

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Université**

**Spécialité : Science des Matériaux**

par

**Nicolas NUNS**

**Caractérisation de la charge d'espace aux joints de grains du spinelle  $MgAl_2O_4$ . Influence possible sur la superplasticité.**

Soutenue le 29 novembre 2005

Membres du jury :

Mme D. Goeuriot  
M. D. Simeone  
M. T. Rouxel  
M. G. Bernard-Granger  
M. F. Béclin  
M. J. Crampon

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Codirecteur de thèse  
Directeur de thèse

# Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide au sein du groupe céramique. Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Messieurs Jacques Crampon et Franck Béclin qui ont encadré cette thèse dans la continuité de mon stage de DEA. Leurs conseils, aides, idées et soutien durant ces quatre années ont permis de faire avancer mon étude et il m'est difficile d'imaginer que cette thèse aurait pu être menée à bien sans leur direction bienveillante.

Je tiens à remercier Monsieur Richard Duclos pour ses remarques judicieuses et pour avoir bien voulu présider le jury.

J'adresse mes remerciements à Madame Dominique Goeuriot et Monsieur David Simeone qui ont accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie également Messieurs Tanguy Rouxel et Guillaume Bernard-Granger pour avoir été examinateurs de ma thèse.

Merci au Centre Commun de Microscopie Electronique pour m'avoir formé et accompagné dans l'analyse microstructurale et chimique des échantillons.

C'est avec plaisir que je remercie et que je salue l'ensemble des membres du Laboratoire pour m'avoir accueilli chaleureusement et contribuer ainsi au bon déroulement de ce travail.

Enfin, je remercie Marie pour m'avoir accompagné dans les bons moments mais surtout pour m'avoir supporté et épaulé dans les moments difficiles.

<b><i>Introduction</i></b>	<b>1</b>
<b><i>Chapitre I : Etude bibliographique</i></b>	<b>6</b>
<b>1 Le spinelle d'alumine</b>	<b>7</b>
1.1 Description du spinelle d'alumine	8
1.2 Les défauts ponctuels dans le spinelle	11
<b>2 Plasticité des céramiques à grains fins</b>	<b>15</b>
2.1 Approche simplifiée du fluage diffusion	15
2.2 Modèle d'Ashby et Verrall	17
2.3 Réaction d'interface	18
2.4 Déformation du spinelle	19
<b>3 Phénomène de ségrégation</b>	<b>22</b>
3.1 Thermodynamique de la ségrégation aux joints de grains	22
3.2 Ségrégation aux joints de grains	26
<b><i>Chapitre II : Matériau et techniques expérimentales</i></b>	<b>35</b>
<b>1 Matériau étudié dans le cadre de la thèse</b>	<b>36</b>
1.1 Elaboration	36
1.2 Microstructure	37
<b>2 Techniques expérimentales</b>	<b>40</b>
2.1 La Microscopie Electronique en Transmission (MET)	40
2.2 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	52
2.3 Croissance granulaire et déformation sous champ	53
<b><i>Chapitre III : Etude de la ségrégation aux joints de grains</i></b>	<b>58</b>
<b>1 Microanalyse aux joints de grains</b>	<b>59</b>
1.1 Etudes préliminaires	59
1.2 Résultats de microanalyses	62
1.3 Généralisation des résultats	67
1.4 Analyse des résultats	69
<b>2 Modélisation de la ségrégation aux joints de grains</b>	<b>74</b>
2.1 Composition probable de la charge d'espace	74
2.2 Modélisation du joint de grains et des grains adjacents	76
2.3 Simulation des pointés d'analyses	82
2.4 Concordances des résultats d'analyses et de la simulation	83
2.5 Résultats de la simulation	84
2.6 Conclusion	87

<b><i>Chapitre IV : Croissance granulaire et déformation plastique du spinelle sous champ électrique</i></b>	<b>91</b>
<b>1 Recuit sous champ électrique</b>	<b>92</b>
1.1 Taille de grain initiale	92
1.2 Essai préliminaire	94
1.3 Etude de la croissance granulaire	95
<b>2 Déformation sous champ électrique</b>	<b>101</b>
2.1 Etude l'exposant de contrainte sous champ	102
2.2 Déformation du spinelle à contrainte constante	105
<b><i>Chapitre V : Discussion</i></b>	<b>109</b>
<b>1 Structure chimique et électrique de l'interface</b>	<b>110</b>
1.1 La charge de cœur	110
1.2 La charge d'espace	112
<b>2 La croissance granulaire</b>	<b>114</b>
2.1 Rappels sur la croissance granulaire	115
2.2 Croissance granulaire sous un champ électrique externe	117
<b>3 La déformation superplastique</b>	<b>125</b>
3.1 Effets du champ interne	125
3.2 Effets du champ externe	129
<b><i>Conclusion générale</i></b>	<b>135</b>
<b><i>Annexes</i></b>	<b>139</b>

# **INTRODUCTION**

Les céramiques techniques constituent une classe de matériaux dont les propriétés exceptionnelles (résistance à l'attaque chimique, à l'usure, dureté, comportement hautes températures...) permettent d'envisager leur utilisation dans des applications où les conditions sont trop sévères pour des matériaux traditionnels (métaux, superalliages...). Cependant, en dépit de ces propriétés physiques intéressantes, les céramiques techniques ne sont encore que très peu utilisées dans le milieu industriel. La vulgarisation de ces matériaux dans l'industrie est limitée par leur caractère fragile, qui rend leur mise en forme très difficile et très coûteuse.

Pour palier à ce handicap, les laboratoires ont développé des céramiques à grains fins qui présentent ainsi un caractère superplastique lors de la déformation à hautes températures. Grâce à cette propriété, le matériau peut être déformé de plusieurs centaines de pourcents sans altérées pour autant ses caractéristiques mécaniques initiales. L'élaboration de pièces simples par formage superplastique peut alors devenir une alternative économique aux procédés d'usinage. D'autre part, l'aptitude de tels matériaux à relaxer plastiquement les contraintes, rend leur utilisation en condition extrême plus fiable. Afin d'améliorer leurs conditions d'usage, il est nécessaire de connaître leur ductilité à hautes températures.

La déformation superplastique s'opère par glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion des ions et lacunes entre les faces en compression et les faces en traction. La cinétique de déformation est alors gouvernée par les processus de diffusion qui aboutissent classiquement à une dépendance linéaire entre la vitesse de déformation et la contrainte. Lorsque la taille des grains est faible (inférieure au micron), on constate une diminution anormale de la vitesse de déformation à basses contraintes. La diminution de la taille de grains a pour conséquence un accroissement considérable de la surface de joint de grains. L'explication du ralentissement de la déformation trouve son origine dans les processus élémentaires qui opèrent aux joints de grains et qui sont nécessaires à la diffusion. On parle généralement de superplasticité gouvernée par les réactions d'interface. Les défauts ponctuels qui lors de la déformation diffusent dans le matériau pour accommoder le glissement aux joints de grains sont émis et annihilés au niveau des joints de grains. Les mécanismes de réactions d'interfaces décrivent les processus qui permettent ces émissions et annihilation et dont la cinétique gouverne la superplasticité à basses contraintes. Une des hypothèses fréquemment avancée pour interpréter ce phénomène est la présence de charges d'espace au niveau des joints de grains qui perturbent la migration des défauts chargés [1,2].

Le travail proposé ici est de vérifier si effectivement on peut concevoir une charge d'espace au niveau des joints de grains afin de confirmer une telle hypothèse. Plus particulièrement, nous étudierons

dans le cadre de la thèse le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à grains très fins ( $< 0,5\mu\text{m}$ ). Les propriétés superplastiques de ce matériau ont déjà été étudiées par Béclin [3]. Il apparaît que la vitesse de déformation de ce matériau diminue lorsque la contrainte appliquée est inférieure à 60 MPa. Béclin et al. [4] attribuent ce ralentissement de la déformation à un exposant de contrainte qui passe de  $n=1$  à  $n=2$  lorsque la contrainte diminue.

L'objectif premier de ce travail consistera à déterminer si effectivement il existe une charge d'espace au niveau des joints de grains du spinelle et à la caractériser le cas échéant. Pour cela, nous effectuerons des analyses chimiques aux joints de grains et autour des joints de grains par microanalyse EDS associé à la Microscopie Electronique en Transmission (MET). Grâce à la taille de sonde nanométrique de cette technique de caractérisation, il est possible de déterminer très localement la composition chimique du matériau.

Une étude similaire a déjà été effectuée sur le spinelle par Chiang et Kingery [5]. Ces auteurs ont montré par microanalyse que la composition du spinelle au niveau des joints de grains est différente de celle du cœur des grains. Malheureusement, ne pouvant quantifier l'oxygène dans leurs conditions d'expérience, seul le rapport  $[\text{Al}] / [\text{Mg}]$  a pu être évalué. Ils constatent une augmentation de ce rapport lors de l'analyse des joints de grains.

En utilisant la technique TRIPOD pour réaliser les lames minces de microscopie et la méthode de Van Cappellen et Doukhan [6] pour déterminer l'épaisseur des zones analysées nous avons déterminé les concentrations atomiques de chacun des éléments Al, Mg et O. L'analyse de ces résultats en termes de charge d'espace à partir des équations théoriques de la ségrégation et d'une simulation de la répartition des espèces chimiques autour d'un joint de grains nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une interface électrique.

Le second objectif de ce travail est de comprendre comment la charge d'espace peut influencer la déformation superplastique mais aussi la croissance granulaire qui fait également intervenir les mécanismes de diffusion. Pour cela, nous avons réalisé des essais de croissance granulaire et de déformation sous un champ électrique externe. Le but de ces expériences est de modifier à l'aide d'un champ externe, le champ interne créé par les charges aux joints de grains.

Nous rappellerons dans la première partie de la thèse les éléments bibliographiques nécessaires à la compréhension et à l'analyse des résultats expérimentaux. Nous expliquerons dans le chapitre II les différentes techniques expérimentales utilisées. Les résultats de microanalyse seront présentés dans le chapitre III ainsi que la simulation de la répartition des atomes au niveau des joints de grains. Dans le

## *INTRODUCTION*

---

chapitre suivant, nous présenterons les résultats des expériences de croissance granulaires et de déformation sous champ électriques. Enfin, nous terminerons ce travail par une discussion et une interprétation des résultats. Nous conclurons en proposant quelques perspectives de poursuite de ces travaux.



1. **R. Lappalanien, A. Pannikkat and R. Raj**, *Superplastic flow in a non-stoichiometric ceramic: magnesium aluminate spinel*. Acta Metallurgica, 1993. **41**(4), 1229-1235.
2. **R. Raj**, *Model for interface reaction control in superplastic deformation of non-stoichiometric ceramics*. Material Science and Engineering, 1993. **A166**, 89-95.
3. **F. Béclin**, *Etude Mécanique et Microstructurale de la Déformation Superplastique du Spinel  $MgAl_2O_4$* . Thèse d'université:1995, Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
4. **F. Béclin, R. Duclos, J. Crampon and F. Valin**, *Microstructural superplastic deformation in  $MgO-Al_2O_3$* . Acta Metallurgica, 1995. **43**, 2753.
5. **Y.-M. Chiang and W.D. Kingery**, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5), 1153-58.
6. **E. Van Cappellen and J.C. Doukhan**, *Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds*. Ultramicroscopy, 1994. **53**, 343-349.

# *CHAPITRE I*

## Etude bibliographique

## 1. Le spinelle d'alumine

Le spinelle est une céramique dont l'intérêt industriel repose sur l'ensemble de ses propriétés physico-chimiques.

Tout d'abord, c'est un matériau hautement réfractaire avec une température de fusion élevée mesurée à 2105°C par Viechniecki et al [1]. Le système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne présente aucune phase liquide, quelle que soit la composition, avant 1900°C.

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

L'aluminate de magnésium est également très stable chimiquement et il n'est que faiblement attaqué par une solution acide à haute température. De nombreux métaux et alliages peuvent être fondus dans des creusets en spinelle sans qu'il n'y ait d'attaque ou de contamination décelable. Sans réaction vis-à-vis de la plupart des oxydes, le spinelle réagit cependant avec ceux qui sont issus des métaux trivalents en formant un deuxième type de spinelle de volume supérieur causant ainsi l'éclatement du matériau [2].

Les propriétés mécaniques à froid du spinelle polycristallin ont été étudiées sur des produits de faible porosité (matériau dense à 99%). Elles sont les suivantes : le module de Young et le coefficient de Poisson valent respectivement 258 GPa et 0,24. Quant à sa ténacité, elle vaut 2 MPa.m<sup>1/2</sup> [3, 4].

Une des principales qualités de ce matériau le différenciant de bon nombre de céramiques est sa transparence au rayonnement électromagnétique dans une large gamme s'étendant du domaine de l'infrarouge à celui du visible. En effet, sa transmission est supérieure à 85% pour des longueurs d'ondes allant de 0,4047 $\mu$ m (limite de l'ultraviolet) à 6 $\mu$ m (soit l'infrarouge).

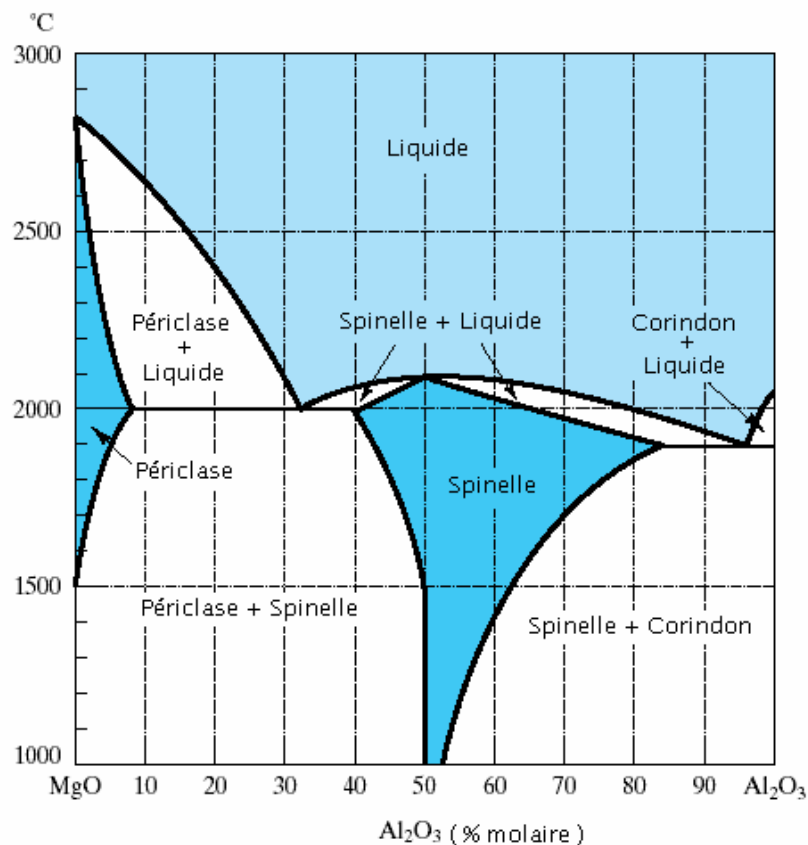
Enfin, l'excellente résistance du spinelle aux irradiations [5, 6] fait de lui un matériau particulièrement bien adapté pour les applications nucléaires. Notamment pour la gestion des déchets nucléaires, l'utilisation de l'aluminate de magnésium est envisagée pour l'incorporation d'éléments radioactifs.

Après une description détaillée de la maille élémentaire et des défauts cristallins dans un premier temps, nous nous intéresserons ensuite au matériau particulier étudié dans le cadre de ce travail.

## 1.1. Description du spinelle d'alumine

### 1.1.1. La solution solide MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est le composé stœchiométrique d'une solution solide issue des deux oxydes MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La figure I-1 représente le diagramme de phase du système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'après D.M. Roy et al [7]. Les nombreux auteurs qui ont étudié la solution solide spinelle, dans les sous-systèmes MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [8, 9] et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10, 11] valident ce diagramme.

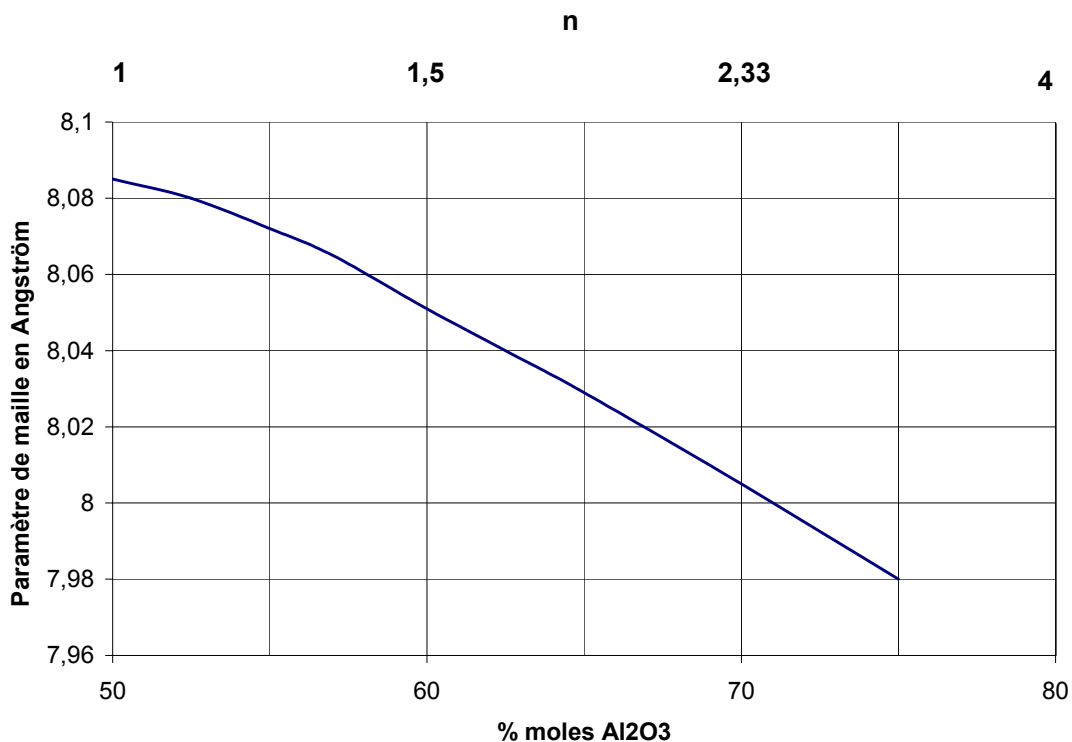


**Figure I-1** : Diagramme de phase du système MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7].

La figure I-1 montre que seul le spinelle stœchiométrique est stable dans les conditions normales de température et de pression. En général, le refroidissement d'une solution riche en alumine conduit à une précipitation de corindon (alumine  $\alpha$ ) [12]. Les études réalisées sur les polycristaux [13] montrent que cette précipitation se produit uniquement en surface ou le long des dislocations.

Néanmoins, certains auteurs [14] ont montré qu'il était possible sous certaines conditions d'obtenir du spinelle non-stœchiométrique stable à température ambiante, sans précipitation d'alumine. Pour cela, on réalise un refroidissement très rapide (trempe) depuis la température où le composé est stable. On peut obtenir par cette méthode du spinelle pur ayant une teneur en alumine allant jusqu'à 70%. L'accommodation de cet excès d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la maille élémentaire se fait grâce à la production de défauts ponctuels et sera explicitée par la suite. Le composé est alors noté  $\text{MgO} \cdot n \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  où  $n$  est un coefficient indiquant le rapport de composition.

Cette non-stœchiométrie entraîne une modification du paramètre de maille du spinelle [15] et sa détermination peut être un moyen d'en mesurer la stœchiométrie. Malheureusement, les variations du paramètre de maille sont très faibles (figure I-2) et ne peuvent permettre qu'une détermination approximative du rapport de composition du spinelle.

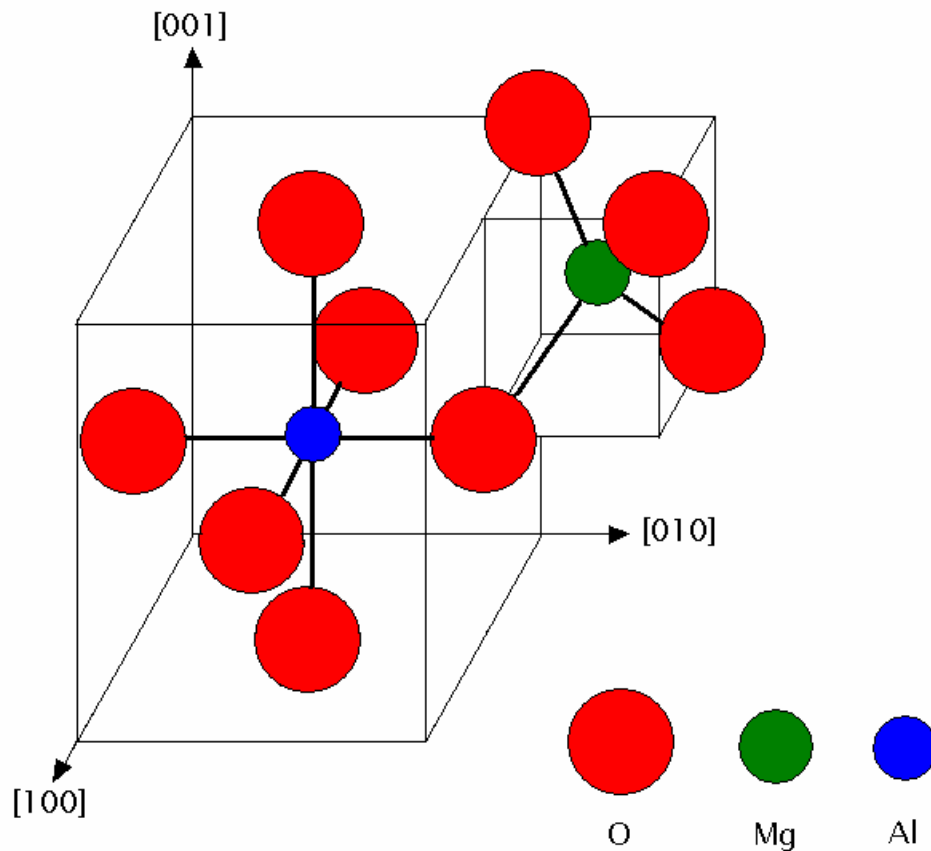


**Figure I-2** : Variation du paramètre de la maille « a » en fonction du rapport de composition  $n$  d'après Wang [15].

### 1.1.2. La structure cristalline

Le spinelle est un terme générique désignant une structure cristalline d'oxyde mixte de formule générale  $A^{(2+)}B_2^{(3+)}O_4$  (A et B représentant des cations métalliques) dont le modèle est l'aluminat de magnésium  $MgAl_2O_4$ .

Les ions oxygène étant beaucoup plus gros que les ions métalliques, cette structure peut être décrite simplement par un empilement cubique à faces centrées (c.f.c) d'ions oxygène dans lequel les ions métalliques occupent des interstices octaédriques et tétraédriques. La maille élémentaire est constituée de 8 cations magnésium, 16 cations aluminium et 32 anions oxygène soit 56 ions. Les cations  $Mg^{2+}$  occupent 1/8 des 64 sites tétraédriques et les cations  $Al^{3+}$  la moitié des 32 sites octaédriques. Une telle répartition des cations modifie la structure c.f.c et conduit à la structure spinelle cubique  $Fd3m$ [16]. Le paramètre de maille du spinelle stœchiométrie est alors :  $a_0 = 0.80831nm$ .



**Figure I-3 :** Représentation de l'aluminium en site octaédrique et du magnésium en site tétraédrique dans la maille du spinelle  $MgAl_2O_4$ .

## 1.2. Les défauts ponctuels dans le spinelle

### 1.2.1. Les défauts intrinsèques

La notation de Kröger-Vink [17] pour les défauts ponctuels sera utilisée tout au long de ce document. Cette notation est expliquée en détail dans l'annexe I.

#### (i) *Le désordre cationique*

Lorsque tous les cations trivalents  $Al^{3+}$  se trouvent en position octaédrique et les cations divalents  $Mg^{2+}$  en site tétraédrique, le spinelle  $(Mg)_T(Al_2)_O_4$  est dit direct, l'indice des parenthèses indiquant les positions tétraédrique et octaédrique. Cependant cet ordre cationique n'est généralement pas totalement respecté dans l'aluminate de magnésium et il arrive que les cations  $Al^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  échangent leur position. Lorsque tous les sites tétraédriques sont occupés par des cations  $Al^{3+}$ , on parle alors de spinelle inverse. La formule générale d'occupation des sites s'écrit alors :  $(Al)_T(MgAl)_O_4$ .

Entre les deux situations extrêmes, spinelle direct et spinelle inverse, il existe bien évidemment des possibilités intermédiaires caractérisées par un paramètre  $i$  appelé degré d'ordre ou taux d'inversion. Celui-ci correspond à la fraction d'occupation des sites octaédrique par les cations  $Mg^{2+}$ . De manière générale, on peut alors écrire la formule du spinelle sous la forme :  $(Mg_{(1-i)}Al_i)_T(Al_{(2-i)}Mg_i)_O_4$ . Si  $i=0$  le spinelle est direct, si  $i=1$  le spinelle est inverse et l'inversion est partielle quand  $0 < i < 1$ .

Ce désordre cationique induit des défauts chargés, dans le réseau cristallin, appelés souvent défauts d'antisite. Il peut être décrit par la relation :



Afin de conserver une électroneutralité globale dans le cristal, il est nécessaire que :

$$[Al_{Mg}^{\bullet}] = [Mg_{Al}'] \quad (I-2)$$

De nombreuses études [18, 19] ont permis de déterminer le degré d'inversion dans le spinelle par des techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN), de diffraction neutronique ou encore de rayons X. Ces

études se sont principalement attachées à déterminer l'évolution du taux de désordre avec la température. Cependant, il en ressort également que les conditions d'élaboration influent énormément sur le paramètre d'inversion avec notamment une inversion beaucoup plus importante pour le spinelle synthétique que pour le spinelle naturel.

(ii) *Les défauts de Frenkel et de Schottky*

Lorsqu'un atome quitte sa position initiale pour se mettre dans une position interstitielle, on parle de défaut de Frenkel. Pour les cations, on peut écrire cette réaction sous la forme :



Dans le cas du spinelle et de manière générale dans les matériaux ioniques, les anions sont beaucoup plus gros que les cations et ne peuvent donc pas se placer en site interstitiel. Pour cette raison, les défauts de Frenkel avec l'élément oxygène sont impossibles dans le spinelle.

Le défaut de Schottky consiste en la création d'un ensemble neutre de lacunes cationiques et anioniques dissociées. Les atomes ayant quitté leur position initiale se placent alors soit à la surface du cristal soit aux joints de grains pour les matériaux polycristallins. Un défaut de Schottky dans le spinelle implique la création de 7 lacunes afin de conserver la neutralité du cristal :



Il est généralement supposé dans la littérature [20] que les défauts de Schottky se produisent plus facilement que les défauts de Frenkel dans les céramiques; l'énergie de création des lacunes étant moins importante que celle des interstitiels. Des calculs effectués sur le spinelle [21] confirment cette hypothèse et déterminent l'énergie de création d'un défaut de Frenkel ( $\approx 7$  eV) supérieure à celle de création d'un défaut de Schottky ( $\approx 4.5$  eV).

### 1.2.2. Les défauts de composition

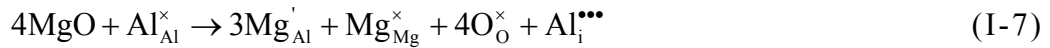
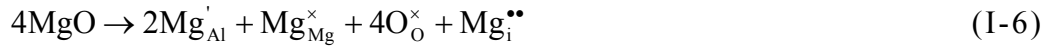
On appelle « défauts de composition » l'ensemble des défauts relatifs à la non-stœchiométrie du spinelle. Ces défauts sont bien évidemment de



nature différente suivant qu'il s'agisse d'un excès de magnésie ou d'un excès d'alumine. Ces deux cas vont être maintenant explicités en détail.

(i) *Excès de MgO, composition hypostœchiométrique ( $n < 1$ )*

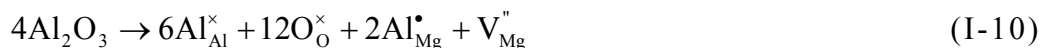
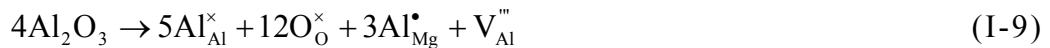
L'excès de MgO dans le spinelle est accommodé par des atomes de Mg sur des sites octaédriques par substitution aux atomes d'aluminium ( $Mg'_{Al}$ ). Afin de maintenir la neutralité électrique du cristal, il se forme alors soit des interstitiels de magnésium ou d'aluminium, soit des lacunes d'oxygène :



Certaines études sur le frittage du spinelle hypostœchiométrique [22-24], montrent que la création de lacunes d'oxygène semble le mécanisme le plus favorable.

(ii) *Excès d'  $Al_2O_3$ , composition hyperstœchiométrique ( $n > 1$ )*

L'excès d' $Al_2O_3$  est accommodé dans le spinelle par des atomes d'aluminium sur des sites tétraédriques à la place des atomes de magnésium. Les défauts de substitution ( $Al^{\bullet}_{Mg}$ ) ainsi créés doivent être compensés par la création de lacunes de composition d'aluminium ( $V'''_{Al}$ ) ou de magnésium ( $V''_{Mg}$ ) pour maintenir l'électroneutralité globale. Ces deux réactions s'écrivent :



Des études ont été réalisées par RMN [25, 26] sur des monocristaux de spinelle ayant une stœchiométrie allant de  $n=1$  à  $n=3.4$  afin de déterminer la répartition des lacunes de composition cationiques.

Les résultats obtenus semblent montrer que les lacunes de composition sur les sites octaédriques sont majoritaires et par conséquent que la production de lacunes d'aluminium est plus favorable que la production aléatoire de lacunes de composition d'aluminium et de magnésium.

Dans la substitution, la structure périodique du spinelle imposant le maintien du nombre de sites ioniques, il s'avère nécessaire d'écrire la formule du spinelle en faisant apparaître les lacunes de composition.

Celles-ci sont déterminées par la relation (I-9) qui montre que  $n$  augmente par la substitution de 3 cations  $Mg^{2+}$  par 2 cations  $Al^{3+}$ . Dans un spinelle  $MgO.nAl_2O_3$ , dont le réseau est défini par  $(3n+1)$  anions  $O^{2-}$ , 1 seul des  $\frac{(3n+1)}{4}$  sites destinés aux cations  $Mg^{2+}$  est effectivement occupé. Donc,  $\frac{3(n-1)}{4}$  ont été substitués par les cations  $Al^{3+}$ , et  $\frac{(n-1)}{4}$  lacunes cationiques  $V_{Al}'''$  ont été formées. La formule du spinelle peut donc s'écrire en faisant apparaître les lacunes de composition :  $MgAl_{2n}V_{\left(\frac{n-1}{4}\right)}O_{3n+1}$ .

## 2. Plasticité des céramiques à grains fins

La déformation des céramiques à hautes températures se fait généralement par la montée ou le glissement de dislocations. Dans le cas des céramiques à grain fins ( $<1\mu\text{m}$ ), les grains sont dénués de dislocations. Ce type de matériau se déforme grâce au transport de matière par diffusion. Après avoir établi une équation simplifiée du fluage diffusion pour un monocristal, nous aborderons une loi générale sur le fluage diffusion des matériaux polycristallins.

### 2.1. Approche simplifiée du fluage diffusion

On considère dans cette approche le cas simple d'un monocristal cubique d'arrête  $d$ , soumis à la température  $T$  à un système de contraintes de tension non hydrostatiques (figure I-4) équivalent à une traction pure  $\sigma$  sur les plans à  $45^\circ$ .

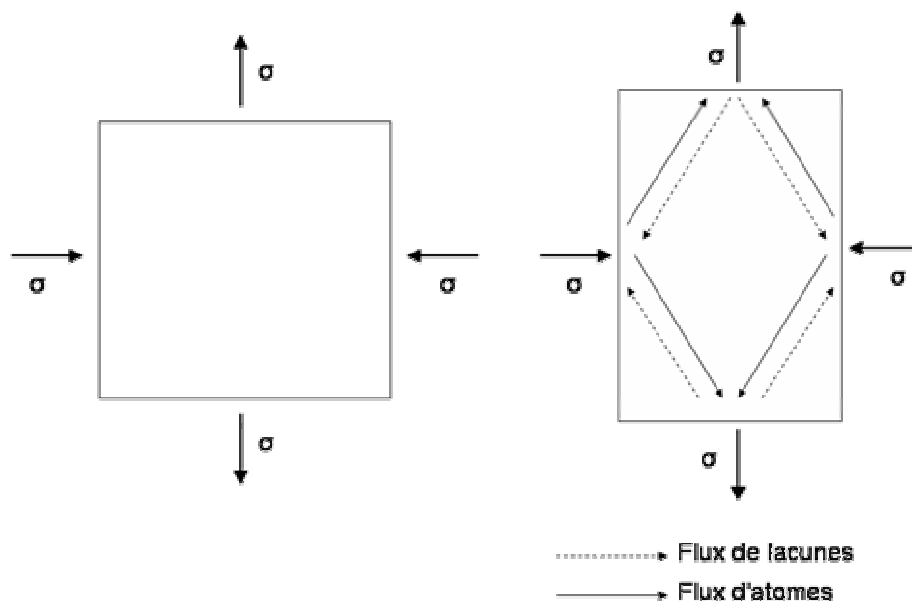


Figure I-4 : Déformation d'un monocristal par fluage diffusion.

L'énergie de formation des lacunes est modifiée en surface par la contrainte appliquée. Sur les faces en traction l'énergie de formation des lacunes est diminuée de  $\sigma\Omega$ , où  $\Omega$  est le volume occupé par une lacune. Sur les faces en compression, l'énergie de formation des lacunes est augmentée de  $\sigma\Omega$ .

La fraction atomique des lacunes en sursaturation est donc :

$$[V]^+ = \exp\left(-\frac{(G_f - \sigma\Omega)}{kT}\right) \quad (\text{I-11}) : \text{sur les faces en traction}$$

$$[V]^- = \exp\left(-\frac{(G_f + \sigma\Omega)}{kT}\right) \quad (\text{I-12}) : \text{sur les faces en compression}$$

où  $G_f$  est l'enthalpie libre de formation des lacunes.

En absence de contrainte, la fraction atomique de lacunes à l'équilibre thermique est :

$$[V]_0 = \exp\left(-\frac{G_f}{kT}\right) \quad (\text{I-13})$$

Les fractions atomiques des lacunes sur les surfaces peuvent donc s'écrire sous la forme :

$$[V^+] = [V]_0 \exp\left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \quad (\text{I-14})$$

$$[V^-] = [V]_0 \exp\left(\frac{-\sigma\Omega}{kT}\right) \quad (\text{I-15})$$

Il existe donc un gradient de fraction atomique entre les faces en traction et en compression qui provoque un flux de lacunes des faces en traction vers les faces en compression et donc un flux de matière en sens inverse. Ce transport de matière se traduit par une déformation macroscopique du cristal.

En reliant mathématiquement le flux de lacunes avec la déformation [27], on obtient une équation d'état du fluage-diffusion de la forme :

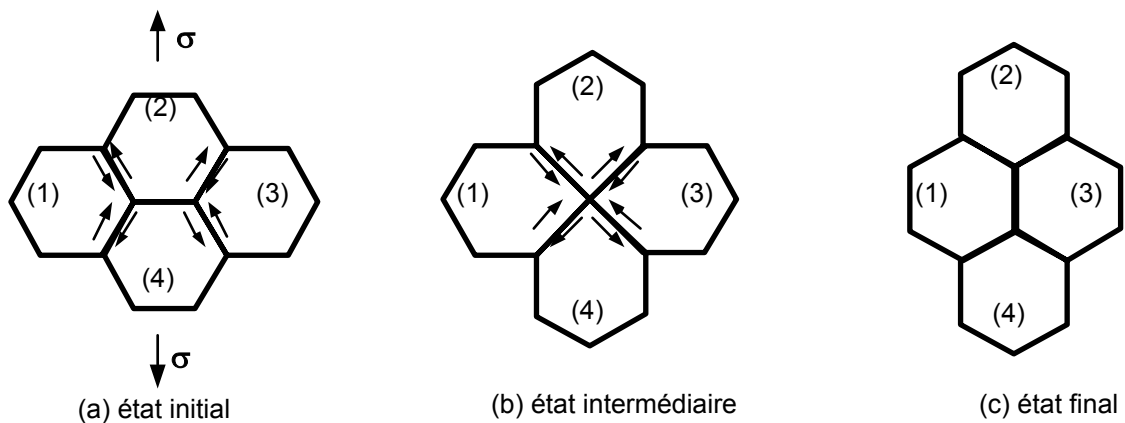
$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{D\sigma\Omega}{d^2kT} \quad (\text{I-16})$$

$D$  étant le coefficient d'autodiffusion.

## 2.2. Modèle d'Ashby et Verrall [28]

Dans le cas des grandes déformations des céramiques à grains fins, on observe que la déformation des grains ne peut rendre compte à elle seule de la déformation macroscopique de l'échantillon. Suite à des déformations de plusieurs dizaines de pourcents, le matériau conserve généralement une structure de grains équiaxes.

Le modèle d'intercalation aux joints de grains avec accommodation par fluage-diffusion de Ashby et Verrall [28] rend compte de ces différentes observations. Ce modèle implique qu'au cours de la déformation les grains changent de voisins (figure I-5). Pour cela les grains sont amenés à changer de forme en passant par une position de col (figure I-5 b).



**Figure I-5** : Déformation par intercalation des grains conduisant à une déformation de 55% des quatre grains. (d'après Ashby et Verrall [28]).

Ceci conduit au maintien d'une microstructure qui évolue très peu même pour des taux de déformation importants.

Lorsque le flux de matière s'effectue en volume et le long des joints de grains, le modèle conduit à une loi d'état de la déformation qui est obtenue en considérant quatre processus dissipatifs :

- la diffusion de matière pour accommoder le glissement des joints de grains.
- le glissement des joints de grains.
- la fluctuation d'aire de joint de grains lors du passage par la position de col (figure I-5b).

- la réaction d'interface qui exprime que l'émission ou l'absorption d'une lacune par les joints de grains demande une énergie supplémentaire.

En négligeant la fluctuation d'aire de joint de grains et la réaction d'interface, Ashby et Verrall [28] arrivent à la loi de fluage suivante :

$$\dot{\varepsilon} = 98 \frac{\sigma \Omega D_v}{kT d^2} \left( 1 + \frac{\pi \delta_j D_j}{d D_v} \right) \quad (\text{I-17})$$

En tenant compte de l'augmentation de la surface des joints de grains, Ashby et Verrall [28] font alors apparaître, dans leur modèle, une contrainte effective  $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_0$  où  $\sigma_0$  représente une contrainte seuil proportionnelle à l'énergie spécifique de joint de grains.

### 2.3. Réaction d'interface

La théorie de fluage diffusion que nous avons présentée est fondée 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 sous certaines conditions 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 sources et puits, la vitesse de fluage devient alors inférieure à la vitesse théorique. On invoque dans ce cas, pour en rendre compte, une réaction d'interface, c'est à dire les mécanismes physiques mis en œuvre lors de la création ou l'annihilation de lacunes.

Expérimentalement, la réaction d'interface s'observe pour des contraintes faibles (< 60 MPa dans le cas du spinelle) et de petites tailles de grains par une modification des mécanismes de fluage suivant deux caractéristiques présentes séparément ou conjointement.

Ces caractéristiques sont :

- Une diminution de plusieurs ordres de grandeur de la vitesse expérimentale par rapport à la vitesse théorique se traduisant par un passage de l'exposant de contrainte de  $n=1$  à  $n=2$ .

- La présence d'une contrainte seuil  $\sigma_0$  en dessous de laquelle la vitesse de déformation est nulle.

L'origine physique exacte de la réaction d'interface observée à basses contraintes n'est pas toujours bien connue et fait encore l'objet de controverses parmi les scientifiques.

Certains auteurs [29] considèrent que les dislocations de joints sont les sources ou puits de lacunes. Le mouvement des dislocations nécessaires à la création et l'absorption des lacunes peut être freiné de façon visqueuse par la ségrégation d'impuretés ou de précipités. Par ailleurs, si la densité de dislocations est faible les sites d'absorption et d'émission sont en petit nombre et la multiplication des dislocations est nécessaire.

Enfin, dans le cas des céramiques, d'autres auteurs [30-33] expliquent la réaction d'interface par la présence d'une charge d'espace autour des joints de grains. Une différence de potentiel entre le joint de grains et le cœur des grains peut ainsi modifier la diffusion des défauts chargés dans les matériaux ioniques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de cette dernière hypothèse. On essayera de montrer dans le cas du spinelle si la présence d'une charge d'espace autour du joint de grains peut en effet expliquer la réaction d'interface généralement observée à basses contraintes.

## 2.4. Déformation du spinelle

La déformation plastique à hautes températures des monocristaux de spinelle [34-36] est maintenant bien connue et résulte en majorité du glissement des dislocations contrôlé par la montée. En revanche, la déformation du spinelle  $\text{MgO.nAl}_2\text{O}_3$  polycristallin à taille de grain submicronique et dénué de dislocations a été très peu étudiée en comparaison des oxydes qui le constituent :  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le tableau II-1 rassemble la plupart des données publiées : énergie d'activation, exposant de contrainte et exposant de taille de grain.

Béclin et al. [37] ont étudié la déformation du spinelle utilisé dans le cadre de ce travail (voir chapitre 2), sous des contraintes allant de 20 à 180 MPa pour des températures comprises entre 1350°C et 1450°C. Ils observent après déformation une forte croissance granulaire dynamique. 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. À partir des valeurs d'exposant de contrainte ( $n=2$  si  $\sigma < 60\text{MPa}$  et  $n=1$  si  $\sigma > 60\text{MPa}$ ), de l'énergie d'activation (507 et 598 kJ/mol à 60 et 45 MPa respectivement), ils en déduisent une transition entre un mécanisme de diffusion contrôlé par une réaction d'interface à basses contraintes et par le transport de matière entre sources et puits à hautes contraintes.

De manière générale, la déformation plastique à hautes températures du spinelle à grains fins est caractérisée par un exposant de contrainte qui augmente quand la contrainte diminue ( $< 60\text{MPa}$ ).

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, nous allons, dans ce travail de thèse, explorer le rôle de la charge d'espace dans le mécanisme de réaction d'interface observé par l'augmentation de l'exposant de contrainte à basses contraintes.



<i>Références</i>	<i>Microstructure</i>	<i>Composition</i>	<i>Paramètres Thermomécaniques</i>	<i>Mécanisme de déformation</i>
<i>Duclos et al. [36]</i>	<i>Monocrystal</i>	<i>n=1,1</i>	<i>n=3 ; Q= 520 30 &lt; <math>\sigma</math> &lt; 150 MPa</i>	<i>Glissement de dislocation contrôlé par la montée</i>
		<i>n=1,8</i>	<i>n=4 ; Q=530 30 &lt; <math>\sigma</math> &lt; 150 MPa</i>	
<i>Panda et al. [38]</i>	<i>Polycrystal d= 5<math>\mu</math>m</i>	<i>n=2</i>	<i>n=2,1 ; 2 &lt; p &lt; 3 ; Q= 519 ; <math>\sigma = 50</math> MPa</i>	<i>Fluage contrôlé par la montée des dislocations</i>
<i>Béclin et al. [37]</i>	<i>Polycrystal bimodal d=610nm d= 15<math>\mu</math>m respectivement 35 et 65 %.vol</i>	<i>n=1</i>	<i>n=2 si <math>\sigma</math> &lt; 60 MPa n=1 si <math>\sigma</math> &gt; 60 MPa p=2,7 et Q=647 avec <math>\sigma = 60</math>MPa</i>	<i>Réaction d'interface</i>
<i>Sone et al. [39]</i>	<i>Polycrystal d= 100nm</i>	<i>n=1</i>	<i>n=6 si <math>\sigma</math> &lt; 40 MPa n=2,5 si <math>\sigma</math> &gt; 40 MPa Q= 628 à 80 MPa 0,7 &lt; p &lt; 0,95</i>	<i>Réaction d'interface</i>
<i>Lappalainen et al. [31]</i>	<i>Polycrystal d &lt; 100nm</i>	<i>n=1</i>	<i>Q=820 ; 1 &lt; p &lt; 2</i>	<i>Réaction d'interface</i>
		<i>n=1,8</i>	<i>Q=880 ; 1 &lt; p &lt; 2</i>	

**Tableau I-1** : Comparaison des énergies d'activation (*Q* en kJ/mol), des exposants de contrainte (*n*) et des exposants de taille de grain (*p*) concernant la déformation plastique du spinelle.

### 3. Phénomènes de ségrégation

Le phénomène de « ségrégation » peut être défini comme une variation locale de la concentration d'un composant ou de défauts ponctuels au voisinage des surfaces et des joints de grains par rapport à la concentration dans le reste du cristal. Nous allons dans un premier temps expliquer l'origine de cette ségrégation et nous développerons ensuite le modèle théorique qui en a été établi. Enfin, nous discuterons des techniques mises en œuvre pour détecter la présence de ces ségrégations.

#### 3.1. Thermodynamique de la ségrégation à la surface des solides ioniques

C'est Frenkel [40] qui est à l'origine de la théorie des phénomènes de ségrégation dans les composés ioniques. Cette théorie a tout d'abord été développée pour des surfaces puis étendue aux joints de grains. Nous nous limiterons ici à présenter le cas général pour des composés ioniques binaires de type MX : M étant un cation de charge +e et X un anion de charge -e ( $M^+X^-$ ). Cependant la théorie ici exposée pourra être aisément transposée pour des composés plus complexes.

##### 3.1.1. Défauts de Schottky dans les composés MX

Considérons un cristal ionique pur MX (suffisamment grand pour que l'effet des surfaces soit négligeable) contenant des défauts de Schottky. Dans un tel cristal, les fractions respectives de sites occupés par des lacunes cationiques et des lacunes anioniques ( $V_M'$  et  $V_X^\bullet$ ) sont couplées thermiquement par la constante de Schottky ( $K_S$ ) classique des cristaux ioniques :

$$[V_M'] \cdot [V_X^\bullet] = K_S = \exp\left\{-\frac{G_S}{kT}\right\} \quad (I-18)$$

où  $G_S$  est l'enthalpie libre de formation d'une paire de Schottky.

D'autre part, la condition de neutralité électrique du cristal impose un nombre identique de lacunes cationiques et anioniques :

$$[V_M'] = [V_X^\bullet] = K_S^{1/2} = \exp\left\{-\frac{G_S}{2kT}\right\} \quad (I-19)$$

### 3.1.2. Modification de la concentration des défauts au voisinage des surfaces

Dans les composés ioniques, on invoque une composition de surface différente de celle de cœur, avec une différence de potentiel électrique entre les deux régions et une région de charge d'espace dans la subsurface. Dans cette situation, on introduit la notion de potentiel chimique généralisé par la relation :

$$\eta = \mu + Ze\phi_i \quad (I-20)$$

où  $\eta$  est le potentiel électrochimique,  $\mu$  est le potentiel chimique,  $\phi_i$  le potentiel électrique interne et  $Ze$  la charge de l'espèce chimique mise en jeu. A l'équilibre,  $\eta$  est constant en tout point du système :

$$\eta = \eta_x = \eta_\infty \quad (I-21)$$

L'indice  $x$  représente la position d'un point dans une direction perpendiculaire à la surface telle que  $x=0$  à la surface et  $x=\infty$  loin de la surface, à cœur du matériau.

Dans le cas d'un mécanisme de diffusion lacunaire, on sait que :

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln[V] \quad (I-22)$$

avec  $[V]$  la fraction atomique de lacunes et  $\mu_i^0$  le potentiel chimique standard des lacunes. En combinant les équations (I-20), (I-21) et (I-22) on obtient :

$$\eta_{i,x} = \mu_i^0 + kT \ln[V]_x + Ze\phi_{i,x} \quad (I-23)$$

En choisissant l'origine du potentiel électrique au niveau de la surface ( $\phi_{i,x} = 0$ ) ces équations permettent d'écrire :

$$[V]_x = [V]_\infty \exp\left(-\frac{Ze(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT}\right) \quad (I-25)$$

avec ici :

$$[V]_\infty = \exp\left(\frac{-\mu_i^0}{kT}\right) \quad (I-26)$$

La variation de la fraction atomique  $[V]_x$  et du potentiel électrique  $\phi_{i,x}$  est déterminée par la relation (I-25) et l'équation de Poisson en coordonnées cartésiennes. Cette dernière relie le potentiel électrique à la densité volumique de la charge d'espace  $\rho(x)$  :

$$\frac{d^2\phi_{i,x}}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (I-27)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du milieu :  $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ .

Dans le cas d'un cristal ionique pur de type MX, tel que par exemple NaCl ou MgO, dans lequel les défauts de Schottky sont majoritaires, la densité de charge  $\rho(x)$  s'exprime suivant la relation :

$$\rho(x) = \frac{Z^*e}{\Omega} ([V'_x]_x - [V^*_M]_x) \quad (I-29)$$

où  $\Omega$  est le volume molaire,  $e$  est la valeur absolue de la charge de l'électron,  $Z^*$  est la valeur absolue de la valence  $Z$ ,  $[V^*_M]_x$  et  $[V'_x]_x$  sont respectivement les fractions atomiques de lacunes cationiques et anioniques au point  $x$  et sont définies par :

$$[V^*_M]_x = [V^*_M]_\infty \exp\left(\frac{Z^*e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT}\right) \quad (I-30)$$

$$[V'_x]_x = [V'_x]_\infty \exp\left(-\frac{Z^*e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT}\right) \quad (I-31)$$

Dans le cas de défauts de Schottky dont la concentration à cœur est activée thermiquement, nous avons montré dans le paragraphe 3.1.1 que la condition de neutralité impose l'égalité des fractions atomiques de lacunes cationiques et anioniques à cœur, là où le gradient du potentiel  $\phi_{i,x}$  est nul. On a alors :

$$[V^*_M]_\infty = [V'_x]_\infty = K_S^{1/2} \quad (I-32)$$

On peut donc réécrire  $\rho(x)$  sous la forme :

$$\rho(x) = \frac{Z^* e K_S^{1/2}}{\Omega} \left[ \exp\left(-\frac{Z^* e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT}\right) - \exp\left(\frac{Z^* e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT}\right) \right] \quad (I-33)$$

L'équation de poisson devient alors :

$$\frac{d^2 \phi_{i,x}}{dx^2} = -\frac{Z^* e K_S^{1/2}}{\Omega \epsilon} \left[ \exp\left(-\frac{Z^* e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT}\right) - \exp\left(\frac{Z^* e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT}\right) \right] \quad (I-34)$$

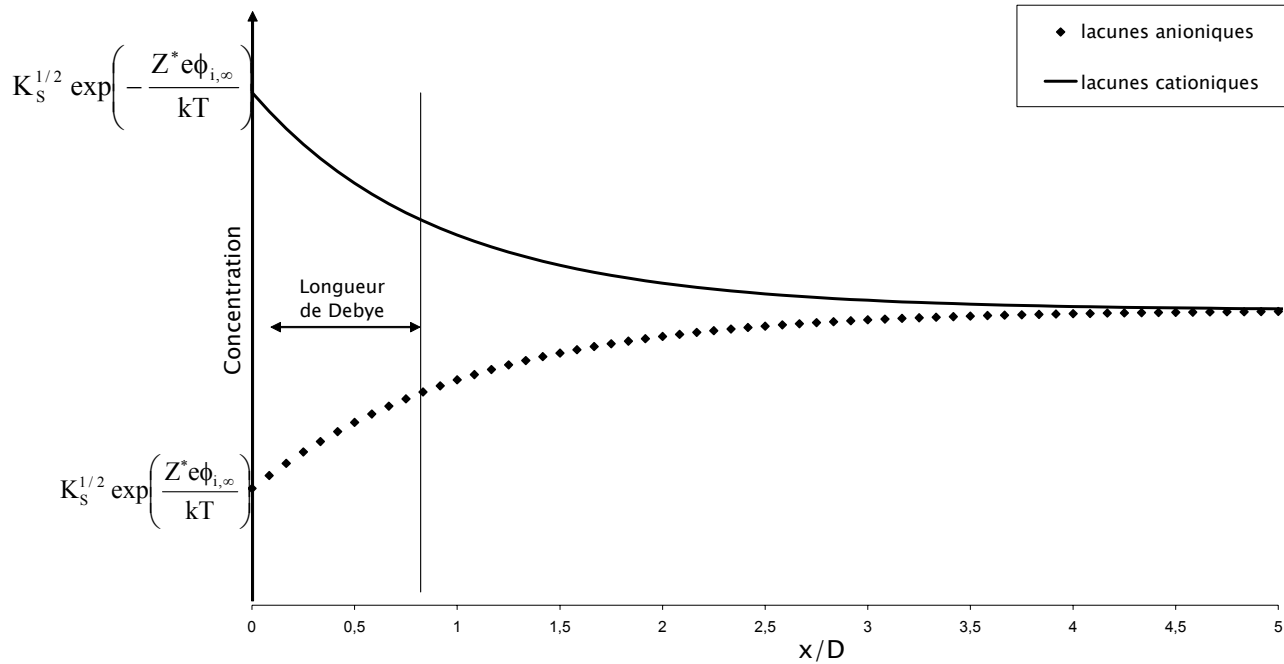
On peut alors calculer l'expression du potentiel [41,42] :

$$\phi_{i,x} = \frac{4kT}{e} \tanh^{-1} \left( \exp\left(-\frac{x}{D}\right) \tanh\left(\frac{e\phi_{i,\infty}}{kT}\right) \right) \quad (I-35)$$

D est la longueur de Debye qui est représentative de l'étendue de la charge d'espace. Son expression est :

$$D = \sqrt{\frac{\epsilon k T \Omega}{2(Z^*)^2 e^2 K_S^{1/2}}} \quad (I-36)$$

L'expression du potentiel  $\phi_{i,x}$  étant définie, on connaît parfaitement l'évolution des fractions atomiques de lacunes  $[V_M]_x$  et  $[V_X]_x$  (figure I-6).



**Figure I-6 :** Démixtion des défauts ponctuels sur la surface dans un composé  $MX$  d'après Kliewver et Koelher [42] pour un  $\Phi_i$  de signe donné .

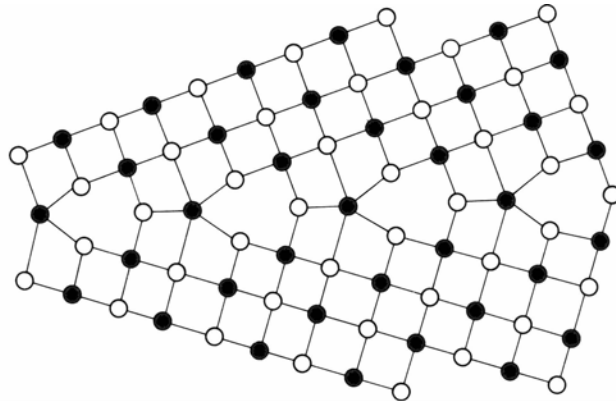
### 3.2. Ségrégation aux joints de grains

#### 3.2.1. Définition

Dans un matériau polycristallin, la zone d'accolement entre deux cristaux désorientés et de même nature s'appelle le joint de grains. C'est une région de transition où un arrangement spécifique et localisé des atomes permet d'accommoder, sans contrainte à grande distance, la différence d'orientation. Le joint de grains possède une certaine épaisseur appelée cœur du joint de grains. Dans cette zone de cœur, la coordinnence moyenne des atomes est réduite et la longueur des liaisons atomiques est différente de celle à l'intérieur du grain. Dans les céramiques ioniques, la région de cœur a une épaisseur relativement faible allant de une à quelques distances inter-atomiques.

### 3.2.2. La charge de cœur des joints de grains

Afin d'accommoder les liaisons entre les deux grains, la zone dite de cœur comporte de nombreuses distorsions de réseau (figure I-7) et correspond donc à une zone de moindre organisation.



**Figure I-7 :** Représentation possible d'un joint dans un matériau de type *MX* comportant une désorientation de  $36.8^\circ$  [43].

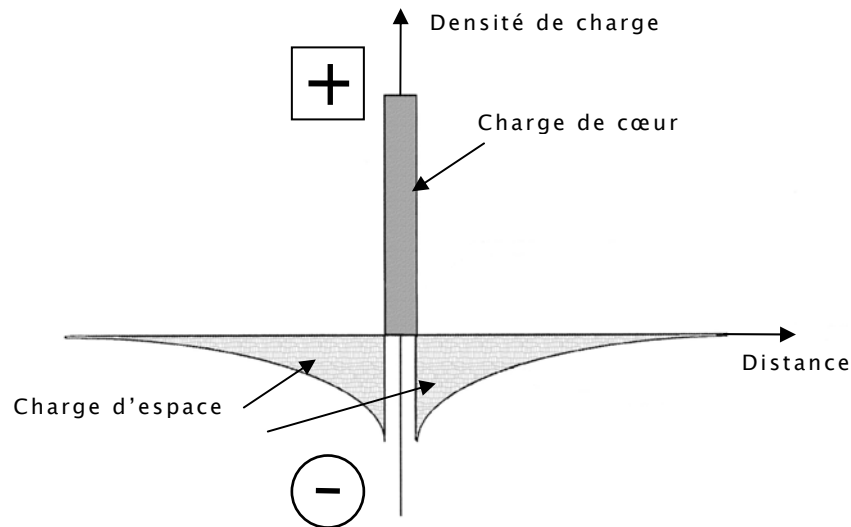
Les propriétés physiques du matériau se trouvent alors complètement modifiées dans cet espace notamment au point de vue de la thermodynamique des défauts ponctuels. Ainsi, il se peut qu'une accumulation de défauts ponctuels se produise au cœur des joints de grains. Les joints sont alors des sources ou des puits de lacunes. Si dans un matériau ionique des défauts de même charge migrent dans la zone de cœur, cette dernière sera alors chargée et un potentiel électrostatique sera alors induit au cœur et au voisinage du joint de grains.

### 3.2.3. Modèle de la ségrégation aux joints de grains

De manière identique au cas des surfaces libres, le potentiel  $\phi_0$  créé aux joints de grains par la charge de cœur donne lieu à l'apparition d'une charge d'espace. Le modèle utilisé pour décrire ce phénomène dans les matériaux ioniques a été établi par Maier [44]. Dans ce modèle, deux grains proches voisins sont séparés par un joint de grains avec une charge de cœur et par deux couches adjacentes de charge d'espace, de signe opposé à celui du cœur.

La concentration des défauts dans la charge d'espace se calcule alors de manière identique au cas des surfaces chargées à partir du potentiel à l'interface  $\phi_0$ . L'étendue de la charge d'espace peut varier de

quelques Angström à plusieurs dizaines de nanomètres et dépend de la constante diélectrique du matériau ainsi que des concentrations de défauts présents au cœur des grains. De manière théorique, cette longueur est quantifiée par D (longueur de Debye).



**Figure I-8** : *Modèle de la ségrégation aux joints de grains. On peut voir sur ce dessin deux zones de charge d'espace chargées négativement adjacentes au cœur du joint de grains chargé positivement.*

#### 3.2.4. Observations de la ségrégation aux joints de grains

De nombreuses études ont mis en évidence la ségrégation aux joints de grains dans différents matériaux tels que MgO[[45, 46], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [43], MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[21, 47], ZrO<sub>2</sub> [48], TiO<sub>2</sub> [49, 50]. La ségrégation aux joints de grains étant un phénomène très localisé, son observation nécessite des techniques d'analyse chimique fines le plus souvent associées à la microscopie électronique en transmission (microanalyse X, pertes d'énergie). Dans cette technique, l'utilisation d'une sonde très locale (de l'ordre du nanomètre), permet de déterminer la composition chimique au niveau du joint de grains.



La plupart des expériences réalisées, consistent à l'observation de la ségrégation ou de la déplétion d'impuretés introduites de manière volontaire dans le matériau.

Chiang et Kingery [21] ont eu une démarche un peu différente dans la mesure où ils ont observé une ségrégation dans du spinelle  $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  non dopé ayant différentes compositions. Ces auteurs ont utilisé la microanalyse EDX pour déterminer la composition et remarquent aux joints de grains une augmentation du rapport Al/Mg par rapport au cœur des grains. Cette variation est d'autant plus prononcée que le coefficient  $n$  de non-stœchiométrie est élevé. Cependant, ne connaissant pas l'épaisseur de leur échantillon, ils n'ont pu déterminer la concentration relative de l'oxygène. La nature de la ségrégation aux joints de grains n'a donc pas pu être déterminée. De plus, la taille de sonde n'étant pas suffisamment fine, la différenciation entre charge de cœur et charge d'espace n'a pu être établie.

De manière générale, la plupart des expériences réalisées ont pu mettre clairement en évidence le phénomène de ségrégation aux joints de grains, mais très peu ont permis de relier directement ces observations avec le modèle théorique (détermination de la longueur de Debye, valeur du potentiel électrostatique, nature des défauts ségrégés...).

1. **D. Viechniecki, F. Schmid and J.M. Mccauley**, *Liquidus-solidus determinations in the system MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(1), 47-48.
2. **E. Ryshkewitsh**, *Oxyde Ceramics*. Acad. Press., 1960, 257.
3. **R.L. Stewart and R.C. Bradt**, *Fracture of Single Crystal MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of Materials Science, 1980. **15**, 67.
4. **R.L. Stewart and R.C. Bradt**, *Fracture of Polycrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1980. **63**(11-12), 619.
5. **D. Simeone, C. Dodane-Thiriet, D. Gosset, P. Daniel and M. Beauvy**, *Order-disorder phase transition induced by swift ions in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels*. Journal of Nuclear Materials, 2002. **300**, 151-160.
6. **D. Gosset, D. Simeone, M. Dutheil, S. Bouffard and M. Beauvy**, *Structural evolution of spinels under ions irradiations*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**, 2677-2681.
7. **D.M. Roy, R. Roy and E.F. Osborn**, *The system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O and the influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibra*. Journal of the American Ceramic Society, 1953. **251**, 337.
8. **A.M. Alper, R.N. McNally, P.H. Ribbe and R.C. Doman**, *The system MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1962. **45**(6), 263-268.
9. **J.S. Yoo, A.A. Bhattacharyya and C.A. Radlowski**, *De-SOx catalyst: an XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solution*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1991. **30**, 1444-1448.
10. **K. Shirasuka and G. Yamaguchi**, *Precise mesurement of the crystal data and the solid solution range of the defective spinel, MgO.nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Yogo Kyokai Shi, 1974. **82**(12), 650-653.
11. **A. Navrotsky, B.A. Wechsler, K. Geisinger and F. Seifert**, *Thermochemistry of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>8</sub>/3O<sub>4</sub> defect spinels*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(5), 418-422.
12. **W.T. Donlon, T.E. Mitchell and A.H. Heuer**, Journal of Materials Science, 1982. **17**, 1389.

13. **P.C. Panda and R. Raj**, *Kinetics of precipitation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in polycrystalline supersaturated MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel solid solution.* Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(5), 365-373.
14. **J.T. Bailey and R. Russel**, *Preparation and properties of dense spinel ceramics in the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.* Journal of the British ceramic society, 1969. **68**, 159-164.
15. **C.C. Wang**, Journal of Applied Physics, 1969. **40**, 3433.
16. **K. Sickafus, J. Wills and N. Grimes**, *Structure of spinel.* Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(12), 3279-3292.
17. **F.A. Kröger and H.H. Vink**, *Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids*, ed. F. Sietz and D. Turnbull. 1956, San Diego: Academic Press. 307-435.
18. **A. Sheldon, T. Hartmann, K. Sickafus, A. Ibarra, B. Scott, D. Argyriou, A. Larson and R. Von Dreele**, *Cation disorder and vacancy distribution in nonstoichiometric magnesium aluminate spinel, MgO.xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(12), 3293-3298.
19. **H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura and T. Yokokawa**, *Cation mixing in natural MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: A high-temperature Al NMR study.* American Mineralogist, 1997. **82**, 1125-1132.
20. **N.N. Greenwood**, *Ionic crystals lattice defects and nonstoichiometry*, ed. Butterworths. 1968, London.
21. **Y.M. Chiang and W.D. Kingery**, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry.* Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5), 1153-58.
22. **C. Zografou, P. Reynen and D. Mallinckrodt**, *Nonstoichiometry and the sintering of the magnesium oxide and magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).* Interceramics, 1983. **32**(5), 40-43.
23. **M. Matsui, T. Takahashi and I. Oda**, *Influence of MgO vaporisation on the final-stage sintering of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel.* Advances in ceramics, 1984. **10**, 562-573.
24. **R.J. Bratton**, *Initial sintering kinetics of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.* Journal of the American Ceramic Society, 1971. **52**(8), 417-419.

25. **R. Dupree, M.H. Lewis and M.E. Smith**, *A study of the vacancy distribution in non-stoichiometric spinels by magic-angle spinning NMR.* Philosophical Magazine Letters, 1985. **53**(2), L17-L20.
26. **I. Ibarra, R. Vila and M. Jiménez de Castro**, *On the cation vacancy distribution in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels.* Philosophical Magazine Letters, 1991. **64**(1), 45-48.
27. **J.P. Poirier**, *Plasticité à haute température des solides cristallins.* Eyrolles ed. 1976. 152-154.
28. **M.F. Ashby and R.A. Verrall**, *Diffusion accommodated flow and superplasticity.* Acta Metallurgica, 1973. **21**, 149-163.
29. **B. Burton**, *Interface reaction controlled diffusional creep: A consideration of grain boundary dislocation climb sources.* Material Science and Engineering, 1972. **10**, 9.
30. **J. Jamnik and R. Raj**, *Space-Charge-Controlled Diffusional Creep: Volume Diffusion Case.* Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(1), 193-198.
31. **R. Lappalanien, A. Pannikkat and R. Raj**, *Superplastic flow in a non-stoichiometric ceramic: magnesium aluminate spinel.* Acta Metallurgica, 1993. **41**(4), 1229-1235.
32. **R. Raj**, *Model for interface reaction control in superplastic deformation of non-stoichiometric ceramics.* Material Science and Engineering, 1993. **A166**, 89-95.
33. **J. Jamnik and J. Maier**, *Defect chemistry and chemical transport involving interfaces.* Solid State Ionics, 1999. **119**, 191-198.
34. **R. Duclos**, *Etude de la plasticité à haute température de spinelles Al-Mg monocristallins.* Thèse d'état: 1980, Université des Sciences et Techniques: Lille.
35. **M.H. Lewis**, *The defect structure and mechanical properties of spinel single crystals.* Philosophical Magazine, 1968. **17**, 481.
36. **R. Duclos, N. Doukhan and B. Escaig**, *Study of the origin of the composition influence on the mechanical properties of MgO.nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinels.* Acta Metallurgica, 1982. **30**, 1381.
37. **F. Béclin, R. Duclos, J. Crampon and F. Valin**, *Microstructural superplastic deformation in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Acta Metallurgica, 1995. **43**, 2753.

38. **P.C. Panda, R. Raj and P.E.D. Morgan**, *Superplastic deformation in fine grain MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**, 522.
39. **T. Sone, H. Akagi and Y. Takada**. in *Abst. of 94th meeting of Am.Ceram.Soc.* 1992.
40. **J. Frenkel**, *Kinetic Theory of Liquids*. 1946, New York: Oxford University Press.
41. **K. Lehovec**, *Space-Charge Layer and Distribution of Lattice Defects at the Surface of Ionic Crystals*. The Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(7), 1123-1128.
42. **K.L. Kliewer and J.S. Koehler**, *Space Charge in Ionic Crystals. I. General Approach with Application to NaCl*. Physical Review, 1965. **140**, A1226-A1240.
43. **W.D. Kingery**, *Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: I, Grain-Boundary Characteristics, Structure, and Electrostatic Potential*. Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(1), 1-8.
44. **J. Maier**, *On the conductivity of polycrystalline materials*. Ber. Bunsenges Physical Chemistry, 1986. **90**, 26-33.
45. **Y.M. Chiang, A.F. Henriksen, W.D. Kingery and D. Finello**, *Characterization of grain boundary segregation in MgO*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(7), 385.
46. **J.R.H. Black and W.D. Kingery**, *Segregation of aliovalent solutes adjacent to surfaces in MgO*. Journal of the American Ceramic Society, 1979. **62**(3-4), 176.
47. **Y.M. Chiang and W.D. Kingery**, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solution of Magnesium Aluminate Spinel: I, Grain Growth Studies*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(2), 271-77.
48. **S.L. Hwang and I.W. Chen**, *Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concepts*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(11), 3269-3277.

49. **J.A.S. Ikeda and Y.M. Chiang**, *Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: I, Relationship between lattice Defect Chemistry and Space Charge Potential*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(10), 2437-2446.
50. **J.A.S. Ikeda, Y.M. Chiang, A.J. Garratt-Reed and J.B. Vander Sande**, *Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: II, Model Experiments*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(10), 2447-2459.

# ***CHAPITRE II***

## Matériau et techniques expérimentales

## 1. Matériau étudié dans le cadre de la thèse

Les échantillons utilisés au cours de ce travail sont identiques à ceux utilisés dans la thèse de Béclin [1]. Afin d'obtenir un matériau quasi dense avec une petite taille de grains, les échantillons ont été réalisés par Compression Isostatique à Chaud (CIC) au CEA. On présente ici les différentes étapes d'élaboration ainsi que la microstructure obtenue.

### 1.1. Elaboration

A partir d'une poudre de spinelle, on effectue une compaction isostatique à froid sous 250 MPa de pression. Le précompact est introduit dans une gaine de titane revêtu de nitrure de bore, une feuille de tungstène sert de barrière de diffusion entre celle-ci et le spinelle. Avant l'obturation de la capsule, l'ensemble est dégazé une nuit à 600°C sous un vide de  $10^{-4}$  atmosphère. Le cycle de CIC est présenté figure II-1.

Il se compose d'une première montée en température suivie d'un plateau à 600°C, température pour laquelle le titane devient ductile. La pression de gaz est alors appliquée jusqu'à une valeur calculée préalablement. Cette dernière est telle que, compte tenu de la dilatation de l'argon, la pression de gaz à la température de travail soit celle désirée. Ce travail s'effectue à une pression de 190 MPa et pour une température de 1400°C. La décompression de l'échantillon a été effectuée lorsque celui-ci s'est refroidi jusqu'à 300°C.

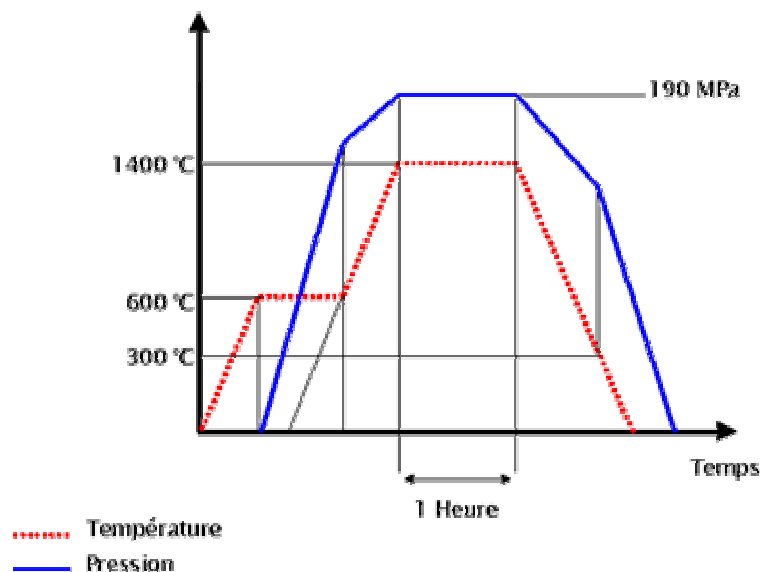


Figure II-1 : Cycle de température et de pression du CIC.



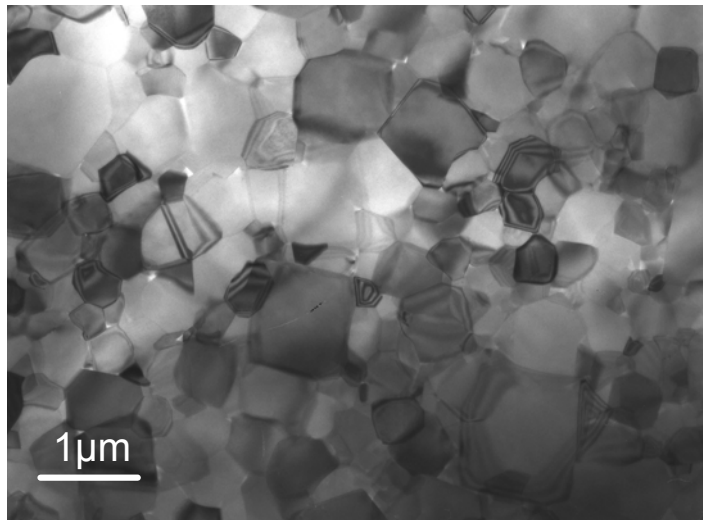
## 1.2. Microstructure

Les échantillons ainsi élaborés présentent une microstructure fine et homogène. Les grains ont une taille moyenne inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$  et restent dans leur grande majorité dénués de dislocations (figure II-2 et II-3).

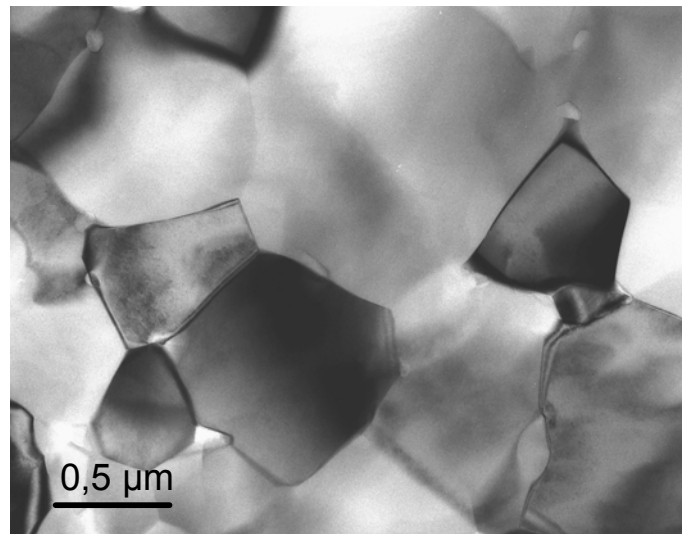
Cependant, il arrive de rencontrer des grains dont la taille est supérieure à  $10 \mu\text{m}$  mais ces derniers demeurent relativement marginaux (Figure II-4).

La porosité de ce matériau est relativement faible (0,3 %) et la densité est de 3,57.

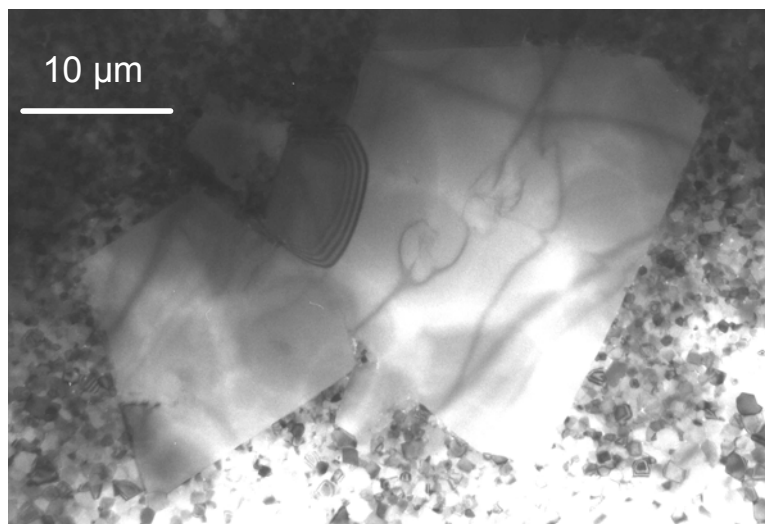
Brut d'élaboration, le matériau demeure encore relativement contraint et un recuit de détente est souvent nécessaire. Après un recuit de 1h à  $1400^\circ\text{C}$ , on relâche totalement les contraintes. La taille moyenne des grains est alors légèrement plus importante et le nombre de pores augmente donnant ainsi un matériau de densité 3,52 (Figure II-5).



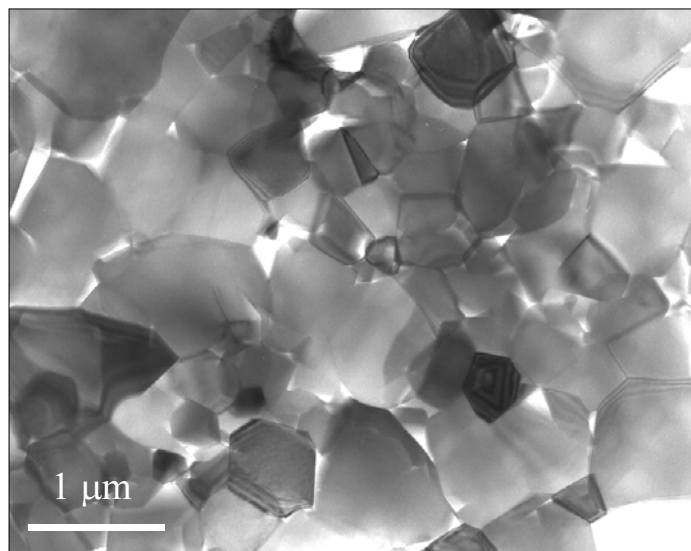
**Figure II-2 :** *Micrographie MET montrant la microstructure fine et homogène d'un échantillon élaboré à  $1400^\circ\text{C}$  par CIC.*



**Figure II-3** : Grains dénués de dislocations d'un échantillon élaboré par CIC à 1400°C.



**Figure II-4** : Présence de gros grains dont la taille est supérieure à 10μm.



**Figure II-5** : *Vue en microscopie électronique de la microstructure d'un échantillon ayant été recuit 1h à 1400°C après élaboration.*

## 2. Techniques expérimentales

Les expériences réalisées au cours de ce travail de thèse peuvent être classées en deux grandes catégories.

La première catégorie d'expérience vise à mettre en évidence et à caractériser la charge de cœur aux joints de grains et la charge d'espace qui lui est associée. La Microscopie Electronique en Transmission (MET) associée à la microanalyse EDS est la principale technique utilisée dans cet objectif.

L'autre type d'expérience a pour but de déterminer l'influence de la charge d'espace sur la plasticité du spinelle. Ces expériences sont réalisées sur une machine de fluage que nous avons adapté afin d'introduire un champ électrique aux bornes de l'échantillon.

Cette partie est consacrée à la présentation des diverses techniques expérimentales utilisées pour ces expériences ainsi que les modes opératoires suivis.

### 2.1. La Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La démarche expérimentale adoptée ici consiste à déterminer s'il existe des variations de composition chimique aux joints de grains et autour des joints de grains afin de pouvoir mettre en évidence ou de réfuter l'hypothèse d'une ségrégation aux joints de grains. Pour cela, un microscope électronique en transmission couplé à la microanalyse EDS est un outil particulièrement adapté. Le microscope utilisé au cours de ce travail est un Philips CM30 dont la source d'illumination est un canon à électrons (filament en LaB<sub>6</sub>) générant un faisceau monocinétique accéléré sous une tension de 300 kV.

#### 2.1.1. Préparation des lames minces pour l'observation au MET

Pour qu'un échantillon soit observable en microscopie électronique en transmission, il doit être suffisamment fin pour présenter des zones de transparence au faisceau électronique. Ainsi les zones d'échantillon analysées ont une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Pour obtenir des lames minces il existe plusieurs méthodes de préparation. Cependant suivant la nature chimique de l'échantillon massif et le caractère plus ou moins localisé de l'information recherchée, certaines méthodes seront mieux adaptées que d'autres. Ainsi nous avons utilisé deux techniques différentes de

préparation d'échantillons choisies en fonction de l'information recherchée.

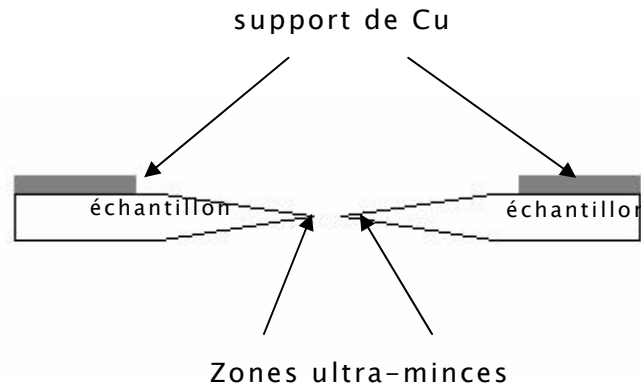
(i) *Amincissement ionique*

Comme pour tout type de préparation, on procède par étapes successives. La première étape consiste à découper dans l'échantillon à étudier une lame de 300 à 400 $\mu\text{m}$  d'épaisseur, les deux autres dimensions devant permettre à la lame de tenir dans le logement de 3mm de diamètre du porte échantillon du microscope. On effectue ensuite un pré-amincissement mécanique par abrasion d'une des faces, jusqu'à une épaisseur d'environ 100 $\mu\text{m}$ , avec du carbure de silicium de taille de grain 6 $\mu\text{m}$ . Pour polir la seconde face, toujours avec la même méthode d'abrasion, et obtenir des faces bien parallèles, nécessaires à un amincissement final homogène, la lame est collée au fond d'une cuvette obtenue par dissolution à 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 $\mu\text{m}$ , et facilement mesurable au microscope optique.

Après ce pré-amincissement mécanique, l'échantillon est collé sur une lame de cuivre qui lui servira de support dans le porte échantillon du microscope. On procède alors au bombardement ionique à l'aide d'un gaz d'argon, jusqu'à l'obtention d'un trou dans la lame dont l'épaisseur des bords est inférieure à quelques centaines de nanomètres (figure II-6).

Sur l'amincisseur ionique de marque GATAN, les conditions d'amincissement pour les échantillons étaient les suivantes :

- Tension d'accélération : 5kV,
- Courant ionique : 50  $\mu\text{A}$ ,
- Angle d'incidence du faisceau : 15°
- Durée d'amincissement : de 4 à 10 heures



**Figure II-6 :** Coupe schématique de l'échantillon après bombardement d' $Ar^+$ .

On obtient ainsi, de façon relativement simple, de larges zones minces observables en MET.

Cette technique d'amincissement présente cependant l'inconvénient de ne pas creuser de façon identique les joints de grains et leurs grains adjacents. En effet, lors du bombardement ionique, les joints de grains (de structure différente par rapport aux grains) subissent davantage de dégâts que les grains qui les entourent. Comme nous le verrons par la suite, une quantification précise de la concentration atomique aux joints de grains passe par une évaluation précise de l'épaisseur de ce dernier. Par conséquent, seule une estimation du rapport  $[Al]/[Mg]$  est possible dans la mesure où la quantification de ces deux éléments est sensible de façon identique à l'épaisseur de l'échantillon. La détection de photons X caractéristiques de l'oxygène est quant à elle très sensible aux variations d'épaisseur et la composition exacte de ces oxydes ne peut être déterminée avec ce type d'amincissement.

Pour cette raison nous avons envisagé une autre technique de préparation pour réaliser la microanalyse aux joints de grains. Les lames minces obtenues par bombardement ionique seront réservées pour l'imagerie exclusivement.

(ii) *Amincissement mécanique*

Le polissage par la « technique tripode » est un polissage exclusivement mécanique. Cette technique a initialement été mise au point et développée [2] dans les laboratoires d'IBM aux Etats-Unis.

Comme son nom l'indique, cette technique définit le plan de polissage à partir de trois points. Le tripode est constitué d'un corps principal cylindrique comportant deux butées micrométriques terminées par des pions en téflon, et d'un support ayant la forme d'un « L » qui intègre une partie en verre sur laquelle l'échantillon est collé (figures II-7 et II-8).

Comme pour l'amincissement ionique, on commence par découper dans l'échantillon massif une lame de quelques centaines de microns d'épaisseur à l'aide d'une scie diamantée. La lame est ensuite collée sur le pion en verre du support en « L ».

On effectue alors le polissage de la première face jusqu'à l'obtention d'une surface de qualité optique. Le polissage est réalisé à l'aide d'une polisseuse rotative sur des films plastifiés diamantés reposant sur un disque en verre très plan. Les différentes granulométries des films utilisés sont : 30 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ , 6 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$  et 0,5 $\mu\text{m}$ .

La première face de la lame étant polie, l'échantillon peut être décollé du support en verre. On procède alors au réglage du tripode qui consiste tout d'abord à amener le plan de polissage de la base du verre du support de l'échantillon et des deux vis micrométriques arrières rigoureusement plan. Rappelons que nous voulons obtenir un échantillon mince dont l'épaisseur est d'environ 30 à 100 nm. Des lames à faces parallèles avec de telles épaisseurs sont très difficiles, voire impossible, à obtenir. Pour cette raison, on procède à un polissage en biseau par rapport à la section plane en relevant de 250 à 300 $\mu\text{m}$  la hauteur des deux vis micrométriques qui vont introduire un angle de polissage  $\alpha$  ( $\approx 0,6^\circ$ ). L'échantillon est alors collé de nouveau sur le support en verre de façon à polir la deuxième face de manière identique à la première. Pendant tout le polissage, il est important de mesurer régulièrement l'épaisseur de l'échantillon au microscope optique de façon à ajuster les changements de gradation des disques de polissages en fonction de l'épaisseur. Lors du polissage à l'aide des disques de 1 et 0,5 $\mu\text{m}$ , l'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de quelques microns et cette étape est interrompue lorsque les premières franges d'interférences apparaissent au microscope optique sur les bords de l'échantillon. On procède ensuite au polissage final à l'aide d'un tissu feutré sur lequel on dépose une suspension de silice colloïdal de granulométrie 0,03 $\mu\text{m}$  afin d'augmenter le nombre de franges d'interférences (figure II-9) et ainsi obtenir la transparence électronique.



Figure II-7 : Photo du tripode.

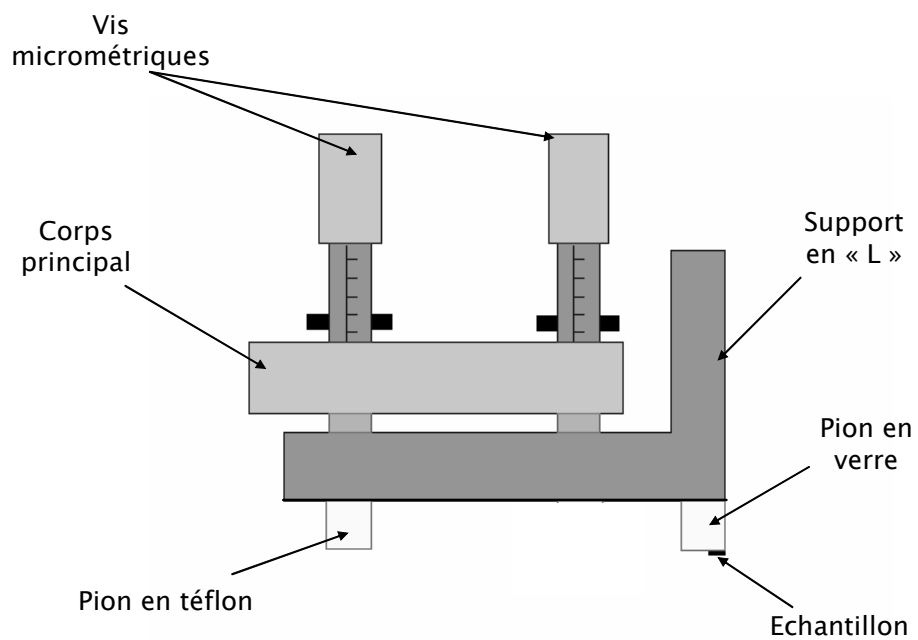
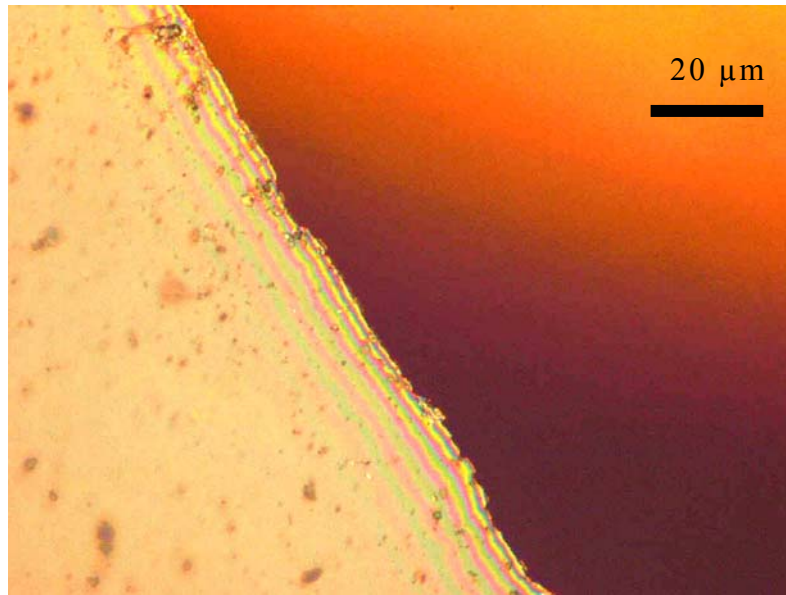


Figure II-8 : Schéma du tripode en vue de profil.

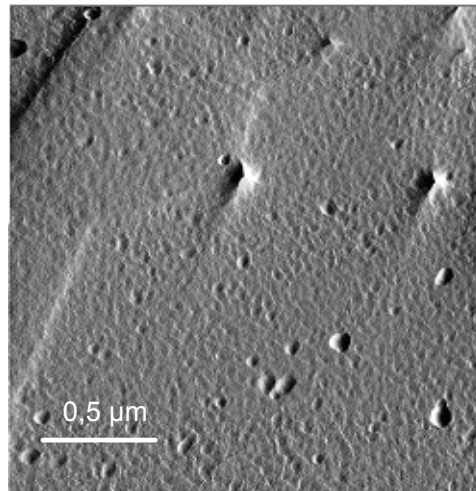




**Figure II-9 :** *Bord d'une lame de spinelle après le polissage à la silice colloïdale. Les franges d'interférences indiquant la transparence aux électrons sont nettement visibles.*

L'échantillon est alors décollé du verre par dissolution de la colle par l'acétone et collé sur une lame de cuivre.

Un des avantages de cette méthode est de permettre l'analyse quantitative des joints de grains sur des épaisseurs constantes. Cependant nous avons voulu vérifier dans quelle mesure l'épaisseur au niveau des joints de grains était semblable à celle de ses grains adjacents. Pour cela nous avons poli un échantillon de spinelle semi massif (épaisseur  $\approx 500\mu\text{m}$ ) à l'aide du tripode en utilisant successivement chacun des disques diamantés puis en terminant avec la silice colloïdale. L'observation de la surface de l'échantillon par microscopie à force atomique (MFA) nous a permis de rendre compte des variations d'épaisseur (figure II-10).



**Figure II-10** : Image en MFA montrant l'état de surface du spinelle préparé par la « méthode tripode ».

Les images MFA montrent que les grains sont plans et que le polissage ne creuse pas les joints de grains. Il apparaît cependant que lors du polissage à l'aide de la silice colloïdale les grains ne sont pas amincis exactement à la même vitesse suivant leur orientation et des marches, n'excédant cependant pas 2 nm, peuvent exister entre deux grains voisins.

Cette méthode de polissage est donc particulièrement bien adaptée pour l'analyse des joints de grains dans la mesure où elle ne les creuse pas. La technique tripode de préparation d'échantillon sera donc utilisée systématiquement au cours de ce travail de thèse lors des analyses aux joints de grains.

*(iii) Dépôt d'un film de carbone*

Comme pour la plupart des matériaux isolants, il existe des problèmes de charge électrique de l'échantillon dans le microscope électronique pouvant entraîner une déviation du faisceau électronique. Afin de remédier à ce problème, on procède à une évaporation d'un film de carbone conducteur permettant ainsi une bonne évacuation des charges.

Cette évaporation est utilisée pour les deux types d'élaboration de lames minces.

### 2.1.2. La microanalyse EDS

La microanalyse EDS est une technique associée au MET qui permet une analyse chimique très localisée sur l'échantillon. Son principe est basé sur la détection des photons X émis par l'échantillon, suite au bombardement électronique. Nous décrirons dans cette partie les grands principes de cette technique ainsi que les méthodes utilisées pour dépouiller les spectres.

#### (i) *Création, détection et comptage des photons X : la formation d'un spectre*

Les électrons du faisceau incident peuvent interagir avec les électrons des atomes de l'échantillon. Si une énergie suffisante est transmise à un électron de cœur, il peut s'échapper de sa couche électronique et rejoindre la bande de conduction en laissant son atome ionisé dans un état fortement excité. Afin de minimiser l'énergie, une désexcitation radiative très rapide se produit par cascade électronique des couches supérieures de l'atome vers la couche inoccupée d'énergie inférieure. La conservation du bilan énergétique globale passe par l'émission simultanée d'une autre particule. Il s'agit d'un photon X d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux précédents. L'énergie (ou la longueur d'onde) de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé car les électrons d'un atome donné sont sur des niveaux d'énergie bien spécifique.

En plus des photons X émis par les atomes ionisés, les photons de Bremsstrahlung ayant pour origine le freinage des électrons incidents par le champ coulombien des noyaux atomiques sont émis. Ces photons ne fournissent pas d'information pour déterminer la composition chimique de notre échantillon. Ils forment le fond continu de notre spectre.

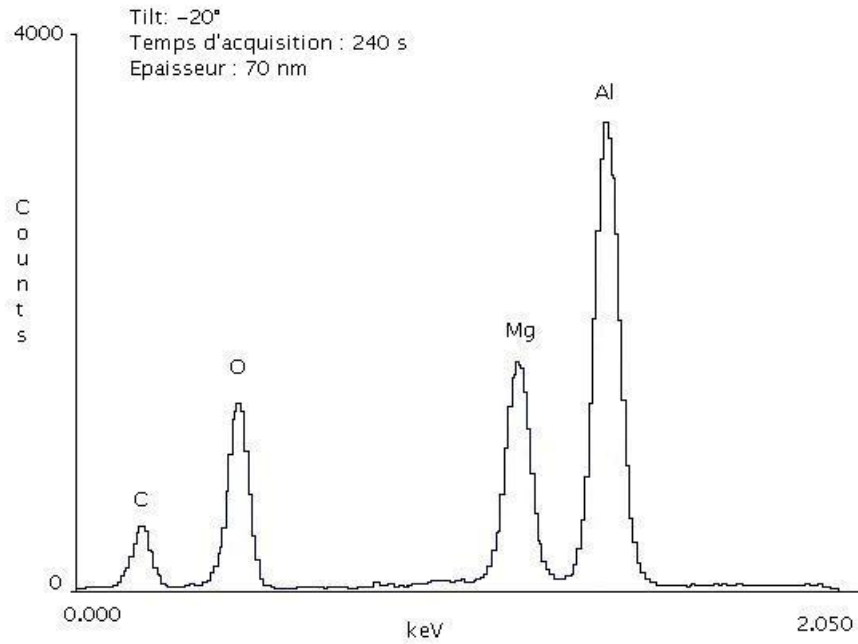
Le principe de la microanalyse repose sur la détection et le comptage des photons X. Un détecteur en cristal de silicium dopé au lithium placé dans la chambre du microscope va recueillir les photons X.

En pénétrant le semi-conducteur, les photons créent par effet Compton des paires électrons-trous (e-h) en cédant une énergie égale à celle de création d'une de ces paires. Le nombre  $n$  de paires (e-h) est proportionnel à l'énergie du photon incident selon la relation :

$$E_x = n \times E_c \quad (\text{II-1})$$

avec  $E_x$  l'énergie du photon X incident,  $E_c$  l'énergie de formation d'une paire e-h.

En appliquant une différence de potentiel aux bornes du semi-conducteur, les électrons et les trous créés vont induire un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie du photon incident. Ce signal est amplifié puis classé par un analyseur multicanal qui comptabilise les photons détectés en fonction de leur énergie. On obtient alors un spectre d'intensité (figure II-11) qui est fonction de l'énergie des photons incidents et donc de la composition chimique de l'échantillon.



**Figure II-11** : Exemple de spectre de microanalyse EDS obtenu sur le spinelle. Il s'agit du nombre de photons X détectés en fonction de leur énergie.

(ii) *Le traitement des spectres : l'analyse quantitative*

Les spectres obtenus fournissent des informations à la fois qualitatives (position des pics) et quantitatives (intensité des pics).

L'intensité des pics correspond au nombre de photons X comptabilisés. Cependant, l'intensité observée ne dépend pas uniquement de la concentration atomique de l'élément mais également de la probabilité qu'il émette un photon X, de la probabilité que ce photon

sorte de l'échantillon (absorption) et enfin de la probabilité que le photon soit détecté.

Pour connaître précisément la composition de notre échantillon, il est donc nécessaire de prendre en compte ces différents paramètres[3, 4].

On détermine habituellement les concentrations relatives  $C_A/C_B$  selon la relation :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{\text{abs}} \times k_{A/B} \times \frac{I_A}{I_B} \quad (\text{II-2})$$

avec  $C_A$  et  $C_B$  les concentrations respectives en éléments A et B.  $I_A$  et  $I_B$  sont les intensités détectées pour les deux éléments.  $k_{\text{abs}}$  est le facteur d'absorption et  $k_{A/B}$  est le facteur de sensibilité de l'élément A par rapport à l'élément B.

Les facteurs de sensibilités appelés k-facteurs sont des constantes qui sont déterminés à partir d'échantillons « standards » de composition connue. Ces facteurs permettent de corriger principalement deux sources d'erreur : la différence d'émissivité des atomes et la sensibilité de la chaîne de mesure aux fréquences d'émission des atomes.

Le facteur  $k_{\text{abs}}$  quant à lui, corrige comme son nom l'indique les problèmes d'absorption liés à l'épaisseur et à la densité de l'échantillon. Physiquement, on comprend aisément que les photons de plus faibles énergies soient très sensibles à l'absorption. Ainsi, la détection des photons X émis par les éléments légers types oxygène, sodium, ... est très dépendante des variations d'épaisseur. Basé sur le modèle de Champness et al.[4], l'intensité  $I_X$  des photons est fonction de l'épaisseur de l'échantillon puisque cette dernière est en relation directe avec la distance d'absorption  $e$  (voir figure II-12). Si  $I_0$  représente l'intensité initiale émise alors l'intensité détectée est :

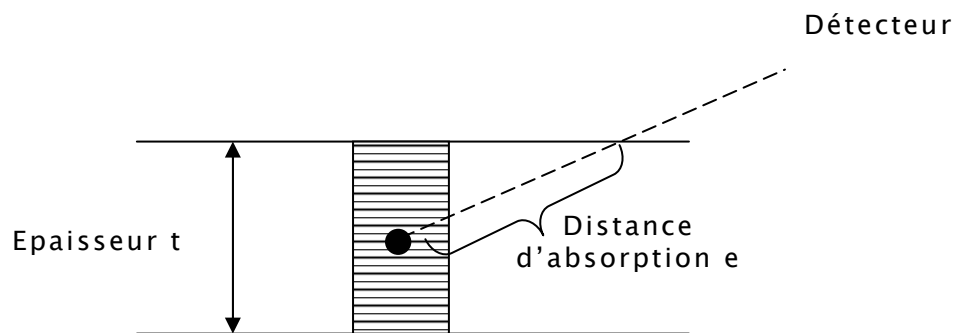
$$I_X = I_0 \exp[-\mu\rho e] \quad (\text{II-3})$$

avec  $e$  la distance d'absorption (reliée à l'épaisseur de la zone analysée),  $\mu$  le coefficient d'absorption linéique (fonction de l'énergie et de la composition chimique de l'échantillon) et enfin  $\rho$  la densité de l'échantillon.

La densité de notre échantillon étant connue (3,58 pour notre spinelle), les coefficients d'absorption  $\mu$  sont calculés à partir des masses atomiques et de l'énergie des photons, il suffit de déterminer l'épaisseur de l'échantillon pour quantifier les analyses.

Pour cela, on utilise la méthode établie par Van Cappellen et Doukhan [5] pour les matériaux ioniques. Elle est basée sur la neutralité

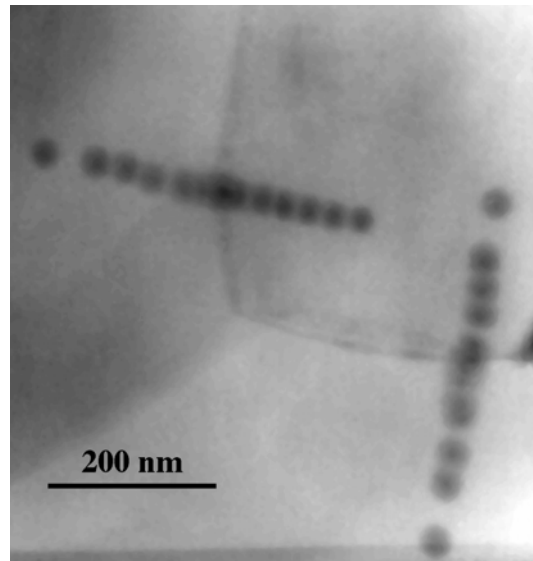
électrique de notre échantillon au cœur des grains. A l'aide d'un algorithme considérant la valence respective des cations et anions, on ajuste l'épaisseur afin de converger vers la composition exacte pour laquelle l'électroneutralité est respectée. Cette méthode présente le gros avantage de ne pas nécessiter une mesure directe de l'épaisseur et permet d'en faire une estimation précise et localisée.



**Figure II-12 :** *Modèle géométrique utilisé pour le calcul d'absorption [4].*

(iii) *Détermination des variations de composition aux joints de grains*

On réalise au joint de grains et de chaque côté du joint de grains des pointés de microanalyse dont l'espacement moyen est de 20 nm. La sonde utilisée a un diamètre de 5,61 nm et l'épaisseur des zones analysées est toujours inférieure à 100 nm. L'élargissement du faisceau électronique pour ces fines épaisseurs étant négligeable, le volume analysé peut être considéré comme cylindrique et ne dépasse jamais 3000 nm<sup>3</sup>. La figure II-13 représente une photo réalisée en MET après analyse de deux joints de grains. Les points noirs sont dus à la contamination du film de carbone sous le faisceau électronique et permettent de montrer la bonne position de chacun des pointés d'analyse.



**Figure II-13** : Photo réalisé en MET montrant la position des pointés de microanalyse autour des joints de grains.

Comme nous l'avons montré précédemment la quantification des éléments passe par une évaluation de l'épaisseur. La méthode de Van Cappellen et Doukhan [5] utilisée ici est basée sur la neutralité électrique du cristal. Or, cette condition n'est pas toujours réaliste physiquement dans la zone du joint de grains et autour du joint de grains. En effet, nous avons vu au chapitre I que les joints de grains pouvaient comporter une charge de cœur et que deux zones de charge d'espace adjacentes au joint de grains étaient également présentes. Pour ces raisons, la méthode de détermination d'épaisseur sera utilisée uniquement lorsque la distance au joint de grains du pointé d'analyse est supérieure à 50 nm.

Cependant, grâce à la technique « tripode » de préparation d'échantillon, l'épaisseur varie de façon linéaire et les joints de grains ne sont pas creusés. On peut donc estimer la valeur des épaisseurs au joint de grains et autour du joint de grains par régression linéaire des épaisseurs calculées au centre des grains adjacents.

## 2.2. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Parallèlement à la Microscopie Electronique en Transmission, nous avons utilisé la Microscopie Electronique à Balayage. Cette technique nous a principalement servi pour déterminer la taille moyenne des grains.

Nous expliquerons ici les méthodes employées pour préparer les échantillons et pour déterminer la taille de grain.

### 2.2.1. Préparation des échantillons

L'observation au MEB d'une surface ne peut se faire que si cette dernière est extrêmement plane. Pour cela, on réalise tout d'abord un polissage grossier de la surface avec un papier abrasif de carbure de silicium afin d'éliminer les rayures les plus profondes. Ensuite, on poli plus finement à l'aide de plusieurs suspensions diamantée dont la taille de grains varie entre 6 $\mu$ m et 1 $\mu$ m.

La seconde étape consiste à révéler les joints de grains pour que ceux-ci apparaissent lors de l'observation de la surface au MEB. Un moyen simple d'y parvenir est l'attaque acide. L'échantillon est trempé après le polissage dans un bain d'acide orthophosphorique en ébullition (200°C) pendant une minute. Les joints de grains ne comportant pas une structure cristalline parfaite sont plus facilement « attaqués » par l'acide que les grains et seront légèrement creusés.

L'échantillon est alors collé à l'aide d'une laque argentée sur un support de microscopie métallique puis métallisé au chrome afin d'assurer une bonne évacuation des charges.

### 2.2.2. Détermination de la taille de grains

A partir des images de MEB et grâce au logiciel libre de droits « Image Tool version 3.0 » nous avons pu aisément déterminer la taille de nos grains. Ce logiciel permet de contraster les joints de grains par rapport aux grains et ainsi de comptabiliser le nombre de grains. En introduisant l'échelle de mesure dans le logiciel, la surface de chaque grain est calculée. On détermine alors la taille des grains par la relation [6] :

$$d = 1,39\sqrt{A} \quad (\text{II-4})$$



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

Pour obtenir une valeur précise de la taille moyenne des grains on travaille sur un grand nombre de grains (généralement supérieur à 500).

### **2.3. Croissance granulaire et déformation sous champ électrique**

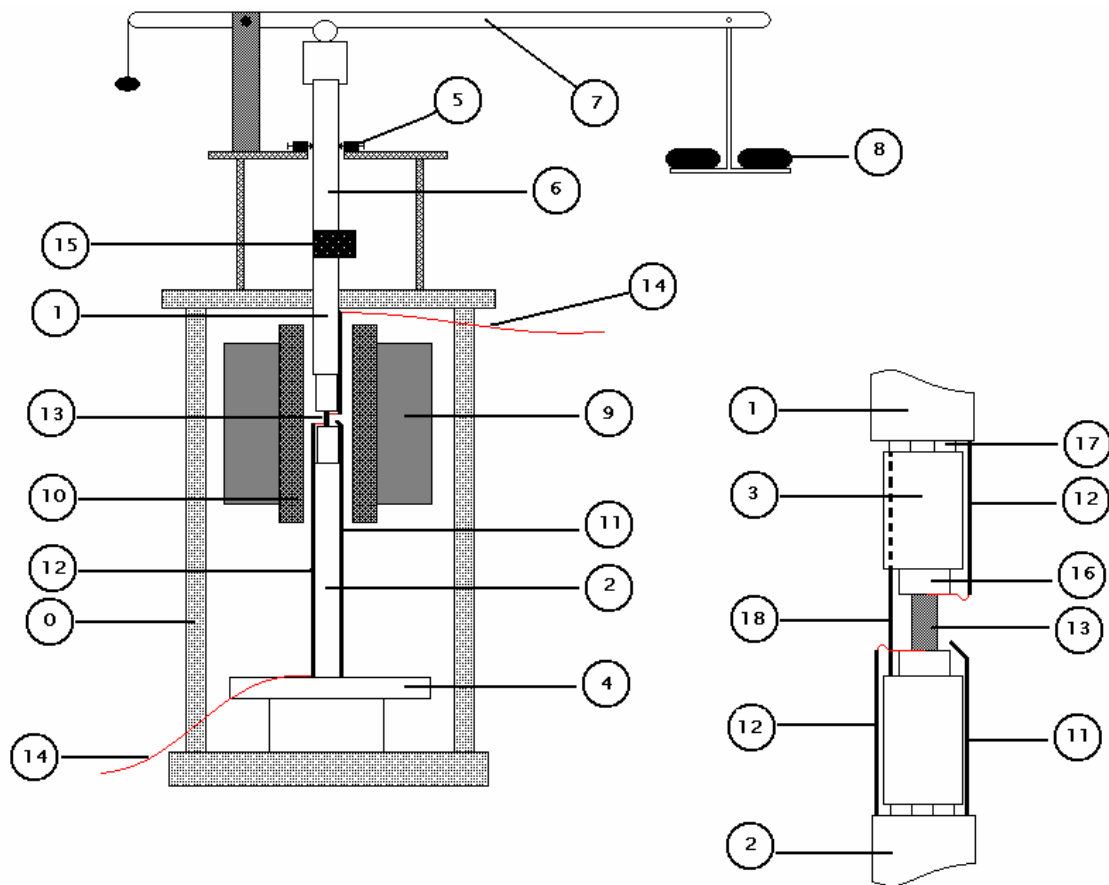
Que ce soit pour la croissance granulaire ou la déformation sous champ électrique, les essais se sont déroulés dans une machine de fluage sur laquelle nous avons effectué quelques modifications pour amener le champ électrique aux bornes de l'échantillon. Nous allons décrire précisément dans cette partie notre dispositif expérimental, la géométrie des échantillons utilisés ainsi que les méthodes employées pour traiter les donnés.

#### **2.3.1. La machine de fluage**

Le bâti de fluage (figure II-14) utilisé a été conçu par le laboratoire. Dans cette machine, les éprouvettes sont comprimées entre deux pistons d'alumine dont le parallélisme des faces de compression et l'alignement peuvent être corrigés. Le piston inférieur est solidaire du bâti et le piston supérieur est mobile. Pour préserver ces pistons, des sabots d'alumine facilement remplaçable sont intercalés entre le piston et l'éprouvette. Afin d'éviter toute indentation des sabots, les éprouvettes sont placés entre des pastilles de saphir.

L'éprouvette est située au centre de la machine de fluage au cœur du four (pouvant atteindre la température de 1500°C) constitué de quatre résistances en carbure de silicium. La mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple placé à proximité de l'échantillon et relié à un enregistreur et à une régulation à bande proportionnelle.

Par l'intermédiaire d'un bras de levier, on applique une force au piston mobile qui est directement transmise sur l'éprouvette. La variation de longueur de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une tige de rappel en alumine qui repose sur la base supérieure du piston inférieur et qui transmet la déformation à un capteur de déplacement de type inductif d'une grande précision. Comme pour le thermocouple ce capteur est relié à un enregistreur.



- |  |   |
|--|---|
| 0- Bâti                                      | 10- Résistance chauffante                                   |
| 1- Piston supérieur                          | 11- Thermocouple  |
| 2- Piston inférieur                          | 12- Tige d'alumine contenant le fil de platine              |
| 3- Sabots d'alumine                          | 13- Eprouvette  |
| 4- Dispositif de réglage du piston inférieur | 14- Fil de platine amenant le champ électrique dans le four |
| 5- Dispositif de réglage du piston supérieur | 15- Capteur de déformation                                  |
| 6- Tige poussoir du piston supérieur         | 16- Pastille de saphir                                      |
| 7- Bras de levier                            | 17- Pastille de SiC   |
| 8- Charge                                    | 18- Tige de rappel en alumine                               |
| 9- Four                                      |   |

Figure II-14 : Description de la machine de fluage

### 2.3.2. Préparation des échantillons

La forme et les dimensions des éprouvettes utilisées sont identiques pour chacune des manipulations effectuées. Il s'agit simplement d'un parallélépipède rectangle de dimension  $7 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ . A partir de pastilles brut de frittage et à l'aide d'une scie diamantée on taille l'éprouvette. Les faces sont alors rectifiées avec un rodoir diamantée afin d'obtenir le meilleur parallélisme possible. Enfin, une feuille de platine de section  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  est collée sur les deux extrémités de l'éprouvette en contact avec les pastilles de saphir. Cette feuille est mise en place pour assurer un bon contact électrique aux bornes de l'échantillon.

### 2.3.3. Application d'une tension aux bornes l'échantillon dans la machine de fluage

Nous avons opéré quelques modifications de la machine de fluage (apparaissant figure II-14) afin d'appliquer un champ électrique aux bornes de l'éprouvette. Deux tiges d'alumines creuses sont placées contre les pistons supérieurs et inférieurs pour y faire passer des fils de platine. A l'aide d'une scie diamantée, les saphirs sur lesquels repose l'échantillon ont été taillés diamétralement afin de pouvoir insérer le fil de platine sous l'échantillon. Les deux autres extrémités des deux fils de platine sont reliées à un générateur de tension. Il s'agit d'un générateur de marque PHYWE pouvant délivrer une tension allant jusqu'à 10 kV et un courant maximum de 2,5 mA. La mesure de la tension aux bornes de l'échantillon durant les manipulations se fait alors tout simplement à l'aide d'un voltmètre.

Pour les essais de croissance granulaire sous un champ électrique, les éprouvettes sont disposées de la même façon que celles subissant le fluage. La différence étant que dans le cas de la croissance granulaire aucune charge n'est placée à l'extrémité du bras de levier.

### 2.3.4. Conduite d'un essai et courbes de fluage

Pendant un essai de fluage, on mesure la variation de longueur  $\Delta l$  de l'éprouvette en fonction du temps. Cette variation permet la détermination de la déformation vraie  $\varepsilon_v$  par la relation :

$$\varepsilon_v = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_0) \quad (\text{II-5})$$

avec  $\varepsilon_0 = \frac{\Delta l}{l_0}$ , la déformation nominale de l'éprouvette,  $l_0$  la longueur initiale de l'éprouvette et  $l$  la longueur de l'éprouvette à l'instant considéré.

La contrainte est maintenue constante par l'ajustement manuel de la force appliquée. En supposant que le volume de l'échantillon est constant durant la déformation il est alors nécessaire de déterminer l'évolution de la section en fonction de la déformation. La section  $S$  de l'échantillon peut s'écrire sous la forme :

$$S = S_0 \frac{l_0}{l} = \frac{l_0}{l_0 + \Delta l} = \frac{S_0}{1 + \varepsilon_0} \quad (\text{II-6})$$

où  $S_0$  est la section initiale de l'éprouvette et  $S$  la section de l'éprouvette à l'instant considéré.

Pour appliquer une contrainte constante, il faut donc exercer une force  $F$  égale à :

$$F = \frac{F_0 S}{S_0} = \frac{F_0}{1 + \varepsilon_0} \quad (\text{II-7})$$

Durant les essais de fluage, la force est corrigée tous les 2% de déformation vraie en ajoutant des masses sur le bras de levier de la machine de fluage. La correction de contrainte est donc très précise et la contrainte appliquée ne s'écarte jamais de plus de 0,2 MPa de la valeur désirée.

1. **F. Béclin**, *Etude Mécanique et Microstructurale de la Déformation Superplastique du Spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. 1995, Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
2. **S.J. Klepeis, J.P. Benedict and R. Anderson**, *Specimen preparation for transmission Electron Microscopy of Materials*. MRS Symposium Proceeding, 1988. **115**, 179.
3. **G. Cliff and G.W. Lorimer**, *The quantitative analysis of thin specimens*. Journal of Microscopy, 1975. **103**, 203-207.
4. **P.E. Champness, G. Cliff and G.W. Lorimer**, *Quantitative analytical electron microscopy of metal and minerals*. Ultramicroscopy, 1982. **8**, 121.
5. **E. Van Cappellen and J.C. Doukhan**, *Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds*. Ultramicroscopy, 1994. **53**, 343-349.
6. **C. Carry and A. Mocellin**, *Structural superplasticity in single phase crystalline ceramics*. Ceram. Int., 1987. **13**, 89-98.

# CHAPITRE III

## Etude de la ségrégation aux joints de grains

Les premières études menées au cours de cette thèse concernent l'observation directe de la ségrégation aux joints de grains. Comme indiqué précédemment nous avons utilisé un MET associé à la microanalyse EDS pour réaliser ce travail. Le chapitre 3 est consacré dans un premier temps à la présentation des résultats puis à leur analyse afin de déterminer la répartition probable des défauts dans les différentes zones de ségrégation.

## 1. Microanalyse aux joints de grains

### 1.1. Etudes préliminaires

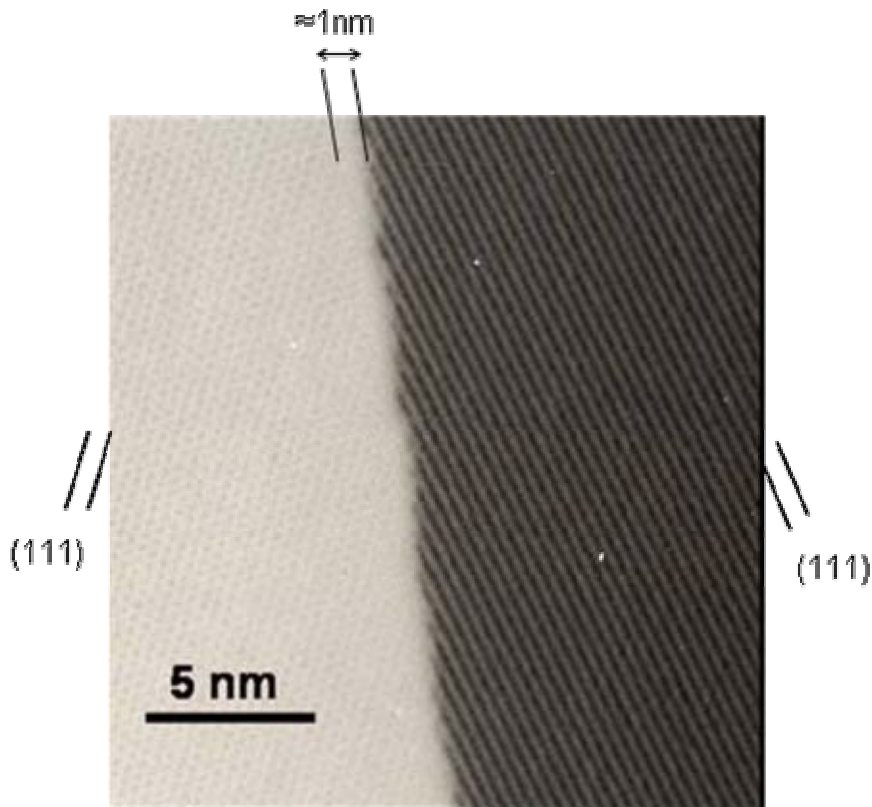
Avant d'étudier directement la composition chimique des joints de grains, nous avons voulu faire quelques études préliminaires. Ces dernières ont pour but d'éliminer certaines éventualités et ainsi interpréter plus aisément les essais de microanalyse.

#### 1.1.1. La Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR)

Le diagramme de phase du spinelle[1] présenté dans le chapitre I montre que si le matériau s'écarte de la stoechiométrie  $n=1$  des précipités d'alumine ou de magnésie peuvent se former. Les concentrations atomiques aux joints de grains pouvant être très différentes de celles au cœur des grains, nous avons voulu nous assurer que de tels précipités n'existent pas au niveau des joints de grains que nous étudions ici.

L'étude préalable des joints de grains en haute résolution a permis d'observer précisément leur microstructure. Un des divers clichés réalisés représentatif de nos observations, apparaît sur la figure III-1. Aucun précipité n'a pu être mis en évidence aux joints de grains. D'autre part, on remarque que les joints de grains sont propres et qu'aucune phase vitreuse n'est détectable à ce niveau.

Enfin, ces clichés de METHR nous ont également permis de déterminer l'épaisseur des joints de grains. La zone d'extinction des plans cristallographique qui n'appartient clairement à aucun des deux grains correspond au joint de grains. Les mesures réalisées sur les différents clichés de microscopie donnent une épaisseur moyenne des joints de grains de l'ordre 1 nm.



**Figure III-1** : Micrographie en haute résolution d'un joint de grains dans le spinelle.

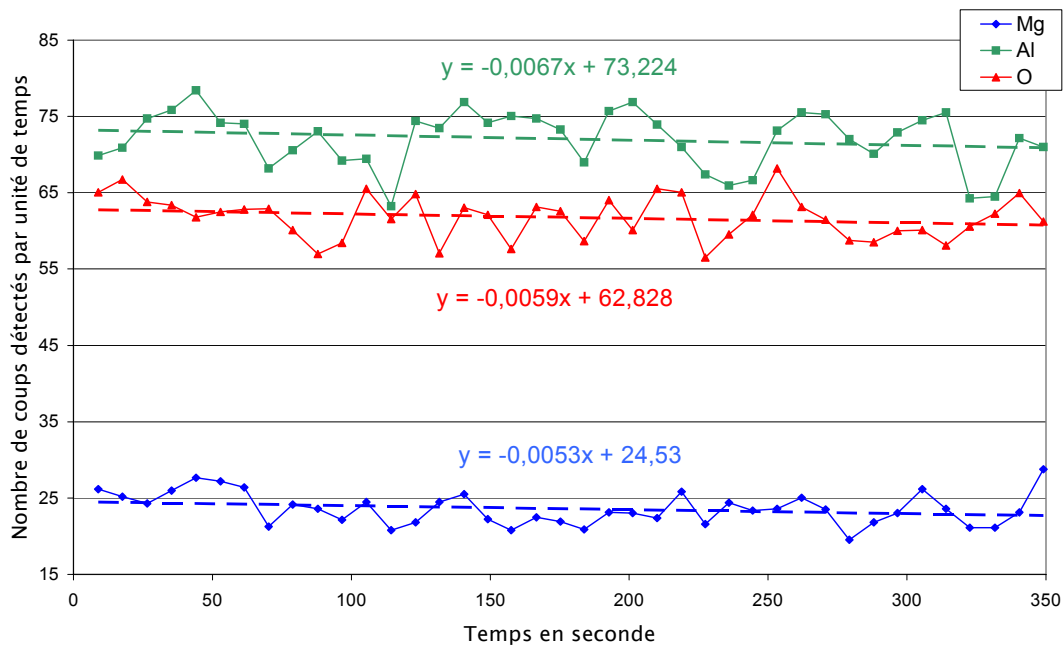
### 1.1.2. Impact du faisceau électronique sur l'échantillon

L'analyse de zones minces de notre échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de 300 kV peut avoir pour conséquence des changements microstructuraux [2-6]. Par exemple, Carrez et al. [7] ont montré dans le cas de l'olivine de composition  $Mg_{1,8}Fe_{0,2}SiO_4$  que le magnésium et l'oxygène pouvaient s'évaporer sous le faisceau électronique.

Afin de vérifier si le faisceau électronique focalisé engendre des modifications de composition au niveau des grains et des joints de grains, nous avons réalisé de la chrono-spectroscopie EDS [8]. Pour cela on focalise le faisceau électronique dans une zone mince de l'échantillon (sonde fixe) et on observe l'évolution du spectre de microanalyse en fonction du temps.



La figure III-2 est un exemple de chrono-spectroscopie réalisé sur un joint de grains. Le graphique représente le nombre de photons X détectés par unité de temps pour chacun des éléments Al, O et Mg en fonction du temps. Aucun changement significatif de la composition n'a pu être révélé. Une interpolation linéaire montre que le nombre de coups détectés oscille autour d'une droite de pente quasiment nulle. Les fluctuations observées autour de la droite sont relativement faibles et proviennent de l'erreur du détecteur sur la comptabilisation des photons ainsi que des fluctuations du faisceau électronique.



**Figure III-2 :** Evolution du nombre de photons X détectés par unité de temps pour chacun des éléments du spinelle lors d'une focalisation du faisceau sur le joint de grains.

## 1.2. Résultats de microanalyses

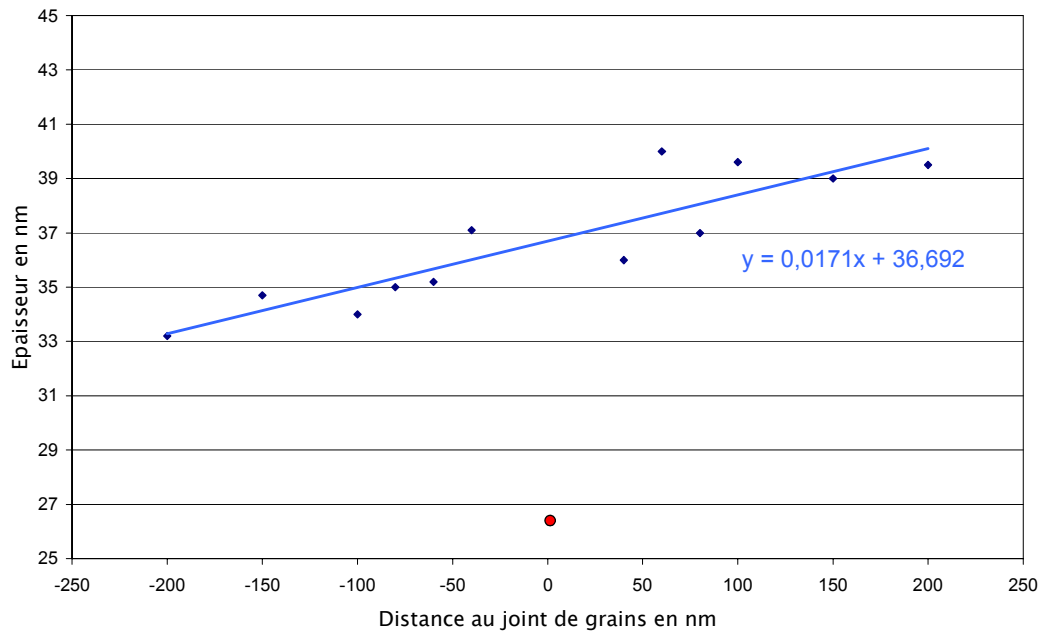
Dans cette partie, nous avons choisi de présenter tout d'abord les résultats relatifs à un seul joint de grains afin d'expliquer concrètement du début jusqu'à la fin sur un exemple précis le traitement des données de microanalyse. En réalité, nous avons examiné des dizaines de joints de grains et les résultats présentés ici sont représentatifs de la quasi-totalité des joints de grains étudiés.

### 1.2.1. Evaluation des épaisseurs

Après avoir réalisé les pointés de microanalyses, la première étape nécessaire au dépouillement des spectres est l'évaluation de l'épaisseur de la lame sur la zone analysée. Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous avons utilisé la méthode de Doukhan et Van Cappellen [9] basée sur la neutralité du cristal dans les zones situées à une distance supérieure à 50 nm du joint de grains. Les épaisseurs des pointés autour et sur le joint de grains sont alors déterminées par une régression linéaire des épaisseurs calculées dans le grain.

La figure III-3 représente les épaisseurs calculées ainsi que la droite réalisée par interpolation linéaire. Cette courbe montre tout d'abord que la zone étudiée est relativement fine ( $< 40$  nm), ce qui limite le risque d'intercalation d'un grain sous le joint de grains. D'autre part, on remarque que la régression linéaire, faite à partir des points éloignés du joint de grains, semble ici tout à fait appropriée. En effet, de part et d'autre du joint de grains, les points calculés par la neutralité du cristal sont très proches de la droite. Le dépouillement des spectres pour chaque pointé d'analyse sera alors réalisé à partir des valeurs d'épaisseur indiquées par l'équation de la droite.

Le point rouge sur le graphique correspond à la valeur de l'épaisseur du joint de grains calculé directement par la méthode de Doukhan et Van Cappellen [9]. Ce point est complètement en dehors des valeurs des épaisseurs calculées dans le grain par cette méthode. Ce résultat confirme l'hypothèse du non respect de la neutralité au niveau du joint de grains.



**Figure III-3** : Calcul et interpolation de l'épaisseur en fonction de la distance au joint de grains.

### 1.2.2. Concentration atomique des éléments

La concentration atomique d'une espèce chimique correspond au nombre d'atomes de cette espèce divisé par le nombre total d'atomes de chacune des espèces. Ainsi par exemple, le calcul de la concentration atomique de magnésium dans le spinelle se fait suivant la relation :

$$[\text{Mg}] = \frac{N_{\text{Mg}}}{N_{\text{Mg}} + N_{\text{Al}} + N_{\text{O}}} \quad (\text{III-1})$$

où  $N_{\text{Mg}}$ ,  $N_{\text{Al}}$  et  $N_{\text{O}}$  représentent le nombre d'atomes de chacune des espèces Mg, Al et O dans le volume analysé.

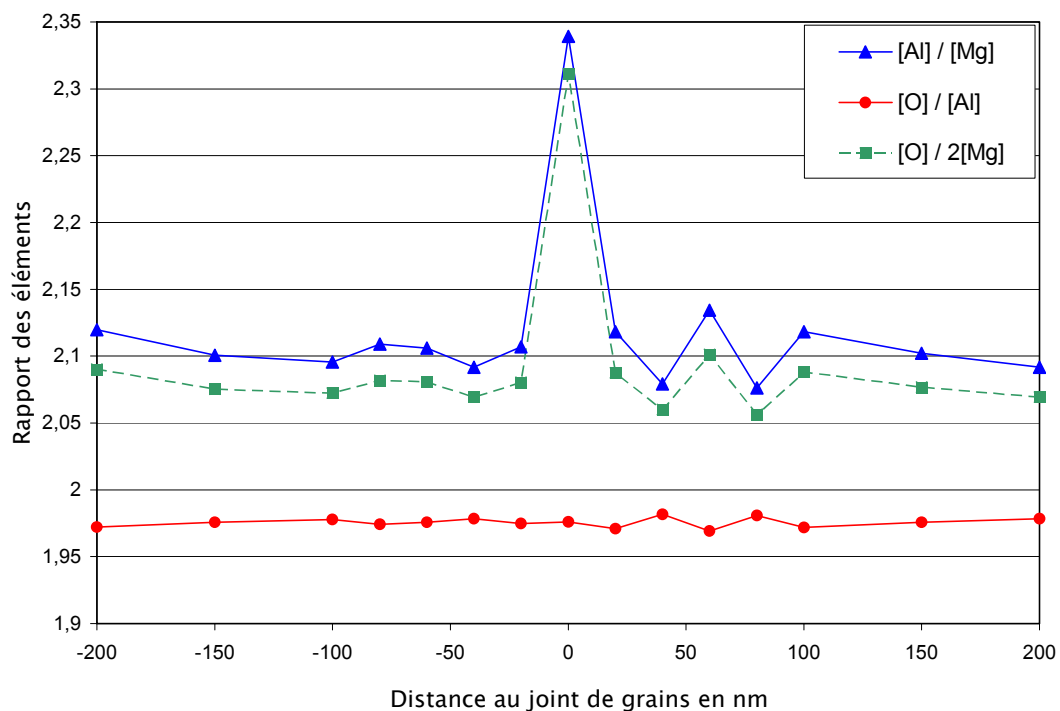
A partir de l'estimation des épaisseurs sur les zones analysées, on détermine aisément les concentrations atomiques de chaque élément.

Le dépouillement des spectres montre dans un premier temps qu'aucune impureté n'est détectée, que ce soit au joint de grains ou à l'intérieur des grains. Les seuls éléments « étrangers » détectés en

microanalyse sont le carbone et le cuivre qui proviennent respectivement du dépôt du film conducteur et du support de l'échantillon. Ces derniers éléments ne font pas parti de la matrice du spinelle et n'interviennent pas dans le calcul des concentrations atomiques.

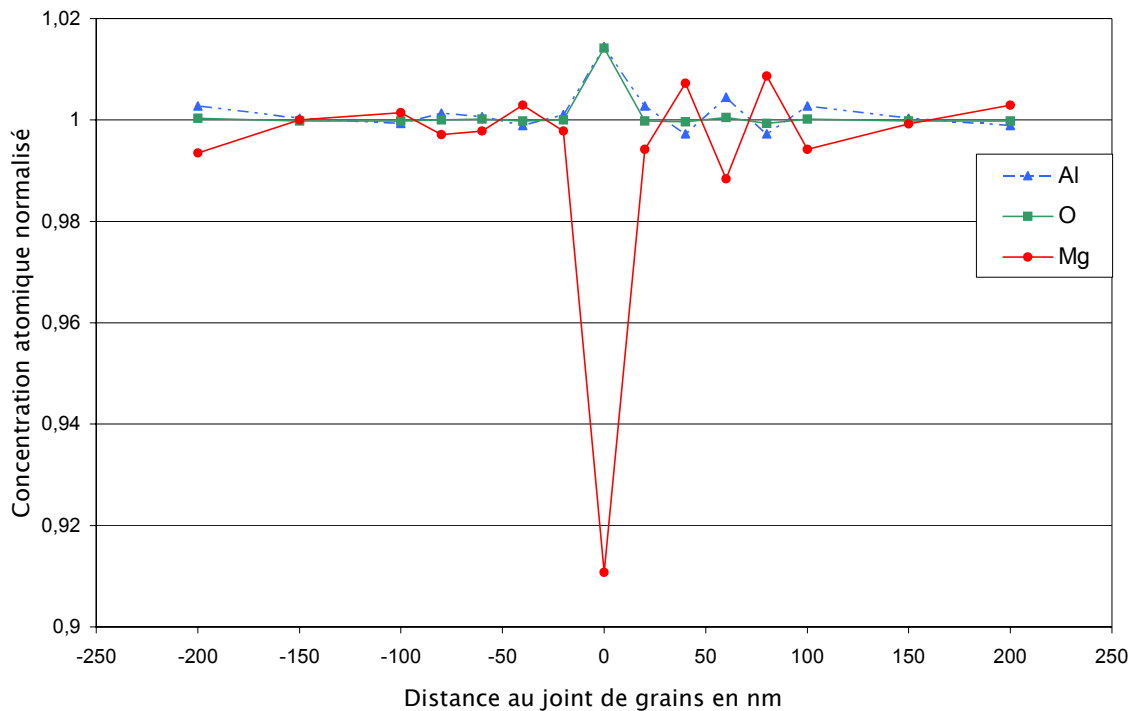
La figure III-4 représente les concentrations atomiques relatives :  $[Al]/[Mg]$ ,  $[O]/[Al]$  et  $[O]/2[Mg]$  en fonction de la distance au joint de grains. Le rapport  $[O]/[Mg]$  est divisé par 2 afin que l'ensemble des rapports calculés soit proche de 2.

Si on s'intéresse dans un premier temps aux zones d'analyse du cœur des grains, on remarque que notre échantillon n'est pas tout à fait stœchiométrique. En effet, le rapport moyen de  $[Al]/[Mg]$  vaut 2,1 loin du joint de grains ce qui correspond à un ratio molaire  $MgO/Al_2O_3$  qui équivaut à  $n=1,05$ .



**Figure III-4** : Rapport des éléments en fonction de la distance au joint de grains.

Au niveau du joint de grains, les ratios  $[Al]/[Mg]$  et  $[O]/2[Mg]$  augmentent de façon significative alors que le rapport  $[O]/[Al]$  demeure constant. Ce résultat est en accord avec les études similaires réalisées précédemment sur le spinelle [10, 11].



**Figure III-5** : Concentrations atomiques normalisées en fonction de la distance au joint de grains.

La figure III-5 représente quant à elle les concentrations atomiques normalisées par rapport à la valeur moyenne de la concentration au cœur des grains. Elle montre au niveau du joint de grains une forte diminution de la concentration atomique du magnésium et une faible augmentation des concentrations d'aluminium et d'oxygène.

Afin de vérifier que les variations de concentration atomique au joint de grains ne sont pas relatives à notre dispositif expérimental nous avons estimé les incertitudes. Pour cela on prend en compte une éventuelle erreur d'appréciation de l'épaisseur et on calcule pour chaque pointé d'analyse les concentrations pour des épaisseurs de 30 et 40 nm. De plus, on ajoute l'erreur relative à la détection des photons X qui est directement fournie par le logiciel de dépouillement des spectres. Les figures III-6 et III-7 montrent respectivement le rapport  $[Al]/[Mg]$  et la concentration atomique de magnésium avec les barres d'incertitude.

Les fluctuations de concentration à l'interface sont largement supérieures aux incertitudes. La modification des concentrations atomiques mesurée au niveau des interfaces est donc bien établie.

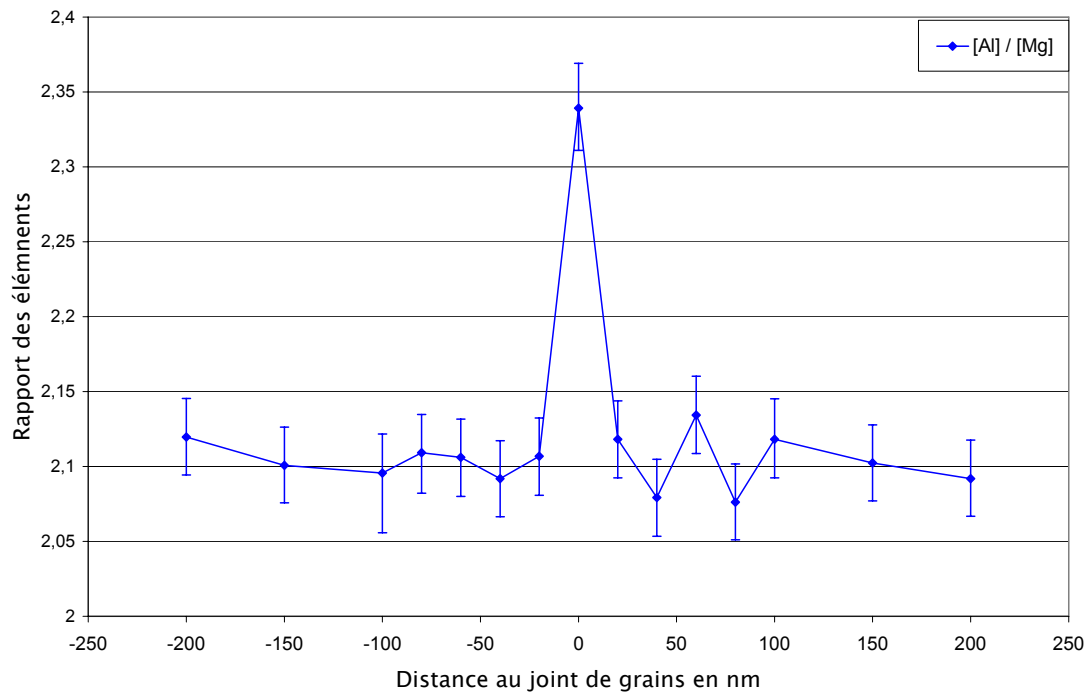


Figure III-6 : Evaluation des incertitudes lors du calcul du rapport des éléments.

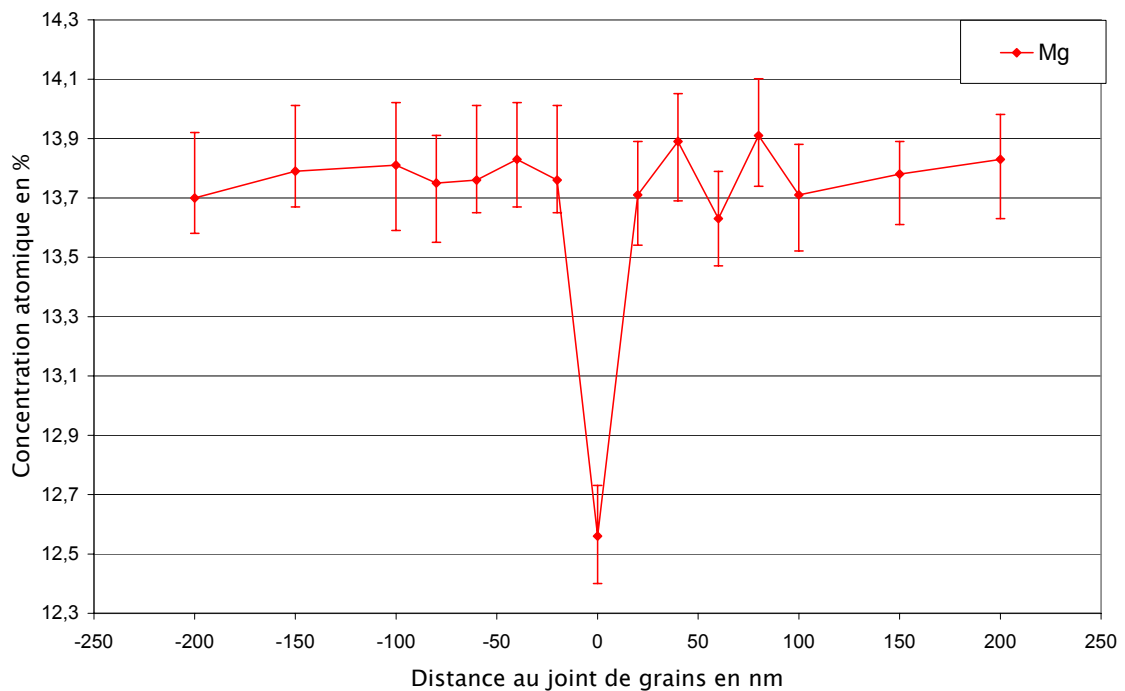
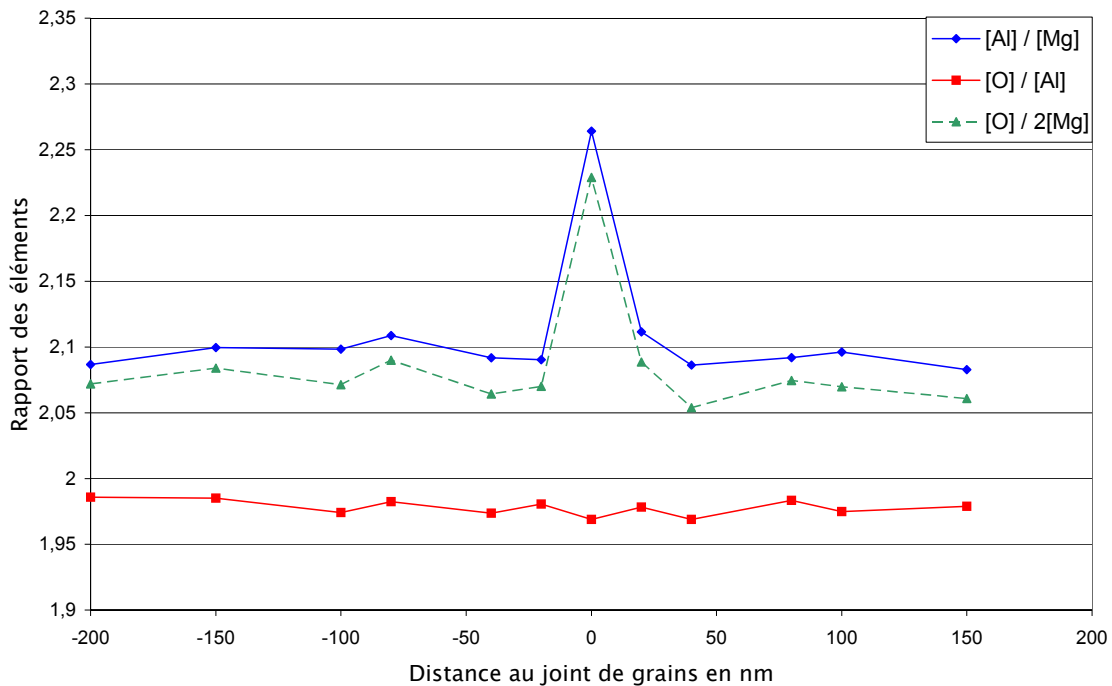


Figure III-7 : Evaluation des incertitudes dans la détermination de la concentration atomique de Mg.

### 1.3. Généralisation des résultats

Dans un souci de clarté, nous avons exposé les résultats relatifs à un seul profil de microanalyse afin de développer sur un exemple concret notre méthode de travail. Au cours de cette étude, des dizaines de profils ont été réalisés présentant tous les mêmes caractéristiques au niveau du joint de grains c'est-à-dire une augmentation du rapport  $[Al]/[Mg]$ . Il en est de même pour le coefficient de non-stœchiométrie  $n$  qui a été déterminé dans chacun des profils égal à 1,05 par l'analyse du cœur des grains.

Cependant, les résultats ne sont pas identiques dans chacun des cas (figure III-8) et le rapport  $[Al]/[Mg]$  représentatif des variations de concentrations mesuré au joint de grains est parfois inférieur à celui mesuré dans l'exemple donné (2,35).



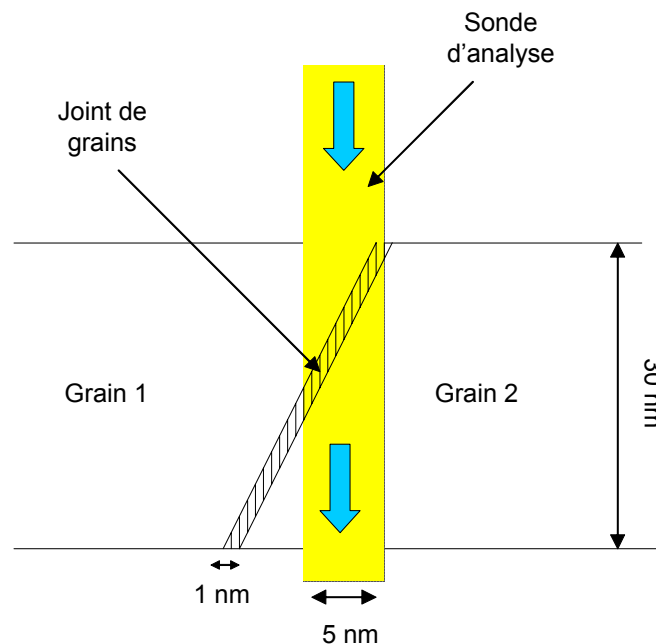
**Figure III-8** : Exemple de profil d'analyse où le rapport  $[Al]/[Mg]$  est inférieur à 2,35 au joint de grains.

Ces variations dans les résultats ne sont pas nécessairement propres au spinelle mais s'expliquent également si on considère la géométrie du joint de grains et les difficultés techniques que l'on peut rencontrer en microscopie électronique.

Le choix du joint de grains à analyser se fait principalement sur deux critères. On s'assure dans un premier temps se trouver dans une zone très fine et proche du trou afin de limiter le risque qu'un autre grain soit intercalé sous le joint de grains. On s'assure ensuite que le joint de grains se trouve en position la plus parallèle possible au faisceau en regardant la finesse apparente du joint de grains en inclinant l'échantillon (tilt).

Malgré ces précautions, il arrive parfois qu'un autre grain soit situé sous le joint de grains. Dans ce cas la proportion de l'analyse issue du joint de grains diminue et le rapport  $[Al]/[Mg]$  devient moins important.

De même, si le joint de grains est incliné par rapport au faisceau (figure III-9), la sonde ne l'analyse qu'en partie et son effet apparent diminue.



**Figure III-9 :** Exemple d'analyse centrée sur un joint de grains oblique. Les photons X recueillis proviennent principalement du grain 2.

Enfin, la stabilité de la position de l'échantillon sous le faisceau peut également avoir une influence sur les résultats d'analyse. Il arrive parfois lors d'une mesure que l'échantillon dérive sous le faisceau au cours de l'expérience. Le joint de grains n'est alors analysé que pendant une partie de l'expérience et son effet sera réduit.



De manière générale, il semble tout de même que la variation des concentrations atomiques au niveau du joint de grains soit similaire dans chacun des cas. Comme nous venons de le voir, la précision de l'expérience d'analyse peut cependant influencer le résultat obtenu. La valeur de 2,35 retenue pour le rapport  $[Al]/[Mg]$  correspond à la fois à la valeur maximum mesurée mais aussi à la valeur la plus fréquemment mesurée.

#### 1.4. Analyse des résultats

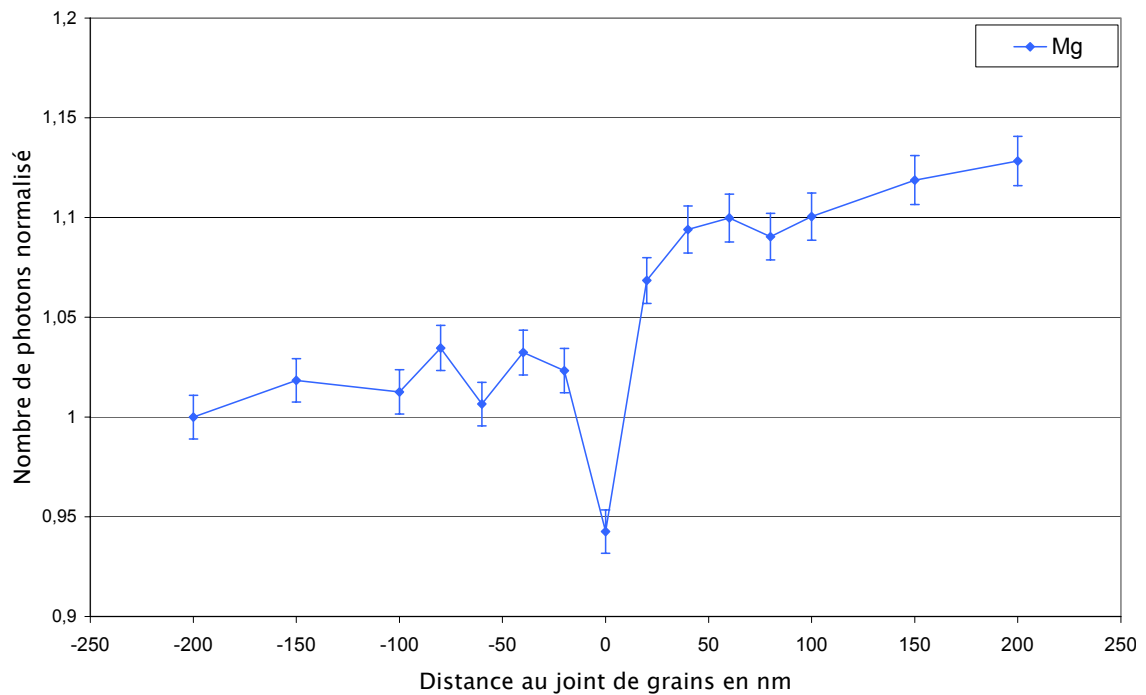
Les variations des concentrations atomiques (figure III-5) au niveau du joint de grains sont bien établies et peuvent être expliquées de deux façons différentes :

- (a) Une diminution du nombre d'atomes de magnésium au niveau du joint de grains entraînant ainsi une légère augmentation des concentrations atomiques d'aluminium et d'oxygène.
- (b) Une augmentation simultanée du nombre d'atomes d'aluminium et d'oxygène au niveau du joint de grains entraînant une diminution de la concentration atomique de magnésium.

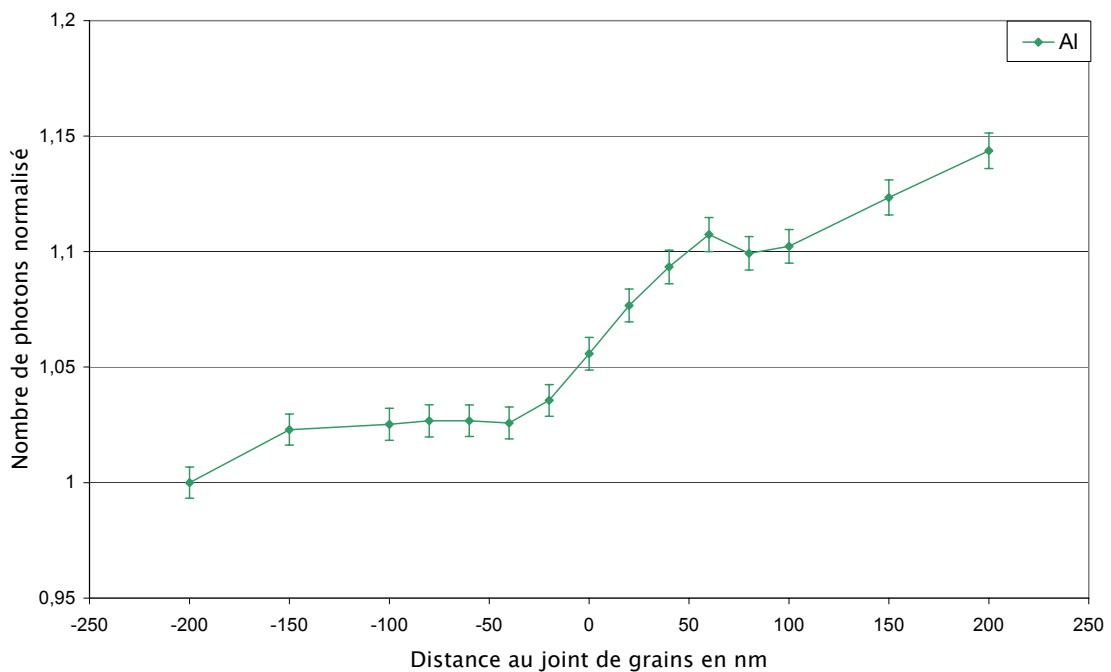
L'étude des émissions de photons X de chacune des espèces pour les divers pointés de microanalyses (figure III-10 à III-12) montre qu'il s'agit d'une diminution du nombre d'atomes de magnésium (a).

Ces graphiques sont normalisés par rapport à la fréquence de détection des photons X au point -200nm. Les barres d'incertitudes dépendent de l'erreur commise par le détecteur dans le comptage des photons X et sont proportionnelles à la racine carrée du nombre de photons détectés.

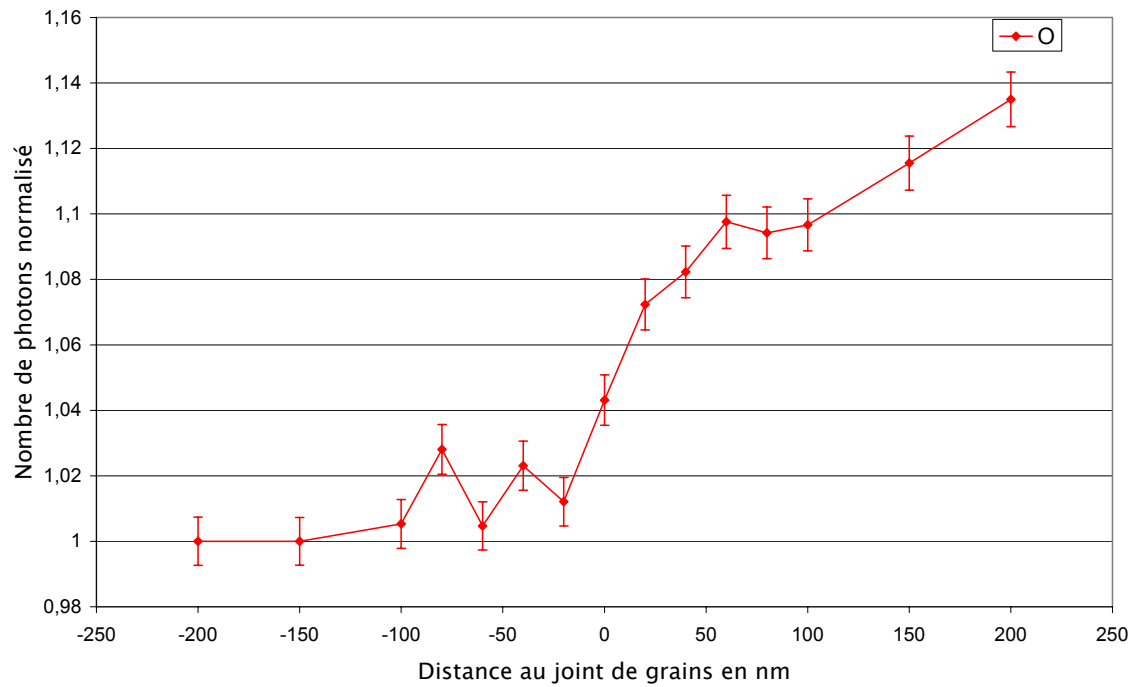
Sur les trois courbes on constate une augmentation assez régulière du nombre de photons X détectés par unité de temps quand on se décale de (-200nm) vers (200nm) qui correspond à l'augmentation de l'épaisseur (cf. figure III-3). On remarque cependant une anomalie au niveau du joint de grains pour l'émission des photons du magnésium. Une diminution importante par rapport à la marge d'erreur se produit à ce niveau et montre clairement une chute de la concentration de magnésium.



**Figure III-10 :** Evolution du nombre de photons X de magnésium détectés en fonction de la distance au joint de grains.

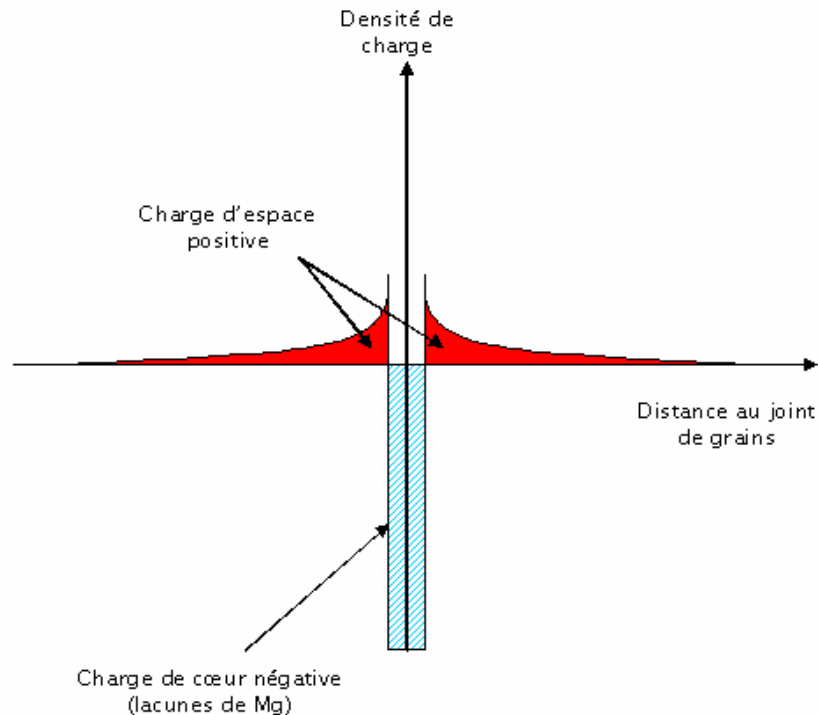


**Figure III-11 :** Evolution du nombre de photons X d'aluminium détectés en fonction de la distance au joint de grains.



**Figure III-12** : Evolution du nombre de photons  $X$  d'oxygène détectés en fonction de la distance au joint de grains.

La déplétion du magnésium observée au voisinage du joint de grains, sans modification du nombre d'atomes des autres éléments, peut être corrélée à la présence d'un excès, au joint de grains, de lacunes de magnésium chargées négativement  $V_{Mg}''$ . Cette charge de cœur négative va créer un potentiel à l'interface qui va induire l'apparition d'une charge d'espace de signe positif (figure III-13).



**Figure III-13** : Représentation schématique de la ségrégation dans le spinelle.

A la lumière de ces résultats, nous avons voulu déterminer si l'effet mesuré à température ambiante pouvait également exister à hautes températures lors de la déformation. Pour cela, nous avons réalisé quelques essais de trempe à l'eau sur des échantillons relativement minces (1 mm d'épaisseur) depuis la température de 1450°C. L'analyse de ces échantillons au microscope électronique aboutit également à une déplétion de magnésium au niveau des joints de grains (figure III-14).

Cependant, les données de microanalyse ne permettent pas de déterminer directement la chimie du joint de grains. En effet, nous avons montré précédemment grâce à la microscopie électronique en haute résolution que l'épaisseur du joint de grains est de 1 nm en moyenne. Or, la sonde utilisée pour les pointés de microanalyse a un diamètre de 5.6 nm. Les photons X collectés lors de l'analyse centrée sur le joint de grains proviennent à la fois des atomes du joint de grains mais aussi des atomes situés dans les zones adjacentes au joint de grains (figure III-15).

Pour surmonter la difficulté de la résolution spatiale il faut donc réussir à séparer le spectre d'analyse en deux composantes : l'une

provenant du joint de grains et l'autre issue des deux zones adjacentes au joint de grains.

Pour cela nous avons eu recours à une modélisation du joint de grains qui sera explicitée dans la deuxième partie de ce chapitre.

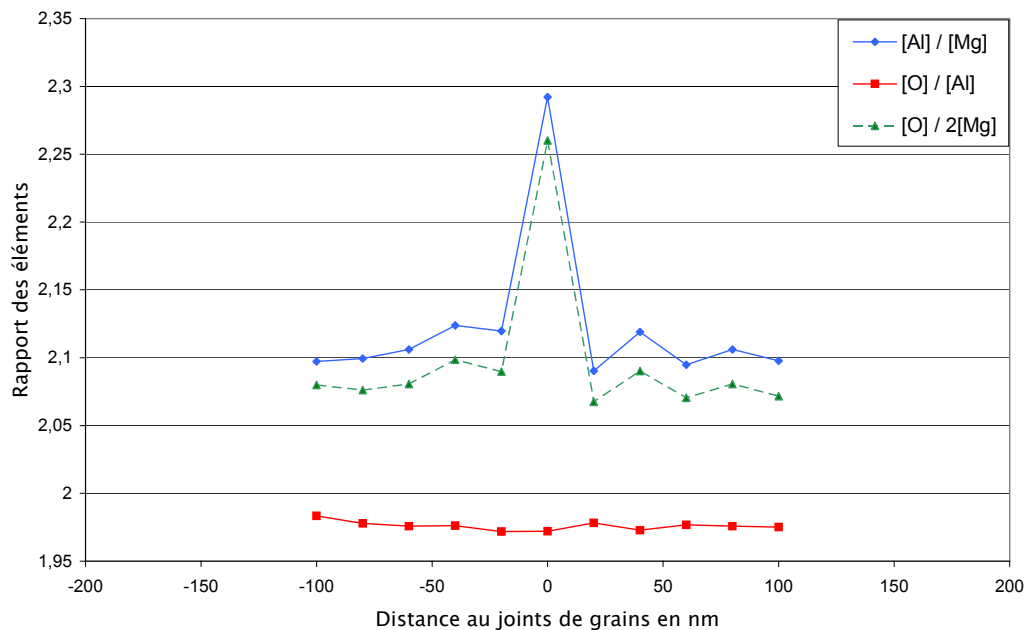


Figure III-14 : Profil de microanalyse réalisé sur un échantillon trempé depuis la température de 1450°C.

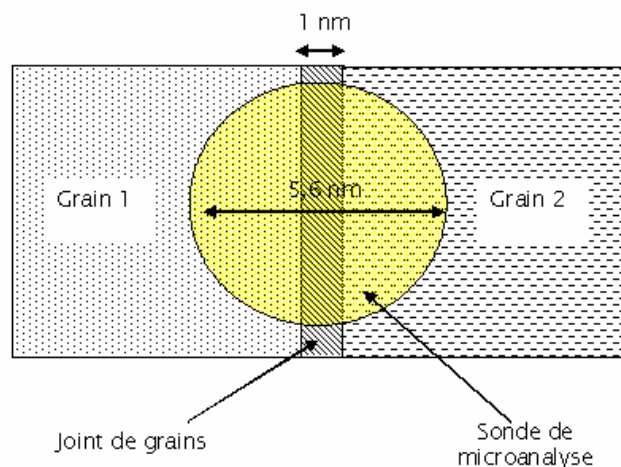


Figure III-15 : Vue de dessus schématique de l'analyse EDS centrée sur le joint de grain avec une taille de sonde de 5.6 nm. Seul environ 23 % du volume analysé correspond au joint de grains.

## 2. Modélisation de la ségrégation aux joints de grains

La microanalyse EDS a permis de mettre clairement en évidence la présence de lacunes de magnésium au niveau des joints de grains. Cependant, la résolution spatiale due à la taille de sonde utilisée ne permet pas de déterminer directement la composition exacte du joint de grains. Par ailleurs, la charge d'espace adjacente aux joints de grains n'a pu être révélée par la microanalyse.

On se propose dans cette partie d'exploiter le mieux possible les informations recueillies par la microanalyse EDS. La démarche consiste à établir une corrélation entre les profils de microanalyse, les équations théoriques de répartition de charge d'espace, et les données sur les défauts ponctuels présents dans le spinelle.

### 2.1. Composition probable de la charge d'espace

La charge d'espace, ici positive, à pour essence une modification de la densité de défauts ponctuels par rapport à l'équilibre au cœur du cristal.

On a montré au chapitre I que la répartition des défauts dans cette zone chargée est définie par la relation :

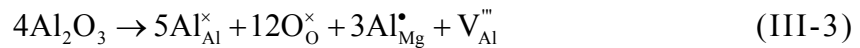
$$c_i(x) = c_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT}\right) \quad (\text{III-2})$$

où  $c_i^\infty$  est la concentration du défaut de type  $i$  au cœur du cristal,  $z_i$  est la charge du défauts  $i$  et  $\phi_{i,x}$  le potentiel électrostatique en  $x$  en prenant l'origine des potentiels nulle à l'interface joint de grains/grain.

La relation III-2 montre que pour des valeurs positives de  $\phi_{i,\infty}$ , la concentration des défauts chargés positivement va croître dans la charge d'espace, tandis que la concentration des défauts chargés négativement va diminuer. Le facteur préexponentiel  $c_i^\infty$  permet également d'établir que la concentration d'un type de défaut dans la charge d'espace dépend de sa concentration au cœur du grain. Ainsi, si un défaut est présent en faible quantité dans le cristal, sa contribution pour constituer la charge d'espace pourra être négligée.

Parmi les défauts intrinsèques du spinelle, nous avons vu que seul les défauts de Schottky se produisent, les défauts de Frenkel étant trop coûteux d'un point de vue énergétique [12]. Le défaut de Schottky comprend des lacunes de magnésium et d'aluminium chargées négativement et des lacunes d'oxygène chargées positivement. Dans une charge d'espace positive il y aura donc une augmentation de la concentration de lacunes d'oxygène et une diminution des concentrations de lacunes d'aluminium et de magnésium.

Le matériau étudié étant hyperstœchiométrique ( $n=1,05$ ), il comporte aussi des défauts de composition. Il s'agit de défauts ponctuels liés à l'excès d'alumine et au maintien de la neutralité au cœur du cristal. L'accommodation de l'excès d'alumine se fait principalement suivant la relation :



Les défauts de composition pouvant participer à la charge d'espace sont les lacunes d'aluminium dont la concentration va diminuer pour constituer une charge positive et les défauts substitutionnels d'aluminium en site de magnésium qui en augmentant leur concentration peuvent construire un ensemble de charges positives.

Les données de la littérature [12] estiment la concentration des défauts de Schottky dans les matériaux ioniques relativement faible de l'ordre de  $10^{20}\text{m}^{-3}$ .

La concentration des défauts de composition peut, quant à elle, être déterminée à partir du coefficient de non-stœchiométrie  $n=1,05$  et de la formule générale du spinelle :  $\text{MgAl}_{2n}\text{V}_{\left(\frac{n-1}{4}\right)}\text{O}_{3n+1}$ .

On trouve ainsi une concentration des lacunes d'aluminium importante puisqu'elle vaut  $1,83 \times 10^{26}\text{m}^{-3}$ . A partir de l'équation III-3, on déduit que la concentration des défauts de substitution est équivalente à trois fois la concentration des lacunes d'aluminium. On a alors  $[\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\infty} = 3[\text{V}_{\text{Al}}^{\prime\prime\prime}]_{\infty} = 5,5 \times 10^{26}\text{m}^{-3}$ .

Le tableau III-1 rassemble l'ensemble des données sur les défauts ponctuels dans le spinelle étudié.

Type de défaut	Nom du défaut	Concentration au cœur du cristal	Variation de la concentration dans la charge d'espace
Défauts intrinsèques : Schottky	$[V_{Al}^{\bullet\bullet}]_{\infty}$	$10^{20} \text{ m}^{-3}$	diminution
	$[V_{Mg}^{\bullet}]_{\infty}$	$10^{20} \text{ m}^{-3}$	diminution
	$[V_O^{\bullet\bullet}]_{\infty}$	$10^{20} \text{ m}^{-3}$	augmentation
Défauts de composition : Spinnelle hyperstœchiométrique $n=1,05$	$[Al_{Mg}^{\bullet}]_{\infty}$	$5,5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$	augmentation
	$[V_{Al}^{\bullet\bullet}]_{\infty}$	$1,8 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$	diminution

**Tableau III-1** : Récapitulatifs des défauts ponctuels présents dans le spinelle et intervenant dans la constitution de la charge d'espace à 300K.

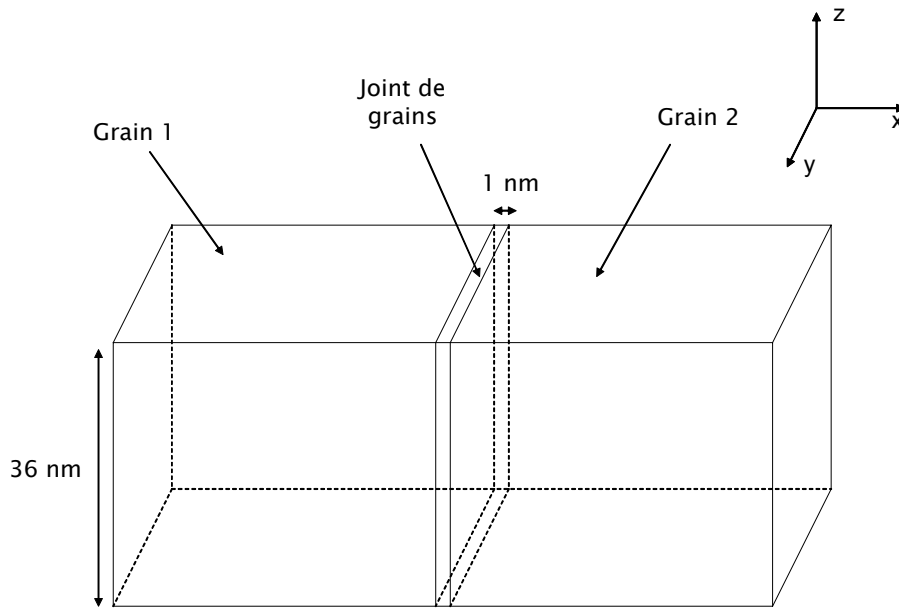
Les défauts de composition étant largement majoritaires dans notre matériau, c'est donc la variation de leur concentration qui constitue l'essentiel de la charge d'espace. Nous avons donc négligé dans notre modélisation la participation des défauts intrinsèques dans l'élaboration de la charge d'espace.

## 2.2. Modélisation du joint de grains et des grains adjacents

### 2.2.1. Aspects géométriques

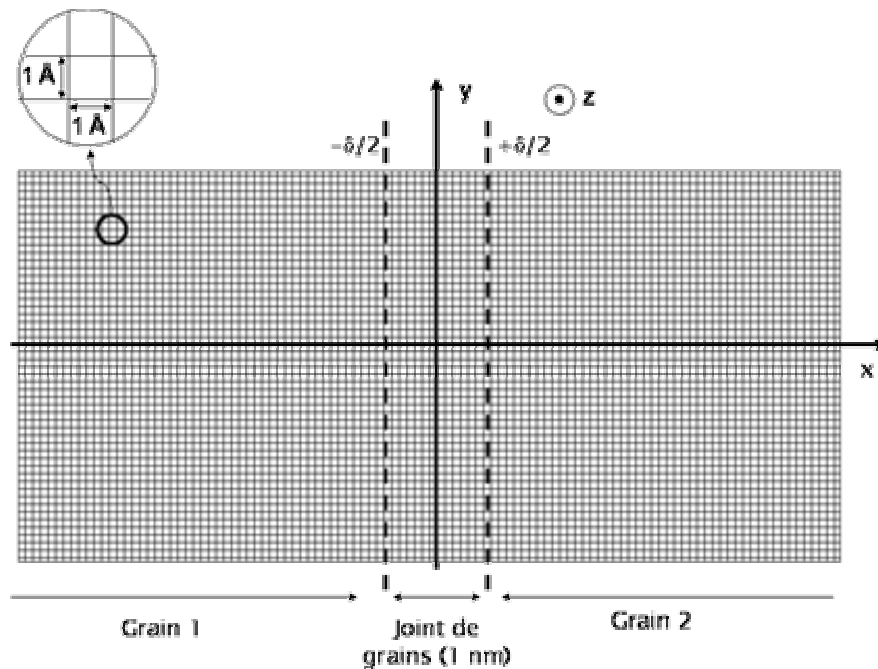
Afin d'être modélisé, le joint de grains ainsi que ses deux grains adjacents sont assimilés à des parallélépipèdes rectangles. La géométrie de cet ensemble est présentée sur la figure III-16. Conformément aux observations de microscopie électronique en haute résolution, on considère une largeur des joints de grains de 1 nm. La hauteur de chacun des parallélépipèdes est de 36 nm et correspond à l'épaisseur moyenne des zones observées.



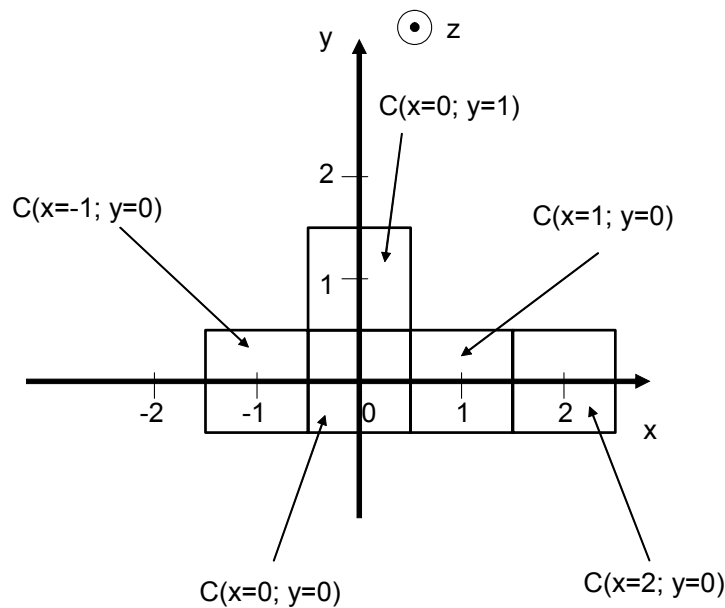


**Figure III-16 :** Ensemble des grains et du joint de grains assimilés, dans la modélisation, à des parallélépipèdes rectangles.

Cet ensemble est alors discrétisé en une série de volumes élémentaires parallélépipédiques de dimension  $1\text{Å} \times 1\text{Å} \times 360\text{Å}$  (figure III-17).



**Figure III-17 :** Décomposition de l'ensemble grains et joint de grains en volumes élémentaires.



**Figure III-20** : Positionnement des volumes élémentaires dans l'espace. La composition chimique ( $C$ ) de ces éléments de volume dépend de leurs coordonnées  $x$  et  $y$ .

Les directions perpendiculaires  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont indiquées sur les figures III-18 à III-20 afin de pouvoir se repérer dans l'espace. L'origine de ce repère est prise au centre du joint de grains. On considère que la concentration des espèces chimiques est constante dans un volume élémentaire et on lui associe un nombre défini d'atomes de magnésium, d'aluminium et d'oxygène. La composition chimique du volume élémentaire dépend de la position de ce dernier dans l'espace (figure III-20). En négligeant les effets de bord, on peut supposer que la concentration des espèces ne dépend que de la direction perpendiculaire au joint de grains, c'est-à-dire de la direction  $x$ .

Le calcul des concentrations dans les volumes élémentaires se fait par étapes successives. On calcule tout d'abord les concentrations dans le joint de grains et on en déduit les concentrations à l'intérieur des grains.

Pour cette raison on distingue dans le modèle trois zones de l'espace :

$$-\infty < x < (-\delta/2) \quad (\text{Grain 1})$$

$$(-\delta/2) \leq x \leq (+\delta/2) \quad (\text{Joint de grains})$$

$$(+\delta/2) < x < +\infty \quad (\text{Grain 2})$$

où  $\delta$  représente la largeur du joint de grains.

Notre système étant strictement symétrique par rapport à  $x=0$ , on peut simplifier le modèle en deux zones distinctes :

$$0 \leq x \leq (+\delta/2) \quad (\text{Joint de grains})$$

$$(+\delta/2) < x < +\infty \quad (\text{Grain})$$

On notera entre accolades ( $\{\}$ ), le nombre d'atomes de chaque espèce dans un volume élémentaire. Si le symbole  $\infty$  est indicé à l'accolade cela signifie que le nombre d'atomes correspond à celui rencontré au cœur des grains, c'est-à-dire sans effet de la charge d'espace. Ainsi  $\{\text{Mg}\}_{\infty}$  signifie par exemple le nombre d'atomes de magnésium dans un volume élémentaire au cœur des grains. De la même manière, la notation  $\{\text{Mg}\}(x)$  signifie le nombre d'atomes de magnésium par unité de volume au point  $x$ . Pour passer du nombre d'atomes entre accolades à la concentration volumique notée entre crochet ( $[\ ]$ ) il suffit de diviser ce nombre par le volume élémentaire ( $360 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ) :

$$[\text{Mg}](x) = \frac{\{\text{Mg}\}(x)}{360 \times 10^{-30}} \text{ m}^{-3} \quad (\text{III-4})$$

### 2.2.2. Modélisation électrique du joint de grains ( $0 \leq x \leq (+\delta/2)$ )

Les mesures de microanalyse ont montré la présence d'un nombre anormalement élevé de lacunes de magnésium au niveau du joint de grains, alors que les autres espèces (Al et O) ne subissent pas de modification de concentration notable. Pour cette raison, on considère dans la modélisation que seul le magnésium a une concentration au joint de grains différente de celle au cœur des grains. La concentration du magnésium est considérée constante dans l'ensemble du joint de grains et on note  $\Delta$  le nombre de lacunes de magnésium supplémentaires dans un volume élémentaire.

Les nombres d'atomes de chaque espèce dans le joint de grains ( $0 \leq x \leq -\delta/2$ ) sont donc les suivants :

$$\{\text{Mg}\}(x) = \{\text{Mg}\}_\infty - \Delta = \text{cste} \quad (\text{III-5})$$

$$\{\text{Al}\}(x) = \{\text{Al}\}_\infty = \text{cste} \quad (\text{III-6})$$

$$\{\text{O}\}(x) = \{\text{O}\}_\infty = \text{cste} \quad (\text{III-7})$$

Le nombre de lacunes  $\Delta$  est bien évidemment compris entre 0 et  $\{\text{Mg}\}_\infty$ , sa valeur sera calculée dans la suite de cette partie en accord avec les mesures expérimentales.

Par la présence des lacunes de magnésium, le joint de grains est chargé négativement. On peut calculer le potentiel électrostatique  $\phi_{i,x}$  à l'intérieur du joint du joint de grain à partir de l'équation de poisson :

$$\Delta\phi_{i,x} = \frac{d^2\phi_{i,x}}{dx^2} = -\frac{\rho_0}{\epsilon_j} \quad (\text{III-8})$$

$\rho_0$  représente la densité volumique de charge et  $\epsilon_j$  la permittivité diélectrique du joint de grains.

Si on impose la continuité du potentiel à l'interface ( $x=\delta/2$ ) on a alors  $\phi_{i,\delta/2} = 0$ . Le potentiel s'exprime alors sous la forme :

$$\phi_{i,x} = -\frac{\rho_0 x^2}{2\epsilon_j} + \frac{\rho_0 \delta^2}{8\epsilon_j} \quad (\text{III-9})$$

### 2.2.3. Modélisation des grains ( $x > \delta/2$ )

Pour calculer le nombre d'atomes des espèces Al et Mg dans un volume élémentaire, il est nécessaire de prendre en compte le nombre de défauts de composition dans ce même volume. Ainsi, au cœur des grains, les expressions de  $\{\text{Al}\}_\infty$  et  $\{\text{Mg}\}_\infty$  sont les suivantes :

$$\{\text{Al}\}_\infty = \{\text{Al}\}_{n=1} + \{\text{Al}^{\bullet}_{\text{Mg}}\}_\infty - \{\text{V}^{\text{m}}_{\text{Al}}\}_\infty \quad (\text{III-10})$$

$$\{\text{Mg}\}_\infty = \{\text{Mg}\}_{n=1} - \{\text{Al}_{\text{Mg}}^\bullet\}_\infty \quad (\text{III-11})$$

où  $\{\text{Al}\}_{n=1}$  et  $\{\text{Mg}\}_{n=1}$  sont respectivement les nombres d'atomes d'aluminium et de magnésium dans un volume élémentaire pour un spinelle stoechiométrique ( $n=1$ ). On en déduit les expressions de  $\{\text{Al}\}(x)$  et  $\{\text{Mg}\}(x)$  :

$$\{\text{Al}\}(x) = \{\text{Al}\}_{n=1} + \{\text{Al}_{\text{Mg}}^\bullet\}(x) - \{\text{V}_{\text{Al}}^{\text{m}}\}(x) \quad (\text{III-12})$$

$$\{\text{Mg}\}(x) = \{\text{Mg}\}_{n=1} - \{\text{Al}_{\text{Mg}}^\bullet\}(x) \quad (\text{III-13})$$

Les défauts ponctuels relatifs à l'élément oxygène étant négligés dans notre modélisation, la concentration de cet élément est constante dans tout le grain :

$$\{\text{O}\}(x) = \{\text{O}\}_\infty = \text{cste} \quad (\text{III-14})$$

Le tableau III-2 ci-dessous résume les variations de compositions pour chaque élément.

<i>Position</i> <i>Elément</i>	$0 \leq x \leq \delta/2$ Joint de grains	$x > \delta/2$ Intérieur du grain
$\{\text{Al}\}(x) =$	$\{\text{Al}\}_\infty$	$\{\text{Al}\}_{n=1} + \{\text{Al}_{\text{Mg}}^\bullet\}(x) - \{\text{V}_{\text{Al}}^{\text{m}}\}(x)$
$\{\text{Mg}\}(x) =$	$\{\text{Mg}\}_\infty - \Delta$	$\{\text{Mg}\}_{n=1} - \{\text{Al}_{\text{Mg}}^\bullet\}(x)$
$\{\text{O}\}(x) =$	$\{\text{O}\}_\infty$	$\{\text{O}\}_\infty$

**Tableau III-2** : Variation de la concentration de chacun des éléments en fonction de la distance au joint de grains.

Le calcul du potentiel dans le grain est établi à l'aide de l'équation (I-35). En adaptant cette équation à la géométrie de notre problème on a alors :

$$\phi_{i,x} = \frac{4kT}{e} \tanh^{-1} \left( \exp \left( -\frac{(x - (\delta/2))}{D} \right) \tanh \left( \frac{e\phi_{i,\infty}}{kT} \right) \right) \quad (\text{III-15})$$

Dans la charge d'espace, nous avons vu dans le chapitre I (équation I-25) que la concentration des défauts de composition dans les grains s'exprime par les relations :

$$[Al_{Mg}^{\bullet}](x) = [Al_{Mg}^{\bullet}]_{\infty} \exp \left( \frac{-e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT} \right) \quad (\text{III-16})$$

$$[V_{Al}^{\bullet\bullet\bullet}](x) = [V_{Al}^{\bullet\bullet\bullet}]_{\infty} \exp \left( \frac{3e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT} \right) \quad (\text{III-17})$$

A partir des équations III-16 et III-117, on en déduit que :

$$\{Al_{Mg}^{\bullet}\}(x) = \{Al_{Mg}^{\bullet}\}_{\infty} \exp \left( \frac{-e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT} \right) \quad (\text{III-18})$$

$$\{V_{Al}^{\bullet\bullet\bullet}\}(x) = \{V_{Al}^{\bullet\bullet\bullet}\}_{\infty} \exp \left( \frac{3e(\phi_{i,x} - \phi_{i,\infty})}{kT} \right) \quad (\text{III-19})$$

### 2.3. Simulation des pointés d'analyses et reconstitution des profils de concentration

Par le calcul de la concentration moyenne sur des volumes identiques à ceux analysés par la sonde lors des expériences, on reconstitue les profils de microanalyse. Comme lors des expériences, la simulation des pointés d'analyse est centrée sur les positions 0, 20, 40, 60, 80, 100, 150 et 200 nm.

La simulation d'un pointé d'analyse se fait simplement à partir de la géométrie de la sonde électronique. Cette dernière est considérée comme cylindrique et de diamètre 5,6 nm, l'élargissement du faisceau électronique pouvant être négligé pour les épaisseurs considérées (36 nm).

En intégrant le nombre d'atomes de chacune des espèces Al, Mg et O contenues dans l'ensemble des volumes élémentaires balayés par la sonde, on simule le pointé d'analyse

En simulant ainsi huit pointés d'analyses centrés sur différents points x, on reconstruit un profil de concentration de la même manière que celui réalisé expérimentalement.

#### 2.4. Concordance des résultats expérimentaux et des équations théoriques par la simulation

On peut estimer l'étendue de la charge d'espace à partir de l'expression théorique de la longueur de Debye :

$$D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{e^2 \sum_i (z_i^2 C_{i,\infty})}} \quad (\text{III-20})$$

Dans le cas de notre spinelle non-stœchiométrique la formule III-20 devient :

$$D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{e^2 (9[V_{Al}^{\bullet\bullet}]_{\infty} + I[Al_{Mg}^{\bullet}]_{\infty})}} \quad (\text{III-21})$$

Avec  $\epsilon = 7,08 \times 10^{-11} \text{ F.m}^{-1}$  correspondant à la permittivité du spinelle et  $kT = 2,48 \times 10^{-20} \text{ J}$  on trouve  $D = 0,18 \text{ nm}$ .

Cette longueur de Debye étant faible, on essaiera dans notre simulation de s'en approcher de façon réaliste.

Dans la simulation, une valeur de D est fixée a priori (ce qui suppose une valeur de  $\epsilon$  fixée). On impose au programme deux conditions :

- le profil de microanalyse simulé doit être identique au profil expérimental.

- les charges négatives dans le joint de grains doivent être exactement compensées par des charges positives dans la charge d'espace pour assurer la neutralité du cristal.

Le programme ajuste alors pour un D fixé les paramètres  $\Delta$  et  $\phi_{\infty}$  afin de satisfaire les deux conditions imposées au programme.

## 2.5. Résultats de la simulation

Le tableau ci-dessous résume les différents résultats de la simulation pour des valeurs de D fixées à priori.

D (nm)	$\phi_{i,\infty}$ (V)	neutralité	Profil simulé
0,1	2000	NON	NON
0,5	0,4315	OK	NON
<b>3</b>	<b>0,1337</b>	<b>OK</b>	<b>ACCEPTABLE</b>
5	0,089	OK	ACCEPTABLE
10	0,047	OK	ACCEPTABLE

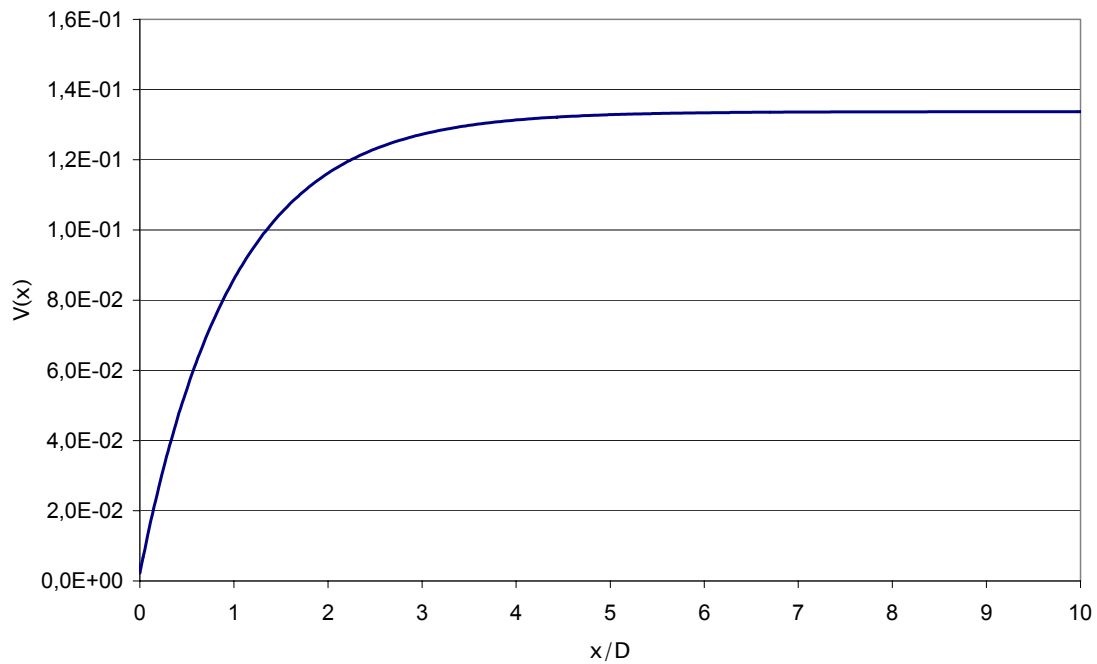
**Tableau III-3** Résultats de la simulation pour différentes valeurs de D fixées.

Ce tableau montre que si on prend D du même ordre de grandeur que la valeur théorique calculé précédemment (0,18 nm), on ne peut pas trouver de solution respectant les deux contraintes imposées à la simulation. Nous avons donc retenu ici la valeur de D minimale, qui est en accord avec les conditions imposées, c'est-à-dire 3 nm.

La valeur  $\Delta$  du nombre de lacunes dans un volume élémentaire pour laquelle le programme trouve la concordance avec les résultats expérimentaux est 1,4. Cette valeur est à comparer avec celle de  $\{Mg\}_{\infty}$  qui vaut environ 5,26. Cela correspond à un taux d'occupation des lacunes de magnésium sur les sites de magnésium de 26,6 %.

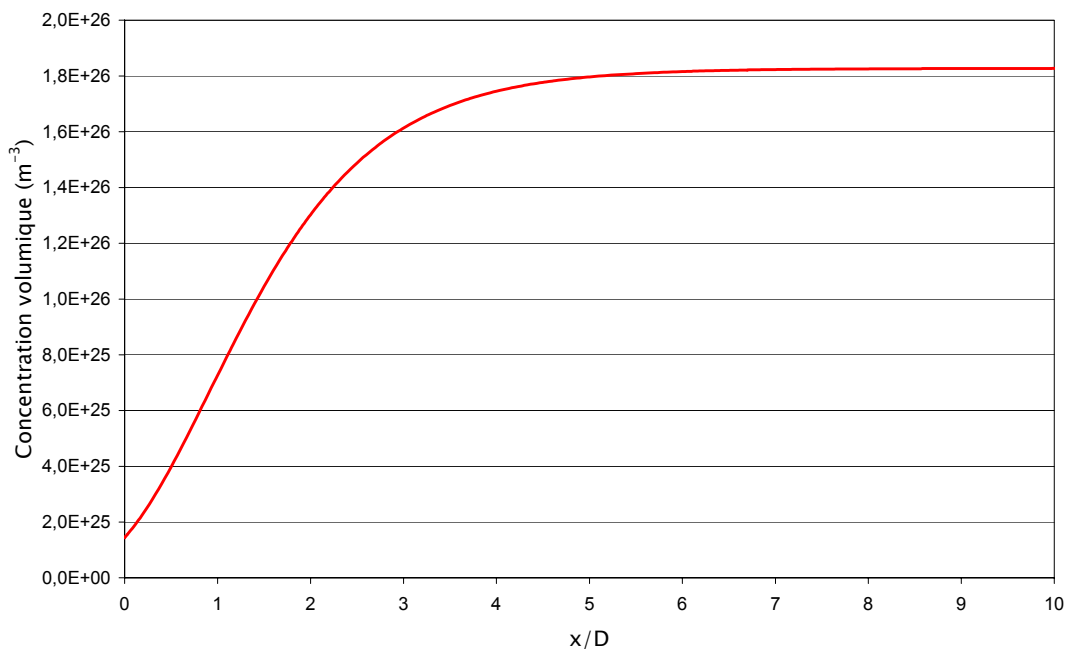
Le potentiel  $\phi_{i,\infty}$  calculé au cœur des grains à partir de la valeur de D=3nm est de 137 mV. La figure III-23 montre l'évolution du potentiel électrostatique  $\phi_{i,x}$  dans le grain.



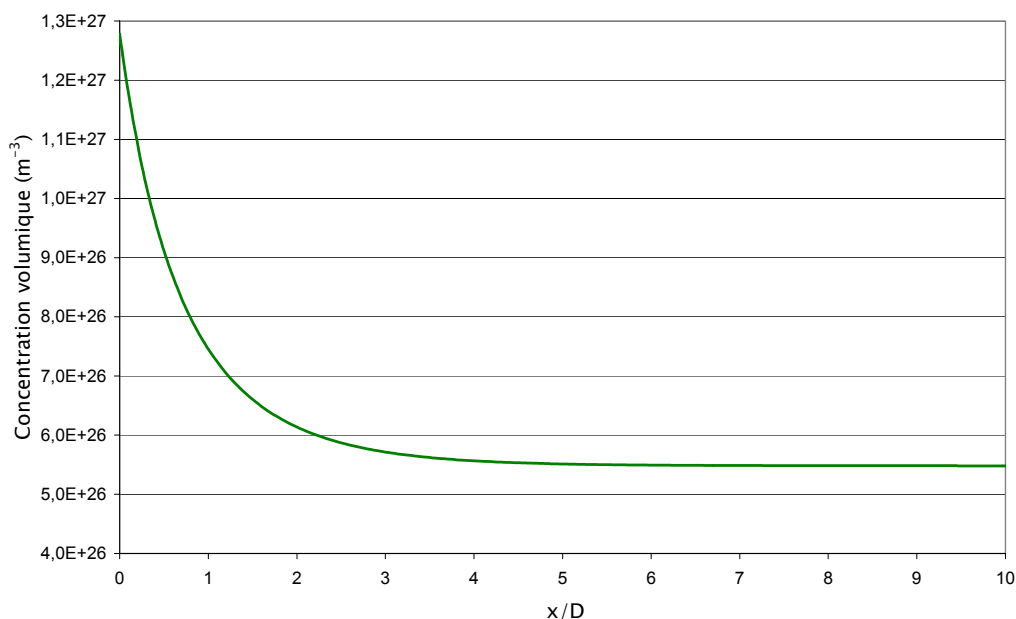


**Figure III-23** : Potentiel  $V(x)$  dans le grain en fonction de  $x/D$ .

La répartition à l'intérieur du grain des deux types de défauts ponctuels  $V_{Al}'''$  et  $Al_{Mg}''$  est représentée graphiquement sur les figures III-24 et III-25.

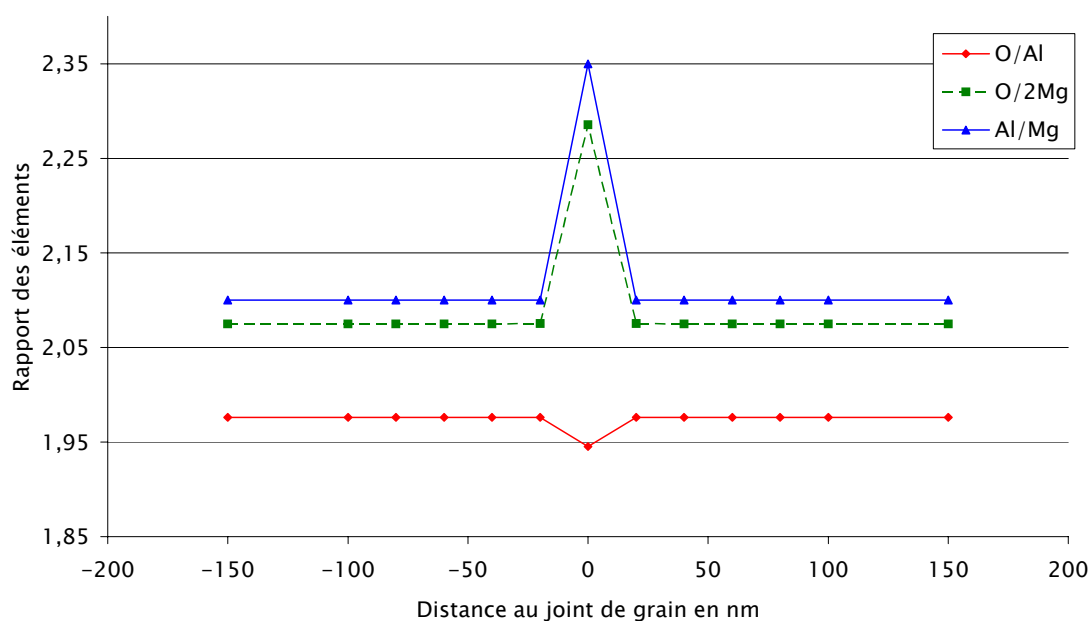


**Figure III-24** : Evolution dans le grain de la densité de lacunes d'aluminium dans la direction  $x$ .



**Figure III-25** : Evolution dans le grain de la densité d'atome de Al en position substitutionnel sur les sites de Mg dans la direction  $x$ .

A partir de la valeur de  $\Delta$  et de la répartition des défauts ponctuels dans les grains, on peut simuler le profil de concentration (Figure III-26).



**Figure III-26** : Profil simulé de la concentration des éléments en fonction de la distance au joint de grains.

On constate que le profil simulé est comparable au profil expérimental (Figure III-4). Notamment les rapports  $[Al]/[Mg]$  (2,35) et  $[O]/2[Mg]$  (2,29) au joint de grains sont identiques dans la simulation et dans l'expérience.

## 2.6. Conclusion

L'intérêt principal de la modélisation peut être résumé simplement par les graphiques III-27 et III-28 représentant le rapport  $[Al]/[Mg]$  tel que peut le fournir respectivement la microanalyse et la simulation.

Alors que le pointé d'analyse expérimental au joint de grains permet uniquement d'obtenir la concentration moyenne de chacun des éléments dans un volumes donné, la simulation permet d'imaginer l'évolution des concentrations en tous points de l'espace.

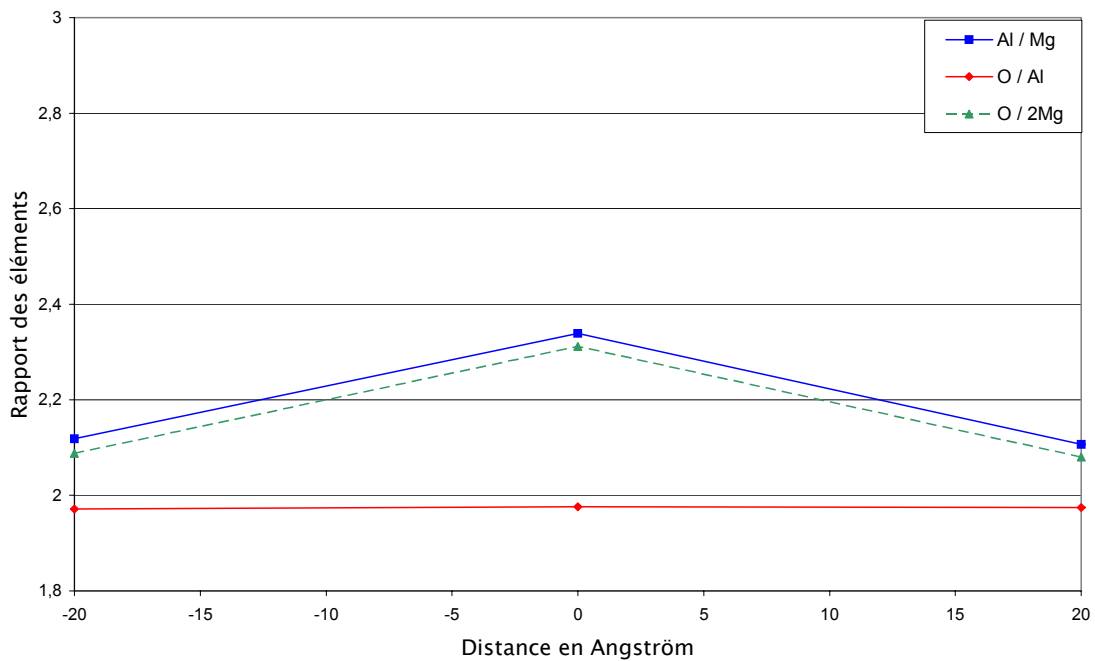
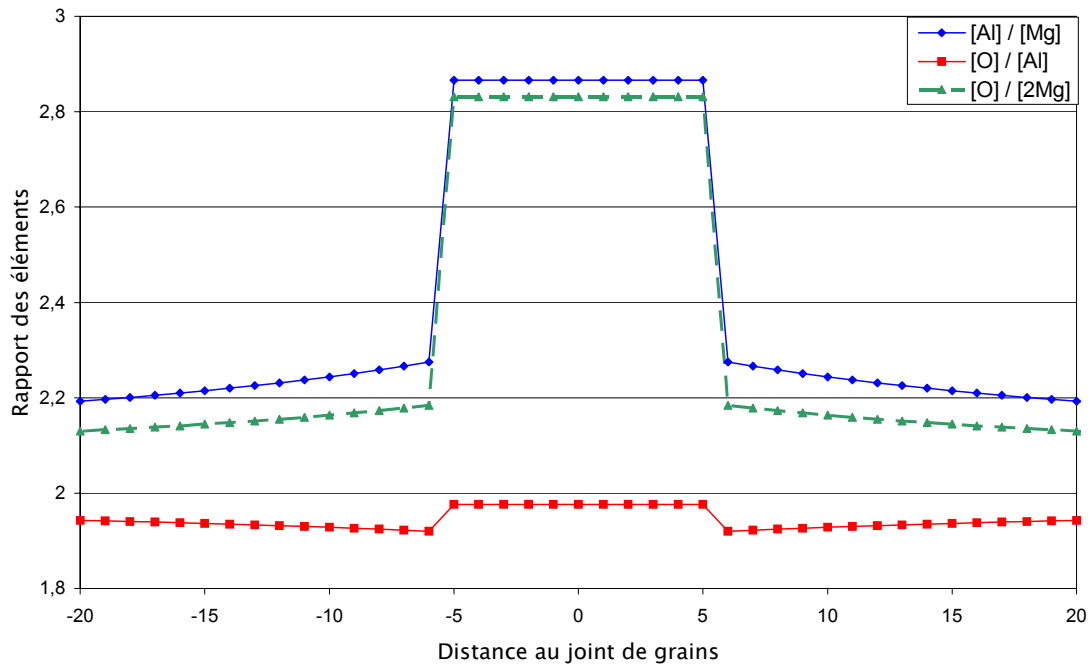


Figure III-27 : Rapport des éléments calculé à partir de trois pointés d'analyse.



**Figure III-28** : Rapport des éléments simulé point par point.

Les deux types de courbes ont des allures complètement différentes. Les résultats expérimentaux donnent des rapports  $[Al] / [Mg]$  et  $[O] / [Al]$  beaucoup plus faibles que la modélisation.

Même si la microanalyse permet de montrer un défaut de magnésium au joint de grains, la résolution spatiale due à la taille de sonde ne permet pas de déterminer la véritable concentration à ce niveau.

1. **D.M. Roy, R. Roy and E.F. Osborn**, *The system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O and the influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria*. Journal of the American Ceramic Society, 1953. **251**, 337.
2. **P.J. Feibelman and M.L. Knotek**, *Reinterpretation of electron-stimulated desorption data from chemisorption systems*. Physical Review B, 1978. **18**, 6531.
3. **L.W. Hobbs**, *Application of transmission electron microscopy to radiation damage in ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1979. **62**, 267.
4. **L.W. Hobbs**, *Electron-beam sensitivity in inorganic specimens*. Ultramicroscopy, 1987. **23**, 339.
5. **P.S. Turner, T.J. Bullough, R.W. Devenish, D.M. Maher and C.J. Humphreys**, *Nanometre hole formation in MgO using an electron beam*. Philosophical Magazine Letters, 1990. **61**, 181.
6. **J. Cazaux**, *Electron probe microanalysis of insulating materials: Quantification problems and some possible solutions*. X-ray Spectrometry, 1996. **25**, 265.
7. **P. Carrez, H. Leroux, P. Cordier and F. Guyot**, *Electron irradiation induced phase transformation and fractionnal volatilization in (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivine thin films*. Philosophical Magazine A, 2001. **81**, 2823-2840.
8. **P. Carrez**, *Evolution des silicates interstellaires et circumstellaires: le rôle des irradiations*. 2002, Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve D'ascq.
9. **E. Van Cappellen and J.C. Doukhan**, *Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds*. Ultramicroscopy, 1994. **53**, 343-349.
10. **A. Addad**, *Etude de la plasticité haute température de matériaux céramiques spinelle-zircone*. Thèse d'université: 1999, Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
11. **Y.M. Chiang and W.D. Kingery**, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5), 1153-58.

12. **N.N. Greenwood**, *Ionic crystals lattice defects and nonstichiometry*, ed. Butterworths. 1968, London.

# CHAPITRE IV

Croissance granulaire et  
déformation plastique du  
spinnelle sous champ  
électrique

Dans le chapitre précédent, la microanalyse a permis de mettre en évidence et de caractériser une charge d'espace aux joints de grains. Les expériences de recuit et de déformation sous champ électrique ont été réalisées dans l'optique de révéler l'influence de la charge d'espace sur les mécanismes de diffusion. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre.

## 1. Recuit sous champ électrique

Chiang et Kingery [1] ont montré que la vitesse de croissance granulaire statique dans le spinelle était fonction de l'écart à la stœchiométrie. Ainsi, ils observent dans le spinelle riche en MgO une mobilité des joints de grains cent fois supérieure à celle d'un spinelle riche en alumine. Il attribue cette différence de mobilité à un potentiel électrostatique aux joints de grains variant avec la composition du spinelle. Le but de cette étude est de déterminer l'influence du champ électrique sur la croissance granulaire du spinelle à hautes températures. On expose dans cette partie la démarche expérimentale entreprise ainsi que les résultats des expériences.

### 1.1. Taille de grains initiale

Les échantillons utilisés pour les expériences de recuit sont issus du même cylindre de frittage. Les deux faces planes parallèles du cylindre ont été polies afin de définir la taille de grains au Microscope Electronique à Balayage. Le cylindre a ensuite été découpé en deux parties égales dans le sens de la hauteur pour déterminer la taille de grains à l'intérieur de l'échantillon massif (figure IV-1). Sur chacune des surfaces étudiées on calcule la taille moyenne des grains sur un nombre de 500 grains environ. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-1.

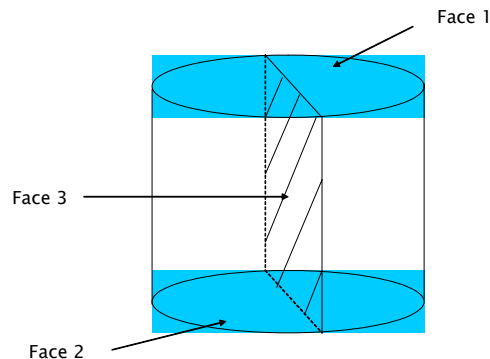


Figure IV-1 : Représentation schématique des surfaces du cylindre étudié au MEB

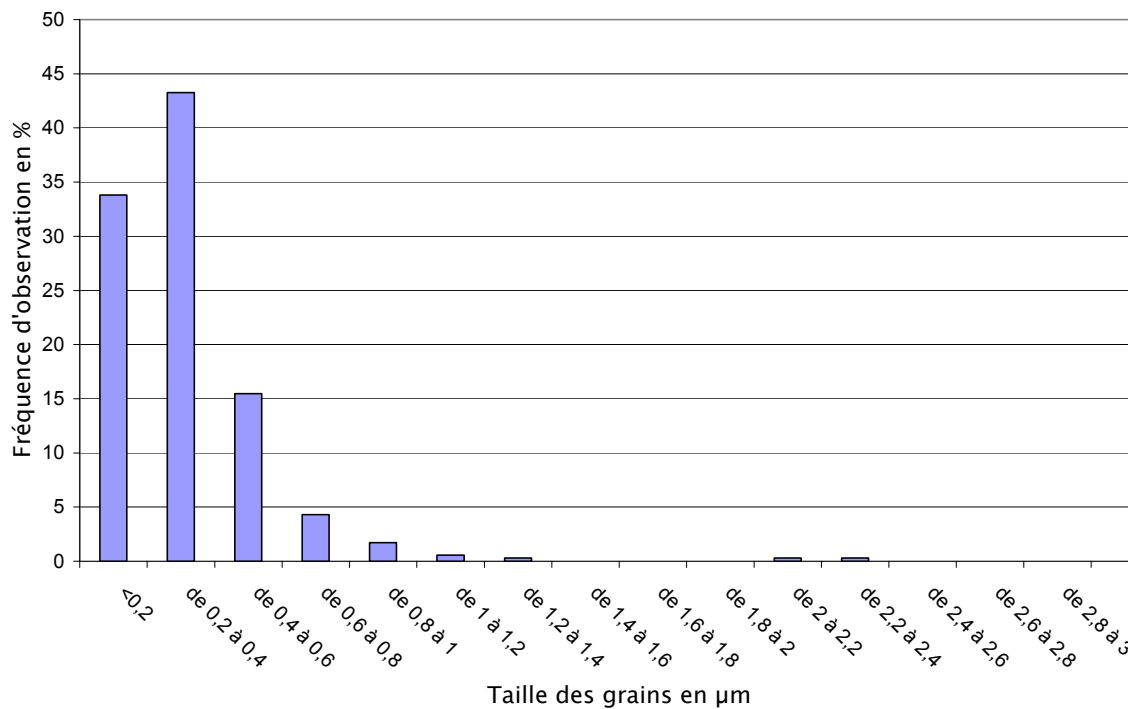


	Face 1	Face 2	Face 3
<b>Taille de grains en <math>\mu\text{m}</math></b>	0,31	0,30	0,33

**Tableau IV-1** : *Tableau récapitulatif de la taille de grains dans l'échantillon massif.*

Sur chacune des surfaces étudiées, on mesure une taille de grains proche de 0,3  $\mu\text{m}$ . On peut donc supposer raisonnablement que la taille des grains est homogène dans l'ensemble du cylindre massif.

La figure IV-2 représente la répartition du nombre de grains en fonction de la taille des grains.



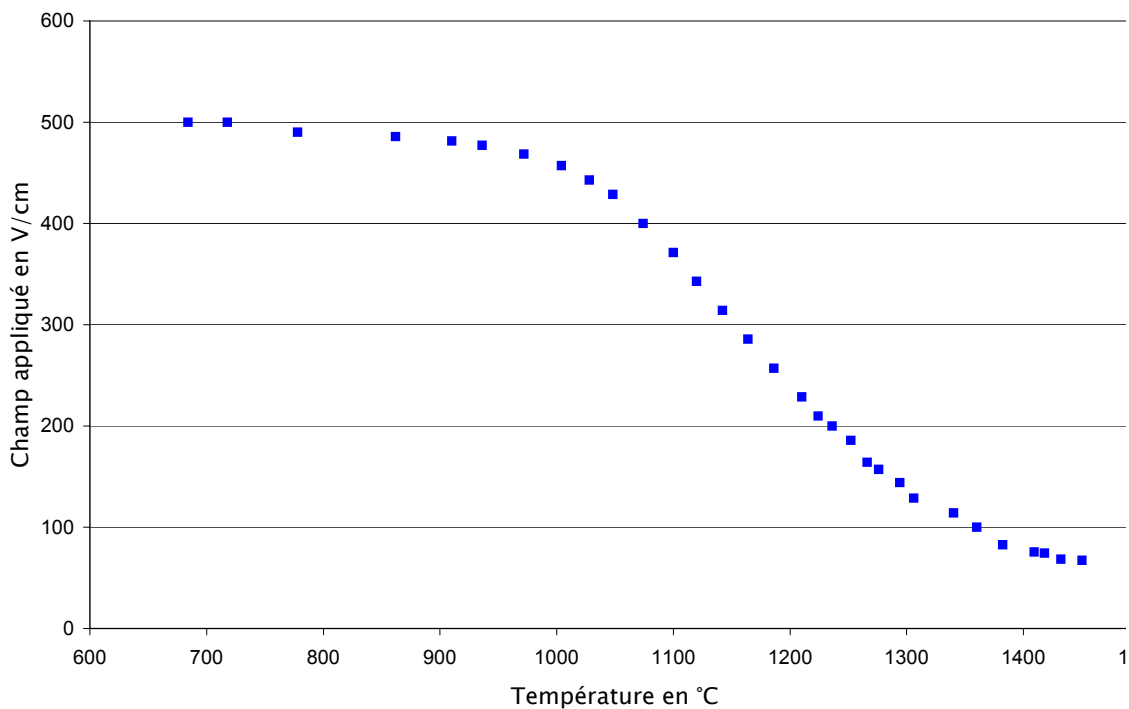
**Figure IV-2** : *Répartition des grains en fonction de leur taille.*

La dispersion est faible puisque plus de 90% des grains ont une taille inférieure à 0,6 $\mu\text{m}$ . La population la plus représentée à une taille comprise entre 0,2 et 0,4 $\mu\text{m}$  et représente 43 % des grains.

## 1.2. Essai préliminaire

Afin de mettre en évidence un éventuel effet du champ électrique, on impose pour la première expérience un champ de 500 V/cm. La température du recuit choisie en accord avec les données bibliographiques [2-4] est de 1450°C et correspond à celle utilisée lors des essais sur ce type de matériau.

Le champ électrique est appliqué aux bornes de l'échantillon dès le début de la montée en température du four. A l'aide d'un multimètre on vérifie la valeur du champ appliqué. Lorsque la température atteint 750°C on mesure une baisse de la tension aux bornes de l'échantillon. Si on augmente la tension délivrée par le générateur, ce dernier arrive rapidement à saturation et la tension appliquée est inférieure à 500 V/cm. La figure IV-3 rend compte de l'évolution du champ appliqué avec la température.



**Figure IV-3 :** Evolution du champ électrique aux bornes de l'échantillon en fonction de la température.

A partir de 1000°C, on constate une chute brutale de la tension qui s'atténue vers 1300°C. Une fois le four en température (1450°C), le champ continue à diminuer légèrement et se stabilise à une valeur de 60 V/cm. On peut supposer qu'afin de limiter le courant à 2,5 mA le générateur limite sa tension de sortie.

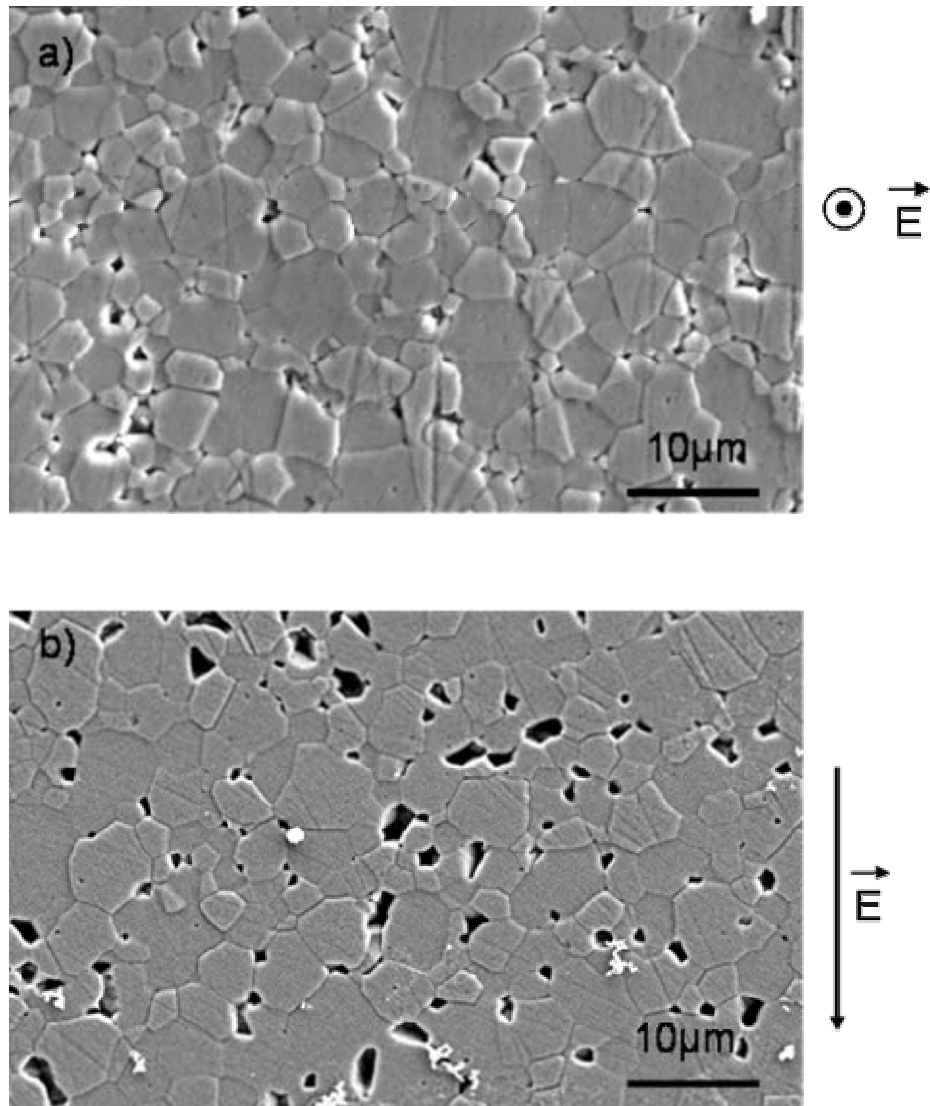
N'ayant pas conservé un champ électrique constant pour cet essai préliminaire nous avons choisi de ne pas exploiter l'échantillon pour étudier la croissance granulaire. Cependant, cet essai nous a permis de déterminer qu'avec notre générateur la valeur constante maximale du champ électrique à 1450°C est de 60V/cm. Cette valeur a été choisie pour la suite de notre travail.

### **1.3. Etude de la croissance granulaire**

Nous avons réalisé une série de quatre recuits d'une durée 6, 12, 18 et 24 heures à une température de 1450°C. En accord avec les essais préliminaires, le champ appliqué aux bornes de l'échantillon est de 60 V/cm pour toute la durée des expériences. On place dans le four, pour chacun des recuits, un échantillon témoin hors du champ électrique.

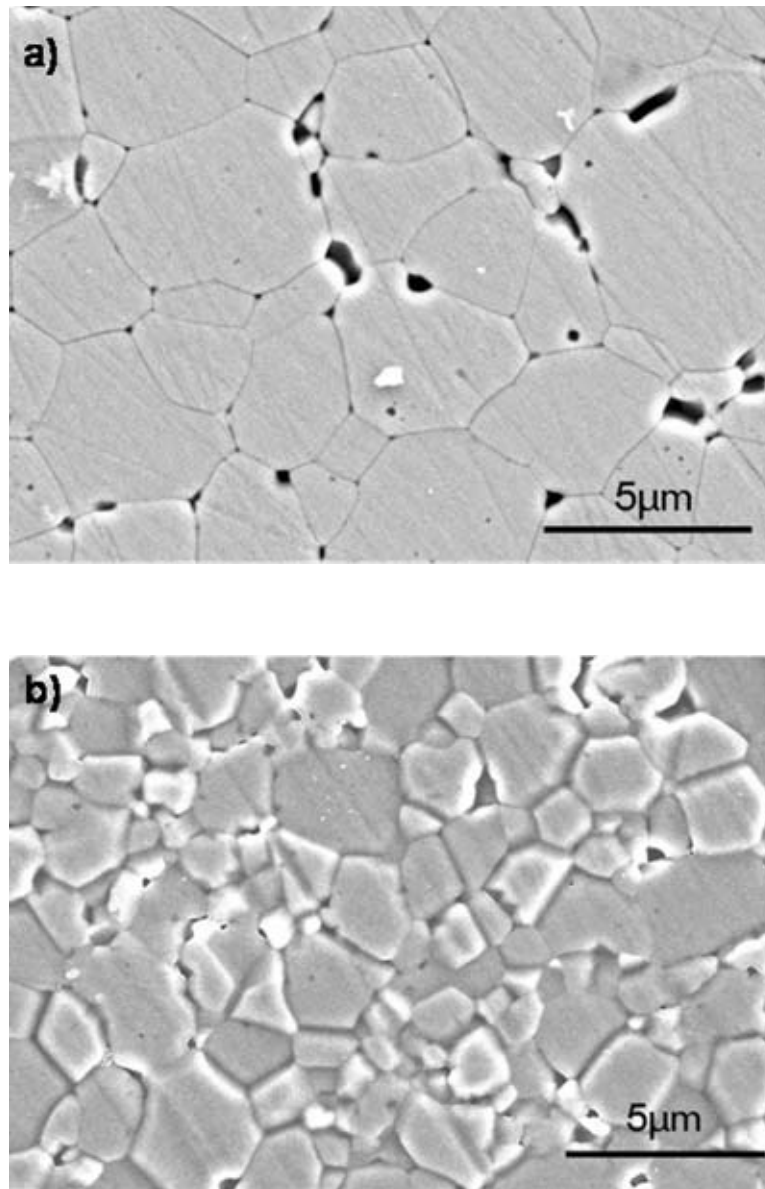
L'observation au MEB des échantillons après le recuit a permis de rendre compte de la microstructure. Pour l'échantillon recuit sous champ électrique, les surfaces parallèles et perpendiculaires au champ ont été étudiées (figure IV-4). Aucune direction de croissance privilégiée n'a pu être détecté et la forme des grains est équiaxe.

De manière générale, chacun des échantillons recuits sous champ possède une taille de grains homogène dans leur volume. Notamment, on ne remarque pas de croissance plus ou moins marquée suivant que l'on se trouve à proximité de la borne positive ou négative d'application du champ.



**Figure IV-4** : *Microstructure du spinelle après un recuit de 24h sous champ électrique a) surface perpendiculaire au champ b) surface parallèle au champ.*

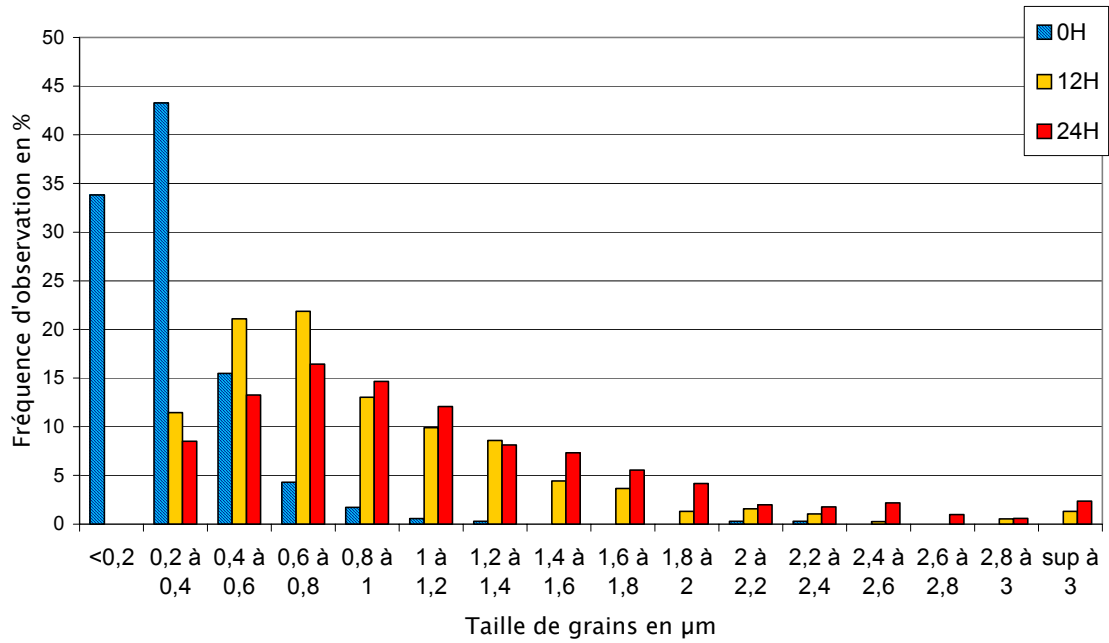
L'étude successive des échantillons recuits avec et sans champ électrique a permis de mettre clairement en évidence un effet de ce dernier sur la croissance granulaire. Les photos a) et b) de la figure IV-5 ont été réalisées au même grossissement pour deux échantillons recuits 24h avec et sans champ électrique.



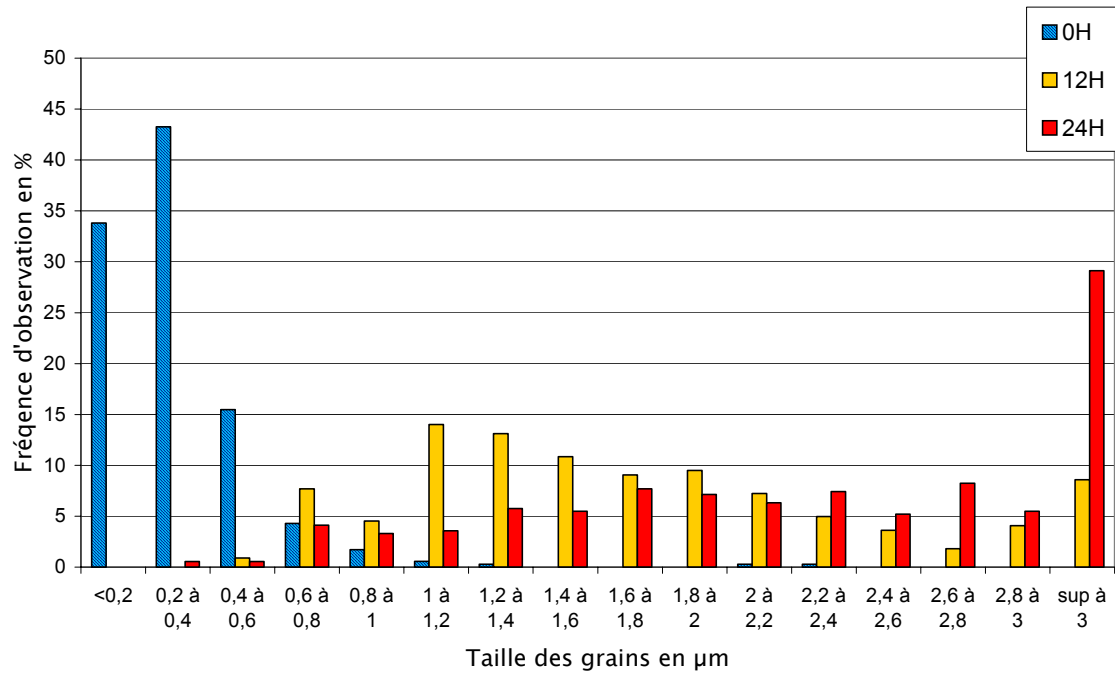
**Figure IV-5 :** *Microstructure des échantillons recuits 24h à 1450°C a) avec le champ électrique b) sans le champ électrique*

Les études de la microstructure pour les recuits 12h et 24h sont résumées sur le graphique de la figure IV-6.

a)  $E=0$



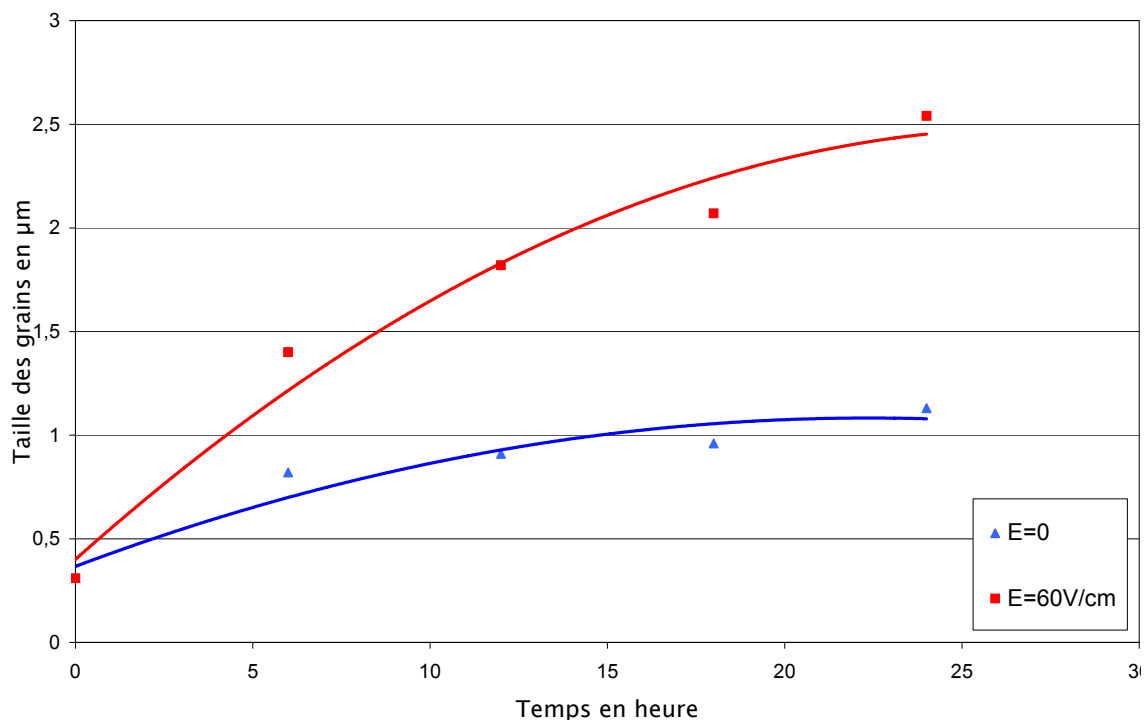
b)  $E=60 \text{ V/cm}$



**Figure IV-6 :** Etude statistique de la taille de grain. a) Lorsque le champ est nul b) Lorsque le champ est de 60 V/cm.

Si on regarde séparément chacun des graphiques on remarque que pour un temps de recuit donné les grains se répartissent en taille sous la forme d'une gaussienne. Le maximum de cette gaussienne se décale vers la gauche et s'aplatit au fur et à mesure que le temps de recuit augmente. Ce phénomène se produit avec ou sans champ, cependant la cinétique est bien plus importante lorsque le champ est appliqué. Pour une taille de grains supérieure à 3 microns nous avons remarqué une dispersion de la taille importante avec des grains supérieurs à 10  $\mu\text{m}$ . Pour cette raison nous n'avons pas détaillé la répartition des grains au-delà de la valeur 3  $\mu\text{m}$ . On peut noter sur la figure IV-6b qu'après un recuit de 12h sous champ électrique, la quasi-totalité des grains de taille inférieure à 0,6 $\mu\text{m}$  ont disparu.

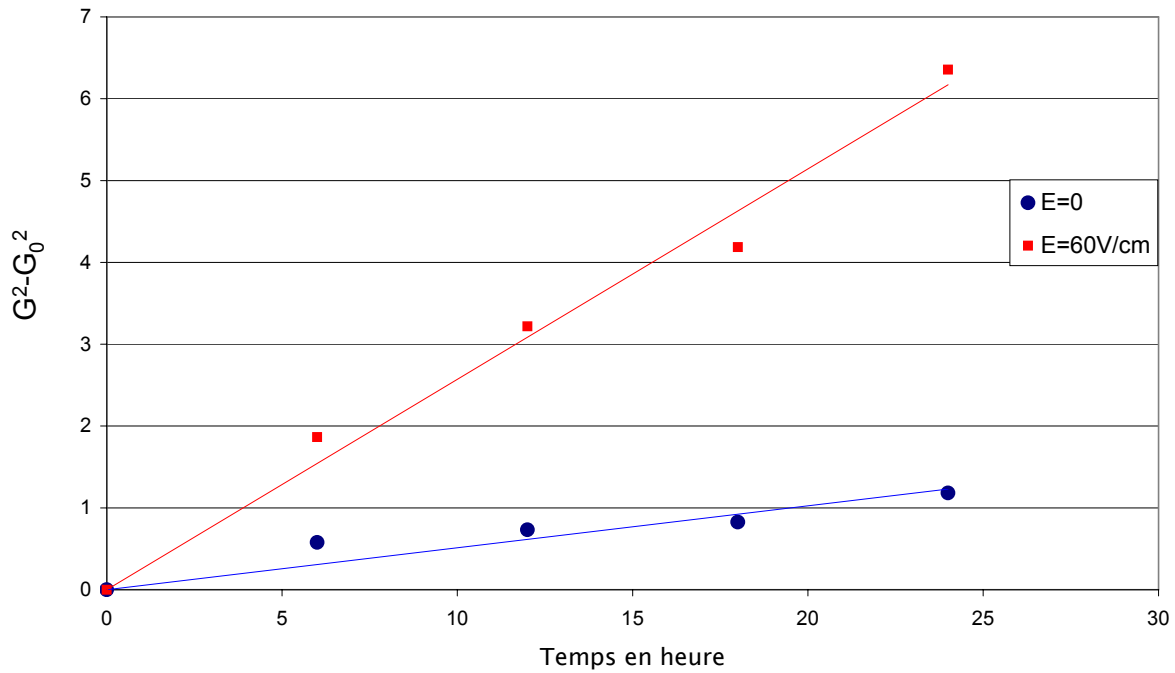
La croissance des grains est homogène, aucune croissance anormale de certains grains n'a en effet été observé. Il est donc possible de simplifier l'analyse en travaillant sur les valeurs de la taille moyenne de grains (figure IV-7).



**Figure IV-7 :** Evolution de la taille de grains avec et sans champ électrique en fonction du temps de recuit.

La croissance granulaire avec et sans champ électrique présente la même évolution mais avec une cinétique différente.

On appelle  $G$  la taille moyenne des grains et  $G_0$  la taille moyenne des grains initialement au temps  $t=0$ . Le tracé de  $\overline{G^2} - \overline{G_0^2}$  en fonction du temps est rectiligne (figure IV-8) et permet de déduire une cinétique de la croissance granulaire parabolique.



**Figure IV-8 :**  $\overline{G^2} - \overline{G_0^2}$  en fonction du temps de recuit à 1450°C.

La vitesse des joints de grains ( $V_j$ ) est le produit de la force motrice  $F_j$  induite traditionnellement par les effets de tension de surface et de la mobilité  $M_j$  qui représente l'aptitude des atomes à migrer d'un grain à l'autre. On peut déterminer  $V_j$  par la relation usuelle [5] :

$$\overline{G^2} - \overline{G_0^2} = F_j M_j t = V_j t \quad (IV-1)$$

où  $t$  le temps de recuit.



On peut ainsi calculer le rapport des vitesses ( $R_v$ ) qui équivaut au rapport des pentes des droites de la figure IV-8 :

$$R_v = \frac{0,2571}{0,0513} = 5,01$$

L'effet du champ électrique sur la croissance granulaire a donc été clairement mis en évidence dans cette partie. La cinétique de croissance est cinq fois plus importante lorsque l'on applique un champ de 60 V/cm. On ne peut cependant pas ici déterminer si cette accélération est due à une accroissance de la mobilité des joints de grains où à l'apparition d'une force motrice supplémentaire.

## **2. Déformation sous champ électrique**

Conforté par nos résultats de croissance granulaire, on essaiera dans cette partie de mettre en évidence un éventuel effet d'un champ électrique externe sur la plasticité du spinelle. Le but des expériences est de comprendre comment le champ électrique créé par la charge d'espace peut intervenir au niveau des mécanismes de déformation. Les principaux résultats présentés ici concernent trois essais distincts.

### **2.1. Etude de l'exposant de contrainte sous champ**

Le spinelle est caractérisé par un exposant de contrainte élevé ( $n=2$ ) lors de la déformation superplastique à basse contrainte (<60 MPa) [6,7]. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre bibliographique, certains auteurs [8,9] attribuent ce phénomène à la différence de potentiel électrique entre le joint de grains et le cœur du grain qui engendre une cinétique de diffusion contrôlée par la création des défauts ponctuels. Le but de cet essai est de déterminer si l'application d'un champ électrique lors de la déformation peut modifier la valeur de l'exposant de contrainte.

A l'aide d'un essai à contrainte variable, il est possible de déterminer l'exposant de contrainte  $n$ .

La vitesse de déformation est décrite par l'équation semi empirique :

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (IV-1)$$

où A est une constante dépendant des paramètres microstructuraux, d la taille de grain et p l'exposant de taille de grains.

Le paramètre n représente la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte et s'exprime suivant la relation :

$$n = \left( \frac{\partial \log \dot{\varepsilon}}{\partial \log \sigma} \right)_{T,d,A} \quad (IV-2)$$

En comparant la vitesse de fluage pour deux contraintes différentes à température et microstructure constantes on peut accéder à la valeur de n. La microstructure du spinelle évoluant au cours de la déformation, on procède par la méthode des « sauts de contrainte » effectués sur un même échantillon. On déduit, des vitesses de déformation avant et après le saut de contrainte, la valeur du paramètre n. L'exposant de contrainte n est calculé à partir de la relation :

$$n = \left( \frac{\log(\dot{\varepsilon}_1/\dot{\varepsilon}_2)}{\log(\sigma_1/\sigma_2)} \right)_{T,d} \quad (IV-3)$$

où  $\dot{\varepsilon}_1, \dot{\varepsilon}_2, \sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont respectivement les vitesses de déformation et les contraintes avant et après le saut de contrainte.

Les conditions expérimentales de cet essai sont identiques à celle des expériences de Béclin [7] qui ont permis de mettre en évidence un exposant de contrainte n=2.

L'essai de fluage a donc été réalisé pour des contraintes variant de 16 à 45 MPa à une température de 1380°C et avec un champ électrique de 60 V/cm maintenu durant toute l'expérience. Afin de limiter l'effet des contraintes internes conduisant à un long régime transitoire, nous avons préalablement réalisé un recuit de détente pendant 1h30 à 1380°C. Les sauts de contrainte ont été réalisés dans le sens croissant puis décroissant en fin d'essai (figure IV-9) afin d'augmenter la précision dans le calcul de n.

Malgré le recuit de détente on observe un régime transitoire relativement long. Cependant après 500 minutes de déformation le régime est parfaitement stationnaire. Les exposants de contrainte calculés pour chacun des sauts sont reportés dans le tableau IV-2.

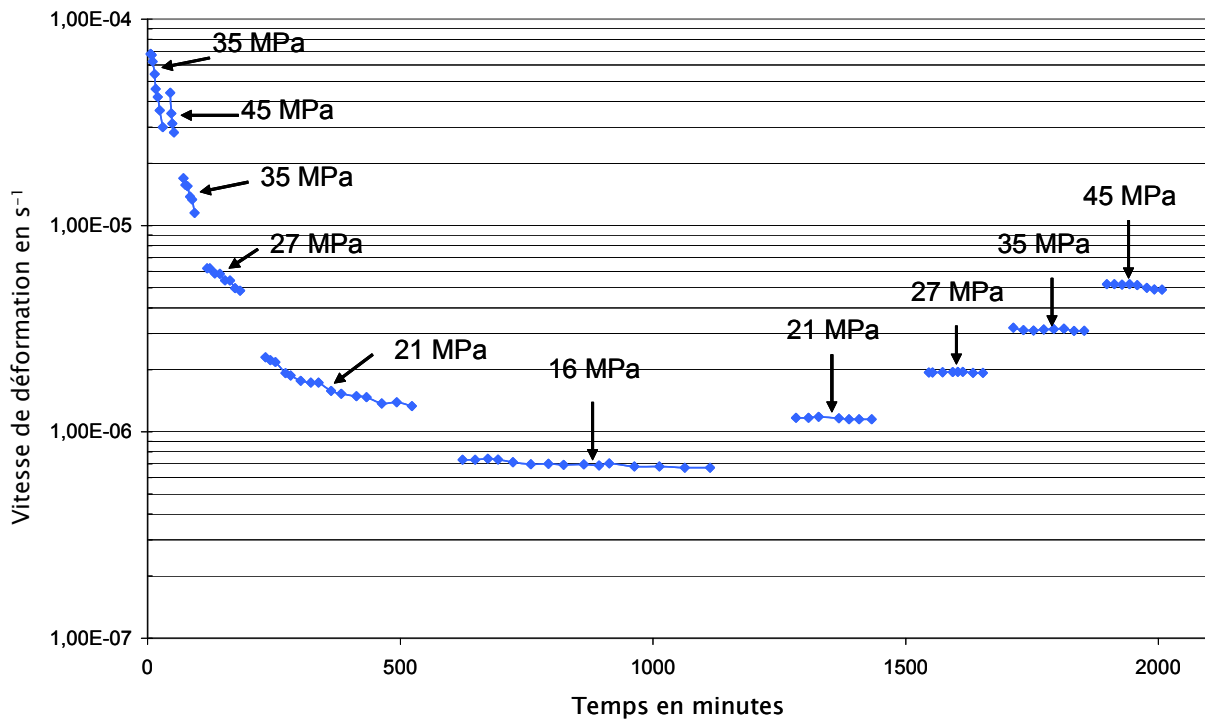


Figure IV-9 : Essai avec sauts de contrainte réalisé à 1380°C sous un champ électrique de 60 V/cm.

<b>Saut de contrainte</b>	$\frac{35}{45}$	$\frac{45}{35}$	$\frac{35}{27}$	$\frac{27}{21}$	$\frac{21}{16}$	$\frac{16}{21}$	$\frac{21}{27}$	$\frac{27}{35}$	$\frac{35}{45}$
<b>Valeur de n</b>	2,09	2,03	2,02	2,10	2,12	2,05	2,08	1,95	2,06

Tableau IV-2 : Valeurs de l'exposant de contrainte obtenu dans le cadre de ce travail pour chaque saut de contrainte à 1380°C sous champ électrique.

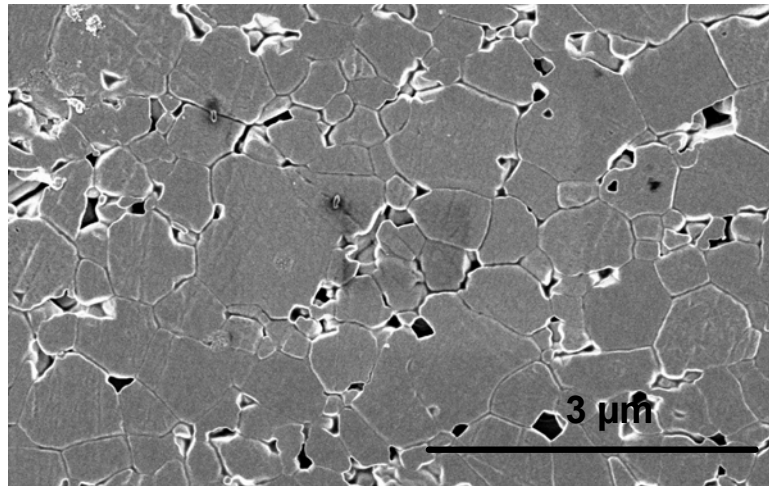
On peut comparer les valeurs de n obtenues ici sous champ électrique avec celle de Béclin [7] sans le champ (Tableau IV-3).

<b>Saut de contrainte</b>	<u>45</u> 35	<u>30</u> 20	<u>20</u> 15	<u>35</u> 45
<b>Valeur de n</b>	1,9	1,8	2,2	1,94

**Tableau IV-3** : Valeurs de l'exposant de contrainte obtenu par Béclin [7] pour chaque saut de contrainte à 1380°C.

Les valeurs des exposants de contrainte obtenue au cour de notre travail sont très proches des valeurs obtenues par Béclin [7] sans champ électrique, c'est-à-dire environ 2.

L'étude de la taille des grains après la déformation révèle une faible croissance granulaire puisque la taille moyenne des grains est de 0,51  $\mu\text{m}$  (Figure IV-10).



**Figure IV-10** : Microstructure du spinelle après déformation.

Le champ électrique ne semble donc pas avoir d'effet sur l'exposant de contrainte à 1380°C, puisque les valeurs de n sont identiques à celles obtenues par Béclin [7] en absence de champ électrique.

## 2.2. Déformation du spinelle à contrainte constante

Après avoir étudié l'effet de la contrainte dans un champ électrique sur la vitesse de déformation, nous allons maintenant regarder l'effet du champ électrique.

L'éprouvette de spinelle utilisée est identique à celles utilisées précédemment pour la croissance granulaire sous champ, avec une taille de grain initiale de  $0,3 \mu\text{m}$ . L'échantillon a été déformé sous une contrainte constante de 20 MPa à une température de  $1450^\circ\text{C}$ . Le champ électrique de 60 V/cm est appliqué à plusieurs reprises durant la déformation. La courbe de fluage est représentée sur la figure IV-11.

Après un régime transitoire relativement long correspondant à environ 15% de déformation, l'échantillon présente un stade quasi-stationnaire durant lequel la vitesse de déformation décroît régulièrement. Béclin [7] a montré que la durée importante du régime transitoire est la conséquence de la relaxation des contraintes internes initialement présentes dans le matériau. La décroissance de la vitesse lors du stade quasi-stationnaire résulte de la croissance granulaire.

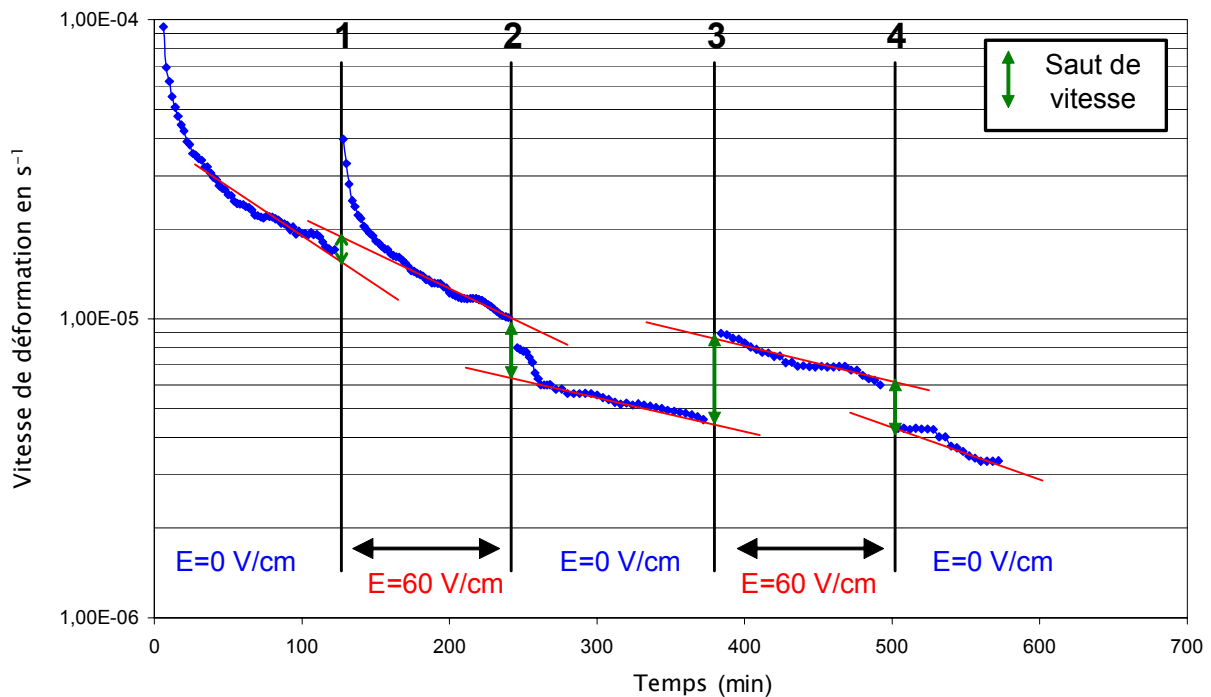


Figure IV-11 : Déformation du spinelle à  $1450^\circ\text{C}$  sous champ électrique pour une contrainte de 20 MPa.

La première application du champ électrique est caractérisée par une augmentation importante de la vitesse de déformation qui passe de  $17 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  à  $36 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ . Un nouveau régime transitoire où la vitesse de déformation chute brutalement apparaît et abouti après 25 minutes à un régime quasi-stationnaire où la vitesse diminue lentement.

Lorsque le champ est ensuite coupé après une centaine de minutes de déformation, on observe une légère diminution de la vitesse de  $10 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  à  $8 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ . On constate de nouveau un cours régime transitoire rapidement suivi par un régime quasi-stationnaire.

Une augmentation de la vitesse se produit lorsque l'on applique une nouvelle fois le champ électrique. Aucun régime transitoire n'est cependant observé et on se trouve directement dans le régime quasi-stationnaire. Une chute instantanée de la vitesse se produit lorsque l'on coupe le champ électrique.

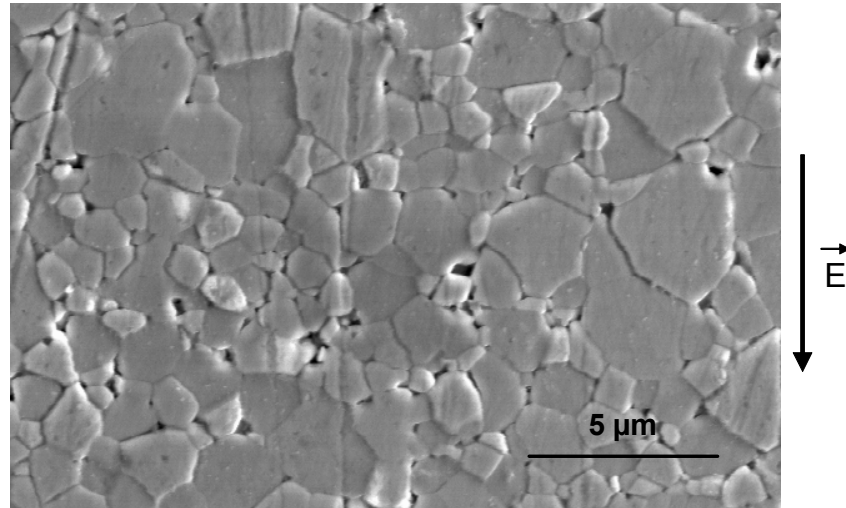
Pour bien analyser l'accélération de la vitesse de déformation par le champ électrique, il ne faut pas tenir compte des effets transitoires lors de la mise en place ou de la coupure du champ électrique. Sur la figure IV-11, nous avons tracé des droites tangentes à la courbe de déformation lorsque le régime quasi-stationnaire est atteint. En extrapolant ces droites jusqu'aux zones d'ouverture et de coupure du champ on détermine ainsi le saut de vitesse.

A partir des lois de déformation du spinelle, on peut attribuer à la variation de la vitesse de fluage, une variation apparente  $\delta\sigma_E$  de la contrainte appliquée. Pour chacune des quatre étapes d'ouverture ou de coupure du champ (indiquée sur la figure IV-11) on donne dans le tableau ci-dessous les valeurs de  $\delta\sigma_E$  associées.

<b>Etape</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$\delta\sigma_E$	1,6 MPa	4,2 MPa	5,5 MPa	3,1 MPa

**Tableau IV-4 :** Valeurs de  $\delta\sigma_E$  pour chacune des étapes d'ouverture ou de coupure du champ électrique.

L'étude de la taille de grain après la déformation révèle une croissance significative durant l'expérience passant ainsi de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $1,2 \mu\text{m}$  (figure IV-12)



**Figure IV-12 :** *Microstructure du spinelle après déformation sous champ électrique à  $1450^{\circ}\text{C}$  et pour une contrainte de  $20 \text{ MPa}$ .*

Par cette expérience, nous avons donc réussi à mettre en évidence qu'un champ électrique externe pouvait influencer la plasticité du spinelle.

1. **Y.M. Chiang and W.D. Kingery**, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solution of Magnesium Aluminate Spinel: I, Grain Growth Studies*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(2), 271-77.
2. **J.I. Choi and J.H. Han**, *Effect of Titania and Lithia Doping on the Boundary Migration of Alumina under an Electric Field*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(2), 347-350.
3. **H.R. Jin, S.H. Yoon, J.H. Lee, N.M. Hwang, D.Y. Kim and J.H. Han**, *Effect of External Electric Field on the Grain-Growth Behavior of Barium Titanate*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(9), 1747-1752.
4. **J.W. Jeong, J.H. Han and D.Y. Kim**, *Effect of electric field on the migration of grain boundaries in Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(4), 915-918.
5. **R.J. Brook**, *Controlled grain growth*. Treatise on materials science and technology, ed. A. Press. Vol. 9. 1976, New York. 331-364.
6. **F. Béclin, R. Duclos, J. Crampon and F. Valin**, *Microstructural superplastic deformation in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Acta Metallurgica, 1995. **43**, 2753.
7. **F. Béclin**, *Etude Mécanique et Microstructurale de la Déformation Superplastique du Spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Thèse d'université:1995, Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
8. **R. Lappalanien, A. Pannikkat and R. Raj**, *Superplastic flow in a non-stoichiometric ceramic: magnesium aluminate spinel*. Acta Metallurgica, 1993. **41**(4), 1229-1235.
9. **R. Raj**, *Model for interface reaction control in superplastic deformation of non-stoichiometric ceramics*. Material Science and Engineering, 1993. **A166**, 89-95.



# CHAPITRE V

## Discussion

## 1. Structure chimique et électrique de l'interface

De façon générale, les joints de grains sont décrits comme une zone de mauvais accolement entre deux cristaux de même nature. Dans les matériaux ioniques, ce mauvais accolement ne permet pas toujours de conserver la neutralité dans le joint de grains. Les expériences d'analyse EDX réalisées au niveau des joints de grains du spinelle ont montré une variation de la composition locale par rapport au cœur des grains. Nous allons revenir dans cette partie sur l'analyse de ces résultats.

### 1.1. La charge de cœur

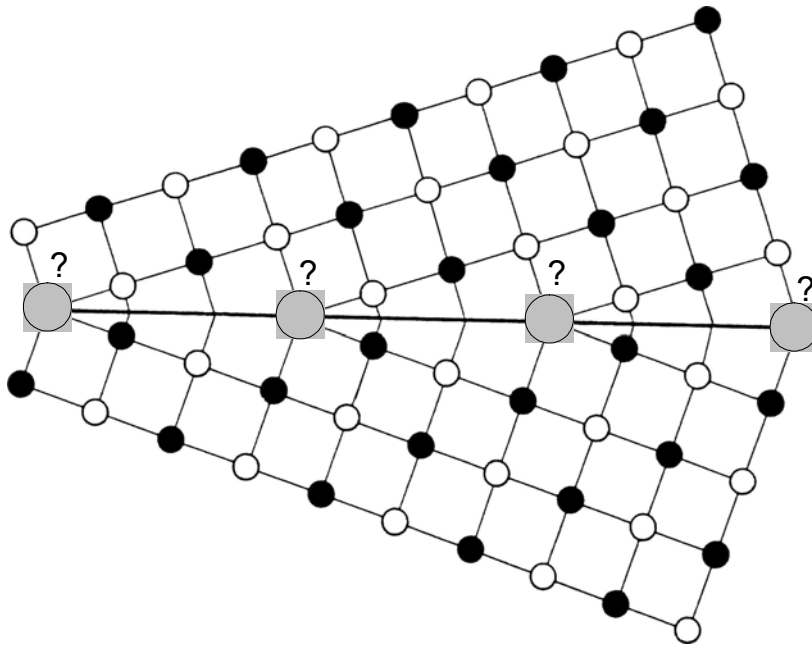
Les pointés d'analyse EDX centrés sur les joints de grains du spinelle, ont permis de considérer un excès de lacunes de magnésium à ce niveau. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, la résolution spatiale ne permet pas d'affirmer directement si ces lacunes se situent au cœur du joint de grains, dans les zones adjacentes au joint de grains ou dans la totalité de la zone analysée. Cependant, l'attribution des lacunes de magnésium à la composition de la charge d'espace ne peut se concevoir seul. En effet, dans chacune des possibilités de constitution de la charge d'espace (ségrégation des défauts de composition et d'inversion, création des défauts de Schottky), les lacunes de magnésium doivent être nécessairement accompagnées par une variation équivalente de la concentration volumique d'aluminium non observée en microanalyse. Pour cette raison, les lacunes de magnésium détectées en microanalyse proviennent nécessairement de la charge de cœur des joints de grains.

Les clichés de microscopie en haute résolution montrent que les joints de grains du spinelle étudié ne comportent pas de phase vitreuse. Ils correspondent à l'intersection entre deux cristaux de même nature et d'orientation différente. Ce type de joint de grains peut être décrit de deux manières différentes :

- Il est possible de décrire la structure intergranulaire par la présence de dislocations. L'ajout d'un ou de plusieurs demi-plans supplémentaires engendre pour certains types de dislocations une perte de l'électroneutralité du cristal ionique. Ainsi, Doukhan et Escaig ont montré [1] que le cœur des dislocations dans le spinelle peut être chargé. L'accumulation des charges le long des lignes de dislocations peut constituer la charge de cœur dans le joint de grains.

- Le joint de grains peut également porter une charge dite « structurale ». Si l'on considère un modèle simple de joint de flexion

dans un cristal ionique de type MX (figure V-1), il est facile de constater que l'on ne sait pas très bien quel type d'ions placer sur certains sites de « mauvaise accommodation de charge » (charge mismatch) [2]. Quelque soit l'occupation de ces sites (anion, cation ou lacune), il en résultera localement un excès ou un défaut de l'un des types d'ions. Ce phénomène dépend des caractéristiques géométriques des joints concernés.



**Figure V-1** Mauvaise accommodation des charges dans un joint de grains d'un polycristal ionique de type MX.

L'excès de lacunes constituant la charge de cœur s'envisage donc par des aspects morphologiques des joints de grains. Elle n'est donc pas liée à une répartition thermodynamique de défauts ponctuels mais au désordre local au niveau du cœur du joint de grains. L'ensemble de ces défauts peut constituer la charge de cœur de celui-ci.

Si la nature chimique de la charge de cœur du joint de grains semble maintenant connue, on ne connaît cependant pas la répartition des charges à l'intérieur du joint de grains. Nous avons considéré dans notre modèle que la répartition des charges est uniforme à l'intérieur du joint de grains. Même si ce choix ne correspond pas à la réalité physique, les résultats qualitatifs de nos simulations ne sont pas pour autant à remettre en cause. Une mauvaise répartition des charges dans la modélisation a pour conséquence principale de modifier le potentiel électrostatique au cœur du joint de grains. Des calculs effectués pour différentes

répartitions des charges dans un joint de grains de 1 nm de largeur montrent que ce potentiel peut ainsi varier que de quelques dizaines de millivolts.

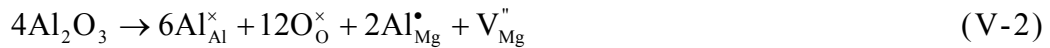
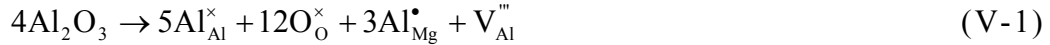
La concentration des lacunes de magnésium au niveau des joints de grains du spinelle se caractérise lors des expériences de microanalyse EDS par une augmentation du rapport [Al]/[Mg]. Nous avons fait remarquer dans le chapitre 3 que la valeur 2,35 pour le rapport [Al]/[Mg] au niveau du joint de grains est la valeur maximale mesurée mais aussi la plus fréquemment mesurée. La similitude entre la plupart des mesures au joint de grains peut s'expliquer par le caractère répétitif des interfaces dans le spinelle. Miller et al. [3] ont étudié l'orientation cristallographique des surfaces internes du spinelle. Ces auteurs montrent dans leur article que les joints de grains du spinelle sont très fréquemment terminés par des plans de type {111}.

## 1.2. La charge d'espace

Les joints de grains du spinelle étant chargés négativement par des lacunes de magnésium, un écrantage se produit au niveau des interfaces par l'intermédiaire d'une charge d'espace positive. La nature des défauts intervenant dans la charge d'espace a beaucoup été étudiée dans les matériaux de type MX (NaCl, MgO...). La théorie établie pour ces matériaux implique la création de défauts de Schottky qui sera favorisée ou gênée dans la charge d'espace suivant la nature électrique du défaut mis en jeu. De manière générale, tous les types de défauts ponctuels présents dans le matériau interviennent dans la constitution de la charge d'espace. Cependant, plus la concentration d'un type de défaut ponctuel est importante dans le cristal, plus sa contribution dans la charge d'espace sera importante.

Pour déterminer la constitution de la charge d'espace dans le spinelle étudié il est donc nécessaire de connaître les défauts ponctuels qu'il comporte. Dans le cas du spinelle non stœchiométrique, le matériau comporte une concentration atomique de défauts de composition qui augmente rapidement dès que l'on s'écarte un peu de la stœchiométrie  $n=1$ . Le matériau étudié dans le cadre de la thèse a un coefficient de non-stœchiométrie  $n=1,05$  impliquant une concentration importante de lacunes et de défauts substitutionnels de l'ordre de  $10^{26} \text{m}^{-3}$ . Le matériau comporte également des défauts de Schottky mais qui sont, tout du moins à température ambiante, présents en quantité très inférieure aux défauts de composition. Les défauts d'inversion peuvent également ségréger ou dépléter dans la zone de charge d'espace. Cependant la concentration de ce dernier défaut varie énormément avec les conditions d'élaboration du matériau. Pour cette raison nous ne connaissons pas la concentration des défauts d'inversion dans notre matériau.

Lors de la modélisation de la charge d'espace, nous n'avons considéré que les défauts de composition. Les défauts de Schottky ont été négligés dans la mesure où leur concentration à température ambiante est faible par rapport à celle des défauts de composition. Les défauts d'inversion n'ont pas été pris en compte car nous ne disposons pas d'information sur leur concentration. La nature des défauts de composition engendrés par l'hyperstœchiométrie du spinelle a été explicitée dans le chapitre 1 par les relations :



Des études [4, 5] montrent que l'excès d'alumine s'accommode préférentiellement suivant la réaction V-1, c'est-à-dire par des lacunes aluminium ( $\text{V}_{\text{Al}}^{\blacksquare}$ ) et des défauts de substitution ( $\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ ). Nous ne connaissons cependant pas dans quelle proportion l'excès d'alumine s'accommode entre les réactions V-1 et V-2. Nous avons considéré dans la modélisation que la totalité de l'excès d'alumine s'accommode dans la structure spinelle par la réaction la plus probable, c'est-à-dire par des lacunes aluminium et des défauts substitutionnels (V-1). Ce choix n'a pas de conséquences fondamentales sur la modélisation de la charge d'espace. En effet, que ce soit suivant l'équation V-1 ou V-2, l'excès d'alumine s'accommode principalement par des défauts de substitution  $\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ . L'erreur commise repose sur le remplacement dans la modélisation de la charge d'espace d'une quantité de lacunes de magnésium par une quantité équivalente de lacunes d'aluminium. Cette permutation des défauts minoritaires dans la charge d'espace ne va pas perturber fondamentalement sa structure.

L'originalité de la charge d'espace ici considérée réside dans le fait que l'on ne crée pas de défauts. Cette proposition avait été suggérée dans l'article de Chiang et Kingery [6]. Ces auteurs estiment que l'énergie de formation des défauts de Schottky est importante (4,5 eV par défaut) dans le spinelle. Par conséquent, même pour les spinelles déviant faiblement de la stœchiométrie ( $n=1.013$ ), ils en déduisent que la charge d'espace doit consister en une ségrégation des défauts de composition ou des défauts d'inversion. Cette ségrégation s'opère entre le cœur du grain et le joint de grains et son sens dépend de la nature de l'espèce chimique concernée.

La modélisation de la charge d'espace avec les défauts évoqués ci-dessus ne correspond certainement pas à sa composition réelle. Les erreurs commises sur la composition de la charge d'espace ne remettent

cependant pas en cause toute notre modélisation. Le spinelle hyperstœchiométrique comporte une quantité de défauts importante qui imposent une longueur de Debye très petite. L'étendue de la charge d'espace est donc faible. La modélisation montre que sa détection en microanalyse n'est pas possible à cause de la résolution spatiale limitée par la taille de sonde. Dans l'hypothèse où la quantité des défauts d'inversion n'est pas négligeable devant les défauts de composition, leur considération dans la modélisation aurait pour principale conséquence de diminuer encore un peu la longueur de Debye.

En définitive, la modélisation permet principalement de montrer que la variation de composition mesurée lors de l'analyse EDS centrée sur le joint de grains peut être corrélée avec des lacunes de magnésium à ce niveau. La modélisation ne peut pas en revanche nous donner avec certitude la composition chimique de la charge d'espace. Cependant, nous possédons des informations quant à la nature électrique de l'interface. En effet, la longueur de Debye étant faible, le champ électrique créé par la charge d'espace est important.

Une étude réalisée par Ravikumar et al. [7, 8] confirme l'existence d'un champ électrique au niveau de l'interface. Grâce à la technique de l'holographie électronique, ces auteurs ont réussi à mesurer le profil du potentiel électrostatique au niveau des joints de grains dans  $\text{SrTiO}_3$ . Ils montrent que les joints de grains de ce matériau sont chargés négativement et qu'il existe une charge d'espace positive de part et d'autre. Ils en déduisent du potentiel électrostatique le profil du champ électrique en fonction de la distance au joint de grains.

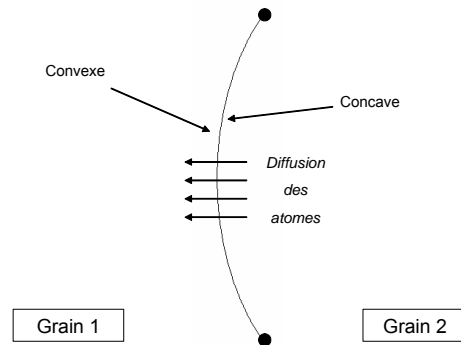
Le champ électrique à l'interface ( $E_{\text{int}}$ ) crée une force électrostatique qui influe sur la migration des défauts ponctuels chargés dans le spinelle. Nous allons montrer dans la partie suivante l'effet possible de ce champ sur la croissance granulaire.

## 2. La croissance granulaire

Les expériences de recuits réalisés sur le spinelle ont montré qu'un champ électrique externe accélère considérablement la croissance granulaire. Nous allons dans cette partie développer une interprétation de ce phénomène. Pour ce faire, nous rappellerons tout d'abord les mécanismes de croissance granulaire et nous verrons par la suite, dans quelle mesure ces mécanismes sont modifiés en présence d'un champ électrique interne et externe.

## 2.1. Rappels sur la croissance granulaire

La croissance granulaire résulte d'une diffusion activée par la courbure des grains. La figure V-3 représente un joint de grains courbé entre deux grains. Afin de minimiser l'énergie d'interface du système, les atomes diffusent du grain 2 vers le grain 1 pour diminuer ainsi la courbure du joint de grains.

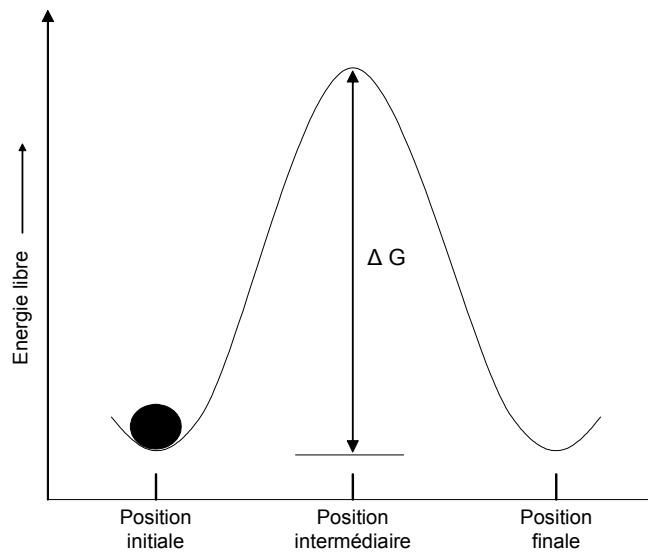


**Figure V-3** Diffusion à travers le joint de grains activée par la courbure des grains

De manière générale, dans un polycristal, lorsqu'un petit grain est entouré de gros grains l'équilibre des forces de tension de surface entraîne la courbure des joints de grains. Sur la figure V-3, le gros grain serait le grain 1 et le petit grain 2. Les atomes vont donc diffuser du petit grain vers le gros grain jusqu'à la disparition totale du petit. Ce mécanisme qui aboutit à la croissance granulaire entraîne une diminution de la surface de joint de grains du système.

La cinétique de la croissance granulaire est donc limitée à l'aptitude d'un atome à quitter le cristal du petit grain pour traverser le joint de grains et s'agréger dans le gros grain.

Si l'on considère la variation d'énergie libre d'un atome lorsqu'il migre d'une position atomique à une autre proche voisine équivalente (figure V-4), il existe une position intermédiaire de haute énergie. Seule une fraction des atomes de la maille ont une énergie suffisante pour franchir cette barrière de potentiel et changer de site. La probabilité d'un atome à franchir cette barrière est liée à son agitation thermique.



**Figure V-4** Représentation schématique de l'énergie libre d'un atome lors d'un saut atomique.

La hauteur de la barrière d'énergie que doit franchir l'atome pour changer de site correspond à l'énergie d'activation du processus de migration. La dépendance de la diffusion atomique avec la température suit une loi d'Arrhenius et peut s'écrire sous la forme :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (\text{V-10})$$

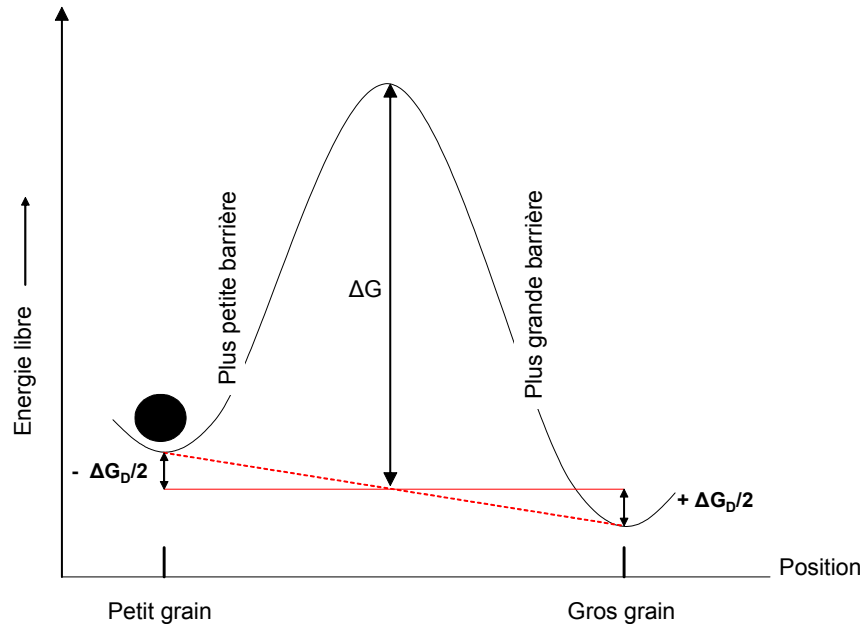
où  $D_0$  est un facteur préexponentiel lié aux entropies de formation et de migration du défaut.

Le modèle de la migration d'un atome d'une position atomique à une autre position équivalente peut être appliqué à la croissance granulaire. Il s'agit ici pour les atomes de passer d'une position atomique à l'interface d'un grain à une position atomique à l'interface de son grain voisin. L'absence de croissance de grain dans le cas d'un joint de grains plat (pas de courbure) impose alors une barrière de potentiel symétrique. On schématise l'énergie d'un atome lors du passage à travers le joint de grains de façon identique à l'énergie libre d'un atome lors d'un saut atomique dans le cristal (figure V-4). On suppose pour simplifier notre analyse que la largeur du joint de grains n'intervient pas.

Lorsque le joint de grains est courbe, des forces de capillarité s'exercent de part et d'autre sur les atomes situés à l'interface. Sur la face concave (petit grain), les atomes sont soumis à une force de traction tandis que sur la face convexe les atomes sont soumis à une force de



compression. La courbure du joint de grains modifie par ce biais le profil de la barrière de potentiel que doit franchir les atomes pour migrer d'un grain à un autre (figure V-5). La probabilité de migration d'atomes des petits grains vers les gros grains est alors plus importante.



**Figure V-5** Dissymétrie de la barrière de potentiel créé par la courbure des joints de grains favorisant la migration des petits grains vers les gros grains.

La barrière  $\Delta G$  est abaissée de  $\Delta G_D/2$  pour les migrations des petits grains vers les gros grains, et élevée de  $\Delta G_D/2$  pour les migrations en sens inverse. On voit donc que la cinétique de croissance granulaire est contrôlée par la différence de barrière d'énergie pour les atomes de part et d'autres du joint de grains.

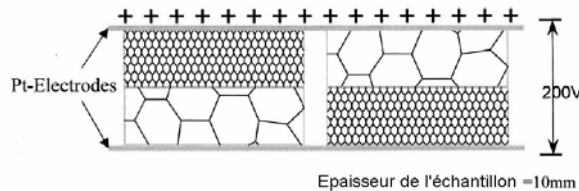
## 2.2. Croissance granulaire sous un champ électrique externe

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la courbure des joints de grains modifie la symétrie de la barrière de potentiel que doivent franchir les atomes pour passer d'un grain à un autre. Nous allons dans ce paragraphe analyser l'effet des charges aux joints de grains ainsi que du champ électrique externe sur l'allure de la barrière de potentiel.

2.2.1. Observations expérimentales

Nous avons, au cours de nos expériences de recuit, déterminé l'effet d'un champ électrique externe sur la croissance granulaire. Pour cela, nous avons comparé la taille des grains d'échantillons de spinelle recuits sous et sans champ électrique. Les expériences ont été réalisées dans un four à 1450°C avec un champ électrique externe de 60 V/cm appliqué aux bornes de l'éprouvette. Ces essais ont montré une croissance granulaire nettement accélérée des échantillons recuits en présence du champ électrique externe par rapport à ceux recuits en l'absence de champ. En effet, on calcule une mobilité des joints de grains cinq fois plus importante lorsqu'on applique le champ électrique. La croissance granulaire est caractérisée dans notre matériau par une disparition des petits grains au profit des gros grains. L'analyse de la taille des grains dans les plans parallèles et perpendiculaires montre que la croissance granulaire est homogène dans l'ensemble des éprouvettes. Aucune direction de croissance privilégiée n'a pu être détectée.

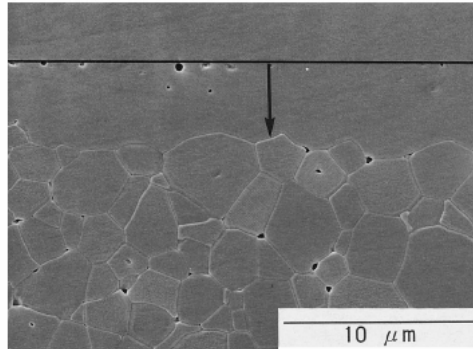
Une expérience similaire a été réalisée sur l'alumine par Jeong et al.[9]. Ces auteurs ont utilisé pour leurs essais, un échantillon dont la microstructure est caractérisée par des gros grains ( $\approx 170\mu\text{m}$ ) en contact avec des petits grains ( $\approx 4\mu\text{m}$ ). La figure V-6 représente le dispositif expérimental ainsi que la microstructure de l'alumine.



**Figure V-6** *Expérience de Jeong et al. [9]. Dispositif expérimental et microstructure de l'alumine.*

Le contact électrique est établi aux bornes de l'échantillon par l'intermédiaire d'électrodes en platine. Comme le montre la figure ci-dessus, deux échantillons sont placés dans le four avec une orientation différente par rapport au champ électrique. Par ailleurs, un recuit en absence de champ a servi de témoin. La température du four a été fixée à 1600°C et le temps de recuit à 2 heures. La valeur du champ externe appliqué à l'échantillon est de 200V/cm. La microstructure des échantillons d'alumine impose une mobilité des joints de grains caractérisée par une croissance des gros grains aux dépens des petits grains. Durant l'avancement des joints de grains, des porosités restent piégés dans les gros grains. On mesure alors la mobilité grâce à un

alignement de porosités dans les gros grains représentatif de l'avancement de l'interface vers les petits grains (figure V-7).



**Figure V-7** Micrographie montrant la migration du joint de grains lors du recuit sous champ électrique [9].

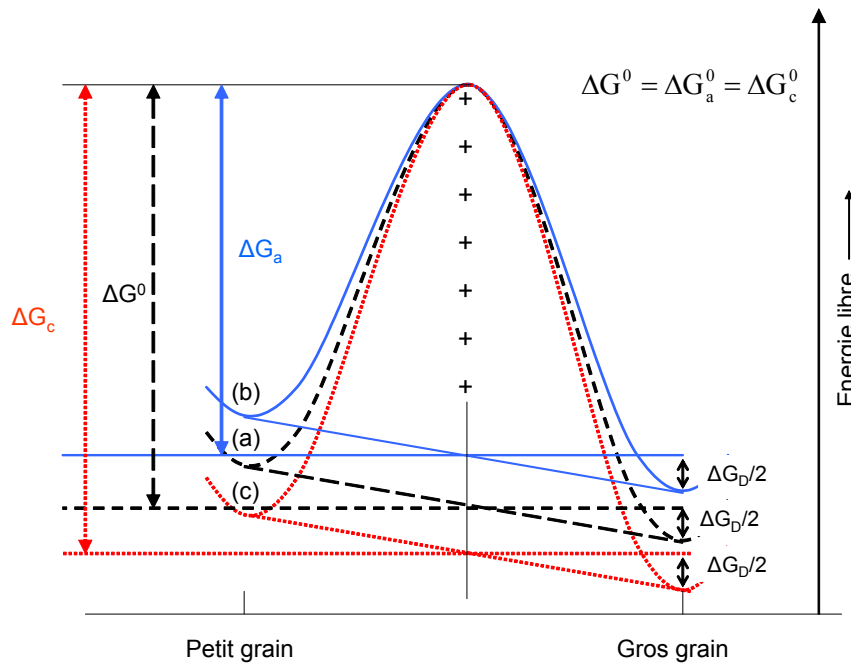
Ces auteurs mesurent une mobilité des joints de grains qui peut être accélérée ou freinée selon le sens du champ électrique. L'échantillon témoin recuit en absence de champ est caractérisé par un déplacement de  $6\mu\text{m}$  du front entre les gros et les petits grains. Lorsque le champ externe est dirigé des gros grains vers les petits grains, la mobilité des joints de grains est accélérée et on mesure un déplacement du front de  $13\mu\text{m}$  environ. En revanche, lorsque la direction du champ électrique est opposée, la mobilité des joints de grains est freinée et le déplacement du front dans ce cas est de  $3\mu\text{m}$ .

Nos résultats sur le spinelle sont comparables avec ceux de Jeong et al. [9] sur l'alumine dans la mesure où dans chacun des cas on constate une modification de la mobilité des joints de grains lors du recuit sous champ électrique. Cependant, la microstructure particulière de l'alumine utilisée oriente la mobilité des joints de grains dans une seule direction. Ces auteurs observent que le sens du champ électrique appliqué joue un rôle important dans la mobilité des joints de grains. La microstructure du spinelle est quand à elle isotrope et pour cette raison il n'y a pas de direction de croissance granulaire privilégiée. L'application d'un champ électrique accélère la croissance granulaire mais ne favorise aucune direction de croissance. On peut alors se demander si ce résultat n'est pas en contradiction avec les résultats de Jeong et al. [9] dans la mesure où ce dernier constate que la mobilité est liée à la direction du champ appliqué.

### 2.2.2. Modèle proposé par Jeong et al. [9]

Jeong et al. [9] interprètent leurs résultats sur la mobilité des joints de grains par une modification de la barrière énergétique que

doivent franchir les atomes pour passer d'un petit grain à un gros grain. Ils supposent que la barrière est la même pour les cations et anions lorsque le champ interne est nul. Selon ces auteurs, deux facteurs contribuent à la déformation de cette barrière : la charge de cœur des joints de grains et le champ électrique externe. Ils considèrent que la charge de cœur de l'alumine est constituée d'un excès de cations comme l'a suggéré Kingery [10]. La charge de cœur positive diminue la barrière de potentiel pour les anions et l'élève pour les cations. Ils estiment alors que la migration des anions à travers le joint de grains est favorisée tandis que celle des cations est freinée (figure V-8).

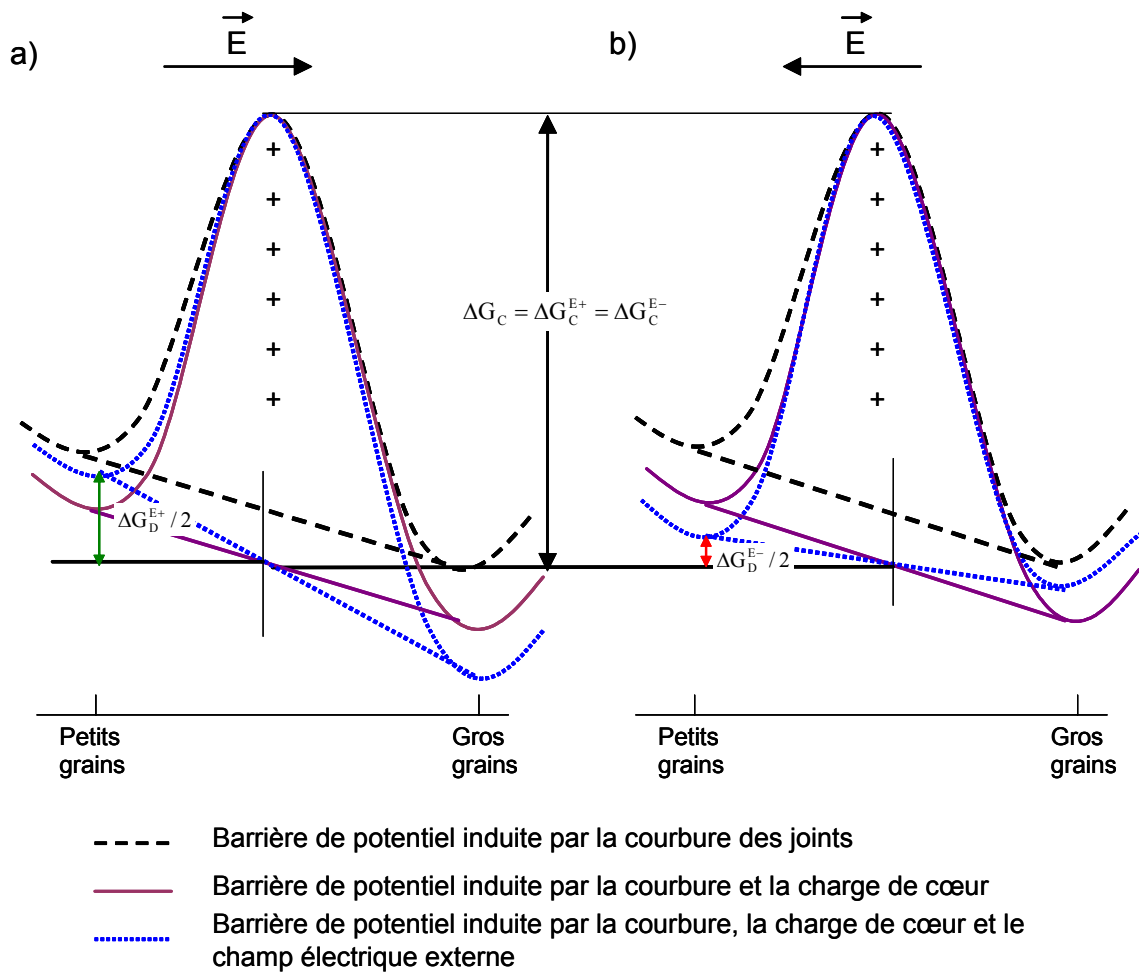


**Figure V-8** Barrière de potentiel que doivent franchir les atomes pour migrer des petits grains vers les gros grains. (a) barrière des anions et cations lorsqu'on ne tient pas compte de la charge de cœur (b) barrière des anions en prenant compte de la charge de cœur (c) barrière des cations en prenant compte de la charge de cœur.

On remarque sur la figure V-8 que les charges aux joints de grains modifient la hauteur moyenne de la barrière à franchir mais ne changent pas sa dissymétrie.

Cette théorie implique alors que la charge de cœur des joints de grains crée des éléments limitant la mobilité. Dans le cas d'une charge de cœur positive l'élément limitant est le cation. C'est donc cet élément qui contrôle théoriquement la mobilité des joints de grains. Le champ électrique externe va modifier encore un peu plus la barrière d'énergie. Suivant l'orientation du champ électrique les cations et les anions sont soit gênés soit favorisés pour franchir la barrière ( $\Delta G_D^{E^+} > \Delta G_D^{E^-}$ ). La

figure V-9 représente la barrière que doivent franchir les cations suivant les deux orientations du champ électrique.



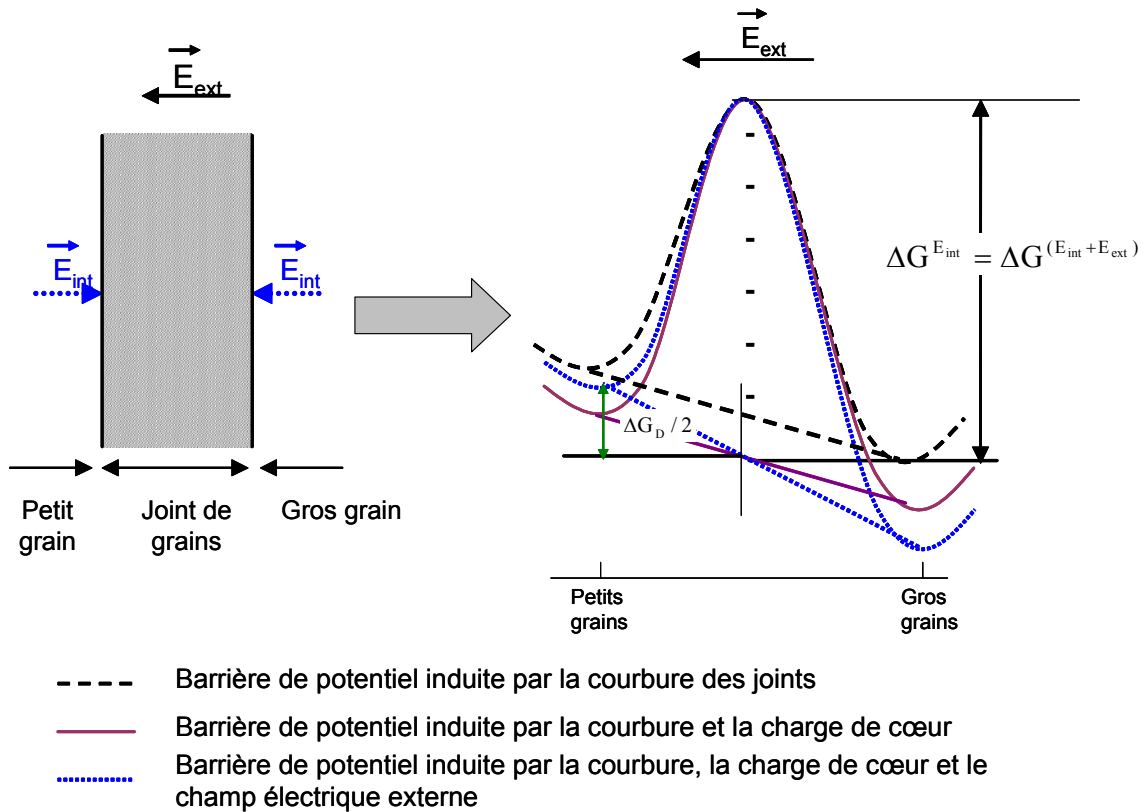
**Figure V-9** Déformation de la barrière de potentiel des cations par un champ électrique externe. On représente sur les figure a) et b) la forme des barrières pour les deux directions du champ  $E^+$  et  $E^-$ .

Ces auteurs en déduisent que lorsque le champ est dirigé des petits grains vers les gros grains (figure V-9 (a)), les cations franchissent plus facilement la barrière de potentiel. Le cation étant un élément limitant la mobilité des joints de grains, l'application du champ électrique dans cette direction accélère le déplacement du front entre les gros et les petits grains. Au contraire, si le champ est dirigé des gros grains vers les petits grains (figure V-9 (b)) le cation devient encore plus limitant. Dans ce cas on remarque une diminution de la mobilité des joints de grains.

2.2.3. Interprétation de nos résultats

Nos expériences de croissance granulaire sur le spinelle peuvent être envisagées de manière similaire à l'analyse de Jeong et al [9]. La croissance granulaire peut être caractérisée par des barrières d'énergie que doivent franchir les ions. Ces barrières vont se déformer sous l'effet des charges au joint de grains, mais aussi sous l'effet du champ électrique externe. Dans notre cas la charge de cœur est négative, c'est donc ici l'anion qui est l'élément limitant.

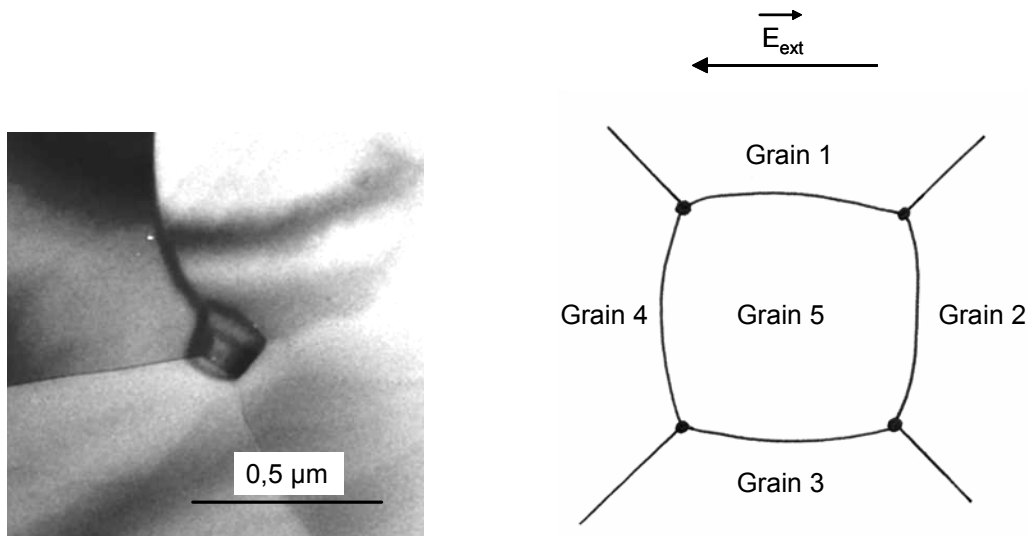
Notre analyse de l'effet du champ électrique externe, est identique à celle de Jeong et al. [10]. Le champ électrique externe appliqué aux bornes de l'échantillon va selon sa direction gêner ou freiner la diffusion de l'élément limitant dans le joint de grains. La figure V-10 montre la déformation de la barrière de potentiel des anions successivement par la courbure, le champ interne et le champ externe.



**Figure V-10** Déformation de la barrière de potentiel des anions par la courbure du joint de grains, le champ à l'interface et le champ externe.

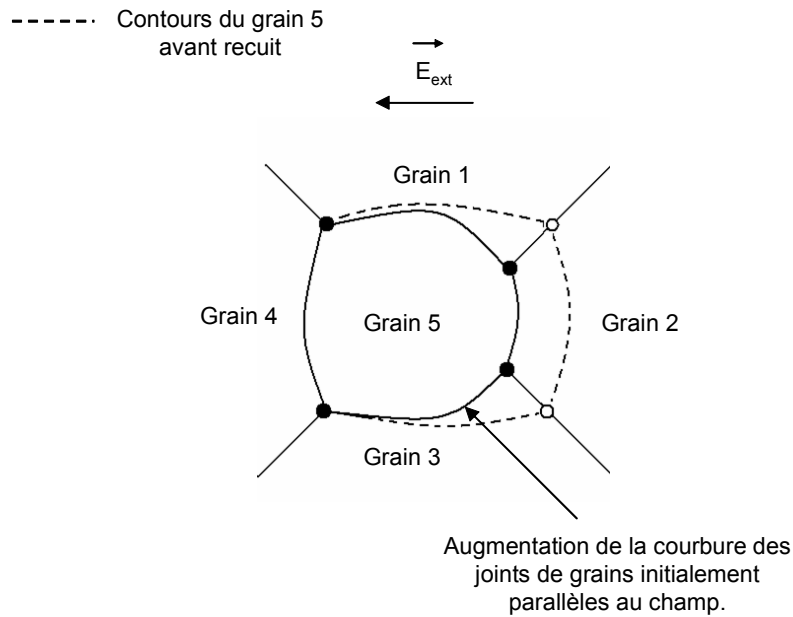
Contrairement aux expériences de Jeong et al. [10] où la microstructure particulière de l'alumine permet d'orienter le champ externe dans la direction de la mobilité des joints de grains, l'orientation du champ externe appliqué au spinelle est a priori quelconque par rapport aux joints de grains. Pour bien analyser l'effet du champ externe

sur la mobilité des joints de grains, il faut donc tenir compte de leurs orientations relatives. Pour cela, nous allons considérer la configuration fréquemment rencontrée dans notre polycristal avant recuit d'un petit grain entouré de quatre gros grains (figure V-11).



**Figure V-11** Micrographie et schématisation d'un petit grain (grain 5) entouré de quatre gros grains dans un champ électrique externe ( $E_{ext}$ ).

Sur la figure V-11, les interfaces grain5-grain1 et grain5-grain3 ont été pris pour simplifier notre approche parallèles au champ électrique externe ( $E_{ext}$ ). Par conséquent  $E_{ext}$  n'influence pas directement la mobilité de ces joints de grains puisque les atomes migrent perpendiculairement. Le cas est différent pour les interfaces grain5-grain4 et grain5-grain2 qui sont perpendiculaires au champ.  $E_{ext}$  exerce une force électrostatique parallèle à la direction de migration des atomes et modifie la mobilité de ces joints de grains. Si on considère que l'anion est l'élément limitant dans le spinelle,  $E_{ext}$  favorise dans ce cas la mobilité de l'interface grain5-grain2 et réduit la mobilité de l'interface grain5-grain4. Nous avons schématisé sur la figure V-12, le cas volontairement exagéré où l'interface grain5-grain4 est immobilisée par le champ externe tandis que l'interface grain5-grain2 avance plus rapidement que les deux interfaces parallèles au champ.



**Figure V-12** *Mobilité des joints de grains lors du recuit. La progression rapide de l'interface grain2-grain5 augmente la courbure des deux joints de grains parallèles au champ.*

On remarque immédiatement sur la figure ci-dessus que la différence de mobilité des deux interfaces perpendiculaires au champ externe augmente la courbure des interfaces parallèles au champ. La courbure plus importante sur les deux interfaces parallèles au champ va donc accélérer également leur mobilité. Même si le champ ne favorise a priori que la mobilité de l'interface grain5-grain2, la mobilité des autres interfaces est augmentée indirectement. De manière générale, le champ externe semble donc favoriser la croissance granulaire.

L'accélération de la croissance granulaire par un champ électrique externe se caractérise avec cette théorie par une disparition des petits grains au profit des grains plus gros. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, le spinelle avant recuit était composé à 33% de grains de taille inférieure à  $0,2\mu\text{m}$ . L'étude statistique réalisée dans le chapitre 4 (figure IV-8) montre que la totalité de ces grains disparaissent après un recuit sous champ électrique d'une durée de 6 heures contrairement à ce qui a été observé en l'absence de champ électrique.



### 3. La déformation superplastique

Nous avons montré dans le chapitre 4, que la déformation superplastique du spinelle à grains fins est modifiée par l'application d'un champ électrique externe. Nous allons dans cette partie, discuter tout d'abord des effets du champ électrique interne dans le cadre de la réaction d'interface, puis de ceux du champ externe sur la diffusion au joint de grains.

#### 3.1. Effets du champ interne

Dans la plupart des céramiques superplastiques, bien que la forte dépendance de la vitesse de fluage avec la taille de grain soit typique du fluage diffusion pour accommoder le glissement au joint de grains, l'exposant de contrainte élevé à basses contraintes ne peut être correctement expliqué par cette théorie classique. Cette non linéarité de la vitesse de fluage avec la contrainte peut cependant s'interpréter, dans le cas des matériaux à grains fins, en soulignant que les mécanismes interfaciaux sont de plus en plus importants à mesure que la taille de grain diminue.

Dans le cas du spinelle superplastique, Béclin [11] a montré que deux mécanismes (activation des sources et des puits aux joints de grains d'une part, et diffusion de matière entre les sources et les puits d'autre part) se produisent de façon séquentielle, le plus lent devant contrôler la vitesse de fluage. Les joints de grains n'étant pas des sources et puits parfaits de lacunes, une fraction de la contrainte appliquée est donc nécessaire pour activer la réaction d'interface. Béclin [11] a essayé en vain de déterminer une contrainte seuil dans le but d'unifier la loi de fluage. Il a déduit de ses résultats que si une telle contrainte seuil existe, sa valeur doit être faible, en dessous de 10 MPa.

Lappalainen et al [12], puis Raj [13] observent également une non linéarité de la vitesse de fluage avec la contrainte pour un spinelle de taille de grains de moins de 100 nm. Ils interprètent l'exposant de contrainte élevé ( $n$  de l'ordre de 3 ou 4) qu'ils observent comme le résultat d'une contrainte seuil allant de 50 à 100 MPa dans la gamme de température 1280-1200°C. Ensuite, ils tentent d'expliquer la valeur de cette contrainte seuil en termes de chute de potentiel électrique à travers la zone de charge d'espace en partant du potentiel chimique généralisé :

$$\eta = \mu + Ze\phi_i \quad (\text{V-11})$$

et en exprimant la contrainte seuil  $\sigma_0$  par :

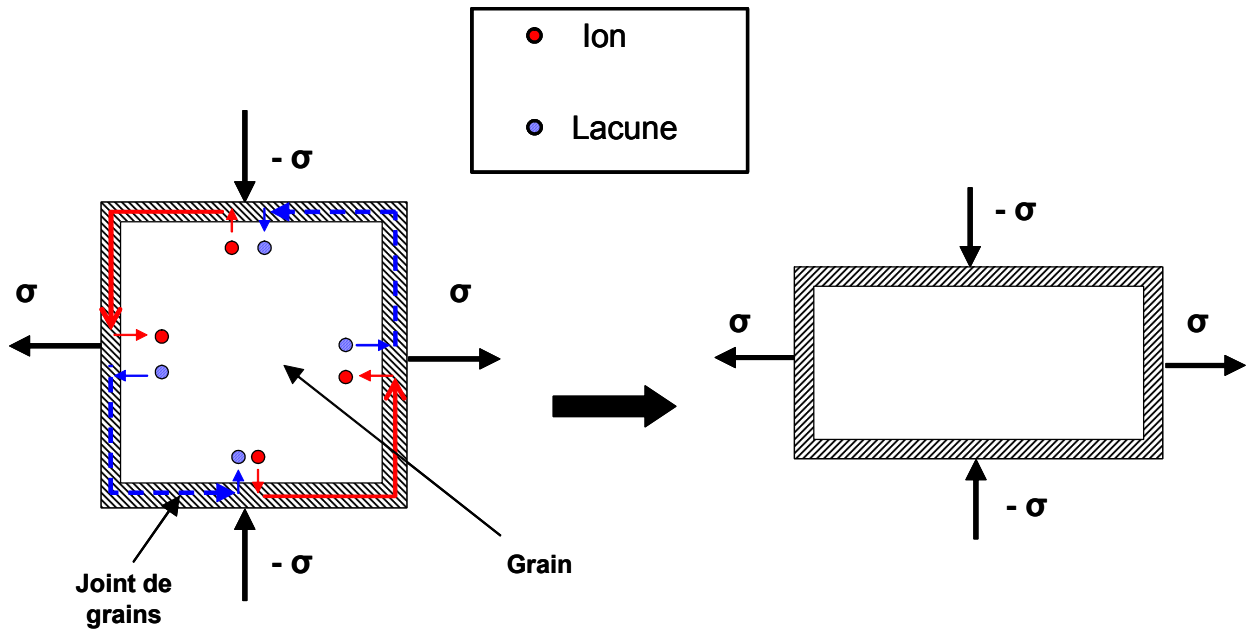
$$\sigma_0 = \frac{Ze\phi_i}{\Omega} \quad (\text{V-12})$$

Selon leur calcul, une contrainte seuil de 100 MPa nécessite un potentiel interne de 20 mV. Raj [13] fait également remarquer que dans la zirconie, où la contrainte seuil est plus faible d'un facteur 10, le potentiel local doit être de quelques millivolts. Les modèles de réaction d'interface [14] déjà évoqués par Béclin [11] font appel aux dislocations de joints de grains comme sources et puits de défauts ponctuels et aboutissent à un exposant de contrainte  $n=2$ , avec possibilité de contrainte seuil.

Par la suite, Jamnik et Raj [15] infirment cette interprétation et proposent un nouveau modèle de fluage diffusion en volume modulé par la charge d'espace. Ils indiquent cependant que leur modèle ne tient pas compte des mécanismes atomistiques par lesquels se produit l'échange de défauts à travers l'interface entre le cœur du joint et la zone adjacente de charge d'espace.

A la lumière de ces résultats, on peut envisager que l'interprétation correcte de l'exposant de contrainte élevé, observé à basses contraintes dans le spinelle superplastique, ne doit pas être faite soit en termes de mécanismes séquentiels, soit en termes de contrainte seuil, mais plutôt par une combinaison des deux comme l'ont développé Addad et al [16] pour un composite spinelle zirconie.

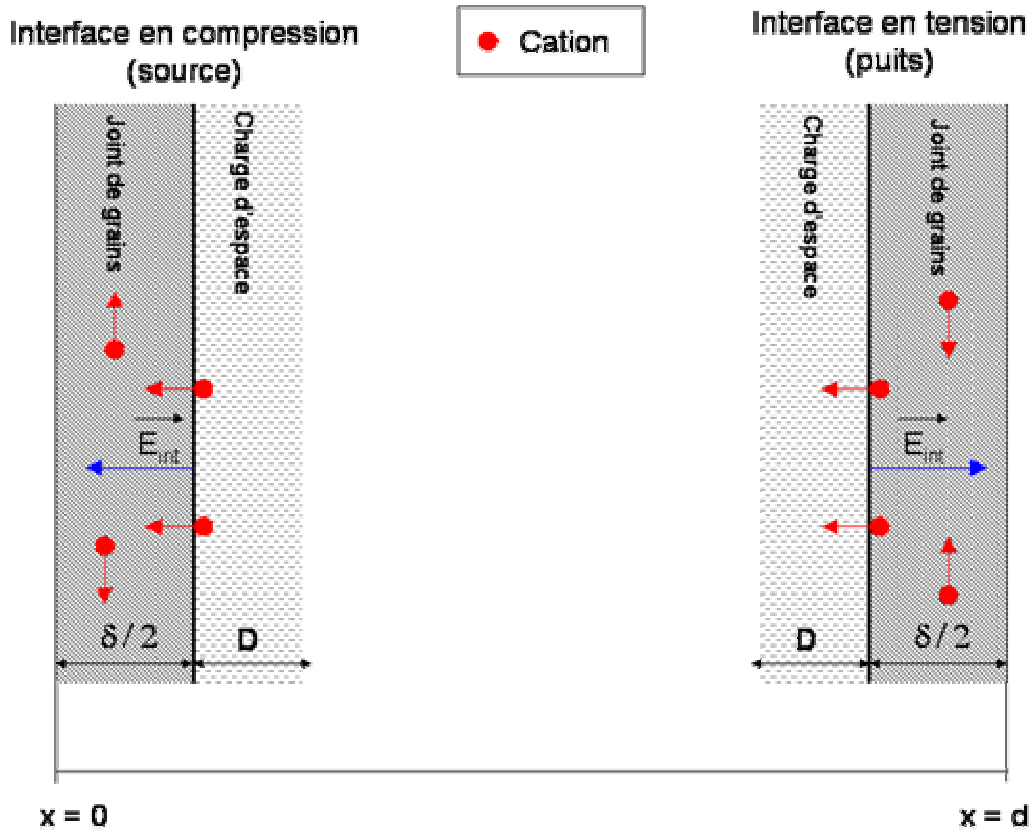
Nous allons donc reprendre les résultats de Béclin [11] en tenant compte dans notre analyse de la présence d'un champ électrique à l'interface. En mesurant, à 60 MPa, un exposant de taille de grain proche de 3, Béclin [11] en a déduit que le fluage diffusion de type Coble [17] fournit une contribution significative au fluage qu'il a étudié. Ce mécanisme correspond à une diffusion des ions et des lacunes lors du fluage le long des joints de grains (figure V-14).



**Figure V-14** Mécanisme de fluage-diffusion selon le modèle de Coble. Les ions et les lacunes migrent le long des joints de grains dans des directions opposées.

De manière identique à la croissance granulaire, le mécanisme de Coble implique le passage des ions à travers les interfaces. Les ions pénètrent au cœur du joint de grains, diffusent dans le joint de grains et enfin sortent du joint de grains pour se condenser dans la zone de charge d'espace adjacente au joint.

Nous allons considérer le rôle du champ interne sur l'émission et l'absorption des ions à travers les interfaces. Comme nous l'avons montré précédemment pour la croissance de grain, le champ interne ( $E_{int}$ ) perturbe la migration des ions à ce niveau. Dans le mécanisme de Coble, les ions doivent traverser deux fois l'interface (pour pénétrer dans le joint de grains et pour en sortir). Le champ interne va donc à la fois favoriser et gêner le passage des ions suivant qu'ils migrent vers l'intérieur ou vers l'extérieur du joint de grains (figure V-15).



**Figure V-15** Migration des ions à travers l'interface. Si on considère sur ce schéma que l'ion est un cation,  $E_{int}$  va favoriser la pénétration dans le joint de grain et gêner la sortie.

Sur une interface particulière,  $E_{int}$  exerce sur les anions et les cations une force électrostatique dans des directions opposées. Les flux des anions et cations sont cependant couplés pour conserver la neutralité à l'intérieur du cristal. C'est donc systématiquement l'ion qui est gêné pour traverser l'interface qui va gouverner la migration à ce niveau. De manière générale, il semble donc que  $E_{int}$  freine la migration des ions et lacunes à travers l'interface.

Cette analyse est en accord avec les résultats expérimentaux sur la superplasticité du spinelle [11, 18, 19]. En effet, la déformation du spinelle se caractérise par un exposant de contrainte élevé ( $n=2$ ) à basses contraintes ( $<60$  MPa). On peut imaginer que dans le domaine de la réaction d'interface, là où la contrainte est faible, une fraction de la contrainte appliquée correspondant à la force électrostatique issue de  $E_{int}$  est nécessaire pour activer le mécanisme d'émission ou d'absorption de

lacunes aux joints. Cette fraction de la contrainte appliquée peut donc conduire à basses contraintes à une contrainte seuil telle que :

$$\sigma_0 = \frac{ZeE_{int}\Omega^{1/3}}{\Omega} = \frac{Ze\Delta\phi_{int}}{\Omega} \quad (V-13)$$

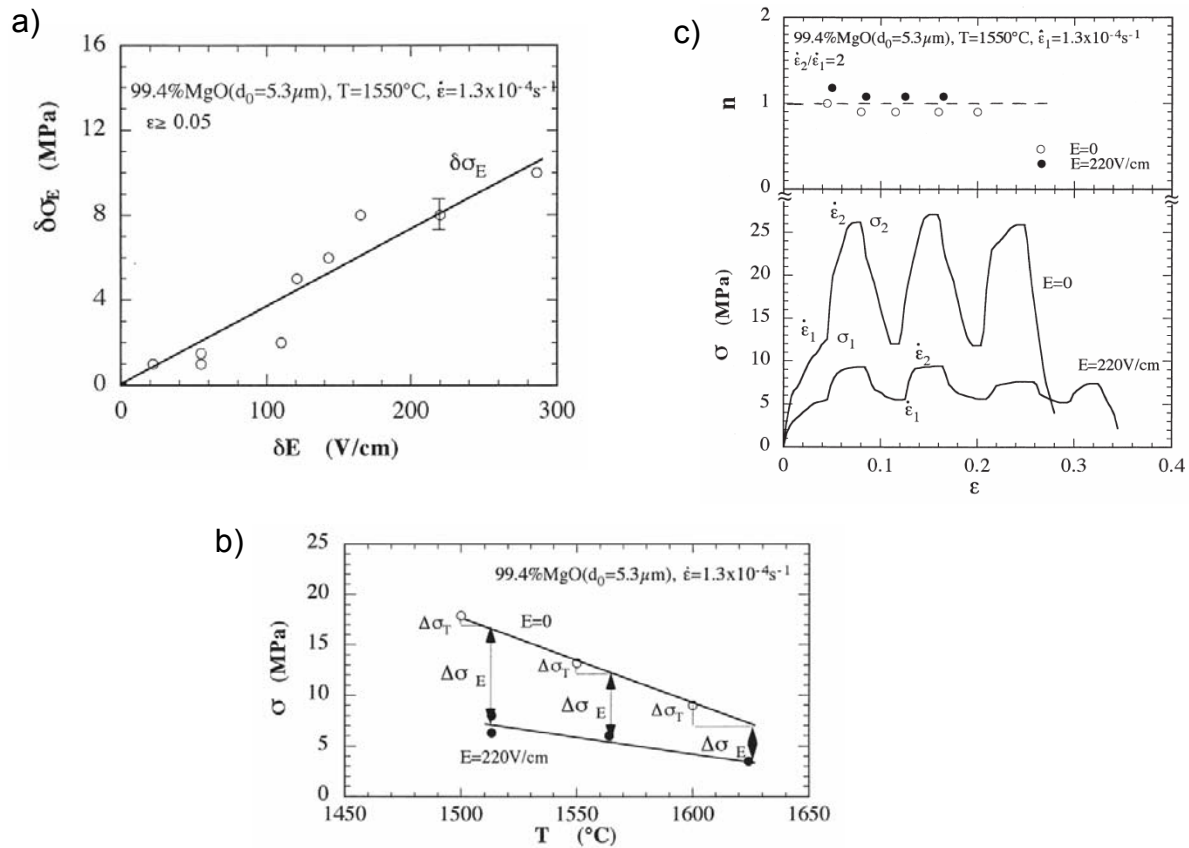
Une idée de la valeur de  $\Delta\phi_{int}$  est obtenue en considérant une contrainte seuil  $\sigma_0$  de 10 MPa. En prenant  $Z=3$  pour l'aluminium et  $\Omega = 6 \times 10^{-29} \text{m}$  on obtient  $\Delta\phi_{int} \approx 1 \text{mV}$ . Cette valeur est tout à fait comparable à celle évoquée par Raj [13] pour la zircone superplastique.

### 3.2. Effet du champ externe

Nous allons maintenant considérer l'effet d'un champ électrique externe sur la déformation superplastique des céramiques.

Parmi l'ensemble des études de déformation sous champ des matériaux ioniques [20-30], nous nous intéresserons ici particulièrement à celles réalisés sur des polycristaux de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [27] et de  $\text{MgO}$  [28] à grains fins. En effet, ces échantillons sont proches du spinelle ici étudié aussi bien d'un point de vue chimique que microstructural.

A la différence de nos expériences, les échantillons de  $\text{MgO}$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été déformés en traction uniaxiale avec une vitesse de déformation constante. Dans chacun des essais, les auteurs constatent que la contrainte nécessaire à la déformation diminue en présence d'un champ électrique. Cette diminution est notée  $\delta\sigma_E$ . Conrad et Yang [28] ont montré sur  $\text{MgO}$  que  $\delta\sigma_E$  évolue linéairement avec la valeur du champ appliqué. En faisant varier la température au cours de la déformation, ils ont également mis en évidence que  $\delta\sigma_E$  diminue lorsque la température augmente. Enfin, en faisant des sauts de vitesse de déformation au cours d'expériences, Conrad et Yang [28] ont remarqué que l'exposant de contrainte  $n=1$  ne varie pas en présence du champ électrique. Les principaux résultats obtenus pour les échantillons de  $\text{MgO}$  sont reportés sur la figure V-13.



**Figure V-13** Principaux résultats de Conrad et Yang [28] lors de la déformation de MgO sous champ électrique. La figure a) montre l'évolution de  $\delta\sigma_E$  avec le champ électrique. La figure b) illustre l'évolution de  $\delta\sigma_E$  avec la température. La figure c) montre l'influence du champ externe sur l'exposant de contrainte.

Les résultats que nous avons obtenus lors de la déformation du spinelle sous champ électrique sont assez comparables à ceux de Conrad et Yang [28]. Tout d'abord, les résultats de sauts de contraintes au cours de la déformation du spinelle sous champ électrique externe, obtenus à basses contraintes ( $\sigma < 60 \text{MPa}$ ), ont montré que l'exposant de contrainte demeure de l'ordre  $n=2$ , comme dans les expériences de Béclin [11, 18]. Ce premier résultat nous indique que l'application d'un champ électrique externe de  $60 \text{V/cm}$  ne semble pas modifier fondamentalement le mécanisme de réaction d'interface qui est donc toujours présent aux interfaces du spinelle. Dans le cas des expériences de Conrad et Yang [28], le champ électrique ne modifie pas le mécanisme qui contrôle le fluage : ici la diffusion au joint de grains. D'autre part, l'application du champ électrique se manifeste dans nos expériences, à contrainte de compression constante, par une augmentation de la vitesse de fluage.

Cette augmentation de la vitesse correspond à une augmentation apparente de la contrainte  $\delta\sigma_E$  sous l'effet du champ de quelques MPa. En utilisant le modèle développé par Conrad et Yang [28] on peut calculer la longueur caractéristique  $\lambda$  sur laquelle l'effet du champ électrique externe se fait ressentir dans la diffusion. On aura cette fois :

$$\delta\sigma_E = \frac{ZeE_{\text{ext}}\lambda}{\Omega} \quad (\text{V-14})$$

Si l'on prend  $\delta\sigma_E = 5$  MPa on a alors :

$$\lambda = \frac{\delta\sigma_E\Omega}{ZeE_{\text{ext}}} \approx 0,1\mu\text{m} \quad (\text{V-15})$$

Cette distance caractéristique n'est plus du tout de l'ordre de grandeur des interactions locales au niveau de l'interface, ou au niveau de la zone adjacente de la charge d'espace. C'est une longueur caractéristique de la diffusion d'un joint de grains à l'autre. Le champ externe semble donc modifier, en l'amplifiant, la force motrice du mécanisme qui contrôle la diffusion aux joints de grains par le biais du gradient de potentiel chimique généralisé.

En définitive, nous savons que le champ externe accélère la vitesse de fluage diffusion. Ce résultat n'est pas contradictoire avec ce que l'on observe en croissance granulaire. Les essais de sauts de contraintes dans le cas du spinelle et des sauts de vitesses de déformation dans le cas de MgO [28] ne montrent aucune variation de l'exposant de contrainte. Dans notre cas, le champ externe ne semble donc pas agir comme un annihilateur de la réaction d'interface. L'accélération de la vitesse de déformation par le champ appliqué semble être due à un effet de l'augmentation de la vitesse de diffusion plutôt qu'un passage plus facile à travers l'interface. C'est donc les mécanismes de diffusion à l'intérieur du joint de grains qu'il faudrait explorer pour bien comprendre l'effet du champ appliqué.

1. **N. Doukhan and B. Escaig**, *Dissociation of Dislocation in Spinel* ( $Al_2O_3$ ) $1.8MgO$ . Le Journal de Physique, 1974. **35**(Lettre), 181-184.
2. **R.W. Rice**, *The role of grain boundaries and surfaces in ceramics*. Materials Science Research, ed. Plenum. Vol. 3. 1966, New York.
3. **H.M. Miller, D.M. Saylor, B.S. El Dasher, A.D. Rollet, and G.S. Rohrer**. *Crysallographic distribution of internal interfaces in spinel polycrystal*. in 2nd International Conference on recrystallisation and grain growth. 2004. Annecy, France.
4. **R. Dupree, M.H. Lewis, and M.E. Smith**, *A study of the vacancy distribution in non-stoichiometric spinels by magic-angle spinning NMR*. Philosophical Magazine Letters, 1985. **53**(2), L17-L20.
5. **I. Ibarra, R. Vila, and M. Jiménez de Castro**, *On the vacancy distribution in  $MgAl_2O_4$  spinels*. Philosophical Magazine Letters, 1991. **64**(1), 45-48.
6. **Y.-M. Chiang and W.D. Kingery**, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5), 1153-58.
7. **V. Ravikumar, R.P. Rodrigues, and V.P. Dravid**, *Space-Charge Distribution across Internal Interfaces in Electroceramics Using Electron Holography: I, Pristine Grain Boundaries*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(5), 1117-1130.
8. **R. Ravikumar, R.R. P, and D.V. P**, *Space-Charge Distribution across Internal Interfaces in Electroceramics Using Electron Holography: II Doped Grain Boundarie*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(5), 1131-1138.
9. **J.-W. Jeong, J.H. Han, and D.-Y. Kim**, *Effect of electric field on the migration of grain boundary in  $Al_2O_3$* . Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(4), 915-918.
10. **W.D. Kingery**, *Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: I, Grain-Boundary Characteristics, Structure, and Electrostatic Potential*. Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(1), 1-8.



11. **F. Béclin**, *Etude Mécanique et Microstructurale de la Déformation Superplastique du Spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. 1995, Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
12. **R. Lappalanien, A. Pannikkat, and R. Raj**, *Superplastic flow in a non-stoichiometric ceramic: magnesium aluminate spinel*. Acta Metallurgica, 1993. **41**(4), 1229-1235.
13. **R. Raj**, *Model for interface reaction control in superplastic deformation of non-stoichiometric ceramics*. Materials Science and Engineering, 1993. **A166**, 89-95.
14. **E. Artz, M.F. Ashby, and R.A. Verrall**, *Interface controlled diffusional creep*. Acta Metallurgica, 1983. **31**, 1977-1989.
15. **J. Jamnik and R. Raj**, *Space-Charge-Controlled Diffusional Creep: Volume Diffusion Case*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(1), 193-198.
16. **A. Addad, J. Crampon, and R. Duclos**, *High temperature deformation of a 5 wt.% zirconia-spinel composite: influence of a threshold stress*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**, 329-335.
17. **A. Addad**, *Etude de la plasticité haute température de matériaux céramiques spinelle-zircone*. 1999, Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
18. **F. Béclin, R. Duclos, J. Crampon, and F. Valin**, *Microstructural superplastic deformation in MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel*. Acta Metallurgica Materialia, 1995. **43**(7), 2753-2760.
19. **F. Béclin, J. Crampon, R. Duclos, and F. Valin**. *Superplastic deformation of HIPed MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel*. in Fourth Euro Ceramics. 1995. Riccione (Italy).
20. **H. Conrad**, *Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current*. Materials Science and Engineering, 2002. **A322**, 100-107.
21. **D. Yang and H. Conrad**, *Influence of an electric field on the superplastic deformation on 3Y-TZP*. Scripta Materialia, 1997. **36**(12), 1431-1435.

22. **H. Conrad**, *Electroplasticity in metals and ceramics*. Materials Science and Engineering, 2000. **A287**, 276-287.
23. **T. Kataoka, M. Sakamoyo, and T. Yamada**, *Influence of the electric field on flow stress in KCl crystals*. Journal of Applied Physics, 1975. **14**, 1609.
24. **J. Campbell, Y. Fahmy, and H. Conrad**, *Influence of an Electric Field on the Plastic Deformation of Fine-Grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999. **30**(11), 2817-2823.
25. **A.N. Kulichenko and B.I. Smirnov**, *Influence of an electric field on the resistance of alkali halide crystals to deformation*. Soviet Physics Solid State, 1981. **23**, 595-597.
26. **A.N. Kulichenko and S.V. Krishtopov**, *Influence of the intensity of an electric field on the electroplastic effect in KCl crystals*. Soviet Physics Solid State, 1987. **29**, 1049.
27. **D. Yang and H. Conrad**, *Plastic deformation of fine-grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of an electric field*. Scripta materialia, 1999. **41**(4), 397-401.
28. **H. Conrad and D. Yang**, *Influence of an electric field on the plastic deformation of fine-grained MgO at high homologous temperatures*. Acta Materialia, 2000. **48**, 4045-4052.
29. **H. Conrad**, *Space charge and the dependence of the flow stress of ceramics on an applied electric field*. Scripta Materialia, 2001. **44**, 311-316.
30. **D. Yang and H. Conrad**, *Influence of an electric field on the plastic deformation of polycrystalline NaCl at elevated temperatures*. Acta Materialia, 1997. **46**(6), 1963-1968.

**CONCLUSION**

**GENERALE**

L'objectif de ce travail était dans un premier temps, de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une charge de cœur à l'intérieur des joints de grains et d'une charge d'espace de part et d'autre. Pour cela, nous avons eu recours à la microanalyse EDS associée à un Microscope Electronique en Transmission (MET).

Grâce à la technique d'amincissement tripode nous avons réussi à nous affranchir des problèmes de quantification liés aux variations d'épaisseur. Notamment nous avons pu vérifier que cet amincissement mécanique ne creuse pas les joints de grains.

Les pointés d'analyses réalisés au niveau des joints de grains ont permis de mettre en évidence une variation de la composition par rapport au cœur des grains. Une étude approfondie des spectres de microanalyse a permis de conclure que la modification de la composition détectée au niveau des joints de grains est relative à des lacunes de magnésium. Cependant, la résolution spatiale due à la taille de sonde nous a empêché de déterminer directement si les lacunes de magnésium sont situées au niveau des joints de grains, dans les deux zones adjacentes ou dans la totalité du volume analysé.

Par considération de la population des défauts ponctuels dans le spinelle non-stœchiométrique ( $n=1,05$ ) nous avons émis l'hypothèse que les lacunes de magnésium détectées en microanalyse doivent être nécessairement corrélées avec la charge de cœur des joints de grains. Une simulation des défauts au niveau des joints de grains a permis de confirmer une charge de cœur négative constituée de lacunes de magnésium.

Par ailleurs, de manière similaire à l'analyse de Chiang et Kingery [1], nous avons supposé dans la simulation que la charge d'espace positive est constituée principalement par la démixtion partielle des défauts ponctuels présents au cœur des grains. Le spinelle comportant une concentration de défauts de composition importante, la longueur de Debye est petite et la simulation montre que la charge d'espace ne peut être détectée en microanalyse.

Si notre simulation ne peut prétendre donner la composition chimique exacte de la charge d'espace, elle peut en revanche nous informer sur la nature électrique de l'interface. Nous avons ainsi pu montrer qu'il existe un champ électrique perpendiculairement à l'interface résultant des charges situées au niveau du joint de grains.

Le second objectif de ce travail était de déterminer les effets possibles des charges au niveau des joints de grains sur la superplasticité du spinelle à grains fins. Pour cela, nous avons réalisé des expériences de croissance granulaire et de déformation superplastique en présence d'un champ électrique externe.

Nous avons montré expérimentalement que la vitesse de croissance granulaire augmente lorsqu'on applique un champ électrique aux bornes de l'échantillon. L'étude statistique de la taille de grains a permis d'établir que les petits grains disparaissent rapidement lors du recuit sous champ électrique. La cinétique de croissance des grains résulte du produit de la mobilité des joints de grain et de la force motrice. Si la mobilité est contrôlée en partie par le champ électrique de l'interface qui modifie les conditions de migration des ions d'un grain vers le grain voisin, le champ électrique appliqué va lui créer une force motrice additionnelle. Il va faciliter la mobilité des défauts ponctuels chargés positivement dans le sens du champ et inversement pour les défauts chargés négativement. Nous avons alors pu expliquer que ces effets combinés expliquent l'accélération de la croissance granulaire sous champ électrique.

Le champ électrique appliqué aux bornes de l'échantillon augmente également la vitesse de la déformation superplastique. Les essais réalisés à contrainte constante ont permis d'établir que l'effet d'un champ externe de 60 V/cm est équivalent à celui d'une contrainte supplémentaire de l'ordre de 1 MPa. Par ailleurs, des expériences de sauts de contraintes pour  $\sigma < 60\text{MPa}$  montrent que l'exposant de contrainte  $n$  reste élevé ( $n=2$ ) que se soit avec ou sans le champ externe. Nous n'avons pas pu analyser de manière approfondie ces résultats dans le cadre de ce travail. En effet les mécanismes de déformation superplastique sont beaucoup plus complexes que ceux de la croissance granulaire. Cependant, la conservation d'un exposant de contrainte élevé laisse présager que l'accélération de la vitesse de déformation n'est pas liée à une éventuelle annihilation de la réaction d'interface. C'est donc dans le cadre des mécanismes de diffusion des ions que le champ externe accélère le fluage.

Notre simulation de la structure électrique des joints de grains suppose l'existence d'un champ interne au niveau des interfaces. La mobilité des ions entre les joints de grains et le cristal est alors gênée par ce champ électrique. Or cette mobilité est nécessaire pour permettre la diffusion entre les joints de grains en compression et les joints de grain en traction. Pour contrecarrer l'effet du champ d'interface, il est nécessaire d'appliquer une contrainte minimum en dessous de laquelle aucune déformation n'est possible. On voit donc que la structure de la région du joint de grains est une origine possible de la contrainte seuil parfois mesurée pour ce type de matériau.

Même si ce travail de thèse a permis de révéler la structure électronique des joints de grains, l'influence exacte de la charge d'espace sur la superplasticité n'a pu être démontré. C'est dans cet axe que pourrait se poursuivre les recherches. Pour cela, on peut envisager l'étude de spinelles de différentes stoechiométrie ou de spinelles dopés.

La modification de la composition chimique du matériau peut ainsi engendrer un changement de la charge de cœur et de la charge d'espace au niveau des joints de grains. Par conséquent, la nature électrique de l'interface peut également changer avec la chimie du matériau.

Grâce à la technique de l'holographie électronique, il serait alors possible de mesurer directement la valeur du champ à l'interface pour chacun des types de matériaux. En réalisant des essais de déformation superplastique sur des matériaux dont on connaît la valeur du champ interne, le rôle de ce dernier se dégagerait alors.

1. **Y.-M. Chiang and W.D. Kingery**, *Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5), 1153-58.

# ANNEXES

## **ANNEXE I :**

### **La notation de Kröger et Vink**



Pour décrire l'occupation des sites atomiques dans le spinelle, on utilise dans ce travail la notation de Kröger et Vink [1].

Cette occupation se note sous la forme :  $X_Y^Z$ .

- X représente soit un atome (Al, Mg ou O pour le spinelle) soit une lacune (notée V).
- Y est un site soit atomique (Al, Mg ou O dans le cas du spinelle) soit interstitiel (noté I).
- Z est la charge portée par le défaut par rapport à celle du site normalement occupé. On note Z sous la forme  $\times$  pour neutre,  $'$  pour une charge  $e^-$ , et  $\bullet$  pour un trou électronique  $h^+$ .

Voici l'ensemble des cas de figures rencontrés dans le spinelle ne contenant pas d'impureté :

*Atomes dans leur position habituelle* :  $Al_{Al}^\times, Mg_{Mg}^\times, O_O^\times$

*Lacunes* :  $V_{Al}''', V_{Mg}''', V_O''$

*Interstitiels* :  $Al_I''', Mg_I'', O_I''$

*Substitutions* :  $Al_{Mg}^\bullet, Mg_{Al}'$

1. **F A. Kröger and H H. Vink**, *Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids*. Solide State Physics, 1956 307-435.

## **ANNEXE II :**

### **Déformation de l'alumine sous champ électrique**

Campbell et al. [1] ont montré dans le cas de l'alumine qu'un champ électrique externe pouvait accélérer la déformation plastique à hautes températures. Nous avons donc voulu, dans un premier temps réaliser également des essais sur l'alumine afin de vérifier la validité de notre dispositif expérimental. Alors que les expériences de Campbell et al. [1] sont réalisées en traction avec une vitesse de déformation imposée, nous avons, quant à nous, travaillé en compression avec une contrainte constante.

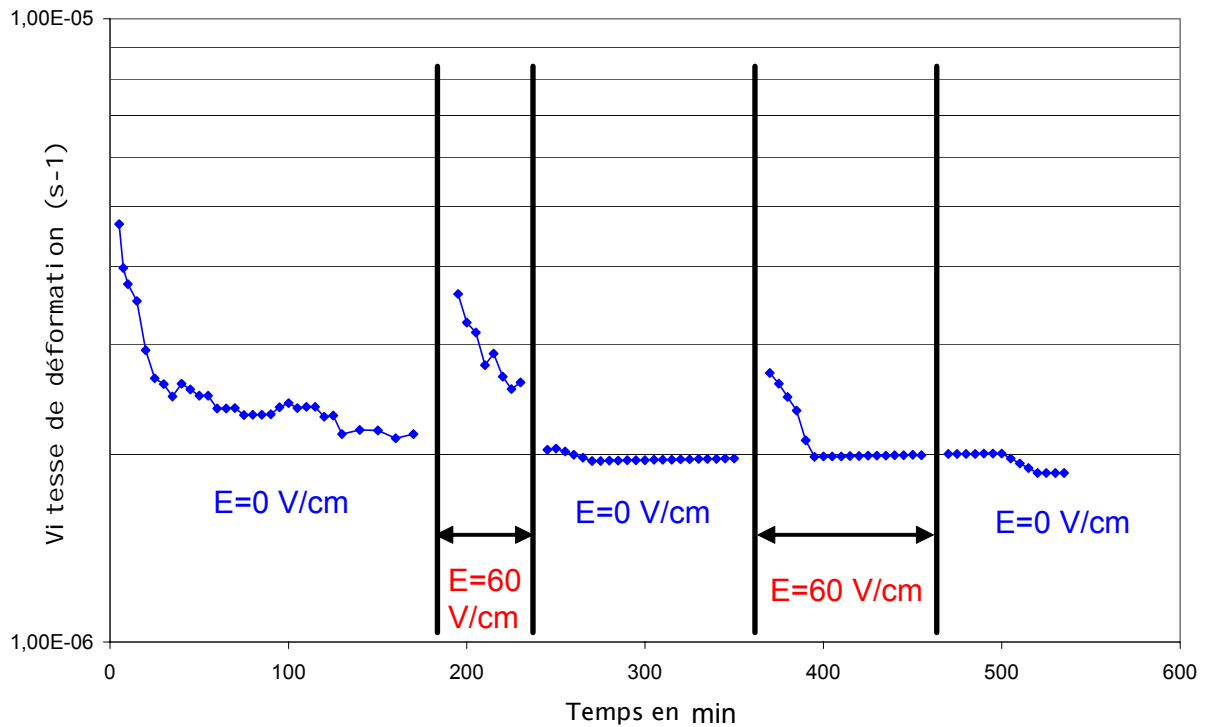
Nous avons choisi un échantillon d'alumine élaborée par Clarisse [2], fritté par compression uniaxiale avec une taille moyenne de grains de 0,9 $\mu$ m. Cette microstructure est similaire à celle des échantillons utilisés par Campbell.

L'expérience de déformation en compression a été réalisée à 1450°C sous une contrainte de 20 MPa. Afin que le champ électrique soit constant tout au long de son application, il a été maintenu à la valeur de 60V/cm. Cette valeur est largement inférieure aux 320 V/cm appliqués dans les expériences de Campbell et al. [1], car ces derniers ont utilisé un générateur beaucoup plus puissant fournissant un courant de 20 mA.

L'essai de fluage débute en l'absence de champ électrique. Une fois la vitesse de déformation stabilisée, on applique le champ électrique par intermittence.

La figure AII-1 présente la courbe de la vitesse de déformation en fonction du temps. Cette courbe est caractérisée initialement par un stade de fluage transitoire où la vitesse de déformation décroît rapidement puis par l'installation d'un stade de fluage stationnaire où la vitesse de l'ordre de  $2 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  évolue peu.

*ANNEXE II DEFORMATION DE L'ALUMINE SOUS CHAMP ELECTRIQUE*



**Figure AII-1 :** *Fluage de l'alumine à 1450°C sous champ électrique pour une contrainte de 20 MPa.*

Une fois le stade stationnaire établi, nous avons appliqué le champ électrique. On constate alors immédiatement une augmentation de la vitesse de déformation qui passe de  $2,15 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  à  $3,62 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ . Cependant, cette vitesse n'est pas maintenue et décroît relativement rapidement. Ainsi en 40 minutes de déformation la vitesse passe de  $3,62 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$  à  $2,60 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ .

En coupant ensuite le champ électrique la vitesse diminue brutalement et devient alors  $2,03 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ . La vitesse est alors très stationnaire et ne varie quasiment plus.

Après une interruption d'une centaine de minutes, une nouvelle application du champ électrique conduit de nouveau à une augmentation de la vitesse qui devient  $2,70 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ . Comme précédemment cette vitesse chute brutalement et retombe à la valeur initiale (sans le champ électrique) après 35 minutes. La vitesse est alors stationnaire et aucune variation notable n'a été constatée.

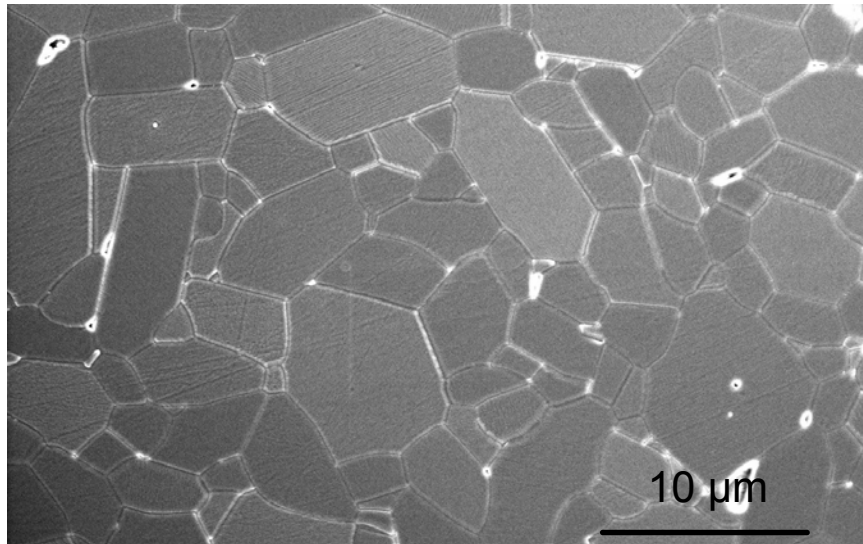
Lorsque l'on coupe le champ électrique après 85 minutes de fonctionnement, la vitesse ne varie pas et reste identique à  $1,99 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ .

*ANNEXE II DEFORMATION DE L'ALUMINE SOUS CHAMP  
ELECTRIQUE*

---

On remarque cependant une légère diminution de la vitesse (jusqu'à  $1.87 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ) 30 minutes après l'interruption du champ.

L'étude de la microstructure après la déformation montre une croissance granulaire importante (figure AII-2). La taille moyenne des grains est calculée à  $2,7 \mu\text{m}$  contre  $0,9 \mu\text{m}$  initialement.



**Figure AII-2 :** *Microstructure de l'alumine après la déformation sous champ électrique.*

Cette expérience montre qu'un champ électrique externe influence la plasticité de l'alumine et permet la validation de notre dispositif expérimental. Comme Campbell et al. [1] on remarque une variation de la vitesse avec le champ. Instantanément après l'application du champ la vitesse augmente nettement et décroît par la suite pour rejoindre après quelques dizaines de minutes la vitesse de fluage sans champ électrique. L'effet du champ électrique lors de notre expérience sur l'alumine semble donc être un effet transitoire qui s'équilibre en quelques instants.

1. **J. Campbell, Y. Fahmy and H. Conrad**, *Influence of an electric field on the plastic deformation of fine-grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Metallurgical and materials transactions, 1999. **30A**(11), 2817-2823.
2. **L. Clarisse**, *Etude de la superplasticité de composites alumine-zircone*. 1997, Université des Sciences et Technologie de Lille: Villeneuve d'Ascq.

La déformation superplastique à hautes températures des céramiques polycristallines procède principalement par glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion. On observe alors une vitesse de déformation reliée linéairement à la contrainte. Cependant, lorsque la taille de grain est faible ( $<1\mu\text{m}$ ), on constate à basses contraintes une diminution anormale de la vitesse de déformation. On parle alors de réaction d'interface et ce sont les processus d'émission et d'annihilation des défauts aux joints de grains qui contrôlent la vitesse de fluage. Dans les matériaux ioniques, les défauts étant chargés, la présence d'une charge d'espace peut expliquer un tel phénomène. L'objectif de la thèse est de valider cette hypothèse pour le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Pour cela, nous avons étudié la chimie des interfaces du spinelle à l'aide d'un MET associé à la microanalyse EDS. Nous avons mis en évidence un excès de lacunes de magnésium (de charge négative) dans le joint de grains. L'électroneutralité d'ensemble du matériau impose la présence d'une charge d'espace positive adjacente au joint de grains. La confrontation de nos résultats expérimentaux avec les équations théoriques de répartition de charge d'espace a permis d'évaluer la différence de potentiel entre le cœur des grains et la surface à 137 mV.

Pour estimer l'influence possible d'une telle différence de potentiel, nous avons réalisé une étude du comportement thermomécanique du spinelle sous champ électrique. Nous avons constaté une augmentation des vitesses de croissance granulaire et de fluage lorsque l'échantillon est soumis à une différence de potentiel. Les mécanismes élémentaires de cet accroissement agissent tout comme la charge d'espace au niveau de l'interface grain/joint de grains en modifiant la cinétique de création et d'annihilation de défauts.