

COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DES CERAMIQUES ETUDE PAR SPECTROSCOPIE MECANIQUE.

R. Schaller

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire de Physique de la Matière Complexe, Station 3, Boîte A, CH-1015 Lausanne, Suisse

E-mail: robert.schaller@epfl.ch

Résumé

La déformation plastique à haute température des céramiques à grains fins est généralement interprétée comme due aux glissements aux joints de grains. Comme le glissement aux joints de grains est un phénomène dissipatif il peut être étudié par spectroscopie mécanique. Dans le cas de la zircone tétragonale à grains fins, les pertes mécaniques présentent une augmentation exponentielle à haute température, qui rend compte de l'apparition du fluage dans le matériau. Dans le nitrure de silicium, un pic de pertes mécaniques associé à la dissipation dans les poches de phase amorphe est observé. Ce pic disparaît après un traitement thermique conduisant à la recristallisation des poches amorphes, ce qui améliore la résistance au fluage. D'autre part, le nitrure de silicium fritté sous gaz, qui contient un très faible volume de phase amorphe, présente un pic de pertes mécaniques très petit et donc une très bonne résistance au fluage jusqu'à 1450 °C.

Abstract

High temperature plastic or even superplastic deformation of fine-grained ceramics is usually interpreted as due to grain boundary sliding. As grain boundary sliding dissipates energy, mechanical spectroscopy is well suited to study such a mechanism. In fine-grained tetragonal zirconia, the mechanical loss exhibits an exponential increase at high temperature, which accounts for creep appearance in the material. In silicon nitride, a mechanical loss peak related to dissipation in the glassy phase pockets has been observed. This peak disappears after annealing leading to the recrystallization of the amorphous pockets, leading to a better creep resistance. Silicon nitride sintered under gas pressure contains a very small amount of glassy phase and consequently exhibits a very small mechanical loss peak and consequently a strong resistance to deformation until 1450°C.

Mots clés: zircone, nitrure de silicium, spectroscopie mécanique, fluage

1- INTRODUCTION

La déformation plastique à haute température des céramiques à grains fins est généralement associée à des mécanismes de glissements aux joints de grains [1 - 4]. Dans de nombreux cas, le glissement aux joints est lubrifié par une phase inter-granulaire amorphe, qui résulte des ajouts de frittage, et qui subit une transition vitreuse à haute température [5]. Le glissement extensif aux joints de grains sans cavitation requiert des mécanismes d'accommodation tels que la diffusion en volume (Nabarro-Herring creep [6]) ou le long des joints (Coble creep [7]). Les modèles théoriques [6, 7] développés prédisent les valeurs des paramètres qui entrent dans l'expression standard de la vitesse de fluage :

$$\dot{\epsilon}(\sigma, T) \approx \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \cdot \left(\frac{b}{d}\right)^p \cdot D_0 \cdot e^{-\frac{H}{RT}} \quad (1)$$

où G est le module de glissement, b le vecteur de Burgers, D_0 le coefficient de diffusion limite, σ la contrainte appliquée, n l'exposant de contrainte, d le diamètre moyen des grains, p l'exposant de taille de grain, H l'enthalpie d'activation et R la constante des gaz.

Comme le glissement aux joints de grains dissipe de l'énergie, la spectroscopie mécanique [8, 9] est bien adaptée à l'étude d'un tel mécanisme. Ainsi, dans le cas de la zircone le glissement aux joints de grains donne naissance à un pic de pertes mécaniques, qui se transforme en fond exponentiel à plus haute température [10]. Avec l'augmentation de la quantité de phase amorphe inter-granulaire, le niveau du fond

exponentiel et la vitesse de fluage augmentent. Quand la phase amorphe se présente sous forme de poches comme dans le cas du nitrure de silicium, un pic de pertes mécaniques apparaît dû à la dissipation dans ces poches [11]. Un tel pic peut rendre compte de l'augmentation de ténacité observée à haute température (§8.6 dans [8]) due à la dissipation de l'énergie dans les poches amorphes, le squelette céramique entourant les poches étant responsable de la résistance au fluage.

Le présent article est un résumé des résultats obtenus par spectroscopie mécanique dans la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Y-TZP) et dans le nitrure de silicium.

2- SPECTROSCOPIE MECANIQUE

2.1- Anélasticité

Le comportement anélastique [8, 9] des solides est mis en évidence par l'expérience simple suivante (Fig.1).

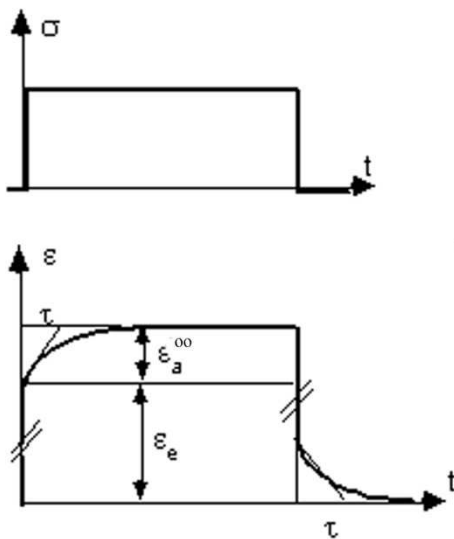


Fig.1: Déformation élastique ϵ_e et anélastique ϵ_a d'un solide soumis à une contrainte σ .

Une contrainte σ , faible, est appliquée à un échantillon et maintenue constante. La déformation ϵ est enregistrée en fonction du temps.

On observe la déformation élastique instantanée, $\epsilon_e = J_u \sigma$ (2)

où J_u est la complaisance (inverse du module élastique) non relaxée, et la déformation anélastique ϵ_a , qui augmente avec le temps de zéro à une valeur d'équilibre ϵ_a^∞ .

Quand l'équilibre est atteint,

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_a^\infty = J_r \sigma. \quad (3)$$

où J_r est la complaisance relaxée. Cette évolution de la déformation depuis un état d'équilibre vers un nouvel état, sous l'effet de la contrainte appliquée, est appelée relaxation anélastique, et peut être décrite par deux paramètres, le temps de relaxation τ , et l'intensité de relaxation Δ :

$$\Delta = \frac{\epsilon_a^\infty}{\epsilon_e} = \frac{J_r - J_u}{J_u} \quad (4)$$

Si, après un certain temps, la contrainte est relâchée, on observe la restauration instantanée de la déformation élastique et avec le même temps de relaxation τ , la restauration de la déformation anélastique. Dans une telle expérience, la déformation est complètement réversible.

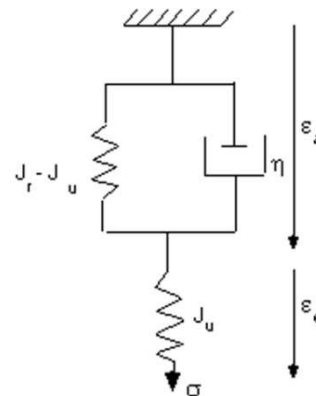


Fig.2: Modèle rhéologique correspondant au comportement anélastique de la Fig. 1.

Du point de vue de la rhéologie, le solide peut être représenté par le modèle de la Fig. 2. Le ressort de complaisance " $J_r - J_u$ " en parallèle avec l'amortisseur de viscosité η est essentiel pour exprimer le caractère réversible de la déformation anélastique. Si le ressort est inefficace, la déformation anélastique n'atteint plus une valeur d'équilibre et n'est plus réversible. On observe le fluage du matériau.

D'un point de vue microscopique, la déformation anélastique peut être interprétée comme due aux mouvements de défauts de structures (défauts ponctuels, dipôles élastiques, dislocations, joints de grains,...) d'une position d'équilibre pour $\sigma = 0$ vers une autre position d'équilibre sous l'action de σ . L'intensité de relaxation, Δ , est proportionnelle à la concentration des défauts, qui participent

à la relaxation; le temps de relaxation τ rendant compte de leur mobilité.

Le comportement anélastique à la Fig. 1 représente celui du solide linéaire idéal, dont l'équation est:

$$\varepsilon + \tau \cdot \dot{\varepsilon} = J_r \cdot \sigma + \tau \cdot J_u \cdot \dot{\sigma} \quad (5)$$

2.2- Spectroscopie

Si on applique une contrainte harmonique, $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t)$, la linéarité de l'équation (5) nous assure que la déformation ε est périodique avec la même fréquence: $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \exp(i \cdot (\omega \cdot t - \phi))$, où ϕ est le déphasage entre contrainte et déformation (dû à l'anélasticité).

Introduisant ces expressions de σ et ε dans l'équation (5), on obtient:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \left[\left(J_u + \frac{J_r - J_u}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) - i \cdot \left(\frac{J_r - J_u}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \cdot \omega \tau \right] \cdot \sigma \\ &= [J_1(\omega) - iJ_2(\omega)] \cdot \sigma = J^*(\omega) \cdot \sigma \end{aligned} \quad (6)$$

Dans les métaux et céramiques, $J_r - J_u \ll J_u$, et l'angle de pertes mécaniques ϕ est tel que:

$$\tan \phi = \frac{J_2}{J_1} = \Delta \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7)$$

et la variation de complaisance vaut:

$$\frac{\delta J}{J} = \frac{J_1(\omega) - J_u}{J_u} = \Delta \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (8)$$

ou encore la variation du module élastique.

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{E_u - E_1(\omega)}{E_u} = \Delta \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (8^*)$$

Les pertes mécaniques, $\tan \phi$, présentent un maximum en fonction de $\omega \tau$, centré à $\omega \tau = 1$. La hauteur du pic donne l'intensité de relaxation, Δ , et la position du pic sur l'axe ($\omega \tau$) le temps de relaxation, τ .

Si plusieurs mécanismes de relaxation sont actifs, le matériau présente un *spectre des pertes mécaniques* composé de pics d'amortissement, caractérisant les propriétés dynamiques de la microstructure.

Comme la plupart des mécanismes de relaxation sont thermiquement activés, alors :

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \quad (9)$$

avec H = enthalpie d'activation et k = constante de Boltzmann.

En conséquence, $\tan \phi$ peut aussi être mesurée en fonction de la température à fréquence ω constante et la courbe $\tan \phi = \tan \phi(T)$ est le spectre des pertes mécaniques décrit en fonction de la température.

Un pic apparaît à la température T_p telle que

$$\omega \tau = \omega \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{H}{kT_p}\right) = 1 \quad (10)$$

On peut obtenir l'enthalpie d'activation H en reportant $\ln \omega$ en fonction de $1/T$ (construction du graphe d'Arrhenius) :

$$\ln \omega = -\ln \tau_0 - \frac{H}{k} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (11)$$

Le frottement intérieur IF d'un matériau est défini par :

$$IF = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{W_{diss}}{W_{el}} \quad (12)$$

où W_{diss} est l'énergie dissipée par unité de volume pendant un cycle de vibration et W_{el} est l'énergie élastique maximale stockée dans une unité de volume.

Dans le cas d'une contrainte harmonique :

$$W_{diss} = \oint \sigma \cdot d\varepsilon = \pi \sigma_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \phi = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (13)$$

$$W_{el} = \int_0^{\sigma_0} \sigma \cdot d\varepsilon = \frac{1}{2} \sigma_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \phi = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (14)$$

Il s'ensuit que :

$$IF = \tan \phi \quad (15)$$

2.3- Spectromètre : le pendule de torsion [12]

Dans le cas des basses fréquences et en particulier pour les hautes températures, le spectromètre le plus couramment utilisé est le pendule de torsion inversé (Fig. 3).

L'échantillon, un fil ou une lame, est placé au centre d'un four régulé. La contrainte de torsion est appliquée au moyen d'un système électromagnétique « aimant-bobines » et les oscillations du pendule sont enregistrées par un système optique laser-photocellules. Aucune contrainte de traction ou compression n'agit sur l'échantillon car la partie mobile du pendule est suspendue par un système à balance avec contrepoids.

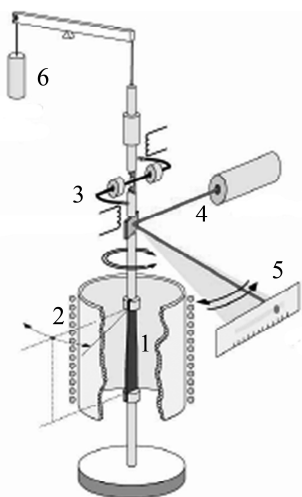


Fig.3: Schéma d'un pendule de torsion inversé : (1) échantillon, (2) four, (3) système d'excitation « aimant-bobine », (4) laser et (5) photocellules.

3- DONNEES EXPERIMENTALES

Les échantillons de zircono tétraгонаle partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium ont été fabriqués par frittage de poudres de la nuance Tosoh 3Y-TZP : pressage à froid à 50 MPa suivi d'un frittage sous air à 1643 K pendant 3 heures. La céramique ainsi obtenue présente une densité de 94% par rapport à la valeur théorique et des grains équiaxes de diamètre moyen de 0.29 μm (Fig. 4).

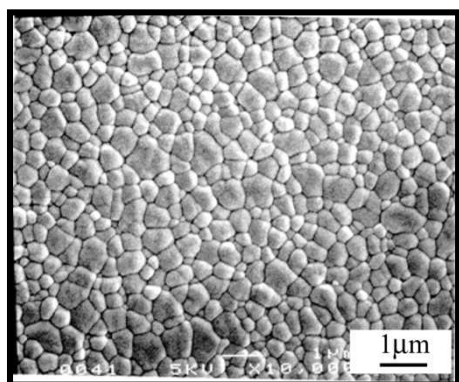


Fig.4: Micrographie de la structure granulaire de la zircono 3Y-TZP

Des échantillons de nitrure de silicium (GPS - Si_3N_4) de haute densité ont été fabriqués par frittage sous pression gazeuse d'azote (5MPa, 1800 $^{\circ}\text{C}$) et fournis par Norton-Desmarquest [13]. Bruts de frittage ces échantillons ne présentent pas de film inter-granulaire de phase amorphe, ce qui se traduit par une excellente résistance au fluage jusqu'à 1450 $^{\circ}\text{C}$ sous 100 MPa [13].

Pour comparaison, nous disposons aussi d'échantillons de nitrure de silicium (nuance G44) fournis par Honeywell Ltd, qui contiennent une grande fraction volumique de phase amorphe présente sous forme de films inter-granulaires et de poches aux nœuds triples (Fig. 5). Dans ce cas la résistance au fluage est beaucoup plus faible.

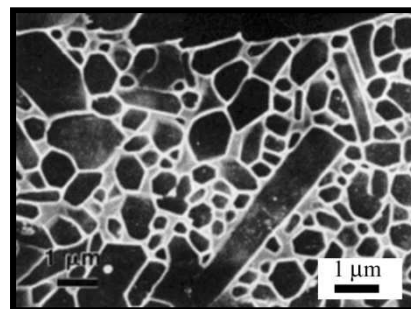


Fig.5: Micrographie de la structure granulaire du nitrure de silicium.

Les mesures de spectroscopie mécanique ont été réalisées au moyen d'un pendule de torsion forcé similaire au schéma de la Fig. 3. Avec cet appareil, l'angle de pertes mécaniques $\tan\phi$ et le module élastique de glissement G sont obtenus par le déphasage ϕ entre contrainte et déformation et le rapport des amplitudes, respectivement. Les mesures sont effectuées sous vide (10^{-3} Pa) en fonction de la température (300 – 1600 K) à fréquence fixe, ou en fonction de la fréquence (10^{-3} – 10 Hz) à température fixe.

4- RESULTATS et ANALYSE

4.1- Spectre d'amortissement de la zircono

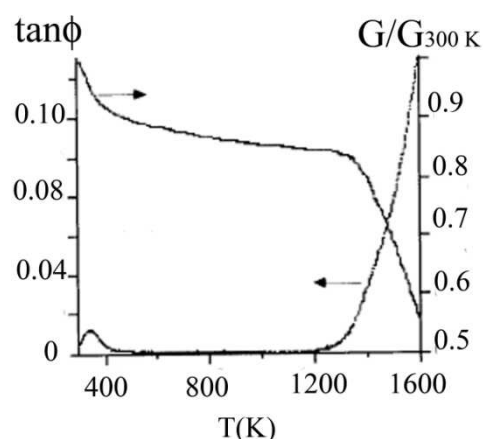


Fig.6: Pertes mécaniques ($\tan\phi$) et module élastique de glissement (G) mesurés à 1 Hz en fonction de la température dans la zircono polycristalline [10].

La Fig. 6 présente un spectre typique ($\tan\phi$ et module de glissement G) obtenu en fonction de la température dans un échantillon de zircon à grains fins au moyen d'un pendule de torsion forcé [10]. Le spectre des pertes mécaniques est composé d'un pic de frottement intérieur à environ 350 K associé à un défaut de module élastique (chute de module), et d'une augmentation exponentielle de l'amortissement avec une forte chute du module de glissement à haute température. Le pic de frottement intérieur et le défaut de module à 350 K apparaissent aussi bien au chauffage et au refroidissement sans hystérèse thermique (Fig. 7a), qu'en fonction de la fréquence en conditions isothermes (Fig. 7b). Ils sont la manifestation d'un mécanisme de relaxation anélastique stable et thermiquement activé.

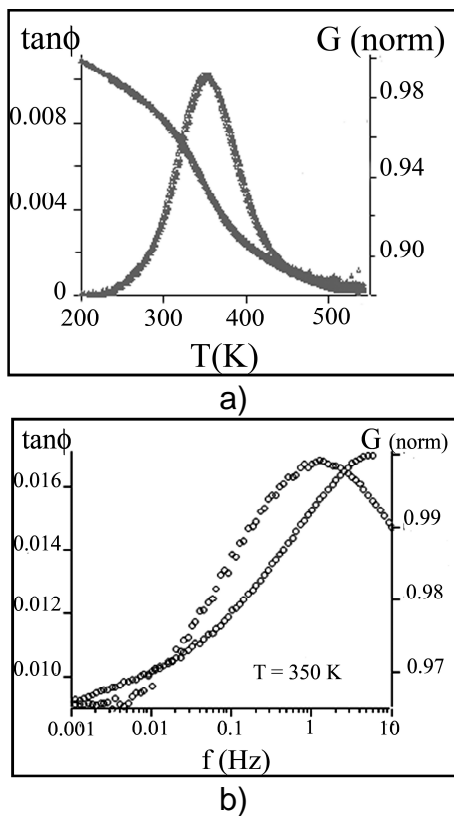


Fig.7: Pic de frottement intérieur et défaut de module apparaissant vers 350 K dans la zircon 3Y-TZP: a) en fonction de la température à fréquence de 1 Hz, b) en fonction de la fréquence à 350 K.

A partir des déplacements du pic en fréquence et température, on peut tracer un graphe d'Arrhénius (Fig. 8). On obtient 0.93 eV pour l'enthalpie d'activation avec un temps de relaxation limite de $\tau_0 = 0.7 \cdot 10^{-14}$ s. Ces valeurs, en particulier en ce qui concerne τ_0 , sont caractéristiques d'un mécanisme de

relaxation dû à des défauts ponctuels. Effectivement, le pic est interprété comme dû à la ré-orientation, sous l'influence de la contrainte appliquée, de dipôles élastiques formés par les paires « lacune d'oxygène – cation yttrium » [14]. Comme ces dipôles élastiques sont aussi des dipôles électriques, l'étude du pic de relaxation peut apporter des résultats intéressants en ce qui concerne la conductivité ionique de la zircon.

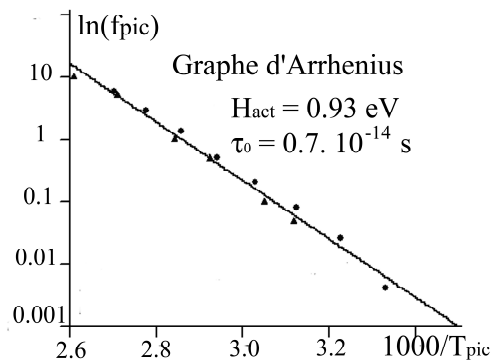


Fig.8: Graphe d'Arrhenius obtenu à partir des déplacements fréquence-température du pic de frottement intérieur 350 K dans la zircon : $H_{act}=0.93$ eV, $\tau_0 = 0.7 \cdot 10^{-14}$ s.

Pour analyser la partie haute température, on peut comparer le spectre de la céramique (Fig. 6) avec ceux des composants : grains et joints de grains. Comme il est plus facile d'obtenir un grain isolé (monocristal) qu'un joint isolé, on compare les spectres haute température de la zircon poly- et monocristalline (Fig. 9). La conclusion est immédiate : l'augmentation exponentielle à haute température est due aux joints de grains.

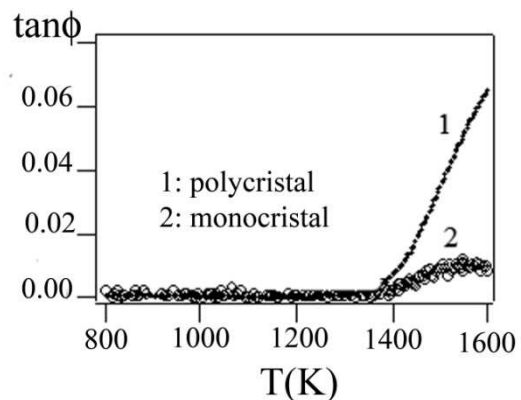
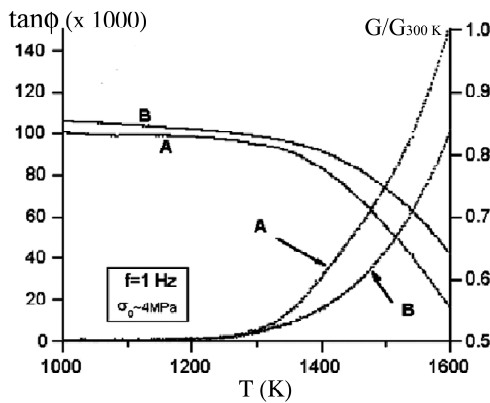


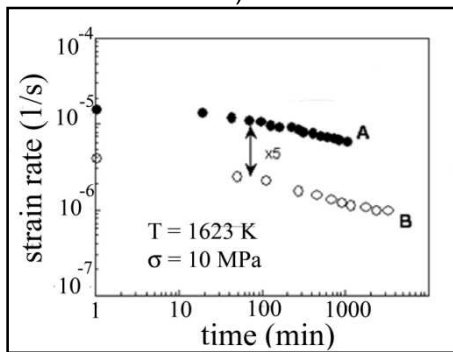
Fig.9: Pertes mécaniques ($\tan\delta$) en fonction de la température dans la zircon 1) poly- et 2) monocristalline.

La Fig. 10a présente les spectres de deux nuances de zircon à grains fins différentes

par la quantité des ajouts de frittage, c'ad par la concentration de phase amorphe inter-cristalline. La nuance A contient plus d'ajouts que la nuance B. En conséquence, le fond exponentiel de frottement intérieur à haute température est plus élevé dans la nuance A que dans la nuance B, et le module est plus faible. Corrélativement, la vitesse de déformation lors d'essais de fluage à haute température est plus élevée dans la nuance A (Fig. 10b). On en conclut que haut niveau du fond de frottement intérieur à haute température signifie vitesse de fluage élevée.



a)



b)

Fig.10: a) Pertes mécaniques ($\tan\phi$) et module élastique de glissement (G) en fonction de la température dans deux nuances de zirconie poly-cristalline : A et B différentes par la concentration de phase amorphe [10]
 b) Vitesses de fluage à 1623 K et sous 10 MPa dans les deux nuances A et B [10,15]

Une augmentation exponentielle du frottement intérieur avec la température signifie un accroissement continu de la déformation anélastique, qui n'atteint pas de valeur d'équilibre (Fig. 1) : l'échantillon flue. Dans le modèle rhéologique de la Fig. 2, cela se traduit par une chute de la rigidité du ressort " $J_r - J_u$ " en parallèle à l'amortisseur de viscosité η . On peut exprimer les pertes mécaniques dues au fluage, en introduisant l'Eq. (1) dans l'Eq. (12), avec

$$W_{diss} = \oint \sigma \cdot d\epsilon = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma \cdot \dot{\epsilon} \cdot dt \quad (16)$$

On obtient :

$$\tan\phi \approx \frac{G \cdot \sigma^{n-1}}{\omega \cdot d^p} \cdot e^{-\frac{H}{RT}} \quad (17)$$

L' Eq. (17) montre que le frottement intérieur dû au fluage augmente exponentiellement avec la température, ce qui est bien observé expérimentalement (Fig. 10a). Reportant $\ln(\tan\phi)$ en fonction de $1/T$, on obtient effectivement des droites (Fig. 11) dont la pente donne l'enthalpie H .

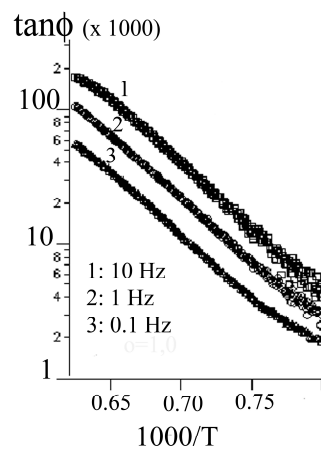


Fig.11: Pertes mécaniques $\ln(\tan\phi)$ en fonction de l'inverse de la température dans la zirconie nuance B

Dans le cas présent on obtient $H = 162$ kJ/mol, valeur beaucoup plus faible que les 620 kJ/mol obtenus dans le cas d'essais de fluage [15].

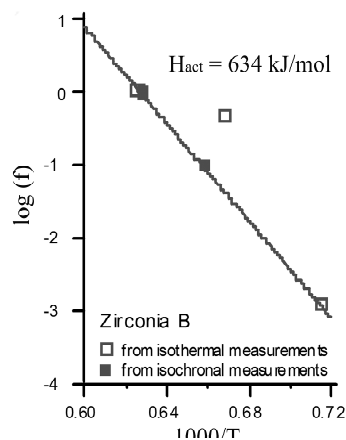


Fig.12: Graphe d'Arrhenius $\log(f)$, avec f fréquence, en fonction de l'inverse de la température pour le fond exponentiel haute température de la zirconie nuance B

En fait, dans l'analyse des spectres de pertes mécaniques, on doit tenir compte de la distribution des temps de relaxation. On pourrait corriger la valeur obtenue en utilisant une méthode proposée par Schoeck [16] pour tenir compte de cette distribution. Cependant, la méthode la plus fiable pour obtenir H est la construction du graphe d'Arrhénius tel que proposé à l'Eq. (11). Dans le cas présent, on considère les déplacements "température – fréquence" de toute la courbe (exemple, Fig. 11) pour obtenir des graphes tels que celui de la Fig. 12.

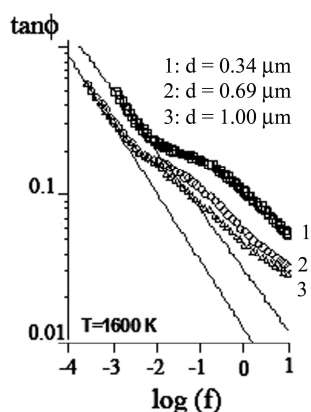


Fig.13: Effets de la taille des grains sur les pertes mécaniques mesurées en fonction de la fréquence à 1600 K dans la zircone nuance B

La pente de la droite obtenue donne alors une valeur de 634 kJ/mol pour l'enthalpie d'activation, valeur en bon accord avec les données du fluage [15].

L'influence de la taille des grains sur les spectres de pertes mécaniques mesurés à 1600 K, est présentée à la Fig. 13. L'amortissement diminue lorsque la taille du grain augmente et l'exposant de taille de grain vaut 1 [10]. D'autre part, on constate que les spectres sont composés d'un pic superposé à un fond exponentiel.

4.2- Modèle théorique

Un modèle théorique a été développé par Lakki [10] pour rendre compte du frottement intérieur dû aux glissements aux joints de grains de forme hexagonale (Fig. 14).

Si u est le déplacement relatif de deux grains, σ la contrainte de cisaillement appliquée, η la viscosité et δ l'épaisseur de la phase inter-granulaire, alors l'équation du mouvement est :

$$\sigma = \frac{\eta}{\delta} \cdot \dot{u} + K \cdot u \quad (18)$$

Où Ku est la force de rappel, due à la déformation élastique des grains adjacents qui limitent le mouvement aux nœuds triples. La déformation de l'échantillon s'exprime comme :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_a = \frac{\sigma}{G} + \frac{u}{d} \quad (19)$$

Et on peut calculer les pertes mécaniques ($\tan\phi$) en résolvant les Eq (18) et (19) dans le cas d'une contrainte harmonique :

$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t$. Il vient :

$$\tan\phi = \frac{G}{d} \cdot \frac{\omega \cdot \eta / \delta}{\left(\frac{KG}{d} + K^2\right) + (\omega \cdot \eta / \delta)^2} \quad (20)$$

$\tan\phi$ présente un pic en fonction de la fréquence pic situé à $\omega_p = \frac{\delta}{\eta} \cdot \sqrt{\frac{KG}{d} + K^2}$.

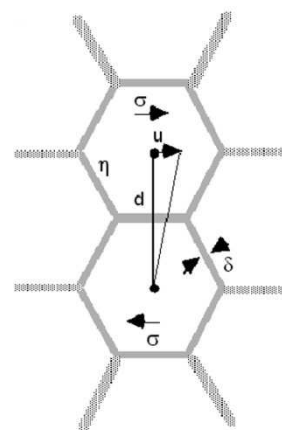


Fig.14: Modèle de grains hexagonaux séparés par une phase inter-granulaire de viscosité η et d'épaisseur δ

Cependant, le spectre haute température de la zircone ne présente pas de pic, mais une augmentation exponentielle de l'amortissement avec la température (Fig. 6 et 10). Les mesures isothermes à 1600 K (Fig. 13) montrent que le spectre est composé d'un pic et d'une forme exponentielle à plus basse fréquence.

On peut rendre compte de ce comportement, en imaginant que la force de rappel Ku diminue à haute température, lorsque l'échantillon commence à fluer : les glissements aux joints de grains ne sont plus limités. En admettant que le coefficient K est proportionnel au module de glissement qui décroît fortement à haute température, on peut calculer les spectres isothermes (à 1600 K) représentés à la Fig. 15.

Les spectres calculés ressemblent bien aux résultats expérimentaux (Fig. 13 et 15). La

transition du pic vers le fond exponentiel est due à la diminution de la force de rappel par affaiblissement des nœuds triples (Fig.14), et alors le fluage apparaît.

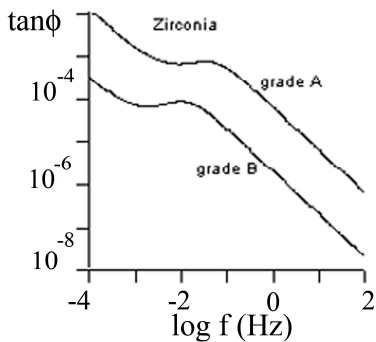


Fig. 15: Spectres théoriques calculés à partir du modèle de la Fig. 14 [10].

En conclusion, si on veut augmenter la résistance au fluage d'une zircone à grains fins, il faut augmenter la force de rappel qui limite le glissement aux joints de grains. Cela a été fait dernièrement par Mazaheri [17, 18], qui a renforcé la zircone à grains fins au moyen de nanotubes de carbone (CNTs). Les résultats sont encourageants : une diminution systématique du frottement intérieur à haute température et de la déformation en fluage ont été observés dus aux renforcements par CNTs.

4.3- Nitrure de silicium

La Fig. 16 présente les pertes mécaniques telles que mesurées dans une nuance de nitrure de silicium (GS44), qui contient des ajouts de frittage.

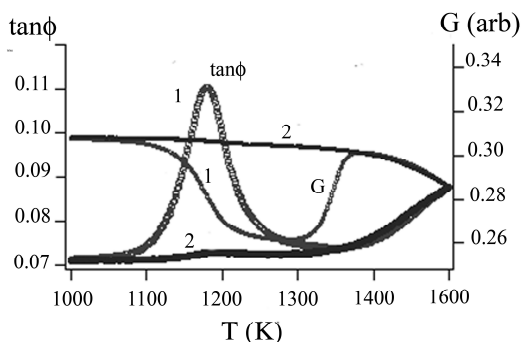


Fig.16: Pertes mécaniques ($\tan\phi$) et module élastique de glissement (G) en fonction de la température dans le nitrure de silicium nuance G44 mesurés au cours du chauffage après frittage (courbes 1) et au refroidissement après recuit à 1600 K (courbes 2).

Lors de la première montée en température après frittage (courbes 1), on observe un pic de frottement intérieur associé à une chute du module élastique : défaut de module. Au-dessus de 1300 K, on observe la restauration du défaut de module élastique. Au refroidissement, après recuit à 1600 K (courbes 2), le pic apparaît fortement diminué et le défaut de module a disparu. Cependant, si la température ne dépasse pas 1200 K, le pic est stable [11] et peut être mesuré en conditions isothermes en fonction de la fréquence (Fig. 17).

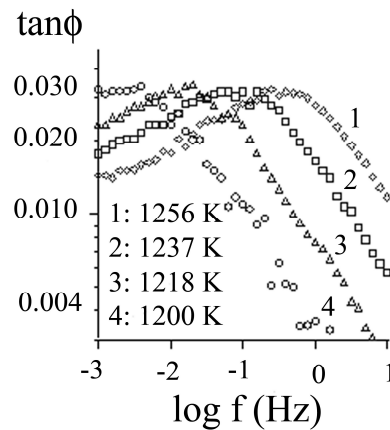


Fig.17: Spectres des pertes mécaniques ($\tan\phi$) dans le nitrure de silicium mesurés en fonction de la fréquence à différentes températures. Le pic se déplace vers les basses fréquences lorsque la température est diminuée.

C'est un pic de relaxation et on peut tracer un graphe d'Arrhenius (Fig. 18).

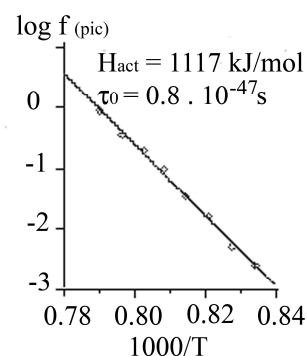


Fig.18: Graphique d'Arrhenius pour le pic de relaxation observé dans le nitrure de silicium nuance G44.

On obtient 1117 kJ/mol pour l'enthalpie d'activation et $0.4 \cdot 10^{-47}$ s pour le temps de relaxation limite τ_0 . Cette dernière valeur n'a pas de sens physique pour un temps de relaxation lié à un mouvement atomique : on

est très loin de l'inverse de la fréquence de Debye (10^{13} Hz). Ce résultat montre que la relaxation n'est pas simple. Constatant que les caractéristiques du pic dans le nitrure de silicium sont identiques à celles de la relaxation anélastique dans un verre YSiAlON, il a été conclu que le pic du nitrure de silicium est dû à la « relaxation α » associée à la transition vitreuse dans les poches de phase amorphe [19]. Aussi le recuit à 1600 K conduit à la recristallisation de la phase amorphe [11] et en conséquence à la disparition du pic.

Le fluage du nitrure de silicium est interprété comme dû aux glissements aux joints de grains lubrifiés par des films vitreux inter-granulaires. Les nuances, qui comme le GS44 contiennent beaucoup de phase amorphe, ont une résistance au fluage relativement faible. Aussi G. Bernard-Granger [20] a montré que la résistance au fluage du nitrure de silicium est augmentée par recuits conduisant à la recristallisation de la phase amorphe.

D'autre part, S Testu et al. [12], ont étudié une nuance de nitrure de silicium, GPS-Si₃N₄, qui ne contient pratiquement pas de phase amorphe et présente une excellente résistance à la déformation jusqu'à 1450 °C. Au-dessus de 1450 °C, la vitesse de fluage augmente rapidement, ce qui est interprété comme dû à la formation d'une phase liquide aux joints de grains par dissolution des phases cristallines de type YSiAlON [21]. Le spectre des pertes mécaniques de cette nuance présente après frittage un petit pic à 1200 K (Fig. 19, courbe 1), ce qui signifie que la quantité de phase amorphe est effectivement très faible.

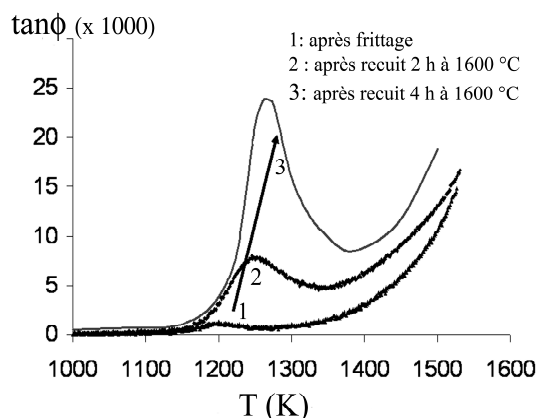


Fig.19: Pertes mécaniques ($\tan\phi$) en fonction de la température dans le nitrure de silicium nuance GPS-Si₃N₄ mesurés au cours du chauffage après frittage (1) et après recuits à 1600 °C, 2 h (2) et 4h (3)

Cependant après recuit à 1600 °C et refroidissement rapide en fin de recuit, le pic de relaxation apparaît fortement augmenté et

sa hauteur augmente avec la durée du recuit. Comme le pic est dû à la « relaxation α » dans la phase amorphe, on en conclut que le recuit à 1600 °C est responsable de la formation d'une phase amorphe. A haute température, une phase liquide apparaîtrait donc aux joints de grains par dissolution des phases cristallines inter-granulaires. Lors du refroidissement rapide, le liquide est gelé sous forme de poches et films vitreux. En conclusion, l'observation du pic associé à la transition vitreuse lors du réchauffage est une bonne indication qu'une phase liquide peut apparaître à haute température pour lubrifier le glissement aux joints de grains.

5- CONCLUSIONS

Le spectre des pertes mécaniques de la zircone Y-TZP est composé d'un pic de relaxation qui se transforme en fond exponentiel à plus haute température ou plus basse fréquence. L'apparition du fluage est associée à la transition « pic - fond exponentiel ». Le mécanisme d'amortissement est bien interprété par un modèle de glissement aux joints de grains limité dans le domaine du pic par une force de rappel due aux grains adjacents aux nœuds triples. Quand cette force de rappel peut être vaincue, le glissement n'a plus de limite et l'échantillon flue. Dans le cas de la zircone Y-TZP à grains fins, la forme régulière des grains ne fournit pas de points d'ancrage solides aux nœuds triples et la passage du pic au fond exponentiel est facile, et la résistance au fluage faible. Augmentant la force de rappel par l'adjonction de nano-objets tels que les nanotubes de carbone se traduit par un pic de frottement intérieur mieux marqué du fond et donc une résistance au fluage accrue. Le nitrure de silicium fritté sans ajouts de frittage contient peu de phase vitreuse inter-granulaire et alors sa résistance au fluage est élevée. Cependant une soudaine augmentation de la vitesse de fluage a été observée à haute température et attribuée à l'apparition d'un film liquide entre les grains. Les spectres de pertes mécaniques sont un argument pour cette interprétation puisqu'ils montrent clairement que la quantité de phase amorphe augmente avec les recuits à haute températures susceptibles de liquéfier les phases cristallines inter-granulaires.

REMERCIEMENTS

Le Fond National Suisse de la Recherche Scientifique est remercié pour son soutien financier.

REFERENCES

- [1] F. Wakai, F., S. Sakaguchi, Y. Matsuno, Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals, *Adv. Ceram. Mater.* 1 (1986) pp. 259-263.
- [2] C. Carry, A. Mocellin, Structural Superplasticity in Single Phase Crystalline Ceramics, *Ceramics International* 13 A (1987) pp.89-98.
- [3] R. Duclos, J. Crampon, B. Amana, Structural and Topological Study of Superplasticity in Zirconia Polycrystals, *Acta Metall.* 37 (1989) pp. 877-883.
- [4] M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, M. Nauer, C. Carry, Low Temperature Superplastic Flow of Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals, *J. Europ. Ceram. Soc.* 13 (1994) 103-111.
- [5] T. Rouxel, F. Wakai, The Brittle to Ductile Transition in a Si₃N₄/SiC Composite with a Glassy Grain Boundary Phase, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) pp. 3203-3213.
- [6] C. Herring, Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) pp. 437-445.
- [7] R.L. Coble, A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) pp. 1679-1682.
- [8] R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud, (Eds), *Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001*, *Mater. Sci. Forum* 366-368, 2001.
- [9] A.S. Nowick, and B.S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [10] A. Lakki, R. Schaller, M. Nauer, C. Carry, High temperature superplastic creep and internal friction of yttria doped zirconia polycrystals, *Acta metall. mater.* 41 (1993) pp. 2845-2853.
- [11] A. Lakki, R. Schaller, G. Bernard-Granger, R. Duclos, High temperature anelastic behavior of silicon nitride studied by mechanical spectroscopy, *Acta metall. mater.* 43 (1995) pp. 419-426.
- [12] P. Gadaud, B. Guisolan, A. Kulik, R. Schaller, Apparatus for high-temperature internal friction differential measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) pp. 2671-2675.
- [13] S. Testu, J.L. Besson, T. Rouxel, G. Bernard-Granger, Compressive Creep and Stress Relaxation Kinetics in a High Purity Silicon Nitride Ceramics in the 1400-1650 °C Range, *Key Eng. Mater.* 171-174 (2000) pp. 817-824.
- [14] M. Weller, Mechanical loss measurements on yttria- and calcia-stabilized zirconia, *J. of Alloys & Comp.* 211/212 (1994) pp. 66-70.
- [15] M. Nauer, C. Carry, Creep parameters of yttria doped zirconia materials and superplastic deformation mechanisms, *Scripta Metall. Mater.* 24, (1990) pp. 1459-1463.
- [16] G. Schoeck, E. Bisogni and J. Shyne, The activation energy of high temperature internal friction, *Acta Metall.*, 12 (1964) pp. 1466-1468.
- [17] M. Mazaheri, D. Mari, R. Schaller, High temperature mechanical spectroscopy of yttria stabilized zirconia reinforced with carbon nanotubes, *Phys. Status Solidi A* 207 (2010) pp. 2456-2460
- [18] M. Mazaheri, D. Mari, R. Schaller, G. Bonnefont, G. Fantozzi, High Temperature Mechanical Properties of Nanostructured Zirconia Reinforced with Carbon Nanotubes Processed by SPS, *Proceedings of the 12th European Inter-regional Conference on Ceramics (CIEC 12)*, Mons, Belgium, 7-9 September, 2010.
- [19] L. Donzel, A. Lakki, R. Schaller, Glass transition and α -relaxation in YSiAlON glasses and in Si₃N₄ ceramics studied by mechanical spectroscopy, *Phil. Mag. A*, 76 (1997) pp. 933-944.
- [20] G. Bernard-Granger, J. Crampon, R. Duclos, B. Cales, High temperature creep behaviour of β' -Si₃N₄/ α -YSiAlON ceramics, *J. European Ceramic Society* 17 (1997) pp. 1647-1654
- [21] S. Testu, R. Schaller, J.L. Besson, T. Rouxel, G. Bernard-Granger, Mechanical spectroscopy connected to creep and stress relaxation in a high resistant silicon nitride, *J. European Ceramic Society* 22 (2002) pp. 2511-2516.