - 6 : Analyse jusque 70 MPa de la courbe $\dot{\epsilon}(\sigma)$ obtenue à 1380°C pour le SZ5 en prenant en compte une contrainte seuil σ_s .

Dans la mesure où à forte contrainte les valeurs de l'exposant de contrainte sont de l'ordre de 1,5, il est logique d'admettre que la loi ci dessus n'est pas adéquate pour décrire la totalité du domaine de contrainte exploré et qu'il existe donc à haute contrainte une transition vers une loi en σ^n avec n inférieur à 2. Sans préjuger des résultats ultérieurs, la loi la plus logique que nous retenons est une loi linéaire, typique d'un fluage diffusionnel, c'est à dire $\dot{\epsilon} = B\sigma$.

En outre si ce sont ces seules deux lois qui régissent la déformation du SZ5, l'allure des courbes $\dot{\epsilon}(\sigma)$ montre que c'est la plus lente qui est observée et qu'en conséquence les deux mécanismes associés sont séquentiels. La relation entre la vitesse résultante et la vitesse de chacune des lois est alors:

$$1/\dot{\epsilon} = 1/\dot{\epsilon}_b + 1/\dot{\epsilon}_h \tag{IV-1}$$

avec

$$\dot{\epsilon}_b = A (\sigma - \sigma_s)^2 \tag{IV-2}$$

$$\dot{\epsilon}_h = B \sigma \tag{IV-3}$$

Les coefficients A et B ont été calculés dans le cas présent par ajustement avec les derniers points des domaines. Les valeurs sont présentées dans le tableau IV-1. Sur la Fig. IV-7 sont portées en fonction de la contrainte les vitesses de déformation expérimentales et celles calculées à partir de la relation (IV-1) et des valeurs du tableau IV-1. L'accord entre les deux courbes est suffisamment bon pour qu'on puisse admettre une description du domaine expérimental complet par les deux lois (IV-2) et (IV-3) correspondant à des mécanismes séquentiels.

Ces résultats se comparent à ceux de Beclin [7] obtenus sur des spinelles purs, pour lesquels à basse contrainte l'exposant de contrainte est égal à 2 alors qu'à forte contrainte la vitesse de déformation est proportionnelle à σ .

Température (°C)	1380
σ_s (MPa)	$4,5 \pm 0,5$
A ($s^{-1} \cdot MPa^{-2}$)	$1,07 \cdot 10^{-8}$
B ($s^{-1} \cdot MPa^{-1}$)	$3,06 \cdot 10^{-6}$

Tableau IV - 1 : Valeurs approchées de la contrainte seuil et des coefficients A et B des lois basse et haute contrainte à 1380°C.

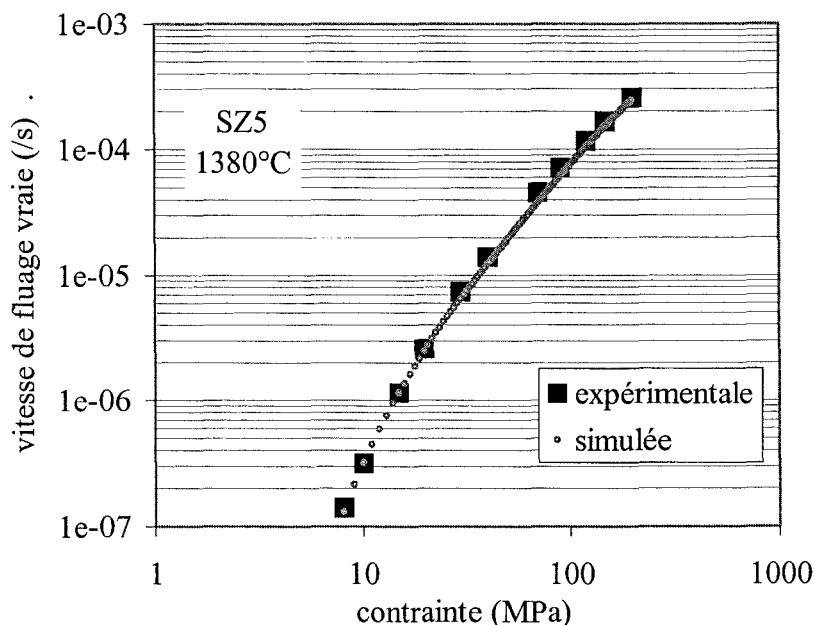


Figure IV - 7 : Comparaison entre les vitesses de fluage expérimentales et celles calculées à partir de l'équation (IV-1) en fonction de la contrainte, pour le SZ5 à 1380°C.

b) Influence de la taille de grain

Afin de mieux définir les lois basse et haute contrainte, pour discuter ultérieurement des mécanismes de déformation, il est souhaitable de connaître l'influence de la taille de grain. Celle ci intervient dans les termes A et B des relations (IV-2) et (IV-3), qui rendent compte en partie de la structure des matériaux, et également dans la valeur de la contrainte de seuil σ_s . Cette influence est délicate à analyser en raison du caractère biphasé du matériau qui nécessite en théorie la connaissance des deux tailles de grain et de la loi de comportement global. Si les tailles de grain sont aisément mesurables, leur effet individuel sur la vitesse de fluage l'est beaucoup moins, et la façon dont ces effets se combinent impossible à prévoir. Ce dernier point n'est ni plus ni moins que la modélisation du comportement d'un composé à partir de ceux des constituants de base.

Compte tenu des comportements relatifs en fluage des différents matériaux qui montrent qu'à même contrainte la vitesse de déformation croît avec le taux de zircon, des résultats de l'étude de MFA qui indiquent, au moins à basse contrainte, que le glissement sur les joints spinelle-spinelle est plus difficile que sur les joints spinelle-zircon, nous faisons l'hypothèse que le spinelle est une phase beaucoup moins ductile que la zircon et nous assimilons cette dernière à une phase très molle analogue à du vide. Cette hypothèse est la façon la plus simple de considérer le matériau; elle ne nécessite pas de connaître, comme c'est le cas ici, la rhéologie de la phase zircon. L'effet de la taille de grain est donc limité à celui de la phase spinelle. Ainsi que la suite le montrera, cette hypothèse est proche de la réalité. Dans les relations IV-2 et IV-3 les termes A et B sont ainsi mis sous la forme la plus habituelle:

$$A = \frac{A'}{d^a} \quad (\text{IV-4})$$

$$B = \frac{B'}{d^b} \quad (\text{IV-5})$$

avec d la taille des grains de spinelle.

En ce qui concerne la dépendance de la contrainte seuil avec d, les déterminations de celle ci à 1380°C pour les différents matériaux sont rassemblées dans le tableau IV-2. Sans que l'on puisse en tirer une loi expérimentale précise, on constate que la contrainte seuil augmente quand la taille de grain diminue. Nous allons donc utiliser, ainsi que cela est proposé par différents auteurs [4,31,34], une relation dans laquelle la contrainte seuil est inversement proportionnelle à la taille de grain soit :

$$\sigma_s = \frac{\phi}{d} \quad (\text{IV-6})$$

avec $\phi = 3,9 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}$.

Matériau	SZ0	SZ5	SZ20	SZ30
d (μm)	1,2	0,85	0,67	0,67
Contrainte seuil (MPa)	3 à 4	4 à 5	~ 5	5 à 6

Tableau IV - 2 : Estimation des contraintes seuil pour les différents matériaux à 1380°C.

Nous allons pouvoir maintenant simuler les exposants de taille de grain et comparer avec les valeurs expérimentales. Quatre combinaisons de valeurs de a et b, qui sont les exposants de taille de grain des mécanismes à basse ou haute contrainte, ont été utilisées en prenant a=1 ou 2 et b= 2 ou 3 qui sont les valeurs entières les plus probables.

La fig.IV-8 montre l'évolution de l'exposant de taille de grain pour les quatre couples de valeurs pour une variation de taille de grain de 0,95 μm à 1,35 μm qui représente un compromis entre les valeurs réelles expérimentales (Tableau III-8), (l'exposant n'est que faiblement dépendant de la taille finale). Deux conclusions peuvent être tirées de cette figure : (i) l'exposant évolue continûment avec la contrainte et ne correspond que rarement à celui d'une des lois de base, (ii) c'est le couple a=1 et b=3 qui rend le mieux compte de nos valeurs expérimentales. En particulier à basse contrainte la valeur mesurée est en accord avec une contrainte seuil inversement proportionnelle à la taille de grain.

Dans ces conditions à 1380°C les lois basse et haute contrainte qui décrivent le fluage du SZ5 sont:

$$\dot{\epsilon}_b = \frac{9,2 \cdot 10^{-9}}{d} \left(\sigma - \frac{3,9}{d} \right)^2 \quad (\text{IV-7})$$

$$\dot{\epsilon}_h = \frac{2,02 \cdot 10^{-6}}{d^3} \sigma \quad (\text{IV-8})$$

avec σ en MPa et d en μm .

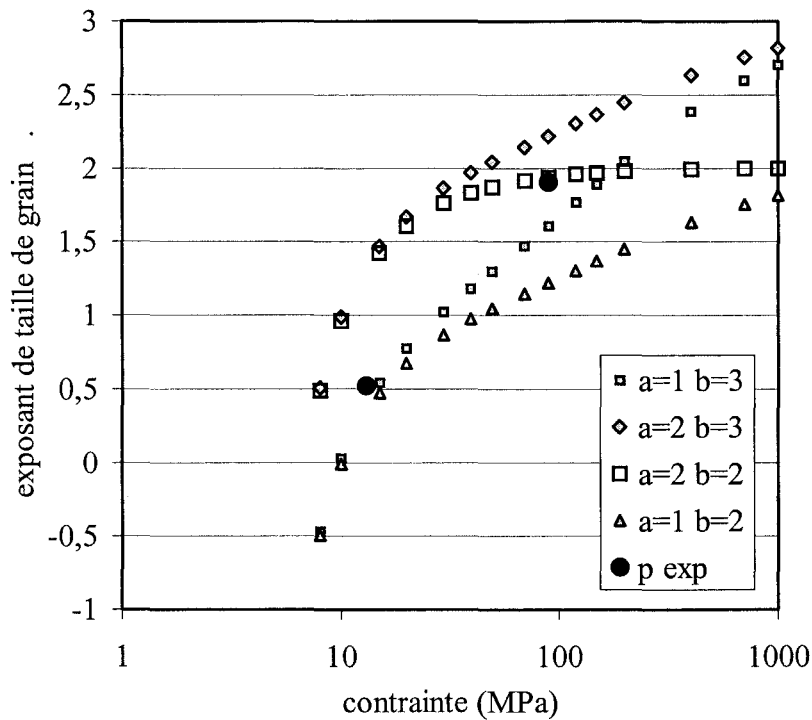


Figure IV - 8 : Comparaison pour le SZ5 à 1380°C des exposants de taille de grain expérimentaux avec les exposants simulés pour une variation de taille de grain de 0,95 à 1,35 μm pour quatre couples (a/b) d'exposants à basse et haute contrainte.

c) Influence de la température

Comme nous venons de le voir, le comportement mécanique du SZ5 peut être décrit de façon satisfaisante comme le résultat de deux mécanismes séquentiels opérant à basse ou à forte contrainte. Les énergies d'activation mesurées ne rendent pas compte de cette réalité. Il est cependant possible de recalculer l'énergie d'activation associée à chaque mécanisme à partir des lois précédentes dans lesquelles: $A = A^* \exp\left(-\frac{Q_b}{RT}\right)$ et $B = B^* \exp\left(-\frac{Q_h}{RT}\right)$ c'est à dire :

$$\dot{\epsilon}_b = A^* (\sigma - \sigma_s)^2 \exp\left(-\frac{Q_b}{RT}\right) \quad (\text{IV-9})$$

$$\dot{\epsilon}_h = B^* \sigma \exp\left(\frac{Q_h}{RT}\right) \quad (\text{IV-10}).$$

Il suffit pour cela dans un premier temps d'estimer la contrainte seuil à 1350 et 1410°C puis de calculer les constantes A(T) et B(T) de la même manière qu'à 1380°C. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-3 ainsi que les incertitudes estimées. Cette détermination met en avant l'influence de la température sur la contrainte seuil qui obéit à une loi décroissante logique.

Température (°C)	1350	1380	1410
σ_s (MPa)	$6,5 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$	$3 \pm 0,5$
$A(10^{-8} \text{ s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-2})$	$0,47 \pm 0,05$	$1,07 \pm 0,1$	$2,05 \pm 0,13$
$B(10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1})$	$1,37 \pm 0,35$	$3,06 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,6$

Tableau IV - 3 : Estimation des coefficients A et B et des contraintes seuil pour le SZ5 à 1350, 1380 et 1410°C.

La Fig.IV-9 montre la détermination des énergies basse et haute contrainte qui conduit à des valeurs de l'ordre de 560 et 620 kJ/mol respectivement. Compte tenu de la marge d'erreur estimée à 15 à 20 % il est difficile d'émettre un avis sur les valeurs relatives de ces deux énergies. Disons simplement qu'elles sont du même ordre de grandeur et proches de la valeur déterminée à 100MPa. La Fig. IV-10 présente à partir des valeurs de A et B à 1350 et 1410°C l'évolution de l'énergie d'activation apparente en fonction de la contrainte. Cette courbe est très semblable à celle de la Fig. IV-4 et, en particulier, on retrouve à 10 MPa une valeur de l'ordre de 1100kJ/mol et vers 100 MPa une énergie de 600 kJ/mol.

En résumé le comportement plastique du SZ5 et en bonne accord avec celui résultant de deux mécanismes séquentiels opérant l'un à basse contrainte, et faisant intervertir une contrainte seuil, et l'autre à haute contrainte de type diffusionnel.

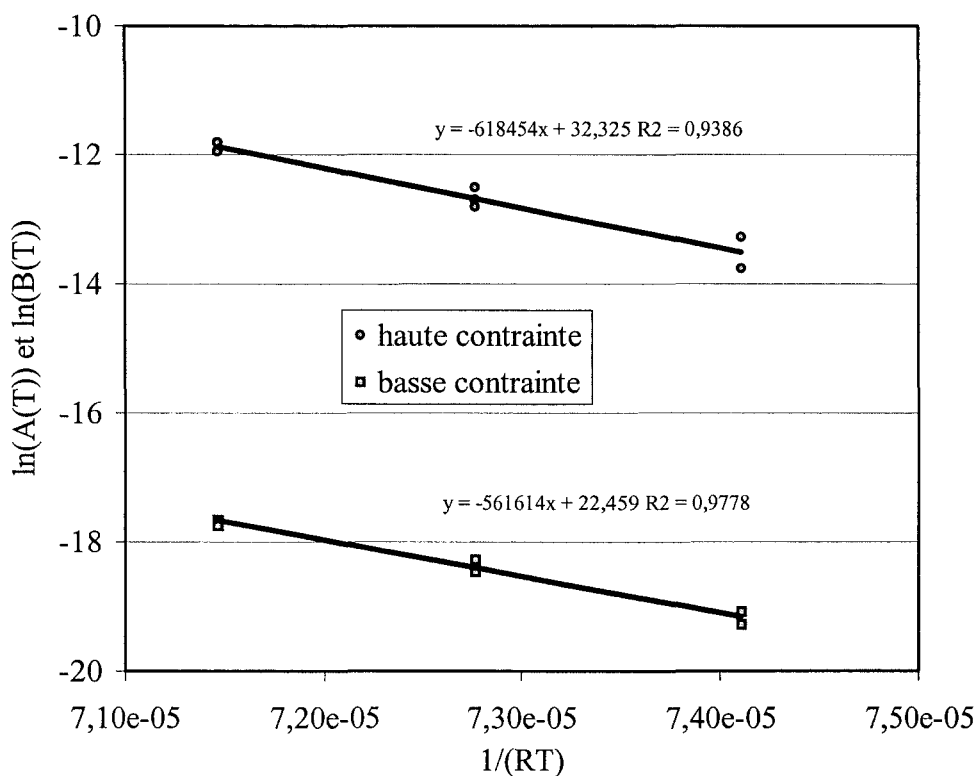


Figure IV-9 : Détermination des énergies d'activation basse et haute contrainte à partir des valeurs du tableau IV-3.

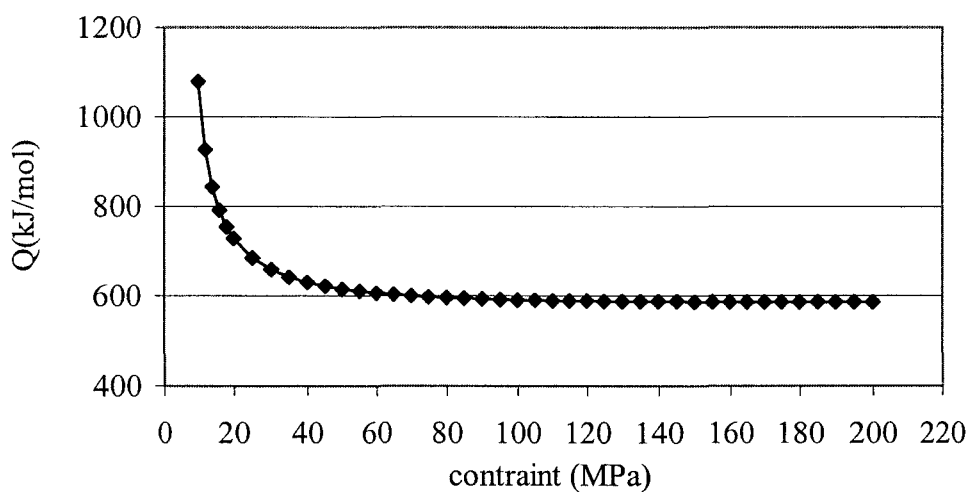


Figure IV - 10 : Evolution avec la contrainte de l'énergie d'activation du SZ5 à partir des coefficients du tableau IV-3 à 1350 et 1410°C.

Nous allons maintenant à partir de ces résultats analyser le comportement des autres matériaux.

II – 2 ANALYSE DU COMPORTEMENT RELATIF DES MATERIAUX

Il faudrait, pour cela, partir du comportement des constituants de base, ce qui n'a pas été possible puisque celui de la zircone est difficile à appréhender. Par contre, comme nous l'avons déjà évoqué, la zircone est plus ductile que la phase spinelle et peut être considérée comme une phase molle par rapport à la matrice. Il nous a donc sembler raisonnable d'utiliser dans le cas présent le modèle rhéologique de Chen [35] pour décrire le comportement des différents matériaux étudiés. Ce modèle est rappelé en annexe1; il a pour but de prévoir à partir de la rhéologie de la matrice la vitesse de déformation de matériaux composites dans lesquels les particules de seconde phase sont infiniment dures ou au contraire infiniment molles par rapport à la matrice. La vitesse de déformation du composite est obtenue à partir de celle de la matrice par l'expression:

$$\dot{\epsilon}_{\text{comp}} = (1 - V)^q \dot{\epsilon}_{\text{mat}} \quad (\text{IV-11})$$

dans laquelle V est la fraction volumique de seconde phase et q un exposant qui dépend de l'inclusion:

$$q = \frac{n}{2} + 2 \quad (\text{avec } n \text{ l'exposant de contrainte dans la loi } \dot{\epsilon}_{\text{mat}} = K\sigma^n)$$

pour des inclusions dures

$$q = -\frac{53n + 2}{36} \quad \text{pour des inclusions molles.}$$

La relation IV-11 a été appliquée ici pour chacun des deux domaines de contrainte. A partir de cette loi il est également possible de procéder de façon inverse et ainsi de déterminer les vitesses de fluage d'un matériau qui ne comporterait ni porosité ni gros grains quasiment indéformables si l'on en connaît le comportement réel.

Ce modèle est également utilisable présentement parce qu'il ne semble pas qu'on observe des modifications de composition chimique qui induiraient des variations conséquentes de diffusivité des différentes espèces, c'est à dire que les deux phases semblent se comporter comme si elles étaient seules.

II - 2 - 1 Cas du SZ0

Les vitesses de fluage du matériau spinelle ont été déterminées en tenant compte d'une part que le SZ5 contient approximativement 3 % de gros grains de spinelle, et d'autre part que le SZ0 possède la même proportion de gros grains ainsi que 4,5 % de porosité.

Pour un matériau spinelle idéal sans porosité qui serait constitué de grains de même taille d , les lois basse et haute contrainte seraient ainsi:

$$\dot{\epsilon}_b = \frac{9,9 \cdot 10^{-9}}{d} \left(\sigma - \frac{3,9}{d} \right)^2 \quad (\sigma \text{ en MPa et } d \text{ en } \mu\text{m}) \quad (\text{IV-12})$$

$$\dot{\epsilon}_h = 2,07 \cdot 10^{-6} \frac{\sigma}{d^3} \quad (\text{IV-13})$$

La Fig.IV-11 présente l'accord entre les vitesses expérimentales du SZ0 et celles calculées par les lois ci dessus en corrigeant des gros grains et de la porosité. L'accord entre ces deux types de vitesse est très bon et accrédite la validité du modèle utilisé, au moins entre le SZ5 et SZ0.

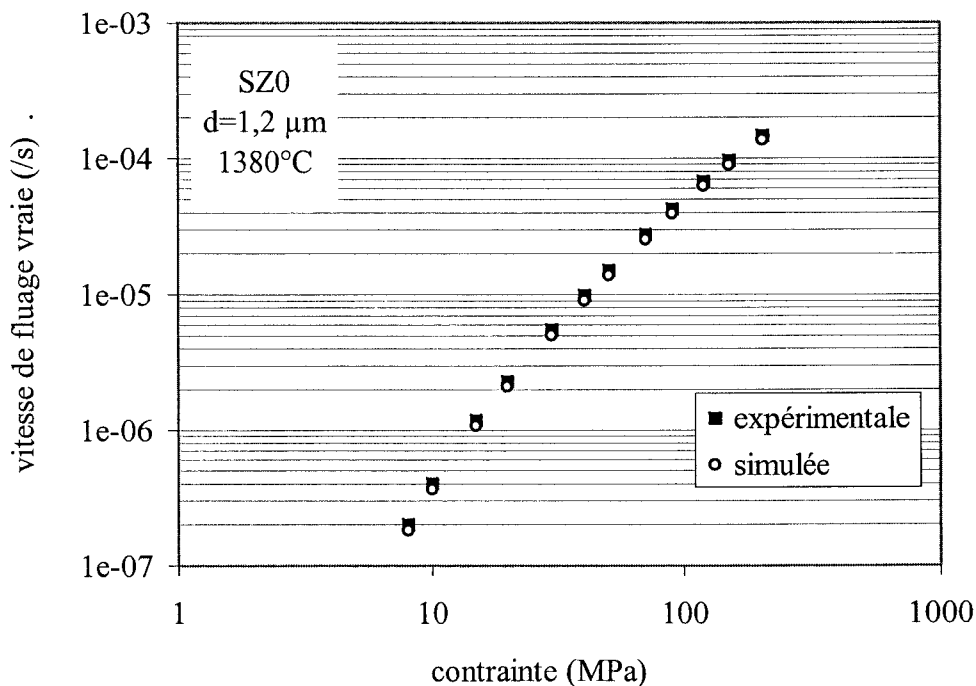


Figure IV - 11 : comparaison des vitesses de déformation pour le SZ0 à 1380°C.

II - 2 - 2 Cas du composite SZ20

Ce composé contient 13,7 % en volume de zircon et la taille moyenne des grains de spinelle est $0,67 \mu\text{m}$. Le calcul des vitesses de fluage a été fait à partir des relations (IV-11, IV-12, IV-13). Une comparaison des vitesses expérimentales et simulées est présentée dans la Fig IV-12. Ici aussi l'accord est relativement correct pour supporter l'hypothèse concernant le rôle des particules de zircon. Nous avons calculé pour ce matériau les valeurs de l'exposant de taille de grain que l'on devrait observer en fonction de la contrainte pour des lois basse et haute contrainte en $1/d$ et $1/d^3$ respectivement. Le résultat est présenté sur la Fig IV-13. Sans être un accord parfait, les valeurs expérimentales concordent plus ou moins avec la courbe théorique.

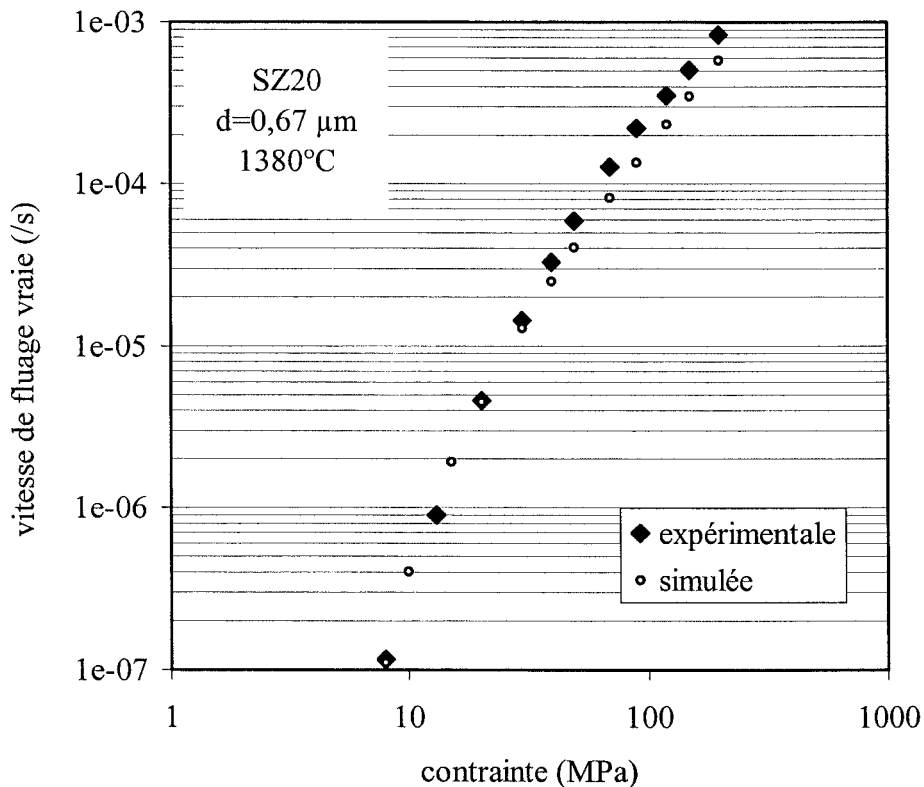


Figure IV - 12 : Comparaison des vitesses de déformation calculées et expérimentales pour le SZ20 à 1380°C .

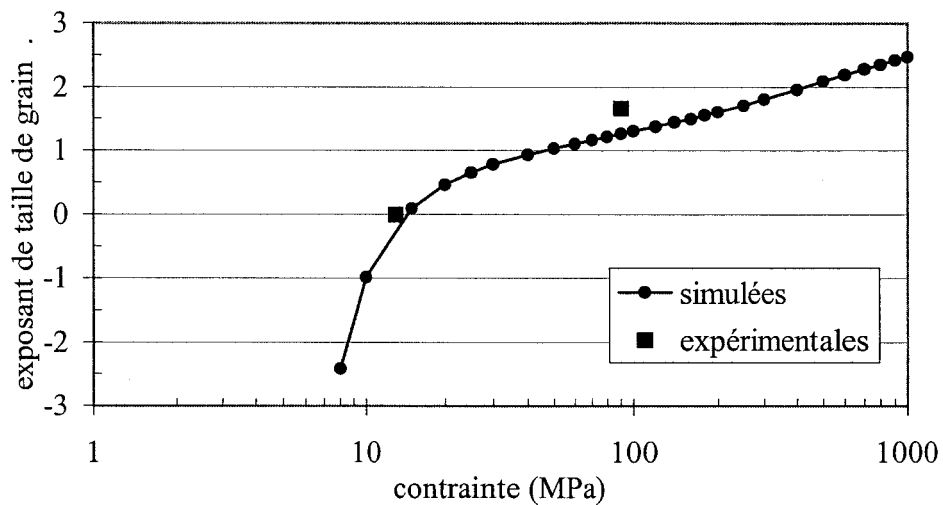


Figure IV - 13 : Simulation de l'évolution de l'exposant de taille de grain pour le SZ20 pour une variation de taille de grain de 0,67 à 0,99 μm à 1380°C.

III - 3 - Cas du composite SZ30

Dans ce matériau la phase zirconie représente 21,3 % en volume et les grains de spinelle ont une taille moyenne de 0,67 μm . Les vitesses de fluage selon le modèle de Chen ont été calculées comme précédemment et sont portées dans le diagramme de la Fig IV-14 avec les vitesses expérimentales. Par rapport aux cas précédents l'accord entre les deux types de vitesse est un peu moins bon, toutefois l'allure de la courbe $\dot{\epsilon}(\sigma)$ est respectée. Ce léger désaccord peut trouver son origine dans le modèle lui même qui est fait pour des taux de seconde phase petit, et ne prend pas en compte la forme et la taille des particules de cette seconde phase. A 20 % de particules de zirconie un début de percolation, certes faible, existe qui modifie localement la répartition des contraintes au profit de la phase spinelle et peut induire ainsi des vitesses légèrement supérieures à celles prévues par ce modèle. Il est difficile ici, pour expliquer l'écart constaté à haute contrainte d'incriminer une plasticité additionnelle résultant du glissement de dislocations intragranulaires.

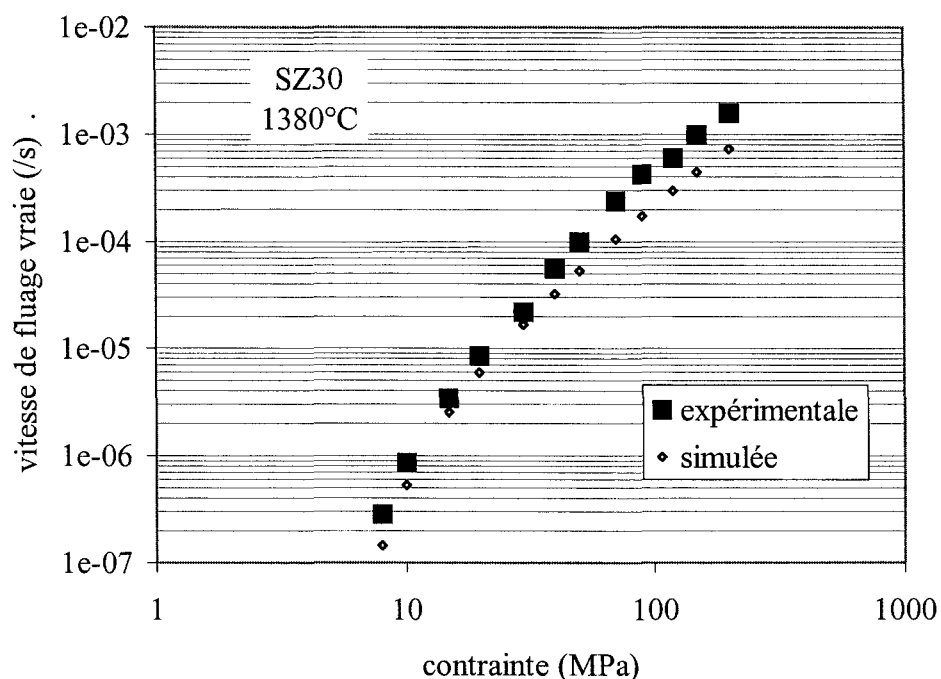


Figure IV - 14 : Comparaison des vitesses de déformation simulées et expérimentales pour le SZ30 à 1380°C.

II - 2 - 4 - Conclusion sur le modèle

Le modèle de Chen qui a été utilisé ici en assimilant les particules de zircone à une phase très molle, a permis de rendre compte avec un bon accord des vitesses de fluage des différents matériaux. Une dernière validation concerne l'évolution de l'exposant de contrainte avec celle-ci (Fig.IV-15). On retrouve pour un composé donné le même type de variation que celle observée expérimentalement (Fig.III-33) et pour l'ensemble des composés le même décalage de la courbe $n(\sigma)$ vers des valeurs plus grandes, aussi bien à basse qu'à haute contrainte, quand on considère un taux de zircone croissant. On peut donc admettre raisonnablement que ce modèle, avec les hypothèses qui y sont attachées donne une description très acceptable des comportements respectifs du spinelle et des composites.

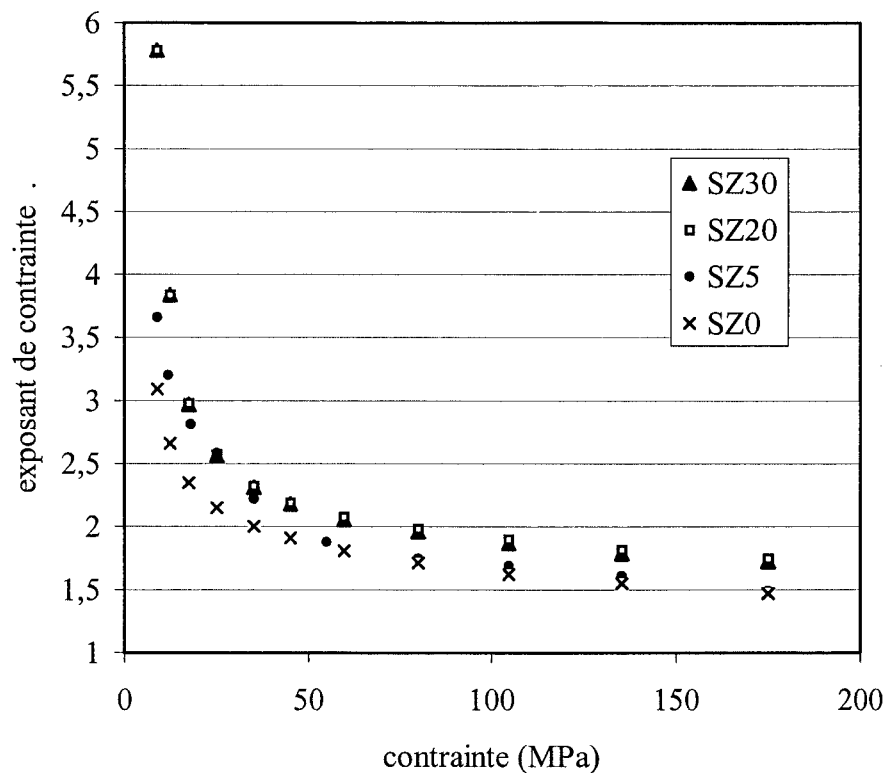


Figure IV - 15 : Evolution en fonction de la contrainte des exposants de contrainte simulés pour les différents matériaux à 1380°C.

III - DISCUSSION GENERALE

L'analyse des observations structurales et des résultats de fluage montre que la déformation des différents matériaux provient d'une importante contribution du glissement aux joints de grain accommodé par un transport diffusionnel de matière au vu des énergies d'activation des lois basse et haute contrainte. Ces énergies sont peu sensibles à la fraction volumique de zircon et semblent pouvoir être attribuées à la diffusion dans la matrice spinelle.

La loi qui correspond au domaine des hautes contraintes est une loi de type diffusionnel classique dans laquelle la vitesse est proportionnelle à l'inverse du cube de la taille de grain. C'est donc une loi de type Coble ou équivalent qui est suggérée par notre analyse précédente. Dans le spinelle, si les données de diffusion en volume sont plus ou moins bien établies, la diffusion aux joints est par contre moins connue et il est ainsi difficile d'identifier nos valeurs d'énergie d'activation.

Nous avons toutefois voulu vérifier si la diffusion en volume pouvait rendre compte de nos vitesses expérimentales en considérant non pas le modèle classique de Nabarro-Herring [1] mais celui d'Ashby et Verrall [4] qui, compte tenu de chemins de diffusion plus courts, prévoit des vitesses plus importantes:

$$\dot{\epsilon} = 98 \frac{\sigma \Omega}{kT d^2} D_v \quad (\text{IV-14})$$

Nous avons utilisé le coefficient de diffusion en volume de l'oxygène en prenant à 1380°C une moyenne entre ceux publiés par Reddy et Cooper [36] et par Ando et Oishi [37] soit $D_{O,v} = 4.10^{-20} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. (les deux valeurs données par ces auteurs ne diffèrent pas d'un facteur deux). Cette relation a été établie pour le cas du spinelle SZ0 en prenant : $\Omega = 30.10^{-30} \text{m}^3$ et $d = 1,2 \mu\text{m}$, d'où

$$\dot{\epsilon}_v = 3,58.10^{-15} \sigma \quad (\text{IV-15}).$$

Sur la Fig.IV-16 nous avons reporté en fonction de la contrainte, outre les deux relations (IV-12) et (IV-13), les vitesses expérimentales et celles obtenues par la relation (IV-15). On constate que, même pour des conditions favorables quant aux chemins de diffusion, la diffusion en volume conduit à des vitesses environ 200 fois plus faibles que celles données par la loi du domaine haute contrainte et qu'en aucun cas il est possible de rendre compte de nos vitesses expérimentales par la diffusion en volume. Il est donc tout à fait logique d'attribuer le domaine haute contrainte à un mécanisme où la diffusion aux joints accommode le glissement. On peut aussi estimer, toujours à partir du même modèle, un ordre de grandeur du coefficient de diffusion aux joints δD_j en utilisant la relation

$$\dot{\epsilon} = 98 \frac{\sigma \Omega \Pi \delta D_j}{kT d^3} \quad (\text{IV-16})$$

soit $\delta D_j = 3.10^{-24} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Cet ordre de grandeur est tout à fait correct si l'on compare par exemple à ce qui a été publié dans l'alumine ($\sim 5.10^{-23} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$) à la même température [38].

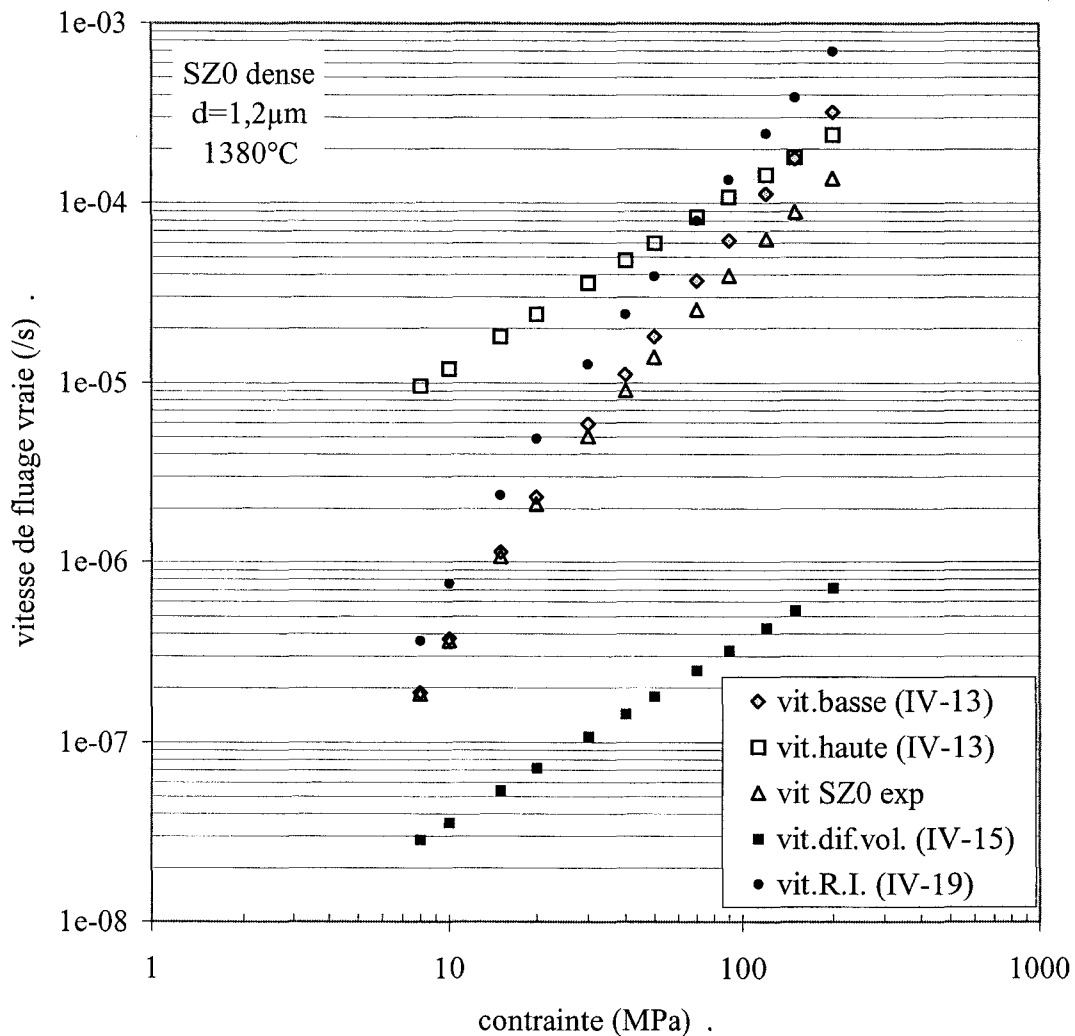


Figure IV-16 : Comparaison des vitesses de déformation expérimentales, avec celles résultant des lois basse et haute contrainte (IV-12 et IV-13) et celles prévues par les modèles de diffusion en volume (IV-15) et de réaction d'interface (IV-19).

A faible contrainte, l'exposant de contrainte de 2 suggère un mécanisme où le glissement aux joints est gouverné par une « réaction d'interface ». Les joints ne se comportent plus comme des puits ou des sources parfaits pour la création ou l'annihilation des lacunes. C'est donc cette étape, et non plus le transport entre puits et source comme pour le domaine haute contrainte, qui devient prépondérante. Ces aspects ont été développés par plusieurs auteurs [4,33,39].

Le phénomène de réaction d'interface se produit quand les dislocations de joints, qui représentent les irrégularités de surface nécessaires à l'absorption ou à l'émission des lacunes,

ne sont pas en nombre suffisant comparées aux flux de lacunes ou ne sont pas suffisamment mobiles, en raison par exemple de la présence d'impuretés qui piègent ces dislocations. Dans le cas présent, ce dernier point est difficile à accepter et c'est donc une densité trop faible de dislocations de joint que nous admettrons être à l'origine du comportement observé.

La vitesse de déformation résultant du mouvement de ces dislocations de joint, est donnée par [32] :

$$\dot{\epsilon}_j = \frac{\rho b_n V_{dis}}{d} \quad (IV-17)$$

relation dans laquelle b_n est le vecteur de Burger des dislocations de joint, de l'ordre du 1/3 de b , le vecteur de Burger des dislocations de réseau, et ρ la densité de dislocation mobile telle que $\rho \sim 0,5\sigma/\mu b_n$ [32] avec μ le module de cisaillement. La vitesse des dislocations est le produit de la force par la contrainte soit $F=\sigma b_n$ par leur mobilité M , qui red compte des interactions locales au niveau du joint, soit : $V_{dis}=MF$. Dans le cas intrinsèque où il n'y a pas d'impuretés est donnée par, $V_{dis} = \frac{D_j b}{kT}$ [32].

On arrive ainsi selon Artz et coll [32] à une expression de la vitesse égale à :

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{1}{3} \frac{b \cdot b_n D_j}{kT \mu d} \sigma^2 \quad (IV-18)$$

Le résultat est porté sur la Fig.IV-16 en prenant: $b=3 \cdot 10^{-10}$ m, $b_n=10^{-10}$ m, $\mu=10^{11}$ Pa, $d=1,2 \mu$ m, $T=1380^\circ$ C et $D_j = \frac{\delta D_j}{6 \cdot 10^{-10}}$ ($\delta \sim 6 \cdot 10^{-10}$ m), soit:

$$\dot{\epsilon}_j \sim 1,8 \cdot 10^{-8} (\sigma - 3,5)^2 \quad (IV-19)$$

(avec σ en MPa) en prenant en compte la présence d'une contrainte seuil.

Compte tenu des approximations, les vitesses obtenues par la loi basse contrainte et celles calculées avec la réaction d'interface sont en bon accord et confirment que le domaine basse contrainte peut être décrit par une réaction d'interface résultant d'une densité de dislocations de joint trop faible pour que la concentration de défauts à l'équilibre puisse être maintenue. Pour une contrainte de 100 MPa, la densité de dislocations de joint serait de $5 \cdot 10^6$ m⁻¹. Cette valeur est difficilement vérifiable. En effet, la présente analyse suppose que la densité de dislocations de joint est en équilibre avec la contrainte, ce qui s'accorde d'ailleurs avec le fait que l'exposant de contrainte n'est pas sensible au signe du saut de contrainte.

Dans ces conditions, les échantillons étant refroidis depuis la température d'essai sans contrainte appliquée ou presque, la densité de dislocations de joint doit être faible dans ces échantillons. Il ressort de ce constat qu'il faudrait refroidir sous contrainte. Les dislocations de joints observées sont en densité supérieure à la valeur précédente et représentent sans doute des configurations stables, de type sous joints, plus difficiles à faire disparaître.

Dans le domaine de la réaction d'interface, c'est aussi la diffusion aux joints qui est active et il n'est pas étonnant de trouver dans ces conditions des énergies approximativement égales pour les lois basse et haute contrainte.

En ce qui concerne l'amplitude de la contrainte seuil, elle est en accord avec ce que l'on peut attendre d'une fluctuation de la longueur des dislocations, dont la variation correspondante d'énergie doit être fournie par la contrainte. Arzt et Coll [32] proposent ainsi une valeur du seuil de:

$$\sigma_s = \frac{0,4\sqrt{2}\mu b_n}{d} \quad (\text{IV-20})$$

soit ~ 5 MPa, valeur qui concorde avec nos estimations de σ_s .

Toutefois, pour être sûr que notre contrainte seuil est bien liée à cette fluctuation, il faudrait vérifier la façon dont son amplitude évolue avec la température, la relation IV-20 la liant à la variation de μ simplement. Compte tenu de l'imprécision quant à la détermination de σ_s , il serait nécessaire d'étendre la gamme des températures d'essai.

La déformation du SZ0, mais aussi celle des composites, peut donc être décrite comme résultant de deux processus en série, le transport diffusif d'atomes dans les joints du polycristal et leur absorption ou émission sur des sites qui correspondent aux dislocations de joints. Quand celles-ci sont en trop petite quantité, la vitesse de déformation est limitée. Il faut se rappeler que les joints spinelle-spinelle apparaissent relativement plans, ce qui peut être une indication de la difficulté à multiplier les dislocations de joints. En raison de tailles de grain relativement petites, sous le micromètre, le domaine de déformation gouvernée par le transport d'atome est alors rejeté vers les très hautes contraintes et c'est principalement la loi de basse contrainte qui est observée.

Peut-on admettre une contribution du glissement de dislocations intragranulaires à la vitesse de déformation? Tout d'abord de telles dislocations ne sont que très rarement observées. Ensuite, si l'on en croit Duclos [40], dans l'orientation pour laquelle le monocristal de rapport Al/Mg=1,1 est le plus ductile, c'est à dire $\langle 001 \rangle$, la vitesse obtenue à 1600°C sous 180 MPa n'est que de $3,8 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$; il est difficile dans ces conditions d'admettre, dans notre

cas, qu'à 1400°C les dislocations puissent engendrer une déformation notable. La vitesse de déformation dans nos expériences ne peut ainsi être reliée qu'aux deux mécanismes présentés ci avant.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 **F.R.N. Nabarro**, « Steady state diffusional creep », *Phil. Mag.*, **16** (1967), 231.
- 2 **R.L. Coble**, « A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials », *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 1679.
- 3 **R. Baddi, R. Duclos, et J. Crampon**, « Neighbour switching by grain boundary penetration during diffusional deformation of an alumina-zirconia composite », *Mat. Sci. Eng.*, **A-165** (1993), L1.
- 4 **M.F. Ashby et R.A. Verrall**, « Diffusion accommodation flow and superplasticity », *Acta Metall.*, **21** (1973), 49.
- 5 **J.R. Spingarn et W.D. Nix**, « Diffusional creep and diffusional accommodated grain rearrangement », *Acta Metall.*, **26** (1978) 1389.
- 6 **R. Lappalainen, A. Pannikat, R. Raj.**, « Superplastic flow in a non stoichiometric Ceramic : Magnesium Aluminate Spinel », *Acta Metall. Mater.*, **41** (1993), 1229.
- 7 **F. Beclin, R. Duclos, J. Crampon et F. Valin**, « Microstructural superplastic deformation in MgO.Al₂O₃ Spinel », *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 2753.
- 8 **F. Beclin**, « Etude mécanique et microstructurale de la déformation superplastique du spinelle MgAl₂O₄ », Thèse d'université, Université des sciences et technologies de Lille, (1995).
- 9 **T. Sone, H. Akagi, Y. Takada**, « Abst.of 94th meeting of Am.Ceram.Soc., Minneapolis (1992).
- 10 **A.G. Evans, J.P. Rice et J.P. Hirth**, « Suppression cavity formation in ceramics : prospects for superplasticity », *J.Am.Ceram.Soc.*, **63** (1980), 368.
- 11 **A.G. Evans et R. Rana**, « High temperature failure mechanisms in ceramics », *Acta Metall.*, **28** (1980), 129.
- 12 **A.G. Evans**, « Deformation and failure caused by grained boundary sliding and brittle cracking », *Acta Metall.*, **28** (1980), 115.
- 13 **Hsueh et A.G. Evans**, « Creep fracture in ceramic polycrystals », *Acta Met.*, **29** (1981), 1910.
- 14 **R. Duclos et J. Crampon**, « Grain boundary-inclusion interactions in a zirconia-alumina ceramic composite », *Scripta Metall. Mater.*, **24** (1990), 1825.

- 15 **R. Martinez, R. Duclos et J. Crampon**, « Structural evolution of a 20% ZrO₂/Al₂O₃ ceramic composite during superplastic deformation », *Scripta Metall. Mater.*, **24** (1990), 2979.
- 16 **T.G. Langdon**, « Grain boundary processes », in : R.C. Bradt, R.E. Tressler (Eds.), *Deformation of Ceramics Materials*, Plenum Press, New York, 1975, 101.
- 17 **A.H. Chokshi**, « An evaluation of the grain boundary sliding contribution to the creep deformation in polycrystalline alumina » *J.Mater.Sci.*, **25** (1990), 3221.
- 18 **L. Clarisse, A. Bataille, Y. Pennec, J. Crampon et R. Duclos**, « Investigation of grain boundary sliding during superplastic déformation of a fine-grained alumina by atomic force microscopy », *Ceram.Int.*, **25** (1999), 389.
- 19 **L. Clarisse, F. Petit, J. Crampon et R. Duclos**, « Characterization of grain boundary sliding in a fine-grained alumina-zirconia ceramic composite by atomic force microscopy », *Ceram. Int.* accepté pour publication.
- 20 **T. Chandra, J.J. Jonas et D.M.R. Taplin**, « Grain boundary sliding and intergranular cavitation during superplastic deformation of α/β brass », *J.Mater.Sci.*, **13** (1978), 2380.
- 21 **P. Shariat, R.B. Vastava et T.G. Langdon**, « An evaluation of the roles of intercrystalline and interphase boundary sliding in two phase superplastic alloys », *Acta.Metall.*, **30** (1982), 285.
- 22 **R.B. Vastava et T.G. Langdon**, « An investigation of intercrystalline and interphase boundarind sliding in the superplastic Pb-62% Sn eutectic », *Acta Metall.* **27** (1979), 251.
- 23 **Y.M. Chiang, W. Kingery**, « Grain boundary migration in non stoïchiometric solids solutions of magnesium aluminate spinel : II, effects of grain boundary non stoïchiometry », *J.Am.Ceram.Soc.*, **73** (1990), 1153.
- 24 **K.L. Kliever, J.S. Koehler**, « Space charge in ionic crystals. I. general approach with application to NaCl », *Phys.Rev.*, **4A**.[140] (1965), 1226.
- 25 **R.B. Poeppel et J.M. blakely**, « Origin of equilibrium space charge potentials in ionic crystals », *Surf. Sci.*, **15** (1969), 507.
- 26 **J. Jamnik et R. Raj**, « Space-Charge-controlled diffusionnal creep : Volume diffusion Case » *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996), 193.
- 27 **R. Raj**, « Model for interface reaction control in superplastic deformation of non-stoichiometric ceramics », *Mat. Sci. Eng.*, **A166** (1993), 89.
- 28 **F. A. Mohamed**, « Interpretation of superplastic flow in terms of threshold stress », *J. Mat. Sci.*, **18** (1983), 582.
- 29 **R. Duclos et J. Crampon**, « Diffusionnal creep of a SiC whiskers reinforced alumina/zirconia composite », *Scripta Met. Mat.* , **23** (1989), 1673.

- 30 **A. Bravo-Leon, M. Jimenez-Melendo, A. Dominguez-Rodriguez et A.H. Chokshi**, « The role of threshold stress in the superplastic deformation of fine-grained yttria-stabilized zirconia polycrystals », *Scripta Mat.*, **34** (1996), 1155.
- 31 **R.G. Peters**, « An empirical law of the threshold stress for diffusion creep in pure single-phase, Non-porous solids », *Scripta Met.*, **17** (1983), 587.
- 32 **E. Artz, M.F. Ashby and R.A. Verrall**, « Interface controlled diffusional creep », *Acta Met.*, **31** (1983), 1977.
- 33 **B. Burton**, « Interface reaction controlled diffusional creep : A consideration of grain boundary dislocation climb sources », *Mater. Sci. Eng.*, **10** (1972), 9.
- 34 **A.E. Geckinli**, « Grain boundary sliding model for superplastic deformation », *Metal Sci.*, **17** (1983), 12.
- 35 **I. Chen**, « Superplastic flow of two phase alloys », International Conference on superplasticity, Grenoble Sept.16-19, Edition du C.N.R.S. Paris (France) (1985).
- 36 **K.P.R. Reddy et A.R. Cooper**, « Oxygen diffusion in aluminate spinel », *J. Am. Ceram.Soc.*, **54** (1971), 368.
- 37 **K.Ando et Y. Oishi**, « Effect of ratio of surface area to volume on oxygen self-diffusion coefficients determined for crushed MgO-Al₂O₃ spinels », *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983), 131.
- 38 **R.M. Cannon, W.H. Rhodes, et A.H. Heuer**, « Plastic deformation of fine-grained alumina (Al₂O₃) : I, Interface-controlled diffusional creep », *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (1980), 46.
- 39 **G.N. Greenwood**, « The possible effects on diffusion creep of some limitation of grain boundaries as vacancy sources and sinks », *Scripta Met.*, **4** (1970), 9.
- 40 **R. Duclos**, « Etude de la plasticité à haute température de spinelle al-Mg monocristallin », Thèse d'état, Université des sciences et technologies de Lille I, (1980).

CONCLUSION
et
PERSPECTIVES

L'influence de l'ajout de particules de zircone non dopée (jusque 30% en masse) sur la déformation plastique d'une matrice spinelle a été analysée tant du point de vue microstructural que macroscopique (vitesse de déformation en fonction de la contrainte et de la température).

L'ajout de zircone a permis dans un premier temps l'obtention d'une matrice spinelle uniforme à grains de taille submicronique. La technique d'enrobage des grains de spinelle par un gel de zircone a favorisé ces faibles tailles de grain ainsi que des joints propres sans phase secondaire, cristalline ou amorphe, évidente. Dans un second temps, nous avons constaté que la zircone ralentit, voire inhibe, la croissance granulaire de la phase spinelle ainsi que l'apparition de la porosité dans les conditions de déformation utilisées ($1350^{\circ}\text{C} < T < 1410^{\circ}\text{C}$ et $\sigma < 200 \text{ MPa}$). Par ailleurs, la structure des matériaux déformés a peu évolué, même après des taux de déformation de 100%, que l'on considère la répartition des phases spinelle et zircone ou la forme des grains qui reste majoritairement équiaxée. Ces résultats sont compatibles avec une déformation de type "superplasticité structurale" dominée par le glissement aux joints de grains, dont la contribution à la déformation totale a été estimée à plus de 80% à 1380°C pour une contrainte de 90 MPa.

Toutefois, le glissement aux joints nécessite des mécanismes d'accommodation. Selon la contrainte appliquée durant l'essai de déformation, deux mécanismes agissant en série, et qui doivent nécessairement se produire, ont été mis en évidence. A forte contrainte la vitesse de déformation, proportionnelle à la contrainte et inversement proportionnelle au cube de la taille des grains de spinelle, est compatible avec un fluage de type Coble. Elle est gouvernée par la diffusion aux joints, quel que soit le composite considéré. Dans ce cas c'est le transport diffusif de matière entre sources et puits qui est l'étape la plus lente depuis l'émission des lacunes jusqu'à leur absorption. Les énergies d'activation sont proches de 600 kJ/mol. Cette valeur, indépendante de la fraction volumique de zircone, semble pouvoir être attribuée à la seule phase spinelle. En aucune façon, la diffusion en volume n'est susceptible de rendre compte des vitesses de déformation expérimentales dans ce domaine de contrainte.

A faible contrainte, l'exposant de contrainte de 2 suggère un mécanisme gouverné par une réaction d'interface. Celle-ci donne lieu en outre à l'observation d'une contrainte seuil. L'énergie d'activation de fluage est très proche de celle du domaine haute contrainte. Nous avons interprété ces résultats comme résultant d'une trop faible densité de dislocations de joint qui représentent les singularités de surface où se créent, et s'absorbent, les lacunes. Ces lieux

d'émission et d'absorption ne sont pas en nombre suffisant pour maintenir dans leur voisinage la concentration d'équilibre de lacunes. C'est donc cette étape d'émission/absorption qui limite alors le transport de matière. Les valeurs d'exposant de contrainte, identiques pour les sauts croissants et décroissants, sont cohérentes avec une densité de dislocations de joint reliée à la contrainte.

Parallèlement, et en bon accord, la microscopie à force atomique, qui s'est révélée être un instrument précieux pour l'étude mécanique des joints de grain, a montré, dans ce domaine de basse contrainte, que le glissement aux joints devient comparativement plus difficile sur les joints spinelle-spinelle que sur les joints spinelle-zircone par rapport à ce qu'il est à haute contrainte.

Si les joints constituent très probablement les chemins préférentiels du transport atomique, l'interprétation des énergies s'avère difficile en raison du manque de données de diffusion.

Sans pouvoir affirmer avec certitude que la contrainte seuil trouve son origine dans les fluctuations de longueur, et par conséquent d'énergie, des dislocations de joint, son ordre de grandeur de quelques MPa, ainsi que la tendance manifeste à voir cette contrainte augmenter quand la taille des grains de spinelle diminue, concordent avec cette hypothèse. Pour affiner cette analyse il faudrait, compte tenu de l'incertitude sur la détermination de ce seuil, élargir le domaine des températures d'essai afin d'obtenir des informations plus fiables quant à l'influence de cette variable. Cette contrainte seuil perturbe fortement les déterminations des paramètres n , p et Q dont les valeurs ne permettent pas en général d'établir une relation simple avec l'un ou l'autre des mécanismes d'accommodation. Il faut donc être très prudent, en règle générale, quant à l'interprétation des paramètres apparents.

Bien que le rapport Al/Mg dans les grains de spinelle augmente près des joints, le rôle de la charge d'espace sur le comportement à basse contrainte et sur la contrainte seuil n'a pu être établi.

Les comportements relatifs des différents matériaux ont été décrits de façon satisfaisante par le modèle rhéologique de Chen. Les particules de zircone ont été considérées comme une phase molle, analogue à des vides, ce qui a permis d'ignorer leur rhéologie. Cette analyse n'est valable que dans la mesure où les interactions chimiques n'altèrent pas les mécanismes de transport diffusif, ce qui semble être le cas si l'on considère les valeurs très proches des énergies d'activation à haute contrainte pour l'ensemble des matériaux.

Afin de corroborer notre hypothèse sur la différence d'activité des dislocations entre basse et forte contrainte, nous envisageons de mener une étude microstructurale comparée d'échantillons déformés puis refroidis sous charge afin de figer « hors équilibre » le maximum de dislocations. De même, la déformation des composites étant fortement liée à la nature et les propriétés des joints de grain, nous pensons qu'il serait intéressant de déterminer les énergies d'interfaces à partir de la mesure des angles dièdres, et de relier ces données aux propriétés du glissement et à la cavitation qui interviennent pendant la déformation de nos matériaux.

Enfin l'une des finalités de ce travail étant la mise en forme de matériaux céramiques, nous avons commencé une étude de la déformation par emboutissage de pastilles de SZ0 et SZ30. Ainsi, l'étude microstructurale de ces échantillons déformés devrait nous apporter des éléments autant sur le comportement en cisaillement qu'en traction.

ANNEXE

Le modèle de Chen

LE MODELE DE CHEN

L'objectif du modèle de Chen est de prédire la vitesse de déformation de matériaux composites en considérant la déformation d'une matrice « cellulaire » imprégnée par une seconde phase incompressible présentant une résistance à la déformation différente de celle de la matrice. Cette seconde phase peut être représentée par des inclusions infiniment dures ou infiniment molles uniformément distribuées dans la matrice.

Dans ces matériaux « biphasés » la vitesse de déformation plastique dépend des fractions volumiques des deux phases, de leur distribution et de leur résistance respective à la déformation. En effet, selon la nature des inclusions (dures ou molles) elles ralentissent ou accélèrent respectivement la vitesse de déformation de la matrice.

On détermine la vitesse de déformation du composite en considérant une matrice de volume v soumise à une contrainte de traction uniaxiale Σ induisant une vitesse de déformation :

$$\dot{\varepsilon}_0 = \alpha \left(\frac{\Sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad (\text{A-1})$$

où α et σ_0 sont respectivement une vitesse de déformation et une contrainte de référence. On remplace une fraction volumique V du volume v par des inclusions diluées dans la matrice. Le comportement du composite obéit à une loi analogue à celle de la matrice :

$$\dot{\varepsilon} = A\alpha \left(\frac{\Sigma}{\sigma_0} \right)^n \quad (\text{A-2})$$

où A est une constante géométrique sans dimension qui rend compte des inclusions. Afin de déterminer la relation qui lie la fraction volumique V à la constante A , Chen a utilisé le parallèle avec l'écoulement d'un fluide newtonien contenant une suspension diluée de particules dures et sphériques. Dans ce cas, on obtient $A = 1 - 2,5 V$. Si l'on attribue alors en

moyenne à chaque inclusion un facteur de concentration de contrainte k , la contrainte moyenne dans la matrice est donnée par :

$$\sum \frac{1 - kV}{1 - V} \quad (\text{A-3})$$

Ce facteur de concentration de contrainte dépend de l'exposant de contrainte de la matrice et de la forme de l'inclusion.

Dans le cas d'inclusions dures indéformables, la vitesse de déformation du composite, qui résulte en fait de l'écoulement de la seule matrice, s'écrit alors :

$$\dot{\epsilon} = (1 - V)\alpha \left[\frac{1 - kV}{1 - V} \frac{\sum}{\sigma_0} \right]^n \quad (\text{A-4})$$

cette expression peut s'écrire dans la limite des faibles fractions volumiques :

$$\dot{\epsilon} = (1 - qV)\alpha \left(\frac{\sum}{\sigma_0} \right)^n = (1 - qV)\dot{\epsilon}_0 \quad (\text{A-5})$$

dans laquelle $A = (1 - qV)$ avec $q = 1 + n(k - 1)$

On veut généraliser cette relation au cas où V n'est plus très petit. Pour cela, il suffit de connaître la constante A pour une fraction volumique V donnée. On remplace alors une fraction volumique dv du composite (constitué à cet instant par une fraction volumique V d'inclusions noyées dans la matrice) par de la phase rigide. La variation relative de vitesse de déformation du composite due à la fraction dv de phase rigide s'obtient comme précédemment en passant par des relations (A-1) à (A-5) c'est à dire :

$$\dot{\epsilon} + d\dot{\epsilon} = (1 - qdv)\dot{\epsilon}$$

$$\text{soit } d\dot{\epsilon} = -qdv\dot{\epsilon}$$

La fraction volumique dv de composite enlevée correspond à un volume $v dv$, somme d'un volume d'inclusions $vV dv$ et d'un volume de matrice $v(1 - V) dv$. L'addition du volume d'inclusions $v dv$ augmente le volume globale d'inclusions qui devient égale à :

$$vV - vVdv + vdv$$

L'augmentation de volume d'inclusions vaut donc $v dv (1 - V)$ qui correspond à une augmentation dV de la fraction volumique d'inclusions égale à : $dV = dv (1 - v)$, ce qui permet d'écrire la relation suivante :

$$\frac{d\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}} = -qdv = -q \frac{dV}{1 - V}$$

En intégrant cette équation, on obtient :

$$\dot{\epsilon} = (1 - V)^q \dot{\epsilon}_0 \quad (\text{A-6})$$

relation dans laquelle la valeur de A est donnée par $(1 - V)^q$ et où q est fonction de l'exposant de contrainte de la matrice n et de la forme des inclusions. Pour des inclusions de forme sphérique il vaut :

cas d'inclusions dures $q = \frac{n}{2} + 2$

cas d'inclusions molles $q = -\frac{(53n + 2)}{36}$

