

UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science et Ingénierie en Matériaux,
Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N° 49-2010

Thèse

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de surface

par
Cédric PATAPY

Présentée et soutenue le 4 Novembre 2010

**Comportement thermomécanique et
transformations de phase de matériaux
réfractaires électrofondus à très haute
teneur en zircon**

Thèse dirigée par : Thierry CHOTARD, Christian GAULT et Marc HUGER.

JURY :

Président de Jury

M. M. BOUSSUGE Maître de recherche HDR Centre des Matériaux, Mines ParisTech

Rapporteurs

M. F. CAMBIER Directeur de recherche BCRC (Mons-Belgique)
M. J. CHEVALIER Professeur des universités MATEIS, INSA Lyon

Examineurs

M. D. CHATEIGNER Professeur des universités CRISMAT-Université de Caen Basse-Normandie
M. T. CHOTARD Professeur des universités GEMH, Université de Limoges
M. M. GAUBIL Responsable R&D SEFPRO EF Saint-Gobain CREE
M. C. GAULT Professeur émérite GEMH, ENSCI
Mme. N. GEY Chargé de recherche CNRS LETAM, Université de Metz
M. M. HUGER Professeur des universités GEMH, ENSCI

Invités

M. L. MASSARD Ingénieur de recherche SEFPRO Saint-Gobain CREE

Remerciements

Ces trois années de thèse passées au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes valent bien de nombreux remerciements...

Tout d'abord, je remercie l'Agence Nationale de Recherche pour le financement de ce travail : merci notamment pour les inoubliables congrès au Brésil, en Allemagne, aux Pays-Bas...

Un grand merci à mes rapporteurs, les Professeurs Jérôme Chevalier et Francis Cambier pour m'avoir fait l'honneur de corriger ce travail et pour leurs commentaires très pertinents. Je remercie également tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions qui en sont ressorties.

J'adresse ma plus grande gratitude au triumvirat des Professeurs Thierry Chotard, Marc Huger et Christian Gault qui m'ont apporté un grand enrichissement (intellectuel) au cours de cette thèse. Je les remercie pour la confiance, l'écoute et l'aide qu'ils m'ont apporté depuis l'attribution de la thèse jusqu'à la dernière version corrigée de ce manuscrit.

A Thierry, j'adresse des remerciements tout particuliers pour son aide dans mes premiers pas dans l'enseignement, dans la rédaction des publications scientifiques et pour son initiation à la costumologie.

Je remercie Marc pour les nombreuses discussions scientifiques, le temps passé à la correction des trente rapports et des quarante powerpoints de ce projet et le rire communicatif qui a accompagné tout cela !

Que Christian soit remercié pour sa grande disponibilité et ses conseils. Merci d'avoir participé à ce travail (et certains congrès!) même si ce n'était pas prévu initialement...

Merci enfin à tous les trois pour votre grande synchronisation dans la correction du manuscrit et dans votre soutien pour l'après-thèse.

Cette thèse ayant donné lieu à plusieurs collaborations extérieures, je tiens à remercier vivement :

- Nathalie Gey, Michel Humbert et Alain Hazotte pour leur accueil chaleureux au sein du LETAM (Metz) et le partage de leur expérience de l'EBSD qui a été déterminant pour l'avancée de mes travaux ;
- Daniel Chateigner (CRISMAT-Caen) et Bachir Ouladiaff (ILL-Grenoble) sans qui les expériences réalisées à l'ILL n'auraient pas été possibles. Je souhaite, à ce sujet, à tout

un chacun d'aller au moins une fois dans sa vie faire une nuit blanche aux Grands Instruments...inoubliable... ;

- René Guinebretière (SPCTS-Limoges) qui m'a apporté ses lumières sur la zircone et qui nous a beaucoup apporté dans les collaborations avec le CRISMAT, l'ILL et le LETAM ;
- Emmanuel Joussein (GRESE-Limoges), dont l'expertise en lames minces et les premiers pas en EBSD sont pour beaucoup dans l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également les différents partenaires du programme ANR NOREV, pour les échanges au cours de ces trois années. J'adresse en particulier de vifs remerciements à Michel Gaubil, Ludovic Massard et Isabelle Cabodi de la société Saint-Gobain CREE pour leur grande disponibilité (notamment pour répondre à mes e-mails) et leur soutien, à l'équipe du Centre des Matériaux de MinesParisTech (Michel Boussuge, Yang, Laetitia) pour les discussions sur les modules d'Young et autres considérations mécaniques, à la société EuroPhysicalAcoustics (Alain Proust, David Marlot) et au laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon (Nathalie Godin, Thierry Douillard, Mohamed R'Mili, Arnaud) pour les collaborations en émission acoustique et en microscopie.

Je n'oublie bien sûr pas tous ceux qui m'ont accompagné dans mon petit périple au cours de ces trois années. Je commencerai par les membres du Labo US ! Merci à Alexandra pour sa « MacGyver attitude » et pour avoir partagé quelques heures de tension lors des manip de traction, à Renaud pour les courses, sa bonne humeur (et pour m'avoir pris mon PC neuf) et à Romuald pour sa capacité à neutraliser les blagues de Steve....

Un grand merci pour tous les rires et bonnes soirées avec la dream team du GEMH : Elodie, Samir, Sarah, Julie, Pierre, Céline, Julien, Steve, Aurélien (à moitié SPCTS quand même) et...Marianne ! Merci à tous de m'avoir fait croire que j'étais une star au bowling et que j'étais drôle. Je vous souhaite à chacun beaucoup de bonheur et de...succès !

Je suis reconnaissant à toutes les personnes de l'ENSCI et des deux laboratoires GEMH et SPCTS avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, chercheurs, techniciens, personnels administratifs ou étudiants, mais que je ne vais pas nommer pour éviter d'en oublier !

Merci enfin à tous mes amis de longue date (Christophe, Alexandre, Franck, Pierre, Thomas, Julien, Anaïs, ...et j'en oublie) que je n'ai bien sûr pas délaissé pendant ma thèse.

Enfin merci à Cécile, à mes proches et notamment ma grand-mère, ma mère et ma sœur pour leur soutien de tous les jours.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES MATERIAUX REFRACTAIRES ELECTROFONDUS A TRES HAUTE TENEUR EN ZIRCONÉ.....	3
I Introduction	3
II Généralités sur leur élaboration et application	3
<i>II.1 Fours verriers et verres « spéciaux ».....</i>	<i>3</i>
<i>II.2 Matériaux réfractaires électrofondus et THTZ : résistance à la corrosion.....</i>	<i>5</i>
<i>II.3 Etapes critiques de la vie du réfractaire électrofondu.....</i>	<i>7</i>
II.3.1 Electrofusion et coulée.....	7
II.3.2 Refroidissement contrôlé (recuisson).....	8
II.3.3 Première mise en température (attrempage) et campagnes de fabrication.....	10
III Aspects microstructuraux	10
<i>III.1 Croissance de solidification dendritique de la zircone: analogie avec les métaux... 10</i>	<i>10</i>
<i>III.2 Structure 3D : double percolation des phases</i>	<i>13</i>
<i>III.3 ZrO₂ : transformations de phases et aspects cristallographiques</i>	<i>14</i>
III.3.1 Phases cristallographiques de la zircone.....	15
III.3.2 Transformation cubique-quadratique.....	16
III.3.3 Transformation quadratique-monoclinique.....	18
<i>III.3.3.1 Théorie phénoménologique de la transformation.....</i>	<i>18</i>
<i>III.3.3.2 Présentation des différentes variantes cristallographiques.....</i>	<i>20</i>
<i>III.3.3.3 Aspect microstructural : illustration des variantes dans une zircone yttrée électrofondué.....</i>	<i>22</i>
IV Propriétés thermomécaniques et endommagement	23
<i>IV.1 Propriétés d'élasticité.....</i>	<i>24</i>
<i>IV.2 Endommagement et fissuration.....</i>	<i>26</i>
<i>IV.3 Comportement au fluage : étude de la viscoplasticité</i>	<i>29</i>
V Conclusion.....	32

Références bibliographiques du chapitre I	34
 CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	39
I Introduction	39
II Moyens de caractérisation thermomécanique	39
<i>II.1 Echographie ultrasonore en température en mode barre longue.....</i>	<i>40</i>
<i>II.2 Dispositif de traction-compression en température.....</i>	<i>42</i>
<i>II.3 Emission acoustique en température</i>	<i>44</i>
III Observations microstructurales et analyses cristallographiques	48
<i>III.1 Microscopie optique en transmission avec lumière polarisée</i>	<i>49</i>
<i>III.2 Microscopie électronique à balayage sous pression contrôlée</i>	<i>51</i>
<i>III.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)</i>	<i>53</i>
III.3.1 Définition d'une orientation cristallographique et représentations associées.....	53
<i>III.3.1.1 Définition d'une orientation cristallographique.....</i>	<i>54</i>
<i>III.3.1.2 Représentation standard des données d'orientations</i>	<i>56</i>
III.3.2 Principe du dispositif utilisé.....	57
III.3.3 Acquisition de cartographies d'orientation sur la zircone	59
III.3.4 Exploitation des résultats	60
<i>III.4 Diffraction des neutrons.....</i>	<i>61</i>
III.4.1 Particularités et avantages du faisceau neutronique.....	61
III.4.2 Dispositif expérimental utilisé : Berceau d'Euler couplé à la ligne D1B	62
III.4.3 Exploitation des résultats	64
IV Conclusion.....	65
Références bibliographiques du chapitre II.....	67
 CHAPITRE III : PRESENTATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX ETUDIÉS	71
I Introduction	71
II Composition, élaboration et microstructure.....	71
<i>II.1 Composition chimique.....</i>	<i>71</i>

II.2	<i>Elaboration</i>	72
II.3	<i>Organisation des phases et propriétés mécaniques</i>	73
III	Les constituants : phase vitreuse et zircon monoclinique	77
III.1	<i>La phase vitreuse</i>	77
III.2	<i>Zircon monoclinique et microstructure induite</i>	79
IV	Caractérisation multi-échelle des matériaux	82
IV.1	<i>Hétérogénéités à différentes échelles</i>	82
IV.1.1	<i>Microstructure et propriétés physiques</i>	82
IV.1.2	<i>Défauts d'élaboration</i>	84
IV.2	<i>Texturation liée à la solidification et au refroidissement</i>	86
IV.2.1	<i>Croissance et germination des dendrites cubiques</i>	87
IV.2.1.1	<i>Observation en lumière polarisée</i>	87
IV.2.1.2	<i>Identification en EBSD</i>	91
IV.2.2	<i>Formation des variantes cristallographiques au refroidissement</i>	93
IV.2.3	<i>Influence du gradient thermique de refroidissement</i>	95
V	Conclusion	98
	Références bibliographiques du chapitre III	100
	CHAPITRE IV : ELASTICITE ET ENDOMMAGEMENT	101
I	Introduction	101
II	Evolution du module d'Young et activité acoustique au cours d'un cycle thermique à 1500°C	101
II.1	<i>Matériau THTZ-A</i>	102
II.2	<i>Matériau THTZ-B</i>	104
III	Evolutions microstructurales et endommagement	105
III.1	<i>Evolution des propriétés d'élasticité en lien avec la microstructure</i>	105
III.1.1	<i>Etat de microfissuration post-traitement thermique</i>	106
III.1.2	<i>Chauffage</i>	108
III.1.3	<i>Comportement au refroidissement</i>	110
III.2	<i>Facteurs influençant l'endommagement</i>	114

III.2.1	Transformation M-Q de la zirconne.....	115
III.2.2	Viscosité de la phase vitreuse	116
III.2.3	Evolution de l'endommagement	118
IV	Effet du traitement thermique à 1500°C comparé à la recuisson.....	119
IV.1	<i>Influence de cycles thermiques successifs.....</i>	<i>119</i>
IV.2	<i>Effet « d'effacement » de texture.....</i>	<i>121</i>
V	Conclusion.....	122
	Bibliographie Chapitre IV.....	124
CHAPITRE V : COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE SOUS CONTRAINTE		
UNIAXIALE		
125		
I	Introduction	125
II	Comportement sous sollicitation uniaxiale à haute température	125
II.1	<i>De l'élasticité à la viscoplasticité</i>	<i>125</i>
II.1.1	Comparaison entre le module d'élasticité mesuré par échographie ultrasonore et celui mesuré par essai de traction.....	126
II.1.2	Comportement lors de chargements alternés symétriques traction-compression	127
II.1.2.1	<i>Influence du sens de cyclage à 1100°C.....</i>	<i>127</i>
II.1.2.2	<i>Comportement dans le domaine 1100-1500°C.....</i>	<i>128</i>
II.1.2.3	<i>Analyse et interprétation.....</i>	<i>129</i>
II.2	<i>Comportement en traction au cours du refroidissement.....</i>	<i>133</i>
II.2.1	Domaine haute température (1500°C et 1200°C)	134
II.2.2	Domaine basse température (900°C et 20°C)	136
III	Passage de la transformation Q→M sous contrainte.....	138
III.1	<i>Déformation $\epsilon_{Q\rightarrow M}$ associée à la transformation sous contrainte au refroidissement</i>	<i>139</i>
III.1.1	Protocole expérimental	139
III.1.2	Résultats	140
III.1.3	Analyse quantitative de $\epsilon_{Q\rightarrow M}$	143

<i>III.2</i>	<i>Interprétation des résultats</i>	144
III.2.1	Notion de « plasticité de transformation »	144
III.2.2	Différentes contributions possibles à $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$	145
III.2.3	Discussion	146
III.2.4	Effet mémoire sur la déformation $\varepsilon_{M \rightarrow Q}$ lors d'un chauffage ultérieur	152
<i>III.3</i>	<i>Corrélation avec l'histoire thermique des matériaux résultant de la recuisson</i>	152
III.3.1	Champ de contraintes au sein du bloc lors de la recuisson.....	153
III.3.2	Relation avec la texture cristallographique en bord de bloc	154
III.3.3	Effet mémoire sur la déformation $\varepsilon_{M \rightarrow Q}$ lors d'un chauffage.....	155
III.3.4	Discussion	156
IV	Conclusion	157
	Références bibliographiques du chapitre V	159
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	161
	ANNEXES	165

Introduction Générale

Le haut niveau de qualité requis par les nouvelles applications verrières (marché des écrans plats et afficheurs LCD, etc.), conjugué au besoin d'étendre la durée de vie des fours de fusion de ces verres corrosifs, nécessite le développement de nouveaux matériaux réfractaires électrofondus à Très Haute Teneur en Zircon (THTZ). Utilisés en particulier dans les parois du four qui sont en contact avec le verre, ces matériaux réfractaires sont eux-mêmes obtenus par un procédé de fonderie analogue aux métaux. Le mélange d'oxyde souhaité est fondu en auto-creuset dans un four électrique avant d'être coulé dans un moule, puis refroidi de manière lente et contrôlée (recuisson). Même si les premiers matériaux de type THTZ ont été élaborés dans les années 1970, ce procédé complexe (fusion au-delà de 2000°C) n'est, encore aujourd'hui, pas parfaitement maîtrisé. Le refroidissement contrôlé constitue en particulier une étape critique (pour la maîtrise de la microstructure) difficile à appréhender. En outre, le développement permanent de nouvelles compositions de matériaux réfractaires, pour répondre aux besoins spécifiques de marchés en émergence, est également souvent source de difficultés supplémentaires dans les différentes étapes d'élaboration.

C'est dans ce contexte et dans l'objectif de dégager, à terme, des outils de modélisation des étapes du procédé aujourd'hui difficiles à maîtriser que, deux programmes de recherche nationaux se sont succédés depuis 2002 sur cette thématique. Un premier programme sur les **PRO**priétés **ME**cano**THE**rmiques de **RE**fractaires s'est déroulé entre 2002 et 2005. PROMETEREF a ainsi permis l'acquisition des premières données thermomécaniques sur des matériaux électrofondus standards (Alumine-Zircon-Silice) et à très haute teneur en zircon. Il a aussi permis d'acquérir une compréhension générale de l'organisation spécifique des différentes phases au sein de la microstructure résultant du procédé d'élaboration. Ce travail de recherche s'est poursuivi dans le cadre d'un deuxième programme portant sur les **NO**uveau**RE**fractaires **Verriers** (2007-2010). Exclusivement consacré aux matériaux THTZ, et en particulier à de nouvelles nuances, NOREV avait pour objectifs d'enrichir la base de données thermomécaniques sur ces nouveaux produits, d'améliorer la compréhension des microstructures complexes de ces matériaux, et d'obtenir des outils de modélisation opérationnels et pertinents pour mieux appréhender les difficultés liées au procédé d'élaboration. Le programme NOREV a permis la collaboration de trois laboratoires publics de recherche (le **Centre des Matériaux** de **Mines ParisTech**, le

laboratoire **MATEIS** de l'**INSA de LYON** et le **GEMH** de l'**ENSCI**) et de trois industriels (**ICAR**, **EuroPhysicalAcoustics** et **Saint-Gobain CREE**).

Partie intégrante de NOREV, le travail présenté ici a été réalisé au sein du GEMH. Il a plus particulièrement porté sur deux nuances de matériaux THTZ, différenciées par leur phase vitreuse : l'une plutôt sodique et l'autre plutôt borique. L'objet de cette étude était de disposer, pour ces deux matériaux, d'un ensemble de données thermomécaniques (propriétés d'élasticité, lois de comportement) afin d'alimenter le modèle de simulation mais également d'étudier précisément les caractéristiques microstructurales et cristallographiques du squelette dendritique de zircon. Souhaitant caractériser les matériaux tels qu'ils sont au moment même de la cuisson, nous nous sommes efforcés d'effectuer les essais à l'issue de traitements représentatifs de cet état (ou en s'en approchant). Pour ce travail, plusieurs techniques ont été développées et/ou mises en œuvre pour la caractérisation des propriétés mécaniques à haute température (échographie ultrasonore, traction-compression, émission acoustique). De plus, de nombreuses collaborations ont été entreprises avec d'autres laboratoires extérieurs au programme NOREV (**SPCTS-Limoges**, **GRESE-Limoges**, **ILL-Grenoble**, **CRISMAT-Caen** et **LETAM-Metz**) sur des méthodes de caractérisation microstructurale, de l'échelle macroscopique (microscopie optique, diffraction des neutrons, etc.) jusqu'à une échelle très fine (diffraction des électrons rétrodiffusés).

Dans le **chapitre I**, une synthèse bibliographique concernant l'élaboration des matériaux THTZ, leurs caractéristiques microstructurales et l'état des connaissances des propriétés thermomécaniques à l'issue de PROMETHEREF est présentée. Bien que la zircon ait été intensivement étudiée au cours des quarante dernières années, ces études, disponibles dans la littérature, concernent généralement des zircons dopés. Nous verrons en réalité que le cas spécifique des produits électrofondus, avec la formation d'un matériau massif quasi-exclusivement formé de zircon monoclinique, a, jusqu'à présent, été très peu étudié. De la même façon, nous verrons également que l'essentiel des données, concernant les propriétés thermomécaniques de THTZ, ne sont que très récentes et résultent du programme de recherche PROMETHTEREF.

Le **chapitre II** est dédié à la présentation des différentes techniques expérimentales, souvent originales, mises en œuvre au cours de cette étude. On distinguera principalement les dispositifs de caractérisation du comportement mécanique à haute température et les moyens de caractérisation de la microstructure. L'application de ces méthodes a naturellement donné lieu à des échanges au sein du programme NOREV mais également avec de nombreux partenaires extérieurs.

Le **chapitre III** se focalise sur la présentation et la caractérisation, à l'état brut de recuisson, des deux nuances de THTZ, qui ont été au cœur de ce travail. Il revient sur l'organisation biphasée percolante de ce type de matériau. Il met en évidence également les différents défauts et hétérogénéités relatifs au procédé d'électrofusion. Un effort particulier a été consacré à l'étude de la microstructure multi-échelle formée lors du refroidissement des blocs, en s'intéressant notamment à l'organisation cristallographique qui résulte de la solidification, puis aux passages successifs des différentes transformations de phases de la zirconie.

Le **chapitre IV** présente l'évolution des propriétés d'élasticité au cours d'un traitement thermique à 1500°C des deux nuances étudiées, en relation avec l'évolution de leur microstructure. Cette partie est l'occasion de montrer la corrélation existant entre les mesures de propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore et les données d'émission acoustique, et d'essayer notamment, de mieux comprendre la chronologie des mécanismes microstructuraux responsables du développement de l'endommagement. L'objectif est déjà, à ce stade, de vérifier l'analogie entre les traitements thermiques pratiqués en laboratoire et l'étape de recuisson qui nous intéresse plus particulièrement.

Enfin, dans le **chapitre V**, nous nous intéressons au comportement mécanique à haute température des deux matériaux THTZ, à l'aide d'essais de traction et de compression, principalement effectués au cours du refroidissement. L'objectif de cette partie est de mieux comprendre le rôle de chaque phase constitutive (zirconie et phase vitreuse) sur le comportement mécanique global à haute température, mais également d'identifier l'influence de la différence de composition chimique de la phase vitreuse sur ce comportement. Puis, en vue d'identifier par analogie le champ de contraintes thermomécaniques présent au cours de la recuisson, des essais de refroidissement sous contrainte uniaxiale de traction et de compression sont présentés et analysés, notamment d'un point de vue microstructural, et corrélés aux données issues des matériaux bruts de recuisson.

Chapitre I : les matériaux réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon

I Introduction

L'utilisation de matériaux réfractaires électrofondus dans la fabrication de fours verriers constitue un des progrès les plus importants de cette industrie au cours du XX^{ème} siècle. De multiples variétés de ces matériaux, essentiellement issues du système alumine-zircon-silice ont été développées afin de répondre aux besoins spécifiques de l'industrie du verre. Parmi celles-ci, des nuances à très haute teneur en zircon ont émergées au début des années 1970. Bien que ce type de matériau haut de gamme s'impose aujourd'hui dans de plus en plus d'applications pour les verres spéciaux, ses caractéristiques mécaniques et microstructurales restent encore mal connues. En outre, de nouvelles nuances sont en cours de développement pour répondre aux attentes toujours plus exigeantes du marché.

Ce chapitre bibliographique vise à :

- préciser les conditions d'utilisation et les étapes clés de la vie d'un matériau réfractaire électrofondu à très haute teneur en zircon ;
- réaliser un état des lieux sur les caractéristiques microstructurales et thermomécaniques inhérentes à ces matériaux.

II Généralités sur leur élaboration et application

Les besoins de nouvelles compositions de matériaux réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon (THTZ) sont motivés par des contraintes technologiques d'élaboration (élévation des températures de fusion, fabrication de verres de haute pureté) ainsi que par une volonté de réduire les coûts afin de limiter les périodes d'arrêt lors du changement des cuves réfractaires et diminuer les besoins énergétiques.

II.1 Fours verriers et verres « spéciaux »

La nature d'un four verrier est intimement liée au produit verrier fabriqué (**tableau I-1**) [[MASS-05](#), [BART-05](#), [REYN-00](#), [DAVI-01](#)].

Les différentes parties d'un four dépendent de la technologie employée ; d'une manière générale on distingue :

- **une zone d'enfournement** qui reçoit les matières premières. C'est une zone de fort gradient thermique où l'érosion des matières premières se conjugue à la corrosion du verre.
- **la cuve du four** qui comprend les zones de fusion, d'affinage et de travail. Cette zone contient également de forts gradients thermiques dus aux différences de température entre le verre en fusion et les parois extérieures du four, parfois refroidies à l'air pulsé.
- **la superstructure** qui constitue la structure extérieure du four et comprend les maçonneries, la voûte ainsi que les niches d'enfournement [MASS-05, FOUR-00].

	Exemples	Four verrier
V. creux	Verre d'emballage, verre de ménage	Four à boucle
V. plat	Vitre, vitrocéramique, verre trempé (sécurité), ...	Four « float »
V. de renforcement	Fibre de renforcement pour automobile, bâtiment, ...	Four électrique
V. spéciaux	Vitrocéramique, écran plat, vitrification des déchets, tube cathodique (écrans), verre optique (lentille, fibre...)	Four électrique Four oxygène-gaz
V. artistique	Vitrail, sculpture, architecture	Four à pot

Tableau I- 1 : Production verrière et type de four associé [MASS-05].

Outre des fours verriers utilisant un procédé de coulée continue, des fours à bassin journalier, dont la capacité est plus modeste, sont utilisés. Ces technologies, plus adaptées à l'élaboration de verres spéciaux en termes de quantités produites, sont essentiellement de deux types : les fours à oxygène-gaz (ou oxyfuel) et les fours électriques (**figure I-1**).

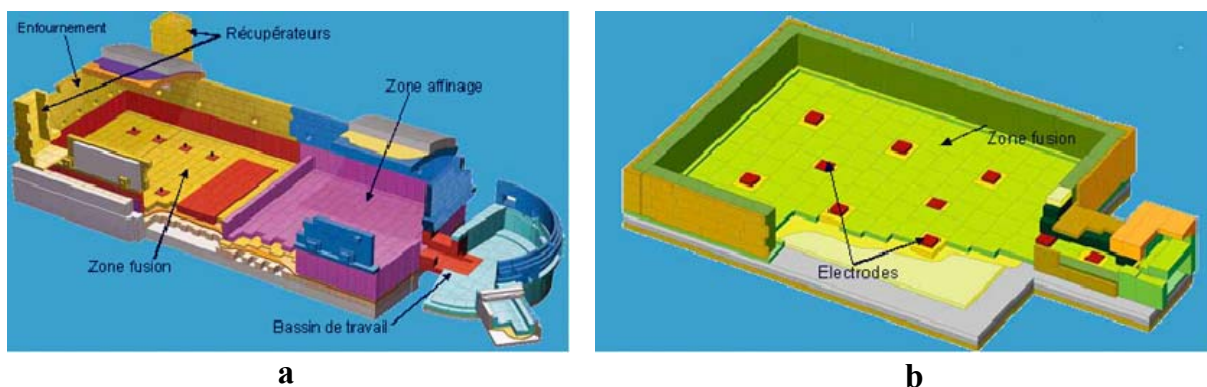


Figure I- 1 : Four oxygène-gaz (a) et four électrique (b) [MASS-05].

Dans le **four à oxygène-gaz**, l'air de combustion (aérocombustion) est remplacé par de l'oxygène, ce qui augmente la température de flamme et l'échange flamme-bain [RATT-99]. Ceci réduit le coût d'investissement du four (absence de régénérateur) ainsi que les

émissions polluantes. Toutefois, son coût de fonctionnement élevé (prix de l'oxygène) le réserve essentiellement pour des productions spécifiques (verres borosilicatés ou verres pour écrans de télévision) pour lesquelles les fumées émises corrodent trop fortement les réfractaires des régénérateurs des fours électriques.

L'utilisation de **fours électriques** à bassin est, pour sa part, facilitée par la capacité du verre à devenir conducteur à haute température [DUVI-93]. Des électrodes en molybdène plongent dans le bain à travers la sole. Ces fours ont un meilleur rendement énergétique que les fours à flamme mais sont limités par le coût de l'énergie. Ils sont particulièrement adaptés pour l'élaboration du verre opale au fluor, du verre au plomb (« cristal ») ou encore pour la fabrication de fibres de verre d'isolation [REYN-00].

Les verres spéciaux sont définis essentiellement par trois critères : une composition chimique éloignée de la formulation sodocalcique classique, des matières premières onéreuses et des applications très spécialisées. Ces produits de très haute performance requièrent un tel niveau de qualité qu'ils conditionnent le choix de matériaux réfractaires hauts de gamme et sont à l'origine de nouvelles générations de produits dont les matériaux réfractaires THTZ.

II.2 Matériaux réfractaires électrofondus et THTZ : résistance à la corrosion

Historiquement parlant, une innovation majeure dans le domaine des réfractaires verriers est intervenue en 1925, lorsque G.S. Fulcher (société Corning) a mis au point les premiers blocs de mullite électrofondus (alumine-silice) à 75% d' Al_2O_3 et 25% de SiO_2 [FULC-26, ENDO-90, LATA-05, BART-05]. Ce procédé, à l'époque révolutionnaire, de fusion dans des fours à arc électrique, a permis l'émergence d'une première génération de produits électrofondus constitués de cristaux de mullite et de corindon, enrobés dans une phase vitreuse. L'ajout, un an plus tard, de ZrO_2 (entre 30 et 41%) pour améliorer l'inertie chimique des produits, a donné lieu à la première formulation dite Alumine-Zircone-Silice (AZS). Dès la fin de la seconde guerre mondiale, ces compositions vont se généraliser dans la plupart des fours de fusion verrière en constituant la couche la plus intérieure du four au contact du verre. La solidification post-fusion permet, contrairement à une élaboration par frittage conventionnel, d'obtenir un matériau extrêmement dense avec une structure resserrée des cristaux et une porosité très réduite (<5% à comparer avec des matériaux agglomérés où elle peut atteindre 20%) [MASS-05, GAUB-96, ALPE-70].

Les réactions chimiques intervenant entre le réfractaire et le verre ont été largement étudiées et expliquées lors de travaux portant sur la corrosion statique et dynamique, menés

conjointement par les fabricants de verres et de réfractaires [FLEI-09, AYDI-04, RECA-69, ZBOR-09, FRED-00]. La corrosion des produits réfractaires de type AZS entraîne le rejet dans le verre de quantités significatives d'alumine et d'un peu de zircon, susceptibles de créer des défauts (pierres, cordes,...) dans le verre [DAVI-01]. La **figure I-2** illustre la dégradation d'un réfractaire AZS comparativement à celle d'un THTZ, en présence d'un verre sodocalcique. On remarque, pour l'AZS, l'attaque préférentielle de la zone alumineuse et le relargage de l'alumine à l'interface réfractaire-verre. D'un point de vue résistance à la corrosion, des études ont montré que cette alumine pouvait former, à l'aide du verre sodocalcique, une couche protectrice contre la corrosion du réfractaire, ceci expliquant la large utilisation des compositions AZS pour la fabrication du verre standard. Toutefois, cela n'empêche pas la présence de résidus de réfractaire dans le verre et si un verre sodocalcique standard peut supporter un taux de défaut non nul, la très haute technicité des verres spéciaux ne le permet pas.

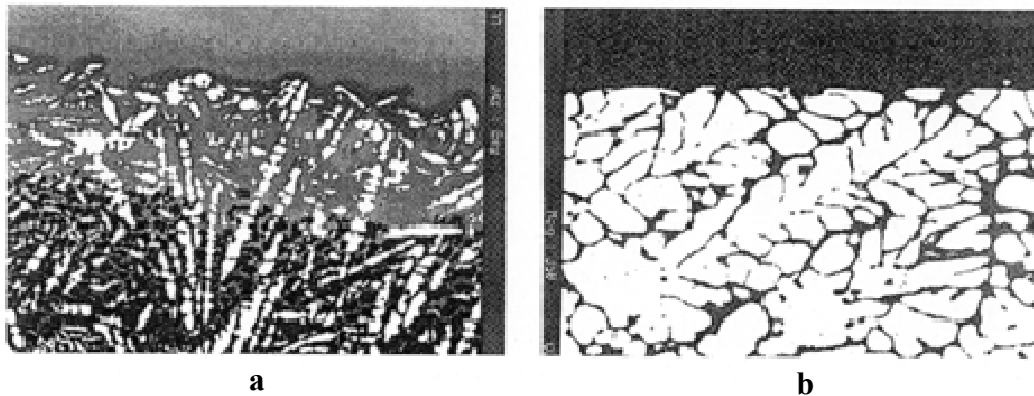


Figure I- 2 : Dégradation de l'interface réfractaire-verre sodocalcique : pour un AZS (a), pour un THTZ (b) [DUVI-99].

En outre, les performances de résistance à la corrosion d'un AZS se trouvent fortement réduites en présence de toute autre composition verrière [ENDO-90]. C'est dans cet objectif que de nouvelles compositions à très haute teneur en zircon (>90%) ont été développées dès 1978 par la société Toshiba Monofrax avec l'ambition de réduire le plus possible l'alumine du système ternaire AZS en la substituant par de la zircon [ENDO-90, DUVI-99, NELLS-97]. Ces produits contiennent une forte proportion de zircon monoclinique non dopée à température ambiante et gardent leur intégrité au refroidissement malgré le fort changement de volume associé au passage de la transformation quadratique-monoclinique de la zircon (~4%). Cette performance est associée à la présence d'une phase amorphe percolante permettant d'accommoder une grande partie des contraintes thermomécaniques ainsi générées.

C'est donc très logiquement que les matériaux THTZ sont aujourd'hui largement utilisés dans les fours oxygène-gaz et les fours électriques (niches d'enfournement, blocs palissades, sole, gorges, canaux de distribution, feeders, superstructures de feeders immergés, porte et banquette d'électrodes) afin d'apporter :

- une meilleure résistance à la corrosion lors de la fabrication de vitrocéramiques, borosilicates, opales au fluor ;
- une meilleure qualité pour les verres TV, le verre au plomb ou les vitrocéramiques [LATA-05, MASS-05, DAVI-01].

II.3 Etapes critiques de la vie du réfractaire électrofondu

La vie d'un bloc de réfractaire électrofondu, depuis la fusion jusqu'à la mise au rebut en fin de campagne de fabrication du verre, implique la maîtrise d'une haute technicité en raison des grandes dimensions des produits fabriqués (de l'ordre du mètre cube) et des très hautes températures rencontrées. Chaque étape de la vie du réfractaire, représentée en **figure I-3**, doit être parfaitement contrôlée afin de permettre une durée de vie optimale estimée aujourd'hui en moyenne, pour un THTZ, à une douzaine d'années.

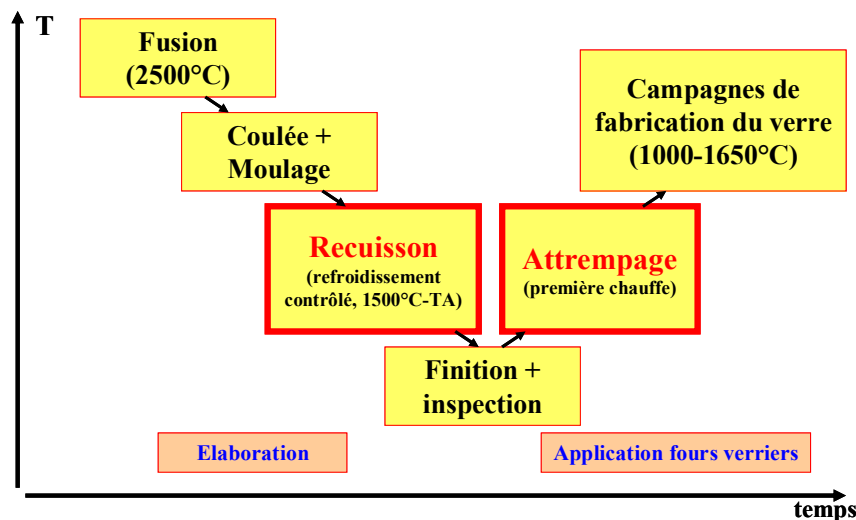


Figure I- 3 : Etapes d'élaboration et de mise en application d'un THTZ.

II.3.1 Electrofusion et coulée

Les matières premières (sable de zircon, zircon de synthèse, ...) [GAUB-96] sont versées au sein d'un four électrique discontinu de type Héroult équipé de trois électrodes en graphite. Pour des produits THTZ, les énergies spécifiques mises en jeu pour la fusion avoisinent les 3000 kWh/tonne avec une température de près de 2500°C. Pour limiter le bullage lors du contact verre-réfractaire, le matériau doit être le plus oxydé possible pour éviter la sous-stœchiométrie en oxygène et la ségrégation de certaines impuretés (ex : Fe₂O₃).

Malgré cette précaution, les électrodes en graphite entraînent cependant une légère sous-stoechiométrie des produits THTZ. Après affinage, le liquide en fusion est coulé dans des moules avant de subir un refroidissement lent et contrôlé (recuisson). Trois types de moules se distinguent généralement [MASS-05]:

- les moules de type « sable » agglomérés par des résines organiques ou minérales. Ils sont disposés dans des caissons métalliques comblés par un agent de calage pulvérulent. Ceux-ci doivent résister le temps de la formation d'une couche protectrice solidifiée du liquide en fusion. Ils sont largement utilisés pour les produits AZS dont la température du liquidus est généralement en-dessous de 1900°C ;
- les moules de type « graphite » formés de plaque de graphite avec également un agent de calage. Ils résistent à des températures supérieures à 2000°C et se voient largement utilisés pour les électrofondus à haute teneur en alumine et en zircon ;
- les moules métalliques refroidis par eau pour les pièces assez minces comme les pièces cruciformes AZS des régénérateurs de fours verriers.

II.3.2 Refroidissement contrôlé (recuisson)

Le mélange en fusion, coulé dans le moule, est refroidi de manière lente et contrôlée. Suivant la taille du bloc élaboré, cette étape peut durer jusqu'à trois semaines. Il peut être choisi de laisser refroidir le bloc dans son moule en adaptant la conductivité thermique de l'agent de calage (méthode dite « sans transfert à chaud ») ou de démouler le bloc dès que la croûte extérieure est solidifiée, ceci afin de le mettre dans une caisse avec un agent de calage pulvérulent adapté ou dans une enceinte à température régulée (méthode dite « avec transfert à chaud ») ; **figure I-4) [MASS-05].**

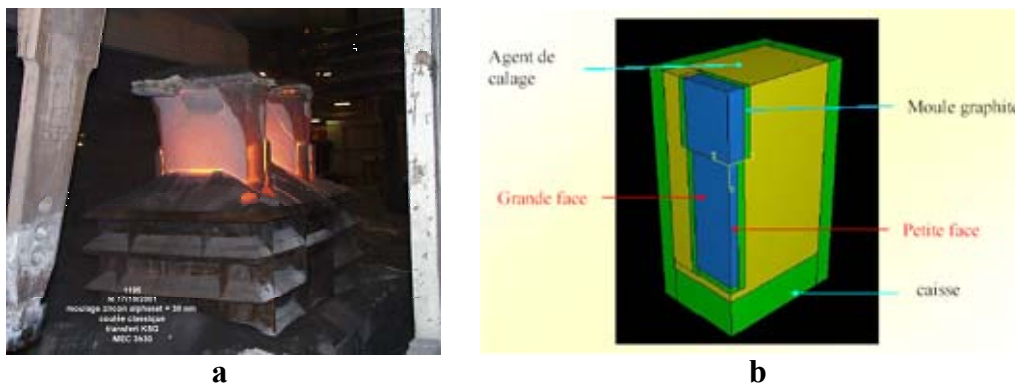


Figure I- 4 : Etape de démoulage du bloc (méthode avec transfert à chaud (a) et schéma de l'ensemble moule-agent de calage-bloc de réfractaire électrofondu (b) [MASS-05].

Le type de moule, le moyen de transfert, la géométrie des blocs ou encore la nature de l'agent de calage influencent largement le comportement thermique du bloc et donc son état

de contraintes au cours du refroidissement. La maîtrise du comportement thermomécanique du binôme bloc de réfractaire / moule est une étape essentielle pour éviter l'apparition de fissuration macroscopique [MASS-05].

Dès 1994, S.L. Cockcroft [COCK-94a, COCK-94b] réalise une étude statistique post-recuisson des types de fissurations macroscopiques sur des blocs AZS et met en évidence des fissures longitudinales et transversales. L'étude fractographique montre que les fissures de type transversal sont plutôt dues à des mécanismes intervenant à haute température tandis que les fissures longitudinales apparaissent en dessous de la zone de transition vitreuse de la phase amorphe. S'inspirant des travaux de B.G. Thomas [THOM-87], l'auteur met en évidence, grâce à un modèle par éléments finis de type thermo-élastique 3D, l'apparition de fortes contraintes de traction, après passage de la transformation quadratique-monoclinique (Q→M) de la zircon. A.G. Evans [EVAN-98] utilise, pour sa part, un modèle de type Drucker-Prager pour étudier également un bloc de matériau AZS. L'objectif est ici de comprendre l'influence de la déformation plastique se produisant à haute température sur la fissuration. Dès lors que la surface du bloc se trouve assez refroidie pour passer la transformation Q→M de la zircon, d'importantes contraintes de traction se créent au cœur du bloc, entraînant des déformations plastiques menant à la ruine finale du bloc (rupture). Ces déformations dépendent de la taille du bloc, de la déformation induite par la transformation de la zircon, de sa distribution et du profil de refroidissement. D'autres études de ce type ont également été menées par T.J. Wang [WANG-00] avec un modèle 2D pour des blocs AZS et par D. Au [AU-02] sur un bloc d'électrofondu à haute teneur en alumine. Dans le cadre du programme ANR PROMETHEREF au début des années 2000, K. Madi [MADI-06] a réalisé une simulation numérique du refroidissement d'un volume mésoscopique (quelques μm^3) de matériau THTZ entre 800°C et la température ambiante. Ce modèle considère un comportement élastique pour la zircon et visco-plastique pour la phase vitreuse. Les résultats issus de ce modèle montrent un niveau de contrainte de traction maximal en surface du volume et aux interfaces zircon-phase vitreuse, pouvant entraîner des phénomènes de fissuration au sein de la phase vitreuse sous forme de décohésions interfaciales. En réalité, il existe une véritable carence en termes de simulation du comportement thermomécanique d'un bloc de THTZ au refroidissement, notamment en raison de la méconnaissance des propriétés mécaniques et du comportement en température de ce type de matériau.

Une fois refroidi, le bloc est usiné et rectifié pour enlever les retassures éventuelles (cavités dues à la contraction du cœur du produit lors à la solidification), la zone dite de

trempe sur la périphérie du bloc et atteindre les dimensions voulues. Le bloc obtenu peut alors être utilisé pour la construction du four verrier où il va subir une mise en température de fonctionnement : l'attrempage.

II.3.3 Première mise en température (attrempage) et campagnes de fabrication

Comme la cuisson, la mise en température de fonctionnement est une étape délicate qui demande un contrôle optimal des vitesses de chauffe. Des études ont été conduites sur des blocs au cours de l'attrempage. L'une d'entre elles a été menée par les verreries VMC-Souchon Neuvesel et le fabricant de réfractaires SEPR sur des blocs AZS [TRIB-95]. Les calculs thermomécaniques, en conditions thermo-élastiques, ont révélé une zone de contraintes maximales de traction localisée à proximité de la face externe des blocs, dans leur partie supérieure.

Lors du fonctionnement nominal du four, les matériaux réfractaires électrofondus subissent le champ de contraintes dû au gradient de température existant entre le verre en fusion (zone chaude) et la face extérieure (zone froide). Des contraintes sont aussi générées par la pression hydrostatique exercée par le verre.

III Aspects microstructuraux

La partie précédente nous a permis de préciser le contexte dans lequel les matériaux réfractaires électrofondus THTZ sont élaborés et mis en œuvre. Les étapes de cuisson et d'attrempage donnent naissance à d'importantes contraintes thermomécaniques pouvant induire des fissurations. Alors que nous nous sommes jusqu'à présent plutôt intéressés à décrire les phénomènes intervenant à l'échelle macroscopique du bloc lors de la cuisson et de l'attrempage, notamment la fissuration, nous décrirons, dans la suite, les caractéristiques microstructurales des différentes phases en présence, i.e. du squelette dendritique de zircon et de la phase vitreuse. Nous aurons également l'occasion de rendre compte de manière précise de la complexité microstructurale d'une zircon subissant des transformations de phase, l'arrangement microstructural de ces phases étant intimement relié avec les contraintes internes générées plus localement au sein du matériau lors d'un traitement thermique.

III.1 Croissance de solidification dendritique de la zircon: analogie avec les métaux

La microstructure de solidification rencontrée dans les produits électrofondus, et notamment dans les THTZ, est liée au mode d'élaboration par électrofusion, qui entraîne un

refroidissement à partir d'un état entièrement liquide. Contrairement à la grande majorité des matériaux céramiques, les phénomènes de germination-croissance des grains ne sont pas le résultat d'un frittage conventionnel de poudre, mais découlent du passage liquide-solide lors du refroidissement d'un bloc. En ce sens, de nombreuses analogies peuvent être faites avec les microstructures de refroidissement des métaux lors des procédés de fonderie [LESO-86, ALPE-70].

D'une manière générale, le passage de l'état liquide à l'état solide s'accompagne d'une baisse d'enthalpie. Pour se solidifier, le mélange liquide a besoin d'évacuer de la chaleur, ce qu'il fait plus ou moins vite selon la conductivité thermique du mélange et le gradient thermique présent au sein du bloc. Comme nous l'avons souligné auparavant, ceci dépend en particulier des caractéristiques de moulage utilisées (géométrie, agent de calage, etc.). La solidification, et donc la croissance des cristaux, commence dans la partie proche du moule pour se déplacer, au fur et à mesure du refroidissement, vers l'intérieur du bloc. Les matériaux THTZ contiennent en général près de 94% en masse de ZrO_2 . Bien que le point de fusion de la zirconne pure soit de $2700^\circ C$ environ [OHTA-94], la présence d'oxydes à point de fusion beaucoup moins élevés que la zirconne dans le mélange, ceci ajoutée à la surfusion du liquide [MADI-06], induit la fin de la solidification vers $1700^\circ C$. Le diagramme de phase ZrO_2 - SiO_2 (qui représente les deux oxydes majoritairement présents dans les THTZ), présenté en **figure I-5**, prévoit un mécanisme de séparation de phase avec la nucléation-croissance de la zirconne, entourée de liquide jusqu'à $1687^\circ C$ [BUTT-74].

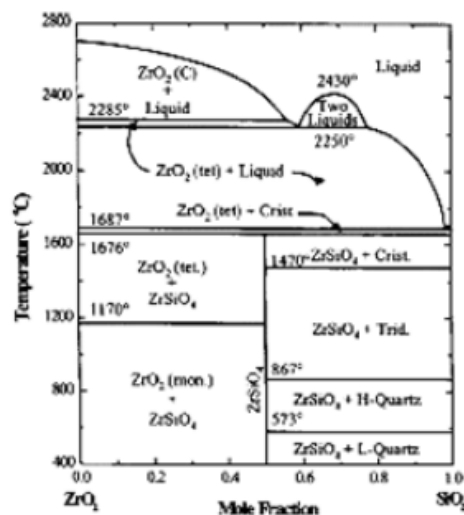


Figure I- 5 : Diagramme de phase ZrO_2 - SiO_2 [BUTT-74].

Deux types de germination peuvent exister [FISH-86] : la germination homogène et la germination hétérogène. La première se produit lorsqu'un nucleus dépasse un rayon critique, par regroupements d'atomes dans un liquide homogène. Pour la seconde, la nucléation est

favorisée par la diminution du nombre d'atomes ou de l'énergie d'activation nécessaires pour activer la nucléation, car le mélange en fusion contient des particules solides ou est en contact avec des parois (moules). Dans le cas d'un matériau THTZ, seule la phase zircon cristallise. Son point de fusion (ou plutôt de solidification) étant très largement supérieur à celui des autres constituants, la grande majorité de la germination est considérée comme homogène sauf éventuellement au contact des parois du moule. Les structures de solidification des métaux refroidis au sein de moules présentent généralement trois zones distinctes de croissance :

- une zone de peau où les cristaux de petite dimension sont équiaxes et très fortement désorganisés, s'apparentant à une zone de choc thermique ;
- une zone dite colonnaire (ou basaltique) avec des cristaux qui croissent préférentiellement dans la direction du flux thermique en présence d'une vitesse de solidification importante ;
- une zone de croissance équiaxe interne où les cristaux, de plus grande dimension qu'en peau, ont tendance à se ramifier en raison d'une meilleure répartition du flux thermique (**figure I-6**).

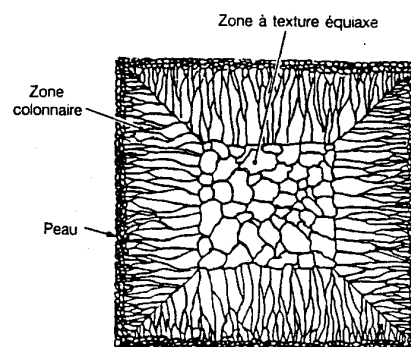


Figure I- 6 : Structure type de solidification d'un bloc lors des procédés de fonderie des métaux/alliages métalliques [FISH-86].

Dans un mélange biphasé formant un eutectique, la zone de composition où l'on se trouve influence directement la structure cristalline. On distingue majoritairement deux types de croissance : une croissance eutectique et une croissance dendritique. Pour ce dernier type, les nuclei se forment puis grossissent sous la forme de cristaux sphériques qui deviennent rapidement instables et de forme dendritique. Ces dendrites vont alors croître plus ou moins librement, pour se retrouver finalement accolées. En présence d'un gradient thermique marqué, les dendrites ont une croissance « orientée » dans la direction de ce dernier, avec des joints de « grains » parallèles aux axes primaires de chaque dendrite (tronc) [FISH-86]. Cette croissance s'apparente à une croissance colonnaire. Ces directions sont déterminées

cristallographiquement [FISH-86]. Lorsque la croissance est libre (solidification équiaxe, i.e. sans gradient thermique), elle se fait de manière radiale en formant un réseau solide continu. Les dendrites équiaxes grandissent dans toutes les directions préférentielles possibles. Par exemple, dans les cristaux cubiques, les six directions $\langle 001 \rangle$ peuvent former le tronc.

A.M. Alper et M. Gaubil [ALPE-70, GAUB-96] ont étudié les structures de solidification de matériaux électrofondus en s'appuyant sur les diagrammes de phase des constituants. Dans les compositions eutectiques riches en une phase dont l'entropie de fusion est la plus faible, ce qui est le cas de la phase zircon dans les compositions THTZ, la structure dendritique est préférentiellement développée. Ceci est confirmé par les observations d'un matériau THTZ réalisées par K. Madi (**figure I-7**).



Figure I- 7 : Structures de zircon dendritiques dans un matériau THTZ [MADI-06].

La formation d'une croissance dendritique conduit à un fort enchevêtrement des cristaux entre eux, bénéfique pour la résistance à la corrosion et à l'érosion par le verre. Les autres constituants ségrègent à l'extérieur des formations dendritiques de la zircon (dans la phase liquide). Nous allons maintenant nous intéresser à la formation de la microstructure 3D avec la double percolation du squelette dendritique et de la phase vitreuse.

III.2 Structure 3D : double percolation des phases

Après formation du squelette dendritique percolant de zircon, la phase liquide, qui l'entourne, refroidit et se solidifie sous la forme d'une phase amorphe (que nous appellerons phase vitreuse), elle-même percolante. K. Madi [MADI-06] a montré qu'une description 2D de la microstructure ne permet pas d'estimer de manière satisfaisante les propriétés mécaniques du réfractaire THTZ. Des observations utilisant la microtomographie X ont permis de reconstruire en 3D l'agencement spatial des deux phases et de mettre en évidence, en utilisant le concept de percolation géométrique, l'interconnexion de celles-ci (**figure I-8**). Même si la résolution de l'image est limitée ($\text{voxel} = 0,7 \mu\text{m}^3$), on peut toutefois observer la forte imbrication des dendrites de zircon assurant ainsi l'existence d'un squelette quasi-

continu de zircon. A très courte distance, la connectivité (i.e. la percolation) devient optimale [MADI-06].

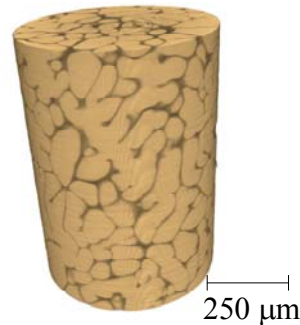


Figure I- 8 : Représentation 3D d'un cylindre de THTZ obtenu par la technique de microtomographie par rayons X à l'ESRF [MADI-06, LATA-05].

La phase vitreuse percolante joue un rôle très important sur le plan thermomécanique. Elle permet de limiter l'endommagement intervenant lors du fluage et lors du passage de la transformation martensitique (importante variation de volume) grâce à une viscosité suffisamment élevée, tout en se solidifiant rapidement une fois la transformation terminée, afin de renforcer les propriétés mécaniques du bloc à moyenne et basse température. Ceci est rendu possible par une température de transition vitreuse (T_g), située aux alentours de 800°C . La phase vitreuse, utilisée le plus souvent dans la fabrication des THTZ, est un verre sodocalcique réfractaire. L'oxyde de sodium joue le rôle de fondant mais également de déstabilisant pour éviter la cristallisation de silicates et notamment de mullite [BART-05, GAUB-96].

Il est également intéressant de se placer à une échelle plus petite afin de décrire la complexité microstructurale générée au sein des dendrites de zircon, lorsqu'elles subissent les transformations cristallographiques de phase successives au cours d'un traitement thermique.

III.3 ZrO_2 : transformations de phases et aspects cristallographiques

Les études sur la zircon, ses phases cristallines et les microstructures induites lors de ses transformations de phase ont été largement entreprises théoriquement et expérimentalement dans les zircons dopés (plus de 15000 publications à ce jour [SCOP-10]). Une grande partie de celles-ci porte notamment sur le passage de la transformation martensitique de la zircon, entre sa forme monoclinique et quadratique, suite aux recherches menées dans les années 1980 sur le renforcement des propriétés mécaniques par transformation de phase [GARV-75]. En revanche, très peu d'investigations, notamment sur la microstructure, ont été réalisées sur des zircons non dopés. Ceci est une conséquence du

contexte de recherche plutôt favorable aux zircons dopés au niveau des applications. Les quelques études sur la zircon pure sont plutôt réalisées sur monocristaux. La particularité du matériau THTZ, qui contient en grande proportion de la zircon pure grâce au procédé d'électrofusion, a été très peu étudiée au niveau microstructural. La bibliographie qui suit, s'appuiera donc majoritairement sur des zircons dopés, souvent obtenues par électrofusion, en examinant les différentes phases cristallines et l'influence du passage de la transformation cubique-quadratique et quadratique-monoclinique sur la microstructure.

III.3.1 Phases cristallographiques de la zircon

Dans les conditions normales de pression, la zircon pure devient solide à 2700°C [OHTA-94]. Entre cette température et 2350°C, elle adopte une structure de type **cubique** isomorphe à la fluorine (les cations forment un réseau CFC et les anions occupent les sites tétraédriques) suivant le groupe spatial $Fm\bar{3}m$. Entre 2350°C et 1150°C, la forme **quadratique** de groupe spatial $P4_2/nmc$ est stable. Cette structure est couramment indexée dans un réseau cubique de type quadratique (tetragonal en anglais) faces centrées afin de décrire les transitions de phase cubique-quadratique et quadratique-monoclinique dans un même repère cubique. De 1150°C à la température ambiante, ZrO_2 est **monoclinique** de groupe spatial $P2_1/c$. D'autres phases existent à plus haute pression : orthorhombique, hexagonale,...que nous ne détaillerons pas ici. Lors du passage cubique-quadratique puis quadratique-monoclinique, les paramètres de maille évoluent. Un schéma des différentes structures, accompagné des principales données cristallographiques, est donné en **figure I-9** [KISI-98a]. Le fait qu'une phase d'une symétrie donnée (quadratique ou monoclinique par exemple), n'ait pas une équivalence cristallographique de ses trois paramètres de maille, peut entraîner la formation de différents équivalents cristallographiques lors du passage d'une phase à une autre à partir de monocristaux. Ces équivalents sont nommés variantes. Cette notion sera développée ultérieurement.

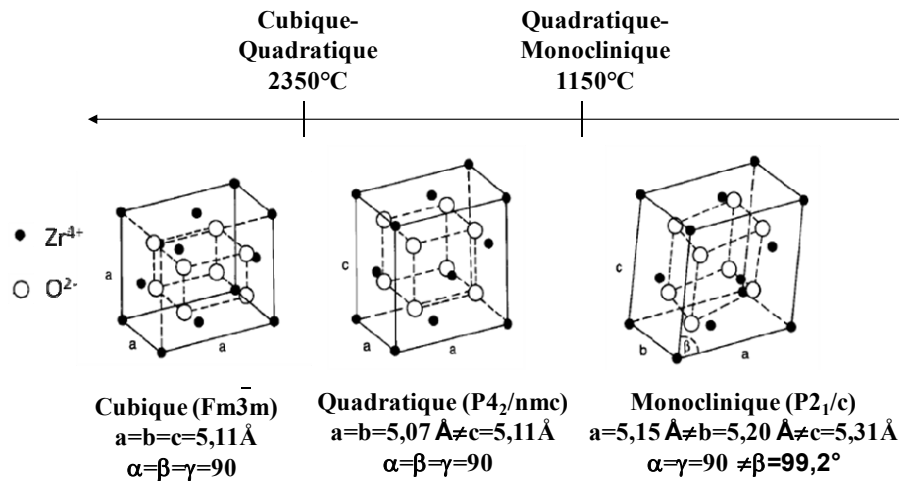


Figure I- 9 : Structures cristallines et paramètres de maille associés à la zircon pure par extrapolation à température ambiante de ceux mesurés sur une zircon dopée [KISI-98a].

Il est intéressant de regarder maintenant les conséquences microstructurales dont chacune des deux transformations de phase de la zircon est responsable. La majorité des travaux concerne des produits de zircon dopée (Y_2O_3 , CeO_2 , etc.). Les dopants viennent en substitution du zirconium et permettent de stabiliser les phases haute température (cubique et/ou quadratique) grâce à la création de lacunes anioniques dans la zircon yttrée ou en combrement stérique des atomes d'oxygène autour des atomes de zirconium dans la zircon cériée [SUBA-81, HO-82, GUIN-02].

III.3.2 Transformation cubique-quadratique

Il existe une relation groupe-sous groupe ponctuel ($m\bar{3}m - 4/mmm$) entre les deux structures et E.H. Kisi & C.J. Howard [KISI-98a] proposent de considérer cette transition du premier ordre sans diffusion dans la zircon pure [SAKU-98]. Cette dernière s'opère par un déplacement alternatif vers le haut ou vers le bas des colonnes d'atomes d'oxygène le long de l'axe \bar{c} de la structure cubique initiale à partir des positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, la position des atomes de zirconium variant peu. Le déplacement ΔZ des O^{2-} par rapport à leur position initiale pour la structure cubique est appelé tétragonalité interne. Ce paramètre d'ordre est ainsi directement relié à l'avancement de la réaction. Cette transition s'opère sans changement de volume. La structure cubique est fortement instable et n'existe qu'en lien avec une très forte agitation des atomes sur leur site, ce qui explique la haute température de son domaine d'existence. La transition nécessite un apport d'énergie ΔE qui est d'autant plus faible que le rapport c/a (tétragonalité externe) est proche de 1.

La **figure I-10** présente une sélection de micrographies obtenues en microscopie électronique en transmission en mode champ sombre (réflexion 112) pour différents produits de zircon dopée. En effet, il a été montré que le déplacement ΔZ peut être directement estimé par la mesure de l'intensité de la raie de diffraction (112) en indexation pseudo-cubique. Ainsi, les contrastes perçus traduisent l'apparition de zones transformées. Ces produits subissent la transformation cubique-quadratique au refroidissement et révèlent des microstructures différentes selon le type de dopant : une microstructure de type fines bandes pour Nd et Sm et de type structure de domaines et macles sous forme de bandes pour Gd, Y, Er ou Yb [CHAI-87]. Schématiquement, R. Chaim [CHAI-87] considère que la transformation cubique-quadratique sans diffusion est responsable de structures fines composées des trois variantes cristallographiques quadratiques. En effet, la structure quadratique de la zircon possédant un axe \vec{c}_q différencié des axes \vec{a}_q et \vec{b}_q , les axes équivalents (\vec{a}_c, \vec{b}_c et \vec{c}_c) d'un cristal cubique peuvent chacun se transformer en cet axe \vec{c} du cristal quadratique, donnant lieu à trois équivalents cristallographiques ou variantes. Cette microstructure tri-variantes est instable en raison de la grande surface par unité de volume des joints de grains. Pour pallier à cela, certaines variantes quadratiques grossissent aux dépens d'autres donnant lieu à la microstructure observée notamment pour une zircon dopée à l'yttrium (**figure I-10-d**). Des maclages sont induits plus tard pour accommoder les déformations, car les axes cristallographiques non-équivalents des variantes induisent des coefficients d'expansion thermique différents [KISI-98b]. Cette structure est souvent connue sous le nom de **structure en domaines** avec maclages. A l'opposé dans la microstructure de zircons dopées à Nd ou Sm (**figure I-10-a et b**), les variantes quadratiques ne grossissent pas rapidement, en raison de phénomènes de diffusion locale. Pour cette dernière microstructure, les bandes sombres ou lumineuses ont mutuellement des relations d'orientation de maillage mais les limites ne sont pas aussi marquées que celles des domaines maclés formés par accommodation mécanique (type ZrO_2 dopée à Y_2O_3). Cette organisation est appelée **structure lamellaire ou en bandes**. La **figure I-10-c** montre pour ZrO_2 -4% molaire Gd_2O_3 une faible structure lamellaire sombre/lumineuse en même temps qu'une structure en domaine et maclée. Cette coexistence des deux types de microstructure est souvent qualifiée de **structure modulée**. Elle est formée par décomposition spinodale [SAKU-93] et peut également être rencontrée dans des zircons dopées à l'oxyde d'yttrium. Dans ce cas, les précipités formés sont plutôt de forme lamellaire avec des plans d'habitat (plan invariant à l'interface entre la phase parente et la phase enfant) de type $\{011\}$ [SAKU-86]. Cette

structure peut donc être formée seulement de cristaux quadratiques [SAKU-98] mais également de précipités cohérents quadratiques dans une matrice cubique avec des plans d'habitat de type $\{011\}$ (aussi appelée structure tweed ou tressée). La présence d'une structure modulée purement quadratique s'explique par une fluctuation de composition dans chaque variante, responsable de trois phases quadratiques notées t , t' et t'' dans la bibliographie [SAKU-85, DOI-93, GUIN-02].

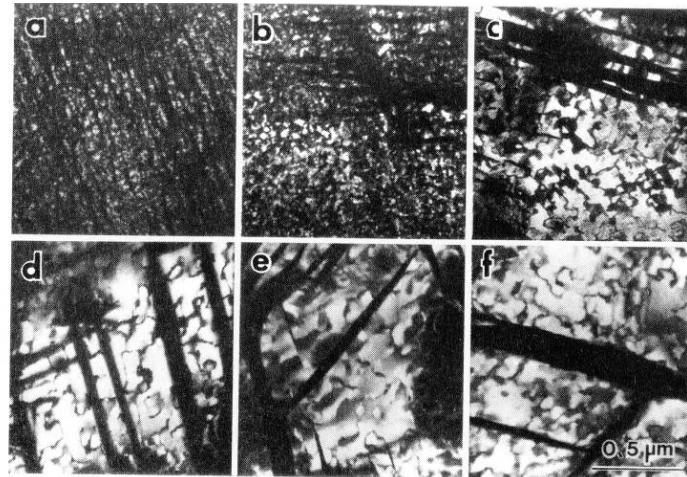


Figure I- 10 : Microstructures de produits électrofondus de zircons dopées ZrO_2 -4% molaire (a) Nd_2O_3 , (b) Sm_2O_3 , (c) Gd_2O_3 , (d) Y_2O_3 , (e) Er_2O_3 , (f) Yb_2O_3 [CHAI-87, SAKU-98].

III.3.3 Transformation quadratique-monoclinique

III.3.3.1 Théorie phénoménologique de la transformation

Par analogie avec la transformation austénite-martensite dans les aciers, cette transformation est dite martensitique. De manière stricte, cela signifie qu'elle se comporte comme un changement de structure cristallographique du 1^{er} ordre à l'état solide, qui est athermique, non diffusionnel, et implique le mouvement simultané et coopératif d'atomes sur des distances inférieures au diamètre atomique, induisant un changement de forme macroscopique de la région transformée. Elle se caractérise par un important changement de volume (près de 4%) sous forme d'une expansion au refroidissement (quadratique→monoclinique), d'une contraction au chauffage mais également d'un cisaillement. Elle est induite par le cisaillement d'éléments de volume, entraînant le changement de structure. La zone produite reste cohérente avec la phase parente, par l'intermédiaire d'un plan commun entre phase parente et enfant (plan d'habitat). La présence d'un fort décalage (100°C environ) entre les températures de transformation à la montée et à la descente est une autre caractéristique de cette transformation [GUIN-02, LEFE-63]. Cette transition peut être induite sous contrainte et utilisée dans le cadre d'un renforcement

mécanique par transformation de phase, largement étudié dans les années 1980-1990. Ces considérations sont discutées dans des articles de synthèse récents [RAUC-01, KELL-02]. Des modèles utilisant la théorie phénoménologique (de **Bain**) ont été élaborés pour prédire les microstructures induites par la transformation (**figure I-11**).

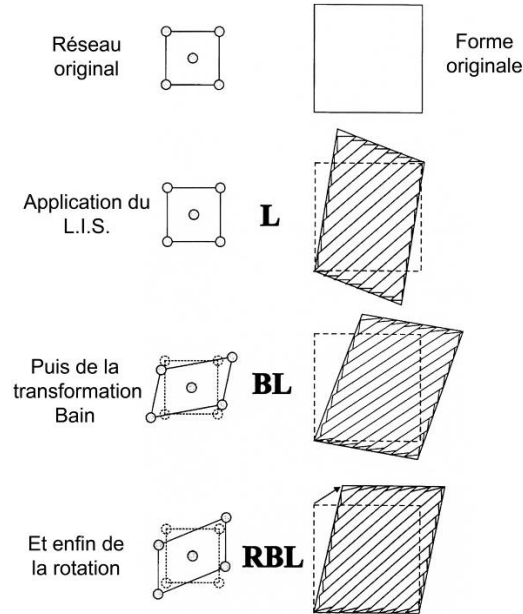


Figure I- 11 : Illustration schématique des différentes étapes de la transformation martensitique quadratique-monoclinique à travers la théorie phénoménologique [KELL-02].

Les prédictions mathématiques obtenues par l'usage de cette théorie sont en très bonne adéquation avec les observations expérimentales. Cette théorie s'appuie sur le fait que la déformation macroscopique globale doit être une déformation de plan invariant (c'est-à-dire une déformation qui laisse un plan commun invariant entre les cristaux parent-enfant), ce qui induit des structures de type lamellaire [KELL-98]. Cette déformation notée conventionnellement IPS (Invariant Plane Strain) est une combinaison d'expansion (ou contraction) normale au plan invariant et d'un cisaillement dans une direction contenue dans le plan invariant. Ce dernier ne peut pas être obtenu par la seule déformation de passage de la structure quadratique à monoclinique (déformation **Bain** ou B), ce qui implique une autre déformation. Elle est appelée cisaillement de réseau invariant ou LIS (Lattice Invariant Shear) et n'altère pas la structure cristallographique de la structure enfant mais change la forme du volume transformé pour satisfaire aux conditions d'une IPS. Les phénomènes de glissement ou de maclage sont des exemples de LIS. L'ensemble est complété par une rotation R, afin que le plan invariant ne soit pas distordu. Ainsi, la déformation totale de forme notée S et associée à la transformation martensitique est couramment notée : $S=RBL$ avec $L=LIS$.

III.3.3.2 Présentation des différentes variantes cristallographiques

Trois correspondances simples notées respectivement A, B et C existent selon que l'axe \vec{c}_q se transforme en l'axe \vec{a}_m , \vec{b}_m ou \vec{c}_m de la structure monoclinique [KRIV-81]. A priori, la correspondance C est plus favorable que les correspondances A et B en raison d'une déformation **Bain** réduite. Toutefois, le faible cisaillement invariant de réseau (LIS) de la correspondance B compense son importante déformation **Bain** et la rend nettement plus probable que la correspondance A. Ainsi, cette dernière n'est observée que dans la transformation de zircon stabilisée à l'oxyde d'yttrium suite aux maclages initiaux des cristaux quadratiques [KELL-02, HAYA-89a, HAYA-89b, HAYA-90].

Pour chacune des trois correspondances, de multiples variantes cristallographiques (huit par correspondance) peuvent être formées et obtenues par permutation circulaires des lettres associées aux correspondances. Pour distinguer ces différentes variantes, M. Hayakawa [HAYA-89a] a mis en place une notation de trois lettres représentant respectivement les axes en lesquels les axes \vec{a}_q , \vec{b}_q et \vec{c}_q se sont transformés dans la forme monoclinique. Cela revient artificiellement à considérer que les axes \vec{a}_q et \vec{b}_q sont distincts alors qu'ils sont complètement équivalents dans la structure quadratique. Par exemple pour la correspondance C (\vec{c}_q devient \vec{c}_m), on peut distinguer les variantes ABC ($\vec{a}_q \rightarrow \vec{a}_m$, $\vec{b}_q \rightarrow \vec{b}_m$ et $\vec{c}_q \rightarrow \vec{c}_m$) et $\bar{B}AC$ ($\vec{a}_q \rightarrow \bar{\vec{b}}_m$, $\vec{b}_q \rightarrow \vec{a}_m$ et $\vec{c}_q \rightarrow \vec{c}_m$), qui se différencient par une rotation de 90° autour de l'axe \vec{c}_q . On notera l'utilisation du «-» au-dessus de la lettre pour indiquer que l'axe obtenu est dans le sens négatif, ceci afin de conserver le caractère direct du repère. Les huit variantes cristallographiques par correspondance se regroupent en quatre jeux de paires cristallographiquement équivalentes. Les variantes cristallographiquement équivalentes sont telles qu'une rotation de 180° autour de l'axe \vec{b}_m permet de passer de l'une à l'autre. En effet, il convient de se rappeler que les axes \vec{a}_q , \vec{b}_q et \vec{c}_q de la maille quadratique sont mutuellement orthogonaux tandis que dans la maille monoclinique, l'angle β (par convention) entre \vec{a}_m et \vec{c}_m est différent de 90° (égal à environ 99°). Ceci induit la possibilité pour les trois axes cristallographiques de la structure quadratique d'être parallèles à ceux de la structure monoclinique. Ainsi, si l'orientation est telle que l'axe \vec{b}_m est parallèle à l'un des axes quadratiques (**tableau I-2**) que ce soit \vec{a}_q (correspondance BCA), \vec{b}_q (correspondance ABC)

ou \vec{c}_q (correspondance CAB), seul l'un ou l'autre des deux axes monocliniques \vec{a}_m ou \vec{c}_m peut être parallèle à un axe quadratique. Ainsi, pour chaque variante, deux sous-relations d'orientation existent par rotation de $(\beta-90^\circ)$ autour de \vec{b}_m [KELL-02] : OR-1 et OR-2. Le **tableau I-2** synthétise l'ensemble des variantes cristallographiques possibles pour les trois correspondances A, B et C avec les relations d'orientation entre les deux repères quadratique et monoclinique. Il est important de noter que la représentation ne fait systématiquement apparaître qu'une seule des deux variantes cristallographiquement équivalentes. Par exemple, les variantes ABC et $\bar{A} \bar{B} \bar{C}$, qui obéissent à la relation d'orientation C-OR-1, sont maclées selon $(001)_m$. La formation de maillage selon les plans $(100)_m$, $\{110\}_m$ et $(001)_m$ lors de la transformation a été observée dès les premières études menées par J.E. Bailey sur des monocristaux de zircon [BAIL-64, BANS-72, BANS-74].

La première identification des variantes revient à G.K. Bansal et A.H. Heuer [BANS-72, BANS-74] qui ont étudié des monocristaux de zircon et ont mis en évidence deux types de variantes monocliniques : l'une au sein du cristal et l'autre plutôt en surface. La première possède un plan d'habitat de type $(671)_m$ ou $(761)_m$ avec une orientation B-OR-2 pour une transformation au-dessus de 1000°C et la seconde un plan d'habitat proche de $(100)_m$ et admettant une relation d'orientation C-OR-2 en-dessous de 1000°C .

Correspondance A ($c_q \rightarrow a_m$)		Correspondance B ($c_q \rightarrow b_m$)		Correspondance C ($c_q \rightarrow c_m$)	
OR-1	OR-2	OR-1	OR-2	OR-1	OR-2
B C A \leftrightarrow B C A 	B C A \leftrightarrow B C A 	C A B \leftrightarrow C A B 	C A B \leftrightarrow C A B 	A B C \leftrightarrow A B C 	A B C \leftrightarrow A B C
C B A \leftrightarrow C B A 	C B A \leftrightarrow C B A 	A C B \leftrightarrow A C B 	A C B \leftrightarrow A C B 	B A C \leftrightarrow B A C 	B A C \leftrightarrow B A C
B C A \leftrightarrow B C A 	B C A \leftrightarrow B C A 	C A B \leftrightarrow C A B 	C A B \leftrightarrow C A B 	A B C \leftrightarrow A B C 	A B C \leftrightarrow A B C
C B A \leftrightarrow C B A 	C B A \leftrightarrow C B A 	A C B \leftrightarrow A C B 	A C B \leftrightarrow A C B 	B A C \leftrightarrow B A C 	B A C \leftrightarrow B A C

Tableau I- 2 : Représentation des différentes relations d'orientation entre les repères quadratiques et monocliniques pour les 24 variantes possibles.

Les premières applications de la théorie phénoménologique confirmèrent ces relations avec toutefois une absence de données expérimentales, notamment sur la zircon pure.

Trois types de zircons dopés ont principalement été observés :

- les zircons quadratiques dopés au cérium où des grains uniques de phase quadratique se transforment pour donner des groupes de lamelles monocliniques [HUGO-94, ZHAN-06] ;
- les zircons dopés au magnésium où les domaines monocliniques sont produits par vieillissement des précipités quadratiques [KELL-98, MUDD-86, SCHO-83] ;
- celles dopées à l'oxyde d'yttrium où la phase quadratique est constituée de domaines maclés intérieurement et parallèles à $(110)_q$ [HAYA-89a, HAYA-89b, HAYA-90, YAMA-92].

III.3.3 Aspect microstructural : illustration des variantes dans une zircon yttrée électrofondue

Prenons l'exemple d'études concernant des **zircons dopés à l'oxyde d'yttrium obtenus par électrofusion**. Elles sont constituées à température ambiante de petits grains quadratiques (quelques microns) avec des domaines maclés, ce qui leur a valu le qualificatif de structures en arête de hareng (ou « herringbone » en anglais). M. Hayakawa [HAYA-89a, HAYA-89b, HAYA-90] décrit une structure constituée de deux bandes alternées de phase quadratique avec des macles au sein de chacune d'elles. Ces bandes notées A et B (sans rapport avec les notations utilisées pour les relations d'orientation lors de la transformation martensitique) sont liées par les plans $(110)_q$ et possèdent respectivement des macles selon $(101)_q$ et $(011)_q$ (**figure I-12**). Dans chaque bande, l'axe quadratique \vec{c}_q d'une macle quadratique particulière est orienté à 90° du même axe dans la macle voisine. Si les trois orientations possibles de l'axe \vec{c}_q peuvent être selon les axes du cube X, Y et Z (cf. 3 variantes cristallographiques possibles lors de la transformation cubique→quadratique), alors la bande de type A possède des variantes dont les axes \vec{c}_q sont orientés selon X et Z tandis que pour la bande de type B, ils sont dirigés selon Y et Z. Chacune des trois orientations est représentée de manière équiprobable pour un ensemble A+B, minimisant ainsi la déformation totale résultant de la transformation cubique-quadratique. Dans le cas présent, la structure maclée quadratique parente est responsable d'une réduction de symétrie telle que pour un plan quelconque $(hkl)_m$, son unique équivalent est un plan $(h \bar{k} l)_m$. En outre, les observations

microstructurales montrent que des lamelles monocliniques peuvent se développer sur plusieurs macles quadratiques dans une bande et être maclées entre elles. Ceci a entraîné l'appellation de structure « herringbone » monoclinique (**figure I-12**).

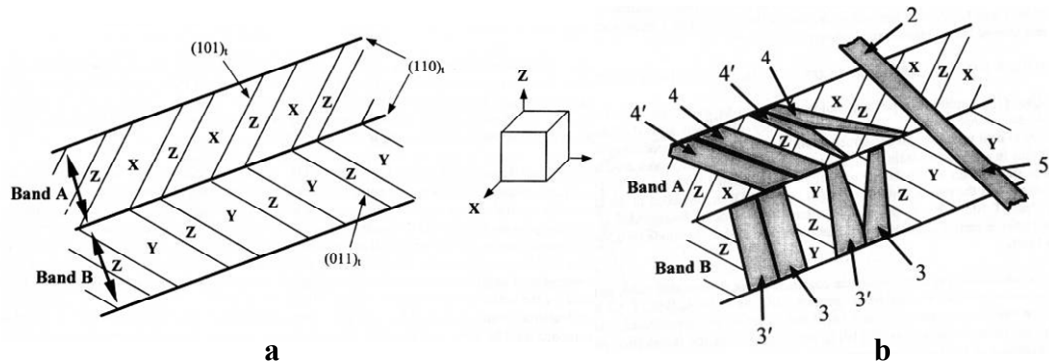


Figure I- 12 : Passage d'une structure « herringbone » quadratique (a) à une structure « herringbone » monoclinique (b) dans une zircone Y-TZP [KELL-98].

Les auteurs ont mis en évidence la présence de 12 correspondances ou variantes (quatre par correspondance A, B et C) admettant un plan proche de $(301)_m$ pour plan d'habitat et obéissant à la relation d'orientation : $(100)_m \parallel \{100\}_q$ et $[001]_m \parallel \langle 100 \rangle_q$. L'analyse théorique montre que seuls quatre jeux de variantes de cisaillement invariant de réseau $\{101\}\langle 10 \bar{1} \rangle_m$ sont possibles, notées 2, 2' (i.e. $AC \bar{B}$, $A \bar{C}B$), 3, 3' (i.e. BCA , $\bar{B} \bar{C}A$), 4, 4' (i.e. $\bar{B}AC$, $BA \bar{C}$) et 5, 5' (i.e. CAB , $\bar{C}A \bar{B}$). Les variantes 3, 3' et 4, 4' restent au sein d'une bande (respectivement B et A) avec l'accommodation du cisaillement induit par maillage. Par contre, les variantes 2, 2' et 5, 5' (respectivement dans les bandes A et B) peuvent se prolonger sur plus d'une bande car ces deux groupes de variantes possèdent le même plan d'habitat (**figure I-12**). La **figure I-13** représente des exemples d'observations microstructurales d'Y-TZP après transformation quadratique→monoclinique.

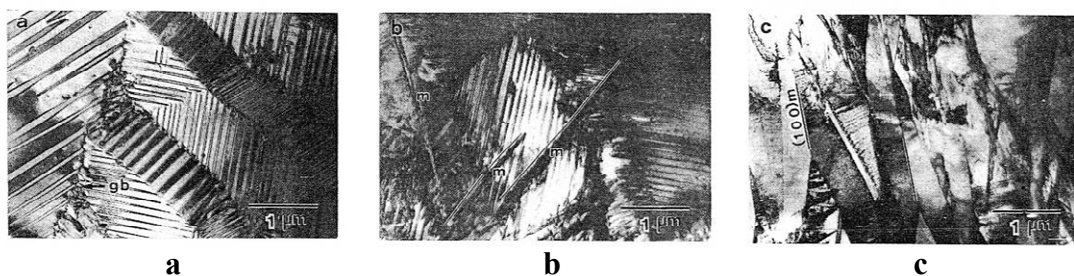


Figure I- 13 : Observations MET de la structure herringbone quadratique (a), de fines lamelles monocliniques par-dessus la structure quadratique (b) et d'une structure monoclinique herringbone complètement transformée (c) [HAYA-89a].

IV Propriétés thermomécaniques et endommagement

La compréhension précise des propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux THTZ passe par une prise en compte détaillée de la microstructure et des propriétés

mécaniques locales qui s'y rapportent. Toutefois, les données bibliographiques qui suivent, s'intéressent majoritairement aux propriétés mécaniques macroscopiques mesurées lors des études précédentes disponibles sur des THTZ, sans se pencher en détail sur l'influence des évolutions microstructurales multi-échelles sur ces propriétés.

Les propriétés mécaniques de nombreuses zircons dopées sont rapportées dans la littérature. Ces produits sont très majoritairement obtenus par frittage et présentent en conséquence une organisation microstructurale très éloignée de la microstructure percolante des zircons électrofondus. Les premières données mécaniques obtenues en température dans ce type de matériau sont relativement récentes et en nombre très limité. Nous allons nous attacher dans cette partie à faire un bilan de l'état de connaissance dans ce domaine, en se basant particulièrement sur les études réalisées dans le cadre du programme de recherche PROMETHEREF [BOUS-04]. Pour cela, nous détaillerons successivement les propriétés d'élasticité, l'aspect endommagement et terminerons par le comportement en fluage.

IV.1 Propriétés d'élasticité

Dans le cas d'un matériau isotrope, deux constantes d'élasticité indépendantes relient les paramètres de contrainte à ceux de déformation. La première, notée **E** et appelée **module d'Young**, vérifie la loi de Hooke telle que $\sigma = E\varepsilon$ (σ : contrainte de traction/compression et ε : déformation associée) pour un chargement uniaxial en traction/compression. La deuxième notée **G**, et appelée **module de Coulomb**, se définit pour une sollicitation de cisaillement pur comme le rapport τ/γ (τ : contrainte de cisaillement et γ : distorsion angulaire associée). On définit également le coefficient de Poisson, ν , comme l'opposé du rapport des déformations transversales et longitudinales dans un essai de traction.

Les produits THTZ peuvent être considérés comme des biphasés zircon-phase vitreuse. Les propriétés du matériau sont donc intrinsèquement liées à ces deux phases, même si elles dépendent aussi de multiples paramètres microstructuraux dont la porosité ou la fissuration éventuelle [NIEL-84, HASH-62]. Très peu d'études sont en mesure de fournir l'évolution des propriétés d'élasticité avec la température d'un verre réfractaire de composition proche de la phase vitreuse ou de la zircon pure monoclinique/quadratique.

Pour combler cette lacune, le module d'Young d'un verre synthétique de composition voisine de la phase amorphe a été mesuré par échographie ultrasonore lors d'un cycle thermique à 1500°C par E. Yeugo Fogaing [YEUG-06] (**figure I-14-a**). E évolue linéairement entre la température ambiante et 800°C, avant de chuter brutalement. Cette diminution

correspond au passage de la température de transition vitreuse (T_g), que l'on peut identifier par une décroissance soudaine de la courbe dilatométrique. Les propriétés d'élasticité de la zirconne pure (monoclinique et quadratique) entre la température ambiante et 1500°C sont quand à elles estimées par interpolation polynomiale des constantes d'élasticité, en considérant le matériau comme homogène et isotrope (**figure I-14-b**). Ces données ont été obtenues par diffusion de Brillouin [CHAN-91] ou par spectroscopie Raman [MIRG-97, KISI-98b] (figure I-13-b). On constate que le module d'Young de la zirconne est de l'ordre de 240 GPa à la température ambiante et présente une évolution hystérétique formée d'une baisse de E au passage $M \rightarrow Q$ (chauffage) et d'une augmentation de celui-ci au passage $Q \rightarrow M$ (refroidissement). Cette évolution est, en partie, intrinsèquement liée au changement de phase cristalline. Enfin, une évaluation théorique du module d'Young d'un matériau biphasé, contenant ces deux phases dans les mêmes proportions qu'un THTZ, est réalisée sur la base d'un modèle analogique type Hashin-Shtrikman (**figure I-14-c**). Cette description rassemble les caractéristiques des deux phases qui la composent avec la présence d'une courbe d'hystérésis, la chute de module d'Young à haute température et une évolution parfaitement similaire au chauffage et au refroidissement. Cette modélisation correspond aux propriétés d'élasticité d'un matériau THTZ non endommagé.

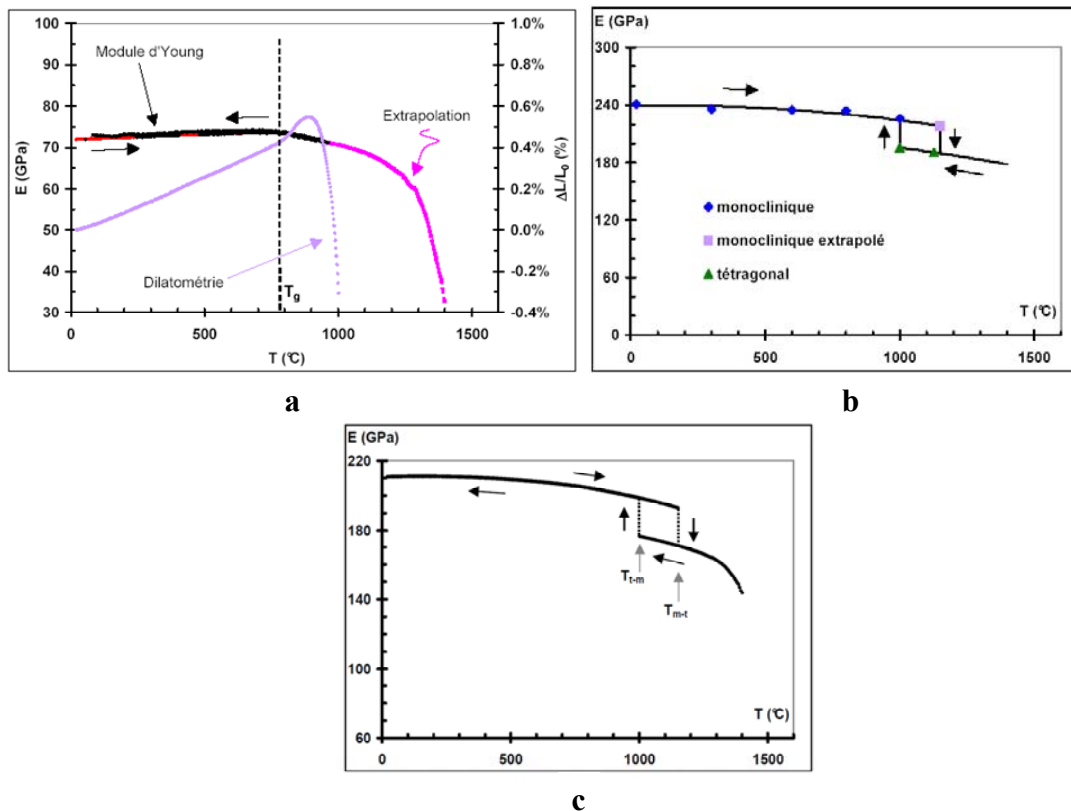


Figure I- 14 : Evolution du module d'Young en température sur un verre de composition voisine de la phase vitreuse (a), pour la zircon pure (b) et pour un THTZ après modélisation analytique type Hashin-Shtrikman (c) [YEUG-06].

IV.2 Endommagement et fissuration

L'endommagement créé lors du cyclage thermique de la zircon, avec le passage de la transformation martensitique de la zircon, explique la difficulté de réaliser des objets monolithiques de zircon pure à température ambiante [GUIN-02]. De nombreuses études se sont intéressées, au sein de produits multiphasés, aux phénomènes de fissuration [CHEV-99], et plus particulièrement à ceux issus des différentiels de dilatation existant entre ces les deux formes cristallographiques [DAVI-81]. E. Yeugo Fogaing et E. Lataste [YEUG-06, LATA-05] ont étudié l'endommagement en mesurant le module d'élasticité au cours d'un cycle thermique, la première par échographie ultrasonore (**figure I-15**), et la seconde par résonance de barreau, avec des résultats très similaires.

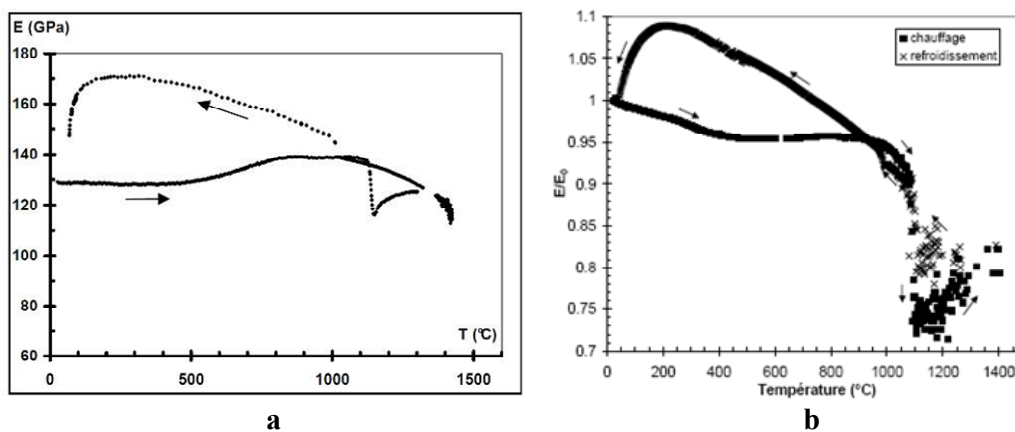


Figure I- 15 : Evolution avec la température du module d'Young mesuré par échographie ultrasonore [YEUG-06] (a) et vibration de barreau [LATA-05] (b).

La comparaison entre les données expérimentales et celles obtenues à l'aide du modèle analogue d'Hashin-Shtrikman (**figure I-13-c**) montre que les valeurs théoriques de module d'Young sont nettement plus élevées que celles obtenues expérimentalement (à température ambiante 210 GPa avec Hashin-Shtrikman contre 130 GPa expérimentalement). De plus, contrairement au modèle analytique, l'évolution de module n'est pas symétrique au chauffage et au refroidissement lors du passage de la transformation martensitique de la zircon. Enfin, en dehors de cette étape de la transformation de la zircon, l'évolution de E est sensiblement différente au chauffage et au refroidissement. Ces trois points traduisent vraisemblablement la présence d'un endommagement dans le matériau. E. Yeugo Fogaing [YEUG-06] introduit en particulier la notion d'effets intrinsèque (différence de propriétés élastiques entre la zircon quadratique et monoclinique) et extrinsèque de la zircon (associé aux défauts générés pour

décrire l'endommagement survenant au passage de la transformation de phase), notamment lors du refroidissement. E. Lataste [LATA-05] observe que le fait de soumettre le matériau THTZ à un cycle thermique en-dessous de la transformation de la zircon, crée des microfissures peu nombreuses dans la zircon et la phase vitreuse. Par contre, pour un traitement thermique au-dessus de cette transformation, des phénomènes supplémentaires de décohésion zircon-phase vitreuse et de fissuration intra-branches dendritiques se produisent (**figure I-16**). Ceci est sans doute en rapport avec le retrait ($M \rightarrow Q$) ou l'expansion ($Q \rightarrow M$) de la transformation de la zircon.

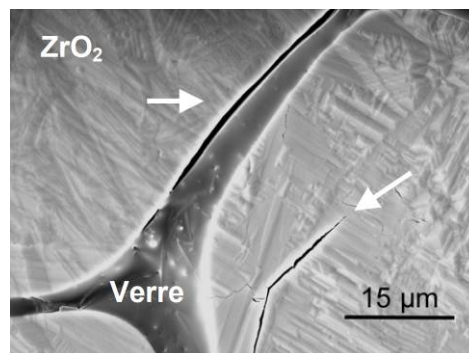


Figure I- 16 : Surface d'un échantillon de THTZ après traitement thermique à 1200°C avec de la décohésion et de la microfissuration intra-dendritique [LATA-05].

A basse température (400°C à 200°C), les microfissurations sont très probablement responsables de la brusque chute du module d'Young. E. Lataste [LATA-05] a montré au-travers d'expériences utilisant l'émission acoustique (**figure I-17**) que cet endommagement continue à se développer à température ambiante et cela plusieurs heures après la fin du cycle thermique. Ceci est probablement lié à des phénomènes de relaxation de contraintes par un mécanisme de microfissuration.

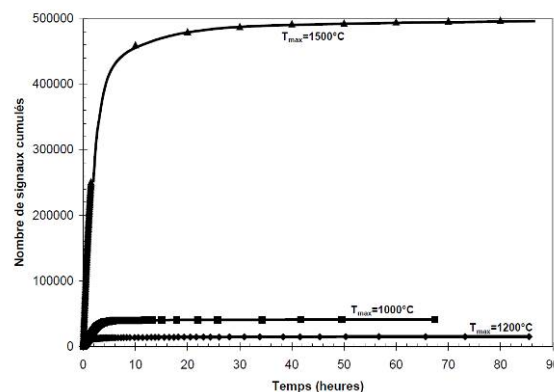
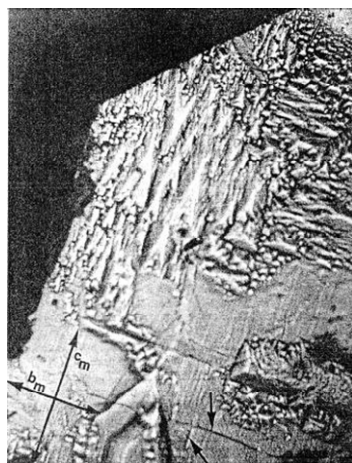


Figure I- 17 : Activité acoustique enregistrée à température ambiante après traitement thermique à différentes températures [LATA-05].

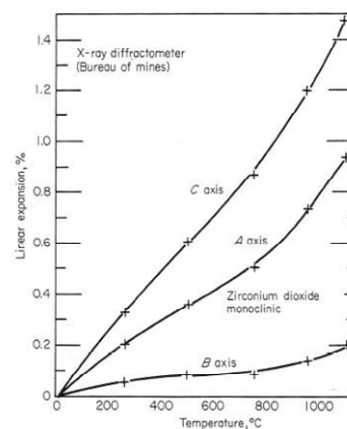
La simulation simplifiée du comportement au refroidissement entre 800°C et la température ambiante [MADI-06] met en évidence la présence de fortes contraintes de traction aux interfaces zircon-verre (jusqu'à 200 MPa dans la phase vitreuse et 700 MPa

dans la zircon) susceptibles de créer de l'endommagement. Ce modèle limite l'endommagement à la seule phase vitreuse. Il montre que la microfissuration a tendance à se localiser dans la phase vitreuse et aux interfaces zircon-verre. Elle se développe tout au long du refroidissement pour former au final un réseau interconnecté de microfissures. Ces observations sont en adéquation avec les observations réalisées en température par E. Lataste [LATA-05] au cours d'un refroidissement de 1375°C à l'ambiante.

La fissuration intra-dendritique associée à la transformation martensitique de la zircon, n'a été que peu étudiée dans les travaux précédents. Il est vraisemblable que cette dernière soit liée à l'organisation des variantes cristallographiques de la zircon. De nombreux auteurs se sont penchés sur ces phénomènes de fissuration post-transformation martensitique. J.E. Bailey [BAIL-64] observe, par microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X, des phénomènes de maillage selon les plans (100) et {110} associés à la formation de défauts d'empilement et de dislocations dans la zircon monoclinique. Des fissures inter-domaines sont observées par M. A. Aboimov [ABOI-96] dans des cristaux de zircon électrofondue partiellement stabilisée par dopage à l'oxyde d'yttrium. R.C. First et A.H. Heuer [FIRS-92] montrent par micro-indentation sur des monocristaux de baddeleyite (zircon naturelle monoclinique), l'occurrence d'une fissuration préférentielle selon les directions [001] et [100], i.e. les directions cristallographiques de plus fort coefficient de dilatation dans la zircon. S.T. Buljan [BULJ-76] confirmera ces observations (**figure I-18-a et b**).



a



b

Figure I- 18 : Observation par microscopie optique des directions de fissuration au sein de cristaux de ZrO_2 [BULJ-76] (a) et coefficients de dilatation thermique selon les différents axes cristallographiques de la zircon monoclinique [CAMP-62] (b).

IV.3 Comportement au fluage : étude de la viscoplasticité

La viscoplasticité de THTZ a été étudiée par essai de fluage dans le cadre du programme ANR PROMETEREF, en mesurant la déformation en fonction du temps à chargement constant. Les essais peuvent être effectués à température constante (isotherme) ou lors d'un cycle thermique (anisotherme). Typiquement une courbe de fluage isotherme (déformation-temps) présente trois domaines :

- **domaine I** : l'application de la contrainte provoque une déformation élastique instantanée, suivie d'une déformation dépendant du temps, appelée fluage primaire ou transitoire. La vitesse de déformation diminue avec le temps ;
- **domaine II** : cette zone dite de fluage secondaire représente une déformation qui varie linéairement en fonction du temps. Les mécanismes d'endommagement qui se produisent dans cette zone contrôlent le fluage. Une loi de type Norton (**Equation I-1**) est couramment utilisée pour modéliser la relation contrainte (σ) - vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}_{stat}$) :

$$\dot{\varepsilon}_{stat} = A\sigma^n \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad \text{Equation I-1}$$

avec A : constante, ΔG : variation d'énergie d'activation, R : constante des gaz parfaits, T : température, n : exposant de contrainte ;

- **domaine III** : cette zone dite de fluage tertiaire ou accéléré est caractérisée par une augmentation brutale et continue de la vitesse de déformation. Elle est associée à l'apparition d'un endommagement croissant allant jusqu'à la ruine.

Le comportement au fluage est principalement gouverné par la taille de grains, la phase vitreuse intergranulaire et la quantité de dopant dans les zircons polycristallines dopées [MADI-06]. D.M. Owen et A.H. Chokshi [OWEN-98] ont montré l'existence probable de deux mécanismes de fluage dans des zircons dopés à l'oxyde d'yttrium: un glissement aux joints de grain indépendant de la teneur en Y_2O_3 et une déformation contrôlée par une réaction de surface très sensible à la ségrégation des ions Y^{3+} aux joints de grains. D'autres auteurs comme J. Chevalier [CHEV-97] ont rapporté la mauvaise résistance au fluage de la zirconne dopée et un certain nombre d'incompréhensions quand aux mécanismes impliqués. Cependant, ces études se basent sur des produits frittés et dopés donc, d'une part, éloignés d'une zirconne dendritique percolante avec une phase vitreuse et, d'autre part, sans dopant.

Les essais de fluage isotherme réalisés sur des matériaux THTZ en flexion 4 points par E. Lataste [LATA-05] montrent une augmentation de la déformation avec la température et la contrainte appliquée dès 1000°C (**figure I-19**). L. Massard [MASS-05] identifie lors d'essais de fluage en traction-compression des exposants de contrainte voisins de 1 (loi type Norton) dans la zone de fluage stationnaire, ce qui laisse penser à des mécanismes de fluage de nature diffusionnelle et/ou d'écoulement. Enfin, le matériau présente une très bonne résistance au fluage alors même qu'on se trouve au-dessus du T_g de la phase vitreuse et que celle-ci exsude (**figure I-28**).

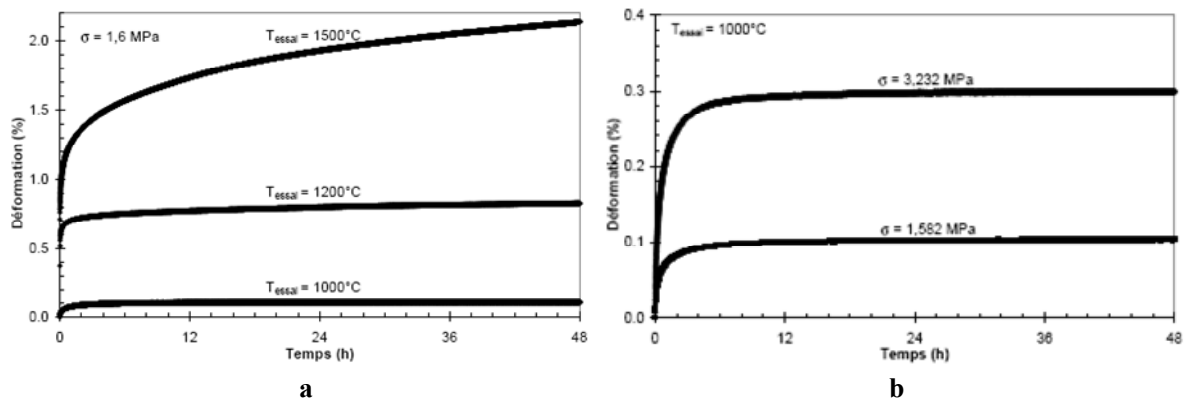


Figure I- 19 : Courbes de fluage en flexion 4 points pour différentes températures (a) et différentes contraintes appliquées (b) pour un matériau THTZ [LATA-05].

Les essais de fluage anisotherme visent plus particulièrement à comprendre l'influence du passage de la transformation de phase de la zircon sur le comportement mécanique. Au passage $M \rightarrow Q$, l'éprouvette s'allonge sous une contrainte de traction suffisante, alors qu'elle devrait se contracter. De même, une contrainte de compression oriente le retrait du matériau qui se déforme dans la direction de la contrainte appliquée alors, qu'après déformation, on retrouve l'allure de la courbe de dilatation thermique sans fluage (**figure I-20**) [LATA-05, MASS-05]. Cette évolution corrobore l'hypothèse d'un fluage thermiquement activé avec une influence notable de la contrainte appliquée au passage de la transformation de la zircon.

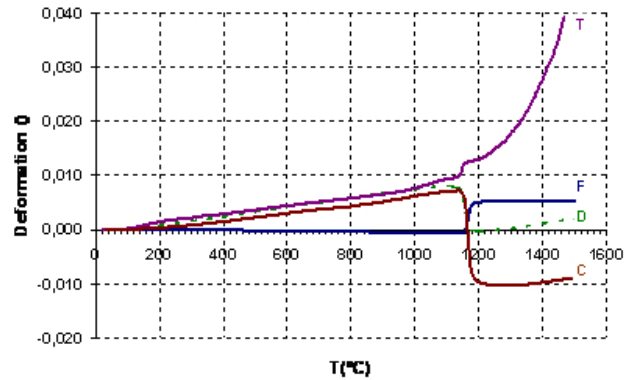


Figure I- 20 : Courbes de fluage anisotherme en traction (T), compression (C) et flexion (F) à 1 MPa et de dilatation thermique (D) pour un matériau THTZ [MASS-05].

Une possible influence de la contrainte sur la déformation associée au passage de la transformation, analogue dans son résultat à de la plasticité de transformation telle qu'on peut la rencontrer dans les aciers, ou encore une forme d'endommagement ont été évoqués sans toutefois poursuivre plus en avant les investigations [MASS-05, MADI-06]. En outre, la déformation est beaucoup plus faible en compression qu'en traction. L. Massard [MASS-05] en déduit que le comportement mécanique au fluage est très fortement contrôlé par l'architecture du squelette de zircon.

Des essais de fluage en compression à 1400°C sous des contraintes entre 10 et 20 MPa avec des échantillons sans phase vitreuse, montrent un comportement assez voisin d'un échantillon vierge d'endommagement, ce qui indique le rôle prépondérant du squelette de zircon à haute température. K. Madi [MADI-06] propose l'hypothèse d'un mécanisme de fluage/endommagement activé à forte contrainte, permettant la poursuite de la déformation en fluage. Le seul effet microstructural notable semble être des défauts engendrés par de la cavitation sans modification visible des cristaux de zircon (**figure I-21**) [MADI-06, LATA-05].

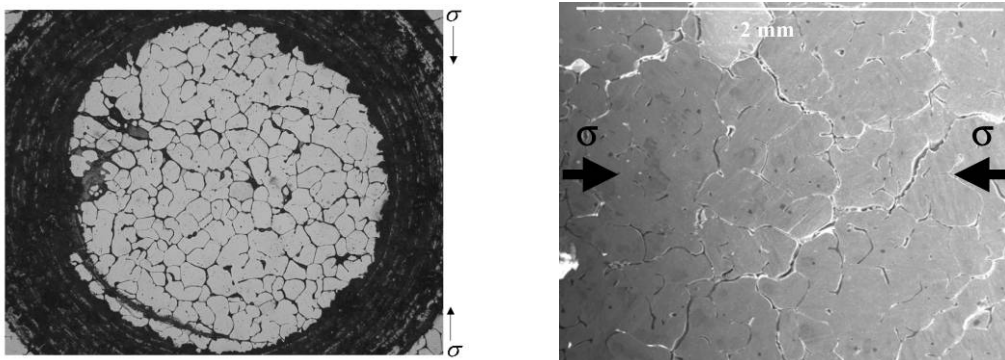


Figure I- 21 : Défauts observés après les essais de fluage et potentiellement engendrés par des mécanismes de cavitation [MADI-06, LATA-05].

V Conclusion

Ce premier chapitre donne un aperçu de la complexité microstructurale des matériaux électrofondus THTZ. Bien que la bibliographie sur la zirconne soit importante, le cas assez rare d'un matériau réfractaire élaboré par électrofusion et contenant une forte teneur en zirconne pure, ouvre un vaste champ d'investigation peu exploré, avec des propriétés thermomécaniques tout à fait singulières.

L'utilisation de ces matériaux, développés majoritairement pour permettre la production de verres spéciaux de haute qualité, nécessitent une maîtrise des étapes de recuisson (refroidissement contrôlé post-fusion) et d'attrempage (première mise en température dans le four verrier). Plusieurs études ont été menées à cet effet pour éviter les phénomènes de fissuration au sein des blocs. L'organisation biphasée percolante zirconne-phase vitreuse confère aux matériaux THTZ d'une part, une microstructure plus compacte, bénéfique à la résistance à la corrosion et d'autre part la possibilité d'accommoder les variations de volume importantes associées au passage de la transformation martensitique de la zirconne. En effet, la phase vitreuse présente une viscosité réduite lors de la transformation de phase. Cet arrangement des phases est intrinsèquement lié au processus de séparation de phase zirconne-phase vitreuse (et notamment silice) suite au refroidissement post-électrofusion, qui entraîne une croissance dendritique des cristaux de zirconne. Ces microstructures s'apparentent ainsi à celles rencontrées dans les procédés de fonderie pour les métaux. En outre, lors de la recuisson, la zirconne passe successivement par les structures cubiques, quadratiques et monocliniques, générant des microstructures complexes avec l'intervention de variantes cristallographiques. Enfin, les études macroscopiques concernant les propriétés d'élasticité montrent que les variations de module d'Young sont liées intrinsèquement au changement de structure cristalline lors du passage de la transformation martensitique de la zirconne mais également à l'apparition d'endommagement localisé dans la phase vitreuse et au sein des branches dendritiques. Cet endommagement semble être induit par les fortes variations dimensionnelles intervenant lors du changement de phase de la zirconne et associé aux désaccords dilatométriques existant entre cette dernière et la phase vitreuse. On notera que l'anisotropie de dilatation de la zirconne suivant ses axes cristallographiques joue un rôle important dans ce processus. Des essais de fluage anisotherme au chauffage montrent également que le passage de la transformation $M \rightarrow Q$ sous contrainte influence la variation dilatométrique associée et crée un endommagement de type cavitation. Quelques hypothèses sur une possible influence d'une contrainte sur la déformation associée au passage de la

transformation martensitique (analogue dans son résultat à de la plasticité de transformation) sont avancées sans aller plus en avant.

Afin de comprendre l'effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques en température de deux électrofondus de phase vitreuse différente, et ceci avant de décrire la microstructure multi-échelle et de préciser les propriétés thermomécaniques des matériaux de l'étude, nous allons détailler les nombreuses techniques expérimentales mises en œuvre lors de ce travail.

Références bibliographiques du chapitre I

- [**ABOI-96**] M.A. Aboimov, M.A. Borik, G.A. Gogotsi, V.F. Kalabukhova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, Phase transitions in crystals of partially stabilized zirconia, *Inorg. Mat.*, 33 (3), 1997, 285-291.
- [**ALPE-70**] A. Alper, R.C. Doman, R.N. Mc Nally, H.C. Yeh, The use of phase diagrams in fusion-cast refractory materials research, *Phase diagrams*, A.M. Alper Academic Press, 1970, 117-145.
- [**AU-02**] D. Au, S. Cockcroft, D. Maijer, Crack defect formation during manufacture of fused cast alumina refractories, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A, 2002, 2053-2065.
- [**AYDI-04**] E. Aydin, *Refractories and priorities*, *Verre*, 10 (5), 2004, 62-74.
- [**BAIL-64**] J.E. Bailey, The Monoclinic-Tetragonal Transformation and Associated Twinning in Thin Films of Zirconia, *Proc. Roy. Soc. A*, 279, 1964, 395-412.
- [**BANS-72**] G.K. Bansal, A.H. Heuer, On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2)—I. Metallographic evidence, *Acta Metall.*, 20, 1972, 1281-1289.
- [**BANS74**] G.K. Bansal, A.H. Heuer, On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2)—II. Crystallographic aspects, *Acta Metall.*, 22, 1974, 409-417.
- [**BART-05**] J. Barton, C. Guillemet, *Le Verre Science et technologies*, EDP Sciences, 2005, 191-215.
- [**BOUS-04**] M. Boussuge, A french research program for the study of thermomechanical properties of industrial refractories, *Key Eng. Mat.*, 264-268 (Part 3), 2004, 1755–1758.
- [**BOWM-93**] K.J. Bowman, I.W. Chen, Transformation textures in zirconia, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 76(1), 1993, 113-122.
- [**BULJ-76**] S.T. Buljan, H.A. McKinstry, V.S. Stubican, Optical and X-ray single crystal studies of the monoclinic-tetragonal transition in ZrO_2 , *J. of Am. Ceram. Soc.*, 59 (7-8), 1976, 351-354.
- [**BUTT-74**] W.C. Butterman, D.R. Foster, Phase diag. for ceramists, *Am. Ceram. Soc. Columbus*, fig. 2400, 1974.
- [**CAMP-62**] W. J. Campbell and C. F. Grain, U.S. Bur. Mines, RI5982, 1962.
- [**CHAI-87**] R. Chaim, V. Lanteri, A.H. Heuer, The Displacive Cubic to Tetragonal Transformation in ZrO_2 Alloys, *Acta Metall.*, 35 (3), 1987, 661-667.
- [**CHAN-91**] S.K. Chan, Y. Fang, M. Grimsditch, Z. Li, M.V. Nevitt, W.M. Robertson, E.S. Zouboulis, Temperature dependence of the elastic moduli of monoclinic zirconia, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 74 (7), 1991, 1742-1744.
- [**CHEV-97**] J. Chevalier, C. Olagnon, G. Fantozzi, H. Gros, Creep behaviour of Alumina, Zirconia and Zirconia-Toughened Alumina, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1997, 859-864.
- [**CHEV-99**] J. Chevalier, C. Olagnon, G. Fantozzi, Crack propagation and fatigue in zirconia-based composites, *Comp. Part A: Appl. Sci. & Manufact.*, 30 (4), 1999, 525-530.
- [**COCK-94a**] S.L. Cockcroft, J. Keith Brimacombe, Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production: Part I, Industrial study, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 77 (6), 1994, 1505-1511.

- [COCK-94b]** S.L. Cockcroft, J. Keith Brimacombe, Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production: Part II, Development of thermo-elastic stress model, *J. of Am. Ceramic Soc.*, 77 (6), 1994, 1512-1521.
- [DAVI-01]** R.E. Davis, G. Duverre, Y. Boussant-Roux, M. Nelson, High zirconia fused cast refractory applications in CTV panel glass melters, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2001, 22 (1), 117-123.
- [DOI-93]** M. Doi, T. Miyazaki, On the spinodal decomposition in zirconia – yttria (ZrO_2 - Y_2O_3) alloys, *Phil. Mag. B*, 68 (3), 1993, 305-315.
- [DUVI-93]** G. Duverre, E. Sertain, A. Rebert, Advantages of using high zirconia refractories in lead crystal glass electric furnaces, *Glass Tech.*, 34 (5), 1993, 181-186.
- [DUVI-99]** G. Duverre, Y. Boussant-Roux, M. Nelson, Fused zirconia or fused AZS : Which is the best choice ?, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 20 (1), 1999, 65-72.
- [ENDO-90]** S. Endo, K. Hamoaka, A. Ito, Zirconia fused cast refractories, *Glass*, 1990, 67 (3), 109-113.
- [EVAN-98]** A.G. Evans, J.W. Hutchinson, T.J. Lu, G.V. Srinivasan, S.M. Winder, Stress and strain evolution in cast refractory blocks during cooling, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 81 (4), 1998, 917-925.
- [FIRS-92]** R.C. First, A.H. Heuer, Deformation twinning in single-crystal monoclinic zirconia : a first report, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 75 (8), 1992, 2302-2303.
- [FISH-86]** K. Fisher, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications, Suisse, 1986.
- [FLEI-09]** B. Fleischmann, The microstructure of fused cast AZS materials before, during and after the use for glass melting, *Verre*, 15 (2), 2009, 55-58.
- [FOUR-00]** J. Fourment, J. Fromentin, Fours de verrerie, *Tech. de l'Ingé., Traité Génie énergétique*, BE8841, 2000.
- [FULC-26]** G. S. Fulcher, Cast refractory product, U.S. Pat. 1-615-751, 1926.
- [GARV-75]** R.C. Garvie, R.H. Hanninck, R.T. Pascoe, Ceramic steel, *Nature*, 258 (12), 1975, 703-704.
- [GAUB-96]** M. Gaubil, Etude de la solidification de matériaux réfractaires appartenant au système quaternaire Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Na_2O , Thèse, Université d'Orléans, 1996.
- [GUIN-02]** R. Guinebrière, Elaboration de matériaux céramiques nanostructurés. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X, HDR, 2002, 51-74.
- [HASH-62]** Z. Hashin, The elastic moduli of heterogeneous materials, *J. of Appl. Mech.*, 61 (39), 1962, 143-150.
- [HAYA-89a]** M. Hayakawa, N. Kuntani, M. Oka, Structural study on the tetragonal to monoclinic transformation in arc melted ZrO_2 -2mol% Y_2O_3 - I. Experimental observations, *Acta Metall.*, 37, 1989, 2223-2228.
- [HAYA-89b]** M. Hayakawa, M. Oka, Structural study on the tetragonal to monoclinic transformation in arc melted ZrO_2 -2mol% Y_2O_3 - I. Quantitative analysis, *Acta Metall.*, 37, 1989, 2229-2235.
- [HAYA-90]** M. Hayakawa, K. Adachi, M. Oka, Crystallographic analysis of the monoclinic herringbone structure in an arc melted ZrO_2 -2mol% Y_2O_3 alloy, *Acta Metall. et Mat.*, 38, 1990, 1753-1759.
- [HO-82]** S.M. Ho, On the structural chemistry of zirconium oxide, *Mat. Sci. Eng.*, 54, 1982, 23-29.

- [HUGO-94] G.R. Hugo, A crystallographic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in ZrO_2 -12 mol.% CeO_2 , Thèse, Monash University, Clayton, 1994.
- [KELL-02] P.M. Kelly, L.R. Francis Rose, The martensitic transformation in ceramics-its role in transformation toughening, *Progress in Mat. Sc.*, 47, 2002, 463-557.
- [KELL-08] P.M. Kelly, C.J. Wauchope, The tetragonal to monoclinic martensitic transformation in zirconia, *Zirconia engineering ceramics: Old challenges, new ideas*, Key Eng. Mat., Vol. 153-154, Trans. Tech Publications, Suisse, 1998, 97-123.
- [KISI-98a] E.H. Kisi, C.J. Howard, Crystal structures of zirconia phases and their interrelation, *Zirconia Engineering Ceramics: Old challenge-New ideas*, Key Eng. Mat., Trans. Tech Publications, Suisse, 153-154, 1998, 1-73.
- [KISI-98b] E.H. Kisi, C.J. Howard, Elastic constants of tetragonal zirconia measured by a new powder diffraction technique, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 81 (6), 1998, 1682-1684.
- [KRIV-81] W.M. Kriven, W.L. Fraser, S.W. Kennedy, *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia, Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 82, 1981.
- [LATA-05] E. Lataste, Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique, Thèse, INSA Lyon, 2005.
- [LEFE-63] J. Lefèvre, Contribution à l'étude de différentes modifications structurales des phases de type fluorine dans les systèmes à base de zircon ou d'oxyde de Hafnium, *Ann. Chim.*, 8, 1963, 117-149.
- [LESO-86] G. Lesoult, Cristallisation et microstructures, *Techniques de l'Ingénieur*, M58, 1986.
- [MADI-06] K. Madi, Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus, Thèse, ENSMP, 2006.
- [MASS-05] L. Massard, Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircon-silice, Thèse, ENSMP, 2005.
- [MIRG-97] A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P.E. Quintard, Lattice-dynamical study of the cubic-tetragonal-monoclinic transformations of zirconia, *Phys. Rev. B*, 55 (1), 1997, 19-22.
- [MUDD-86] B.C. Muddle, R.H.J. Hanninck, Crystallography of the tetragonal to monoclinic transformation in MgO Partially-Stabilized zirconia, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 69 (7), 1986, 547.
- [NIEL-84] L.F. Nielsen, Elasticity and damping of porous materials and impregnated materials, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 67(2), 1984, 93-98.
- [OHTA-94] O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi, New high pressure and temperature phase of ZrO_2 above 1000°C at 20 GPa, *Phys. Rev.*, B49 (14), 1994, 9295-9298.
- [OWEN-98] D.M. Owen, A.H. Chokshi, The high temperature mechanical characteristics of superplastic 3mol% yttria stabilized zirconia, *Acta Mat.*, 46 (2), 667-679.
- [RATT-99] P. Ratto, Technical results and economical considerations on fused cast crown applications for oxyfired furnaces, *Inter. Glass Jour.*, 1999, 102, 82-88.
- [RAUC-01] G. Rauchs, T. Fett, D. Munz, R. Oberacker, Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in CeO_2 -stabilised zirconia under uniaxial loading, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2001, 2229-2241.
- [RECA-69] J. Recasens, A. Sevin, M. Gardiol, Comportement de réfractaires au contact de différents verres, aux températures d'élaboration, *Verres et Réfractaires*, 23 (1), 1969, 19-27.
- [REYN-00] A. Reynolds, Electric furnaces-Rebuild opportunities, *Verre*, 5 (6), 2000, 6-10.

- [SAKU-85] T. Sakuma, Y.I. Yoshizawa, H. Sato, The modulated structure formed by isothermal ageing in ZrO_2 -5.2 mol.% Y_2O_3 alloy, *J. of Mat. Sci.*, 20, 1985, 1085-1092.
- [SAKU-86] T. Sakuma, Y. Yoshizawa, H. Suto, The metastable two-phase region in the zirconia-rich part of the ZrO_2 - Y_2O_3 system, *J. of Mat. Sci.*, 21 (4), 1986, 1436-1440.
- [SAKU-93] T. Sakuma, T. Seki, T. Yamamoto, *Proc. Int. Conf. On Martensitic Transformations*, Edited by C. M. Wayman and J. Perkins, Monterey Institute for Advanced Studies, 1993, 671.
- [SAKU-98] T. Sakuma, Microstructural aspects on the cubic-tetragonal transformation in zirconia, *Zirconia Engineering Ceramics: Old challenge-New ideas*, Key Eng. Mat., Trans. Tech Publications, Suisse, 1998, 75-96.
- [SCHO-83] L.H. Schoenlein, A.H. Heuer, Transformation Zones in Mg-PSZ, *Fracture mechanics of Ceramics*, Ed. R.C. Bradt, 6, 1983, 309-325.
- [SCOP-10] SCOPUS, www.scopus.com
- [SUBA-81] E.C. Subbarao, Zirconia: an overview, *Ad. Ceram.*, Vol3 "Science and technology of zirconia", Edité par A.H. Heuer et L.W. Hobbs, Am. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, 1981, 1-24.
- [THOM-87] B.G. Thomas, I.V. Samarasekera, J.K. Brimacombe, Mathematical model of thermal processing of steel ingots: Part II. Stress model, *Metall. Trans. B*, 18, 1987, 131-147.
- [TRIB-95] J.C. Tribollet, H. Lagneaux, P. Gagniard, A. Zanoli, Contraintes développées au cours de l'attrempage de blocs électrofondus AZS, *Verre*, 1 (6), 1995, 3-10.
- [WANG-00] T.J. Wang, Cooling modelling of fused-cast AZS refractories, *Interceram*, 49(4), 2000, 234-241.
- [YAMA-92] M. Yamamoto, T. Fujisawa, T. Saburi, M. Hayakawa, M. Oka, T. Kurumizawa, K. Kusao, Scanning tunnelling microscope study of surface relief induced by the tetragonal-to-monoclinic transformation in a zirconia-yttria alloy, *Ultramicroscopy*, 42-44, 1992, 1422-1427.
- [YASH-93a] M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, High temperature X-ray study of the cubic tetragonal diffusionless phase transition in the $ErO_{1.5}$ system: I: Phase change between two form of a tetragonal phase, t' - ZrO_2 and t'' - ZrO_2 in the compositionnaly homogeneous 14 mol% $ErO_{1.5}$ - ZrO_2 , *Jour. of the Am. Ceram. Soc.*, 76 (3), 1993, 641-648.
- [YASH-93b] M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura, High temperature X-ray study of the cubic tetragonal diffusionless phase transition in the $ErO_{1.5}$ system: II: Temperature dependences of oxygen ion displacement and lattice parameter of compositionally homogeneous 12 mol% $ErO_{1.5}$ - ZrO_2 , *J. of Am. Ceram. Soc.*, 76 (3), 1993, 649-656.
- [YEUG-06] E. Yeugo Fogaing, Caractérisation à haute temperature des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires, Thèse, Université de Limoges, 2006.
- [ZBOR-09] J. Zborowski, Characterization of refractories applied in glass tanks, in *Proc. of ECERS congress, Cracow, 2009*, sous presse.
- [ZHAN-06] Y.L. Zhang, X.J. Jin, Y.H. Rong, T.Y. Hsu, D.Y. Jiang, J.L. Shi, On the $t \rightarrow m$ martensitic transformation in Ce-Y-TZP ceramics, *Acta Mat.*, 54, 2006, 1289-1295.

Chapitre II : Techniques de caractérisation

I Introduction

L'objectif de ce chapitre est de donner au lecteur un descriptif des différentes techniques expérimentales mises en œuvre lors de cette étude pour caractériser les matériaux. Ces moyens peuvent être classés en deux catégories. On trouve d'une part, des dispositifs de caractérisation du comportement thermomécanique au cours de traitements thermiques permettant la compréhension des liens entre les paramètres mécaniques et les phénomènes microstructuraux :

- échographie ultrasonore en mode barre longue ;
- dispositif de traction-compression;
- émission acoustique.

Les résultats obtenus avec ces techniques sont, d'autre part, complétés par des moyens d'observation de la microstructure et de caractérisation cristallographique:

- microscopie optique en transmission sous lumière polarisée ;
- microscopie électronique à balayage sous pression contrôlée ;
- diffraction des électrons rétrodiffusés ou Electron BackScattering Diffraction (EBSD);
- diffraction des neutrons.

Pour ces techniques, mises en œuvre sur des échantillons bruts de recuisson, traités thermiquement avec ou sans sollicitation mécanique, l'accent sera mis sur les méthodes spécifiques de préparation ainsi que sur la représentation des résultats.

II Moyens de caractérisation thermomécanique

L'originalité des techniques appliquées dans ce travail réside dans leur aptitude à suivre in-situ le comportement du matériau jusqu'à des températures élevées (typiquement 1500°C). Deux moyens de caractérisation des propriétés mécaniques en température seront considérées, l'un utilisant les ultrasons pour mesurer les propriétés d'élasticité (échographie ultrasonore) et l'autre permettant d'obtenir les paramètres mécaniques en traction-

compression (module d'Young, lois de comportement,...). Ces deux méthodes que l'on peut qualifier respectivement de dynamique et statique, comparativement aux vitesses de sollicitation imposées, sont complétées par des essais d'émission acoustique permettant de mieux comprendre les modifications microstructurales intervenant au cours du cycle thermique.

II.1 Echographie ultrasonore en température en mode barre longue

Cette technique, développée au laboratoire dans les années 1980, permet de déterminer les propriétés d'élasticité d'un matériau jusqu'à 1700°C sous air ou sous atmosphère contrôlée (O₂, Ar,...), en utilisant la propagation d'ondes ultrasonores en mode barre longue [GAUL-85, HUGE-92, CUTA-93, CUTA-94]. Ce mode de propagation implique des conditions géométriques spécifiques de l'éprouvette et notamment que ses dimensions latérales soient très faibles devant la longueur d'onde du signal [PAPA-74]. Pour cette étude, les ondes sont de type longitudinal, exerçant ainsi sur l'échantillon une sollicitation de traction-compression. Le schéma du dispositif est présenté en **figure II-1**.

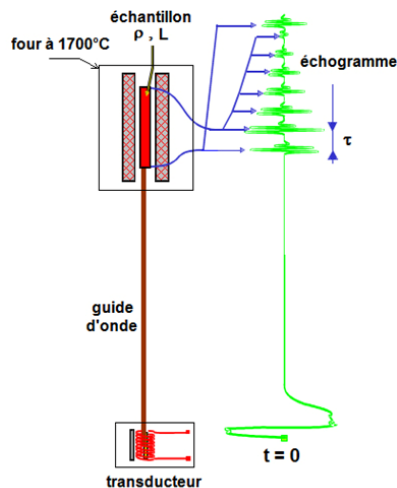


Figure II- 1: Dispositif d'échographie ultrasonore en température [HUGE-02].

Les ondes émises par un transducteur magnétostrictif se propagent dans l'échantillon par l'intermédiaire d'un guide d'onde en alumine, l'échantillon étant collé au guide à l'aide d'un ciment alumineux. L'interface guide-échantillon et le fond de l'échantillon créent chacun un écho de réflexion, qui permettent, par la mesure du temps de vol de l'onde (τ) entre ceux-ci, de calculer le module d'Young par la formule suivante :

$$E = \rho(2L/\tau)^2 \quad \text{Equation II- 1}$$

avec ρ la masse volumique et L la longueur de l'échantillon.

Si des phénomènes impliquant des pertes significatives de masse ou des changements importants de volume surviennent au cours du traitement thermique, la courbe $E=f(T)$ doit

être corrigée en prenant en compte les variations dimensionnelle et massique de l'échantillon [GAUL-06]. Pour les matériaux THTZ, ces variations sont suffisamment faibles (respectivement 0,1% et 1% environ) pour être négligées.

Cette méthode est souvent qualifiée de dynamique en raison de la faible vitesse de déformation imposée au matériau. Elle crée en outre une faible amplitude de déformation de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6}\%$ [BAHL-09] par rapport à un essai mécanique (traction, compression, flexion) pour la mesure de E. Un calcul d'optimisation des conditions d'essai a été réalisé et conduit aux caractéristiques résumées dans le **tableau II-1**.

Diamètre du guide d'onde	3,5 mm
Dimensions de l'échantillon	5,5x5,5x100 mm ³
Fréquence du transducteur	155 kHz

Tableau II- 1: Paramètres d'essais appliqués pour l'échographie ultrasonore.

Des difficultés au niveau du couplage à haute température entre le guide d'onde et l'échantillon sont apparus, probablement dus au fort cisaillement induit par le passage de la transformation martensitique de la zircone au refroidissement. Pour y remédier, un ciment alumineux contenant de la zircone broyée a été développé pour limiter le différentiel de dilatation au niveau du collage entre l'échantillon et le guide d'onde.

De plus, les signaux ultrasonores peuvent être atténués lors de leur propagation dans le matériau. Considérons une onde ultrasonore qui se propage à travers le guide d'onde et l'échantillon, comme présenté en **figure II-2**.

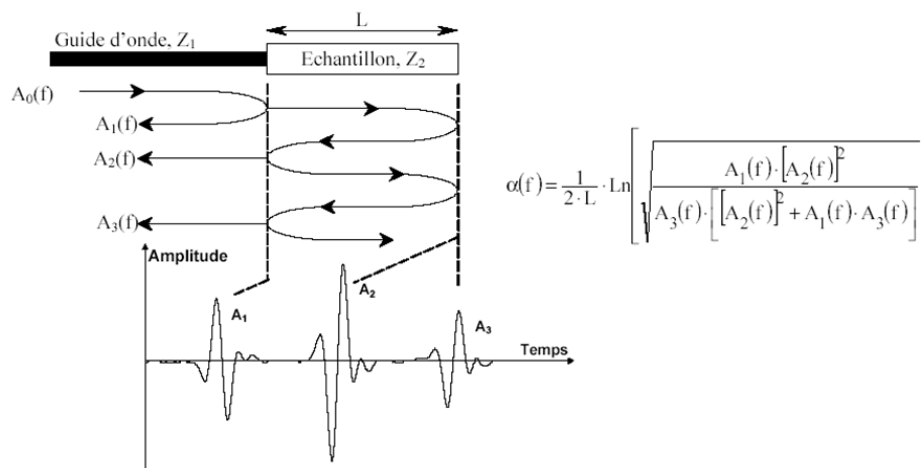


Figure II- 2 : Formation des échos lors du passage d'une onde ultrasonore à travers le guide d'onde et l'échantillon et définition du coefficient d'atténuation [YEUG-06].

A partir des amplitudes des trois premiers échos correspondant respectivement à l'écho d'interface (A_1), aux deux premiers échos de fond sur la face extrême de l'échantillon

(A_2 , A_3) et de L , la longueur de l'éprouvette, on définit le coefficient d'atténuation $\alpha(f)$. Plus les signaux seront d'amplitude faible et donc atténués, plus ce coefficient sera élevé.

II.2 Dispositif de traction-compression en température

Le système présenté ici permet de réaliser des essais en sollicitation uniaxiale de traction-compression jusqu'à 1600°C, sous air ou atmosphères contrôlées. Des courbes de comportement de type contrainte-déformation peuvent alors être établies. Il est également possible de réaliser des essais de fluage anisotherme. L'essai de traction-compression uniaxial à l'usage de matériaux céramiques (notamment réfractaires) est souvent assez complexe à mettre en œuvre. En effet, il nécessite une symétrie axiale de l'éprouvette lors du serrage ainsi qu'un alignement parfait des mors pour garantir l'absence de flexion parasite. De plus, le comportement fragile et endommageable de ces matériaux, possédant un module d'Young élevé, nécessite l'utilisation d'extensomètres capables de mesurer de très faibles déformations (quelques dixièmes de micromètre pour une partie utile de 25 mm). La difficulté est accrue par le travail à haute température, qui nécessite des équipements complémentaires notamment en termes de régulation thermique des moyens de mesure.

Les essais sont réalisés sur une machine d'essai électromécanique (INSTRON 8862) adaptée par M. Ghassemi Kakroudi pour les essais à haute température (**figure II-3**) [KAKR-07, KAKR-09].

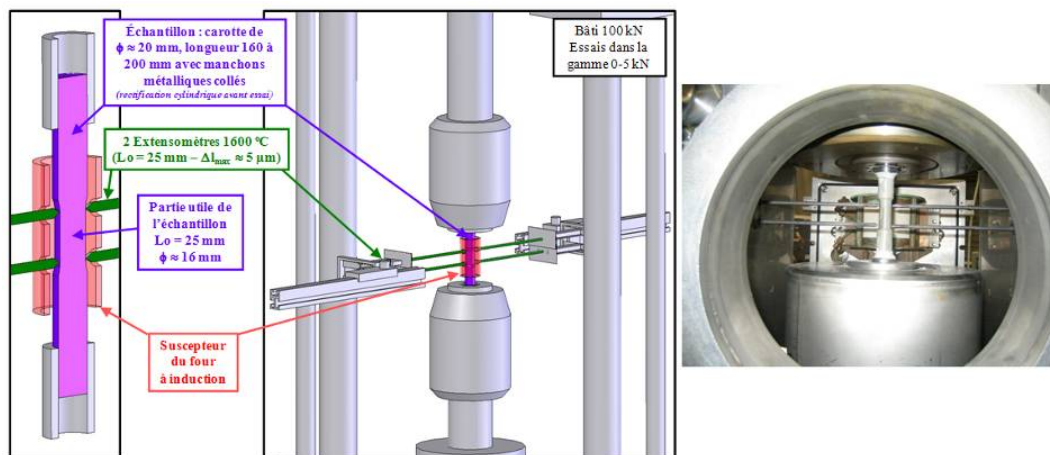


Figure II- 3: Dispositif de traction-compression à haute température [KAKR-09].

L'éprouvette est serrée à chaque extrémité (au niveau de manchons métalliques) par deux mors à collet, le vérin inférieur étant mobile. L'alignement des mors est réalisé par un dispositif spécifique placé au-dessus du mors supérieur. La machine est équipée d'une cellule de charge de 5 kN permettant d'atteindre, pour des éprouvettes de partie utile égale à un diamètre de 16 mm, des contraintes de l'ordre de 30 MPa. Les mesures de déformation sont

obtenues grâce à deux extensomètres capacitifs disposés sur deux génératrices opposées de la partie utile de l'éprouvette. Ils sont chacun constitués de deux tiges en carbure de silicium permettant le travail à haute température et disposent d'une longueur de jauge de 25 mm avec un déplacement maximum de +/- 0,5 mm. Afin d'obtenir une bonne fiabilité des résultats, les extensomètres sont placés dans des enceintes métalliques régulées thermiquement (+/- 0,01°C). Ils permettent typiquement des mesures jusqu'à des déformations de l'ordre de 2%.

Pour réaliser ces essais, des éprouvettes cylindriques de diamètre 20 mm sont carottées au sein de tranches prélevées dans des blocs semi-industriels élaborés par **SAINT-GOBAIN CREE**. Des manchons métalliques sont ensuite collés aux extrémités de l'éprouvette à l'aide d'une colle Araldite spécifique. La symétrie axiale de l'éprouvette est ensuite obtenue par rectification cylindrique simultanée des manchons métalliques et de la partie utile de l'éprouvette qui est le plus souvent réduite à 16 mm de diamètre sur une longueur d'environ 30 mm (**figure II-4**). Lorsque cela s'avère nécessaire (contrainte à rupture au-delà de 25 MPa), le diamètre de cette partie utile est réduit à 10 mm pour rester dans la gamme de la cellule de charge (maximum de 5 kN).

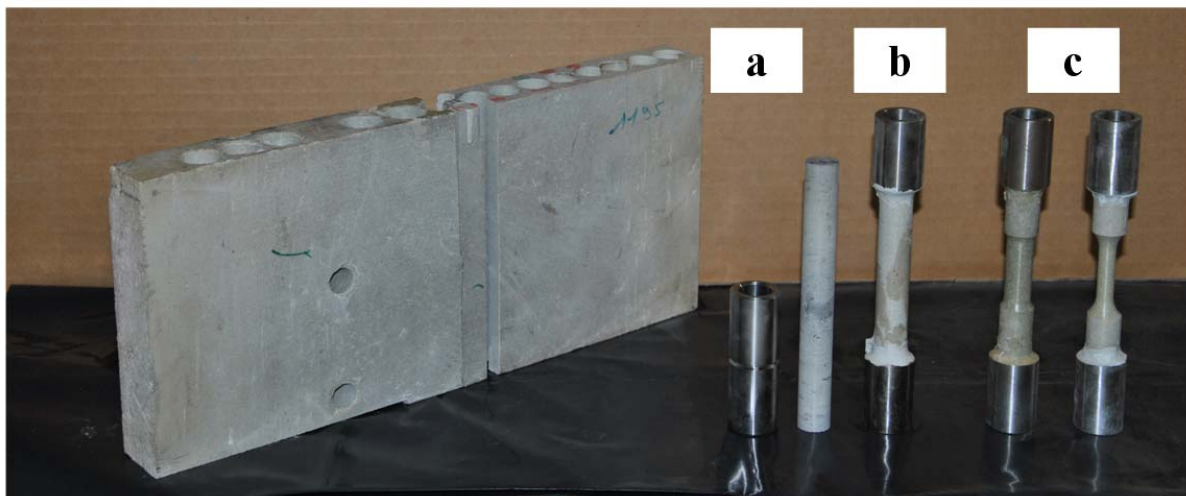


Figure II- 4: Les différentes étapes de la réalisation d'éprouvettes de traction : bloc, éprouvette carottée et ses manchons métalliques (a), éprouvette brute équipée de ses manchons (b), éprouvettes et manchons rectifiés de diamètre 16 mm ou 10 mm (c).

Enfin, le chauffage de l'éprouvette est réalisé à l'aide d'un four inductif A.E.T. TECHNOLOGIES, équipé d'un suscepteur MoSi_2 . Pour assurer l'intégrité du dispositif, les mors sont refroidis à l'eau et un réfractaire fibreux isolant est disposé juste avant les manchons de telle sorte que seule la partie utile est soumise à haute température.

II.3 Emission acoustique en température

La norme NF A 09-350 définit l'émission acoustique comme un phénomène de libération soudaine d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau soumis à une sollicitation [ROG-88]. Les ondes élastiques émises sont initialement des ondes ultrasonores de volume, longitudinales ou transversales, mais subissent des conversions de mode selon la géométrie de la structure traitée. La combinaison de ces différents modes donne en un point et à un instant donné, une vibration transitoire sous forme d'un paquet d'onde ou **salve (figure II-5)**. D'une manière générale, la technique d'émission acoustique consiste donc à capter ces vibrations, nécessaire pour pouvoir ensuite analyser les différents paramètres caractéristiques de celles-ci. De nombreuses études utilisant l'émission acoustique ont été menées pour comprendre des mécanismes microstructuraux tels que la rupture lors de chargements mécaniques de matériaux fonctionnels [WOO-07, PARK-04], le suivi d'initiation-propagation des fissures [ROBE-03], le mouvement des dislocations [SHAI-08], le maclage, l'organisation de domaines magnétiques (effet Barkhausen), les transformations de phase (notamment martensitique) [SRIK-94, MIGN-95], les dégagements gazeux [AVVA-09], la décohésion de fibres dans les composites [PAU-00, HUGH-02] ou le suivi in-situ de la prise d'un ciment [CHOT-03, CHOT-04].

Afin de séparer au mieux les signaux associés aux phénomènes étudiés du bruit de fond, différents types de capteurs (large bande ou résonnant) ainsi que différents paramètres de traitement des données doivent être pris en compte. La définition d'un **seuil d'acquisition** en dB_{EA} (normalisé à $1\mu\text{V}$) et la présence de filtres fréquentiels, permettent d'effacer la plus grande part des signaux parasites. De plus, trois paramètres temporels notés **PDT**, **HDT** et **HLT** sont optimisés pour maximiser la définition des salves [ASSO-02]. Dans le cadre des essais réalisés, les valeurs ont été définies telles que : $\text{PDT}=200\ \mu\text{s}$, $\text{HDT}=1000\ \mu\text{s}$ et $\text{HLT}=1000\ \mu\text{s}$. Ils sont définis par le biais du test dit « de la mine de crayon » qui consiste à casser de manière sèche une mine de critérium de type HB 0,5 sur l'échantillon testé en vérifiant que le système d'acquisition n'enregistre qu'une seule salve.

A chacun de ces signaux ou salves enregistrés correspondent plusieurs paramètres de forme. On définit notamment:

- le **nombre de coups** ou nombre de fois où la valeur de l'amplitude du signal dépasse la valeur seuil d'acquisition ;
- la **durée (μs)** qui est le résultat de la mesure du temps entre le premier et le dernier dépassement du seuil dans chaque salve ;

- l'**amplitude maximale (dB_{EA})** ou amplitude maximale du signal pendant toute la durée d'une salve ;
- le **temps de montée (μs)** ou l'intervalle de temps qui sépare le moment du premier dépassement de seuil du moment où l'amplitude maximale est atteinte.

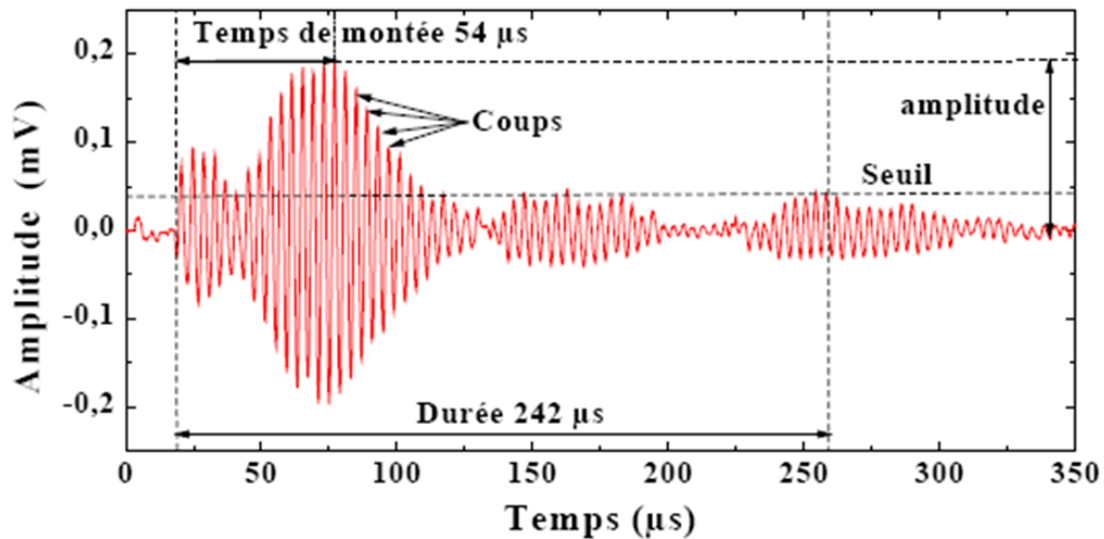


Figure II- 5: Paramètres de forme associés à une salve d'émission acoustique [ASSO-02].

L'acquisition de ces paramètres permet le calcul d'autres caractéristiques. On peut citer, par exemple, l'**énergie absolue du signal exprimée en Attojoule ou 10^{-18} J** (équation II-2), qui est l'intégrale du carré de l'amplitude de la salve sur toute la durée du signal.

$$E = \int_0^t V^2(t) dt \quad \text{Equation II- 2}$$

L'utilisation d'un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT) permet d'accéder à des paramètres fréquentiels de la salve. Parmi les plus utilisés se trouvent :

- la **fréquence au pic (kHz)** qui caractérise la fréquence maximale enregistrée sur la durée du signal ;
- la **fréquence centroïde (kHz)** qui se présente comme le barycentre fréquentiel du spectre, i.e. une somme des amplitudes fréquentielles divisée par le nombre de ces amplitudes enregistrées tel que :

$$f_c = \frac{\int_0^{\infty} fS(f)df}{\int_0^{\infty} S(f)df} \quad \text{Equation II- 3}$$

avec f la fréquence obtenue pour chaque point $S(f)$ de la représentation FFT.

Beaucoup d'études utilisent un suivi du nombre de salves, du nombre de coups ou de l'énergie cumulés avec le temps ou tout autre paramètre caractérisant l'avancement d'un processus. Certaines cherchent à identifier les mécanismes d'endommagement (microfissuration, défauts,...) en étudiant les paramètres de forme associés aux signaux. Parmi les plus répandues, on retrouve des analyses de distribution d'amplitude, du temps de montée, ou de paramètres énergétiques [AVIT-A04, YOON-00, CALA-97, GUER-01, BARR-91]. Ainsi, M. Shaira [SHAI-08] étudie de cette manière les mécanismes de plasticité associés à la transformation martensitique d'un acier (mouvement de dislocations,..) alors que V. Srikanth [SRIK-94] s'intéresse à la transformation quadratique-monoclinique dans une zircone dopée à l'oxyde d'yttrium.

Si la plupart des travaux se focalisent sur des paramètres temporels pour étudier les phénomènes microstructuraux, il a été montré notamment par Q.Q. Ni [NI-02] que ces paramètres sont fortement dépendant des distances de propagation des signaux, ce qui n'est pas le cas des paramètres fréquentiels. C'est pourquoi un certain nombre d'études ont été menées dans les composites en utilisant les données fréquentielles issues de calcul de la transformée de Fourier rapide (FFT) [DEGR-95] ou de la transformée continue d'ondelettes (CWT) pour discriminer les mécanismes d'endommagement [NI-02, FERR-04, CALL-05, SUZU-96]. La fréquence au pic est alors la plus souvent utilisée. Enfin, étant donné la complexité de certains processus, où différents mécanismes se produisent simultanément et/ou peuvent être différents par nature mais présenter certains paramètres complètement similaires, une analyse statistique est nécessaire pour isoler des groupes de salves supposés émises par le même mécanisme. Différents algorithmes ont été mis en place, parmi lesquels on peut citer la méthode des K-moyennes, le réseau de neurones ou encore les algorithmes génétiques. Ces traitements sont connus sous le nom d'analyse statistique multivariable et ont déjà montré de bons résultats dans le cadre de l'étude de comportement mécanique de composites [MARE-08, GODI-04, BOW-84].

La très grande majorité de ces études sont réalisées à température ambiante. En effet, les difficultés expérimentales rencontrées afin d'observer de manière in-situ (en température) la microstructure réduisent les possibilités d'investigation relatives aux transformations de phases et à l'endommagement thermomécanique associé. Toutefois, quelques études sont disponibles. On peut citer l'exemple de travaux sur les chocs thermiques [MIGN-95], d'études de transformation de phase vers 560°C dans une zircone dopée [SRIK-94] ou de suivi lors d'essais de fatigue sur des composites à matrice céramique [MOMO-10]. C'est dans cette perspective, qu'un dispositif d'émission acoustique capable de travailler lors de cycles

thermiques jusqu'à 1550°C a été développé au sein du **Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes** [BRIC-08, PATA-09, PATA-10]. Le schéma de principe est présenté en **figure II-6**.

Un capteur piézo-électrique large bande de type micro 80, commercialisé par la société Euro Physical Acoustics (EPA), reçoit les signaux de l'échantillon parallélépipédique (5x5x25 mm³) via un guide d'onde en alumine. Le contact entre le guide d'onde et l'échantillon est un contact sec (sans couplant).

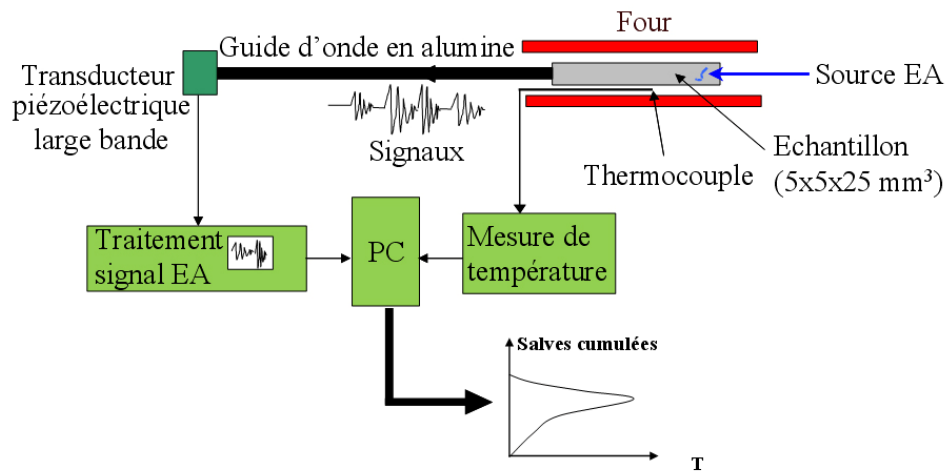


Figure II- 6: Dispositif d'émission acoustique à haute température.

L'objectif est de maximiser le nombre de signaux détectés mais également d'éviter tout signal parasite du couplant lors du traitement thermique. Technologiquement parlant, le contact sec entre le guide d'onde et l'échantillon est obtenu grâce à l'utilisation d'une gaine en alumine et d'une bille, qui appuient sur le dessus de l'échantillon pour maintenir les deux éléments en contact (**figure II-7**). La partie du guide d'onde en contact avec l'échantillon présente une extrémité conique, suite aux conclusions de travaux bibliographiques [ANDR-01] qui montrent que ce type de géométrie favorise la transmission des signaux. Un essai à 1500°C sur un échantillon témoin d'alumine pure (non émissif) montre un nombre de salves très limité (typiquement 250 salves ; cf. **figure II-8-a**), ce qui représente typiquement moins de 5% des signaux enregistrés lors d'essais sur les matériaux de l'étude. De plus, le montage présenté permet d'obtenir une bonne reproductibilité lors de cycles thermiques successifs effectués sur des échantillons similaires de THTZ (**figure II-8-b**). Un couplant silicone assure quant à lui le contact entre le guide et le capteur pour optimiser la transmission du signal. Le signal est ensuite amplifié puis traité à l'aide d'une chaîne d'acquisition MISTRAS 2001 commercialisée par la société EPA.

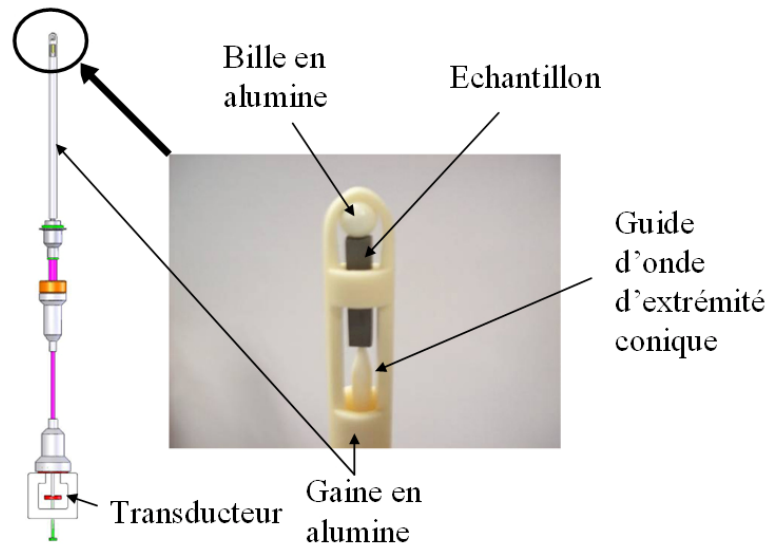


Figure II- 7 : Dispositif de contact entre le guide d'onde et l'échantillon.

Outre les représentations standards en salves ou énergie cumulée, des analyses plus poussées (notamment fréquentielles) ont été réalisées à l'aide du logiciel NOESIS commercialisé par la société EPA.

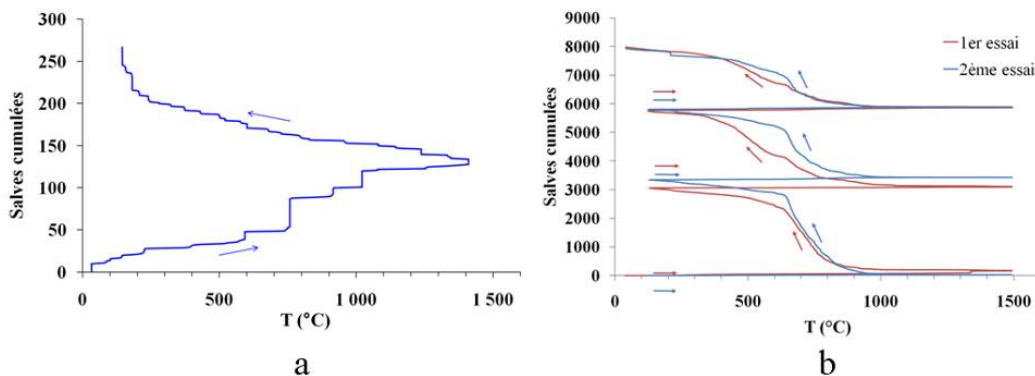


Figure II- 8 : Représentation du nombre de salves cumulées en fonction de la température lors d'un cycle thermique sur un échantillon d'alumine pure (a) et lors de trois cycles thermiques successifs pour deux échantillons différents de THTZ (b).

Cette technique permet de compléter les données thermomécaniques en donnant des informations sur les mécanismes microstructuraux et l'endommagement, induits par le traitement thermique.

III Observations microstructurales et analyses cristallographiques

Des moyens d'observation classiques (microscopie optique en transmission avec lumière polarisée) ont été couplés à des moyens plus originaux (microscopie électronique à balayage sous pression contrôlée) pour obtenir des données sur l'organisation microstructurale. De plus, des dispositifs d'analyse cristallographique locale couplés au MEB

(EBSD) et macroscopique (diffraction des neutrons) permettent d'apporter de précieuses informations sur les mécanismes induits par les traitements thermiques.

III.1 Microscopie optique en transmission avec lumière polarisée

Ce dispositif permet d'obtenir des renseignements sur l'organisation des cristaux en utilisant le principe de biréfringence d'un cristal [ROUB-63, RIED-09]. Dans un milieu optiquement isotrope (vide, air, verre,...), la lumière est caractérisée par des vecteurs électriques (et magnétiques) vibrant dans toutes les directions perpendiculaires au rayon lumineux et par des plans d'onde qui lui sont également perpendiculaires. Par réflexion, double réfraction ou absorption, il est possible de polariser linéairement la lumière. Dans le cas d'un microscope dit pétrographique (**figure II-9**), le rayon lumineux subit deux polarisations successives (par le polariseur puis par l'analyseur) croisées (plans de vibrations de chaque élément perpendiculaires entre eux), ce qui crée pour un milieu intermédiaire optiquement isotrope ou corps **monoréfringent** (par exemple les cristaux à symétrie cubique) une extinction continue.

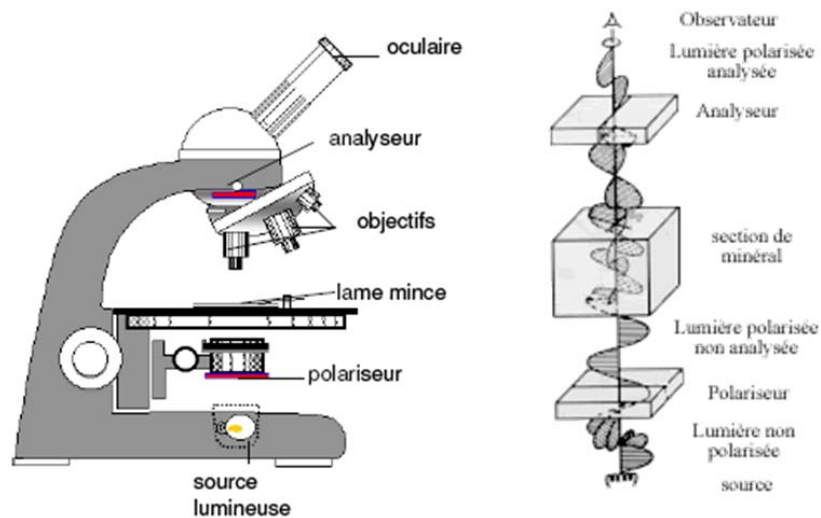


Figure II- 9 : Principe de fonctionnement d'un microscope pétrographique [RIED-09].

A l'inverse pour un cristal **biréfringent**, une onde polarisée rectilignement se scinde au contact du cristal en deux vibrations perpendiculaires qui se propagent à deux vitesses différentes, définissant deux indices optiques (ou de réfraction) notés n_g et n_p . Le premier indice dit grand indice correspond à la plus faible vitesse de propagation, tandis que le second dit petit indice correspond à la plus grande. Si l'on porte les indices optiques selon les directions de vibration perpendiculaires pour différentes sections, l'indicatrice est alors un ellipsoïde, dont n_g et n_p sont les rayons principaux. On définit enfin un troisième indice n_m ou indice moyen dans le cas d'un ellipsoïde général (**figure II-10**). Il existe dans ce type

d'ellipsoïde, deux sections donnant des cercles de rayon n_m , appelées sections cycliques. Les deux normales à chacune des sections sont appelées **axes optiques**, d'où le qualificatif de cristal biaxe. Pour toute illumination parallèle à l'un des axes optiques, le cristal se comporte comme un milieu monoréfringent d'indice n_m .

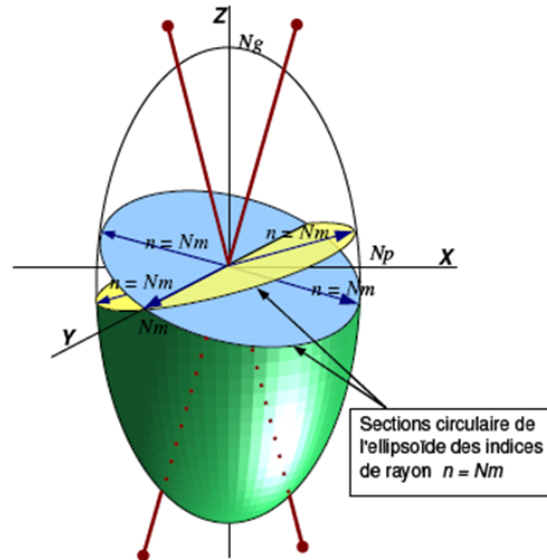


Figure II- 10 : Ellipsoïde « général » (indicatrice) des indices optiques [RIED-09].

Suite au passage polariseur-section de l'échantillon-analyseur, une extinction de la section est observée quatre fois par tour de platine (tous les 90°), i.e. à chaque fois que les **projections des indices optiques seront confondus avec les traces des plans de polarisation du polariseur et de l'analyseur notés respectivement PPP (Nord-Sud) et PPA (Est-Ouest)**. De même, les maxima d'éclairement ont lieu quatre fois par tour chaque fois que les projections des indices optiques sont à 45° des traces de PPP et PPA. Il est donc théoriquement possible par observation de ces contrastes, de déterminer les orientations des indices optiques (n_g , n_m et n_p) et d'accéder à certaines informations sur l'orientation des axes cristallographiques du cristal. Le **tableau II-2** synthétise pour différentes symétries cristallographiques, la relation générale entre les orientations des indices optiques et des axes cristallographiques. On remarque d'ores et déjà pour la structure monoclinique, que l'un des indices optiques est parallèle à l'axe cristallographique \vec{b}_m .

Système cristallin	Classe Optique	Indices	Forme et orientation de
Cubique	Isotrope	N	Sphère
Quadratique	Uniaxe U+ ou U-	N_o, N_e $N_o < N_e$ ou $N_o >$ N_o	Ellipsoïde de révolution $N_e // c$
Hexagonal	Uniaxe U+ ou U-	N_o, N_e $N_o < N_e$ ou $N_o >$ N_o	Ellipsoïde de révolution $N_e // c$
Trigonal	Uniaxe U+ ou U-	N_o, N_e $N_o < N_e$ ou $N_o >$ N_o	Ellipsoïde de révolution $N_e // c$
Orthorhombique	Biaxe B+ ou B-	N_p, N_m, N_g $N_p < N_m < N_g$	Ellipsoïde générale $N_p // a, b$ ou c $N_m // b, c$ ou a $N_g // c, a$ ou b
Monoclinique	Biaxe B+ ou B-	N_p, N_m, N_g $N_p < N_m < N_g$	Ellipsoïde générale N_p, N_m ou $N_g // b$
Triclinique	Biaxe B+ ou B-	N_p, N_m, N_g $N_p < N_m < N_g$	Ellipsoïde générale Pas d'orientation privilégiée

Tableau II- 2 : Relations entre les directions des indices optiques et les axes cristallographiques pour les différentes symétries cristallines [RIED-09].

Les observations optiques de cette thèse sont réalisées à l'aide d'un microscope à lumière polarisée de type Nikon au sein du **laboratoire GRESE (Limoges)** en collaboration avec **E. Joussein**. Pour observer un matériau en transmission, celui-ci doit être préparé sous forme de lames minces dont l'épaisseur (hors lame de verre) est de 30 μm . Pour cela un morceau du matériau est découpé, une de ses faces est aplanie à l'aide de papiers abrasifs puis collée à l'aide d'un « baume du Canada » sur une lame de verre. Une fois cette étape effectuée, la tranche de matériau est réduite à une épaisseur d'environ 2 mm puis polie à l'aide de papier abrasif jusqu'à atteindre l'épaisseur voulue (i.e. 30 μm), en veillant au bon parallélisme des faces. Le même type de lames minces sera également utilisé dans le cadre des observations par EBSD, dont nous parlerons dans le §II.3. Ces préparations ont été réalisées en collaboration avec le **laboratoire Magmas et volcans (Clermont-Ferrand)**, et notamment **M. Constantin**.

III.2 Microscopie électronique à balayage sous pression contrôlée

Les microscopes électroniques à balayage sous pression contrôlée diffèrent des microscopes électroniques à balayage conventionnels par la présence d'un gaz dans la chambre du microscope. Un système de pompage différentiel dans la colonne électronique, avec plusieurs zones de pressions différentes permet de minimiser la distance à parcourir par les électrons en présence du gaz (**figure II-11**) [DONA-03].

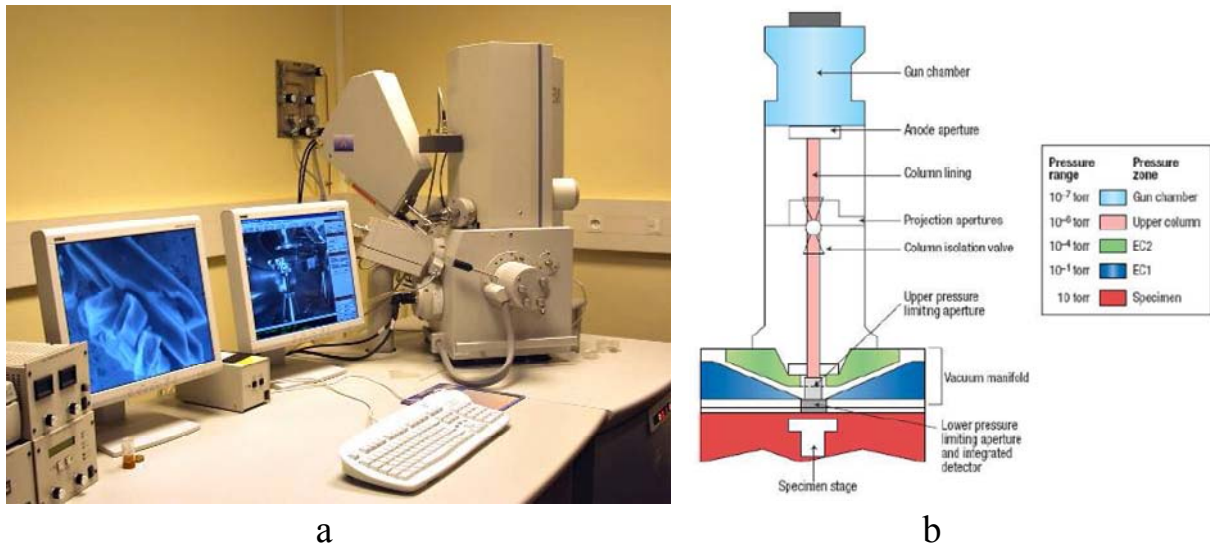


Figure II- 11 : Microscope électronique à balayage sous pression contrôlée FEI-ESEM XL30 (a) et schéma de la colonne électronique avec système de pompage différentiel (b) [DONA-03].

Les électrons émis par le faisceau, puis par l'échantillon, créent en interagissant avec les particules de gaz (ici de vapeur d'eau) un phénomène de cascade. Il en découle la formation de nouveaux électrons (chargés négativement) et d'ions chargés positivement. Ce phénomène permet, d'une part, d'amplifier le signal émis par l'échantillon (multiplication des électrons) et d'autre part, de compenser le caractère isolant d'un échantillon grâce aux charges positives qui se fixent sur sa surface [FLET-97, JORN-08]. Cette technique autorise ainsi, dans de nombreux cas d'échantillons dits isolants, de supprimer la métallisation sur la surface de l'échantillon, cette dernière pouvant réduire la résolution de l'observation de la microstructure. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les électrons sont de faible énergie. Les électrons secondaires sont donc plus propices à être influencés que les électrons rétrodiffusés. Cette méthode est également très utilisée pour observer des matériaux naturels hydratés sous pression de vapeur d'eau, permettant des observations en transmission en restant au-dessus de la pression de vapeur saturante de l'eau [JORN-08].

Dans le cadre de notre étude, le MEB sous pression contrôlée utilisé est un FEI-ESEM XL30 de la plateforme **CLYME de Lyon**, utilisé avec l'aide de **T. Douillart**. Les observations sont faites sur des massifs non métallisés mais préparés par polissage successifs à l'aide d'une solution diamantée jusqu'à 0,25 μm et une étape finale avec une solution de silice colloïdale (pH=9, polissage mécano-chimique). La tension d'accélération est d'environ 15 kV et la vapeur d'eau sous forme de gaz est à une pression d'environ 1,7 Torr. L'utilisation du mode BSE (électrons rétrodiffusés) a permis l'observation de contrastes cristallographiques (moins utilisés que les contrastes chimiques et topologiques) en raison de phénomènes de conduction préférentielle des électrons au sein de domaines cristallographiques donnés [PAQU-06]. La

figure II-12 illustre comparativement des clichés réalisés en mode BSE sur un MEB conventionnel et ceux réalisés sur le MEB sous pression contrôlée. Il apparaît une nette amélioration de la définition de l'image avec la possibilité d'observer avec finesse les phénomènes de maillage.

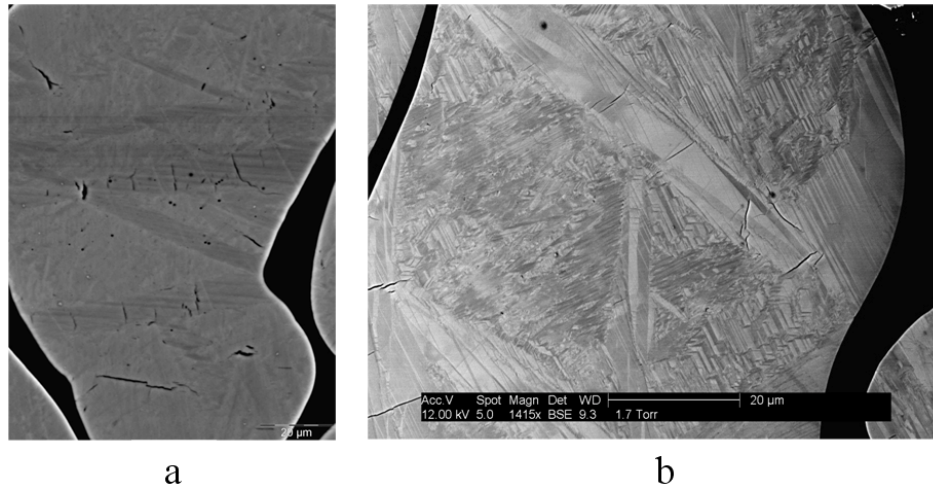


Figure II- 12 : Observation d'un matériau THTZ obtenue par MEB classique (a) et par MEB sous pression contrôlée (b) en mode BSE.

III.3 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Les moyens de microscopie électronique à balayage peuvent être couplés à un dispositif EBSD (Electron BackScattering Diffraction), permettant une analyse cristallographique locale. Celle-ci repose sur l'analyse des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés.

III.3.1 Définition d'une orientation cristallographique et représentations associées

Un matériau polycristallin est composé d'un ensemble de grains d'orientations cristallographiques différentes par rapport à un repère lié à l'échantillon. A l'échelle macroscopique, la statistique de distribution de ces orientations, appelée texture cristallographique, peut avoir un effet important sur les propriétés macroscopiques (notamment mécaniques) d'un matériau. Dans ce travail, nous avons eu recours à deux techniques complémentaires permettant la détermination des orientations cristallographiques :

- la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) : pour la détermination de la distribution spatiale des orientations locales ;
- la diffraction des neutrons : pour la détermination de la texture cristallographique (ou statistique de distribution des orientations).

Avant de décrire ces techniques, il est nécessaire d'introduire la notion d'orientation et les outils de représentation associés.

III.3.1.1 Définition d'une orientation cristallographique

Pour définir l'orientation d'un cristal dans le matériau, on définit classiquement deux repères :

- un repère $K_A (X_A, Y_A, Z_A)$, lié à l'échantillon, appelé repère macroscopique, dont les axes sont souvent choisis en fonction de la symétrie du procédé d'élaboration.
- un repère $K_B (X_B, Y_B, Z_B)$, lié au grain, appelé repère cristallin, dont les axes sont choisis en fonction de la symétrie de réseau du cristal considéré.

L'orientation d'un cristal est définie par la rotation g qui permet d'amener le repère macroscopique K_A en correspondance avec le repère K_B , abstraction faite de toute translation. Cette rotation se décompose en trois sous-rotations élémentaires définissant les angles d'Euler ϕ_1, ϕ, ϕ_2 (**figure II-13**) [BUNG-82a, BUNG-82b].

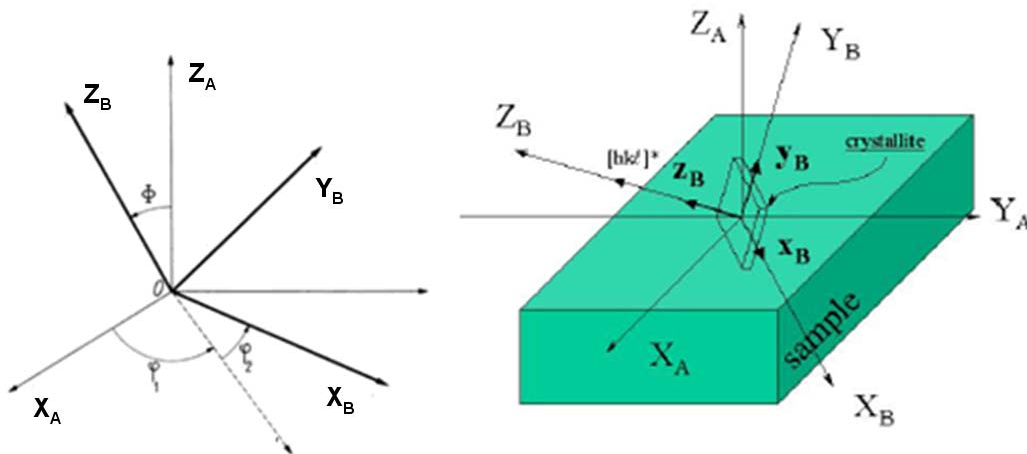


Figure II- 13 : Représentation des angles d'Euler entre deux repères et schéma descriptif du repère K_A associé à l'échantillon et du repère K_B associé au cristal [CHAT-05].

La caractérisation de la texture d'un matériau consiste à calculer la fonction de densité des orientations (F.D.O.). Cette fonction, notée ici $f(g)$, représente la densité volumique des cristaux orientés dans un volume dg (équation II-5) [LEON-06, BUNG-82a, BUNG-82b].

$$\frac{dV(g)}{V} = f(g)dg \quad \text{Equation II- 4}$$

où $dg = \frac{\sin \phi}{8\pi^2} \cdot d\phi_1 \cdot d\phi \cdot d\phi_2$ est l'élément d'orientation défini par les trois angles d'Euler et V , le volume de l'échantillon. Par définition, la fonction de texture est normée à l'unité sur l'ensemble des orientations et reste toujours positive ou nulle:

$$\oint f(g)dg = 1 \quad \text{Equation II- 5}$$

$$\text{et } f(g) \geq 0$$

En fonction de la technique utilisée, le calcul de la FDO est différent.

La technique EBSD est une technique directe de détermination des orientations individuelles d'un ensemble de grain. Il est possible de calculer la fonction de texture à partir des orientations individuelles de N grains représentatif d'un matériau. Il s'agit de la somme pondérée de N fonctions de Dirac placées en N points de l'espace d'Euler. Cependant, il est nécessaire de remplacer les fonctions de Dirac par des fonctions gaussiennes d'ouverture ϕ_o , pour adapter la partition de l'espace d'Euler au nombre de mesures et à la symétrie cristalline. La détermination de la FDO par diffraction de rayons X ou de neutrons passe par la mesure de figures de pôles expérimentales à l'aide d'un goniomètre de texture. Le goniomètre de texture permet de mesurer des intensités diffractées correspondant aux densités de pôles dans chaque direction \vec{y} de l'échantillon en orientant celui-ci par rapport au faisceau incident et au détecteur par des rotations appropriées. Les figures de pôles expérimentales permettent le calcul de la densité de pôles $P_{hi}(y)$ qui correspond à la fraction volumique de cristallites dont la normale \vec{h}_i au plan (hkl) est parallèle à une direction \vec{y} du repère de l'échantillon:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{4\pi} \cdot P_{hi}(y) \quad \text{Equation II- 6}$$

Pour amener tous les plans {hkl} en position de diffraction, l'échantillon doit être mis en mouvement par une première rotation autour de la normale de l'échantillon, caractérisée par l'angle d'azimut φ , et par une seconde rotation de déclinaison d'angle β . Chaque position est donnée par un couple (β, φ) . β et φ sont des angles repérant les plans cristallographiques (hkl) par rapport aux axes du référentiel échantillon avec $\beta \in [0, 90]$ et $\varphi \in [0, 360]$ (**figure II-14-a**). A chaque position (ϕ, β) , le compteur détecte une intensité $I_{hi}(y)$ (nombre de coups par unité de temps) proportionnelle à la densité de pôles $P_{hi}(y)$ après correction des intensités mesurées par le diffractomètre [LEON-06]. L'intensité dépend en effet des caractéristiques du matériau telles que la porosité, l'état cristallin, l'épaisseur du matériau, la taille des particules, etc. Par conséquent, pour pouvoir effectuer une comparaison entre échantillons, il est nécessaire que les densités soient normalisées en densités de distribution notées $P_h(y)$ telle que :

$$P_h(y) = \frac{I_h(y)}{I_h^{\text{aléatoire}}} \quad \text{Equation II- 7}$$

L'unité des pôles normalisés est appelée multiplicité de distribution aléatoire (ou m.r.d. pour « multiple of a random distribution » ou m.u.d. pour « multiple of uniform density »). Un échantillon sans texture présente des figures de pôles homogènes avec une échelle à 1 m.r.d, alors qu'un échantillon texturé montre des maxima et des minima de densités au niveau des figures de pôles pouvant aller de 0 m.r.d (absence de cristaux orientés dans cette direction) à l'infini (pour un monocristal dans certaines directions).

La détermination de plusieurs figures de pôles expérimentales normalisées permet le calcul de la FDO.

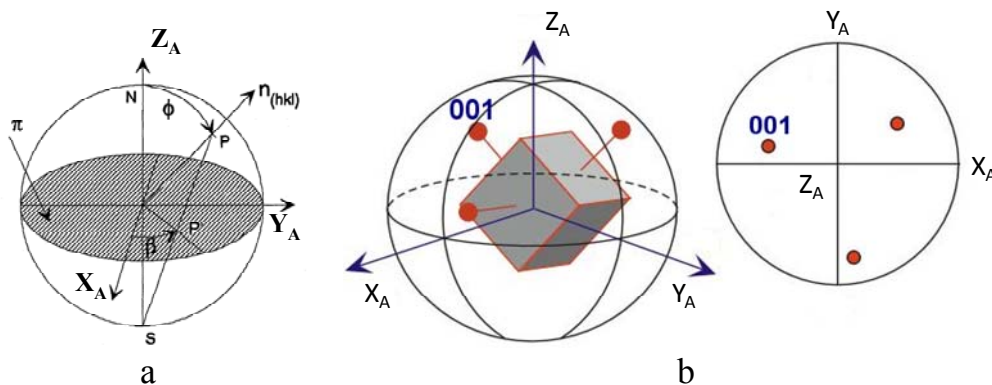


Figure II- 14 : Position des coordonnées polaires β et ϕ décrivant la figure de pôles (a) et construction d'une figure de pôles directe par projection stéréographique de la famille de plans $\{100\}$ d'un cristal cubique (b) [LEON-06, POUÇ-02].

III.3.1.2 Représentation standard des données d'orientations

Pour repérer les différentes orientations cristallographiques, on est notamment amené à utiliser une représentation sous forme de figure de pôles directe. Un cristal orienté est placé au centre d'une sphère appelée sphère de pôles [LEON-06, MATH-08]. Les figures de pôles directes de type $\{hkl\}$ représentent alors la distribution des densités de pôles d'une famille de plans $\{hkl\}$, i.e. la répartition des normales aux plans $\{hkl\}$.

Pour construire une figure de pôles d'une forme de plans donnée, $\{hkl\}$, on réalise l'intersection de la direction cristallographique normale à la famille de plans $\{hkl\}$ avec la surface de la sphère de pôles. Le point d'intersection est appelé un « pôle » de la famille de plans $\{hkl\}$ que nous noterons P. Il est possible d'affecter une valeur à ce pôle proportionnelle au nombre de plans $\{hkl\}$ diffractants. Le pôle P est ensuite projeté dans le plan équatorial de la sphère dans le repère de l'échantillon. Cette projection est qualifiée de stéréographique et est très utilisée par les métallurgistes. Elle est généralement réalisée conventionnellement par projection à partir du pôle nord de la sphère et permet la conservation de l'angle ϕ . Il est également possible de projeter le pôle sur le plan tangent à la sphère de pôles donnant lieu à

une projection dite d'aire identique ou projection de Lambert [CHAT-05]. Cette dernière façon permet de conserver sur la figure une vision des angles réels de désorientation. Elle est souvent utilisée par les géologues.

La **figure II-14-b** représente un exemple de construction d'une figure de pôles directe par projection stéréographique et associée à la famille de plans équivalents $\{100\}$ pour un cristal de symétrie cubique. On voit que les directions normales aux plans cristallographiques considérés (plans (100), (010) et (001)) interceptent la sphère de pôles et par projection stéréographique forme la figure de pôles directe dans le plan de projection (X_A, Y_A).

A partir des données d'orientations individuelles, on peut réaliser sur la même figure de pôles une représentation discrète avec les différentes orientations obtenues (**figure II-15-a**). Enfin, si on associe à chaque orientation une gaussienne, on obtient alors une représentation des figures de pôles sous forme de des densités de pôles semblable à celles obtenues par diffraction des neutrons (**figure II-15-b**).

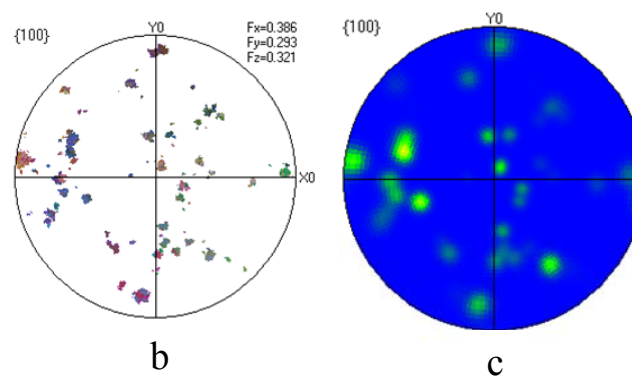


Figure II- 15 : Représentation de la figure de pôles $\{100\}$ sous forme discrète (a) et sous forme de densité de pôles (b).

Ces figures, comme toutes celles tracées à l'issue d'essais EBSD sont obtenues par projection stéréographique.

III.3.2 Principe du dispositif utilisé

La technique EBSD permet de déterminer l'orientation des grains dans un échantillon par indexation des diagrammes de Kikuchi [POUC-02]. Le principe de la mesure consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur le grain dont on souhaite connaître l'orientation. De manière théorique, après interaction des électrons incidents avec la cible, une partie est rétrodiffusée hors de la cible, cette fraction étant d'autant plus importante que le nombre atomique est élevé et que l'angle d'incidence est grand. Une proportion minoritaire de ces électrons subit alors la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallins. Les électrons rétrodiffusés, en incidence de Bragg avec les plans réflecteurs environnants vont

diffractions selon deux cônes de diffraction, pour chaque plan réflecteur. L'intersection de ces cônes avec un écran de détection, forme des hyperboles assimilables à deux lignes, appelées lignes de Kikuchi (**figure II-16**).

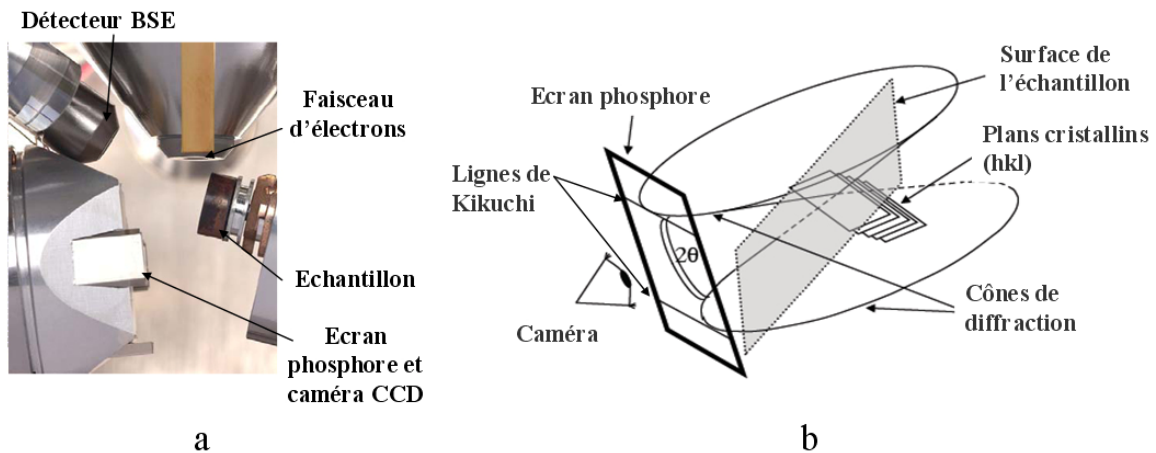


Figure II- 16 : Configuration faisceau-échantillon-caméra d'un dispositif EBSD (a) et formation des diagrammes de Kikuchi à partir de plans cristallins (hkl) (b) [POUC-02].

La largeur des bandes varie approximativement comme θ , et donc inversement à la distance inter-réticulaire des plans cristallins :

$$R_{hkl} = 2 \cdot \theta \cdot L \quad (L = \text{distance échantillon-compteur}) \quad \text{Equation II- 8}$$

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \theta \quad \text{aux petits angles} \quad \text{Equation II- 9}$$

$$\text{donc } R_{hkl} = \lambda \cdot L / d_{hkl} \quad \text{Equation II- 10}$$

L'arrangement géométrique de ces bandes dépend donc de la symétrie et de l'orientation du cristal. Leur indexation et le calcul de l'orientation cristallographique correspondante est réalisée par un algorithme de calcul (la transformée de Hough est en particulier appliquée au diagramme de Kikuchi pour localiser automatiquement les bandes de diffractions). La **figure II-17** montre la formation de lignes de Kikuchi obtenues par analyse d'un matériau THTZ.

Dans la pratique, l'échantillon parfaitement poli, est placé dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'électrons doit être d'énergie suffisante (15 à 30 keV) avec un courant plus fort qu'en observation MEB standard (de l'ordre de 2-3 nA avec une camera EBSD standard). L'échantillon est incliné de sorte que la normale à sa surface et le faisceau d'électrons forment un angle de 70° (compromis entre une émission maximum d'électrons rétrodiffusés et limitation des effets de rugosité de l'échantillon).

Le détecteur EBSD est constitué d'un écran phosphore sur lequel les électrons rétrodiffusés forment le diagramme et d'une caméra numérique qui prend en temps réel l'image des diagrammes.

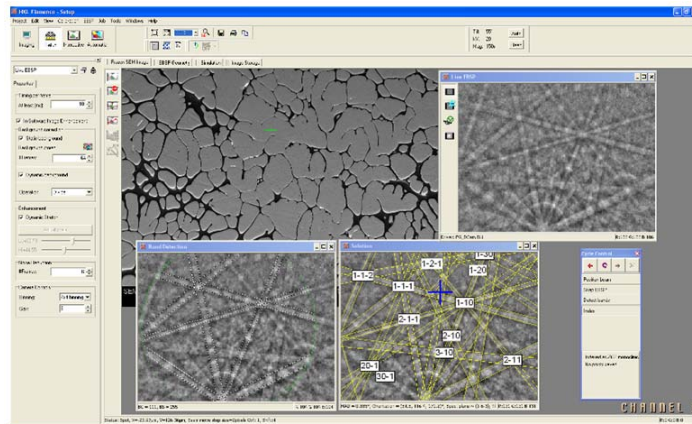


Figure II- 17 : Exemple d'indexation d'un diagramme de Kikuchi sur un matériau THTZ à l'aide du logiciel HKL.

Ces données sont ensuite exploitées par un logiciel d'indexation automatique qui calcule l'orientation cristallographique correspondante. On calcule également l'indice de qualité IQ d'un diagramme de Kikuchi qui décrit l'intensité moyenne des bandes de diffraction par rapport au bruit de fond. Cet indice est très sensible aux imperfections locales du cristal et aux joints de grains. Ainsi une cartographie de cet indice permet de visualiser avec précision la microstructure [GERM-06]. Un exemple est présenté dans le §III.3.4 (figure II-18).

Les principaux paramètres à fournir au logiciel d'indexation sont :

- ✓ les structures cristallines possibles ;
- ✓ le nombre de bandes à détecter automatiquement dans le diagramme ;
- ✓ la tolérance angulaire sur la valeur des angles inter-bandes entre le diagramme expérimental et le diagramme simulé.

III.3.3 Acquisition de cartographies d'orientation sur la zirconne

Les échantillons observés à l'aide de cette technique sont issus de lames minces similaires à celles observées en microscopie optique en transmission. Aucune métallisation n'est appliquée sur la surface observée, pour optimiser la qualité des diagrammes de Kikuchi.

Les analyses EBSD ont été possibles grâce à une collaboration mise en place avec le laboratoire LETAM (Metz) avec l'aide de N. Gey, M. Humbert et A. Hazotte. Les observations ont été réalisées à l'aide un microscope JSM 6500F FEG fonctionnant avec une tension d'accélération de 15 keV et une distance de travail de 15 mm. Ce MEB est couplé à un

système EBSD Channel 5 avec détecteur « forward scatter ». Les diagrammes sont traités avec un logiciel d'indexation des données de référence HKL. D'une manière générale, plus le nombre de bandes de Kikuchi détectées sur un diagramme (et utilisé pour l'indexation) est grand et plus les erreurs d'indexation suite à la correspondance possible de plusieurs diagrammes de Kikuchi possibles sont faibles. Toutefois, si ce nombre est trop grand, le nombre de diagrammes non-indexés augmente inévitablement (on détecte alors des bandes de très faibles intensités pour lesquelles la localisation n'est pas précise). Un arbitrage est donc nécessaire. 8 à 10 bandes ont en générale été détectées sur les échantillons de zircon pour une indexation fiable en structure monoclinique. Par contre, le % de diagrammes non-indexés est souvent élevé (30%), en particulier dans les régions où la microstructure est très fine.

Pour caractériser la distribution spatiale des orientations de l'échantillon en corrélation avec la microstructure, le système EBSD est utilisé en **mode 'cartographie'** avec le faisceau d'électrons se déplaçant suivant une grille prédéfinie, sur la surface à analyser. Le pas de déplacement du faisceau détermine la résolution de la carte EBSD. Pour couvrir des surfaces supérieures à 1mm^2 , il est nécessaire d'acquérir plusieurs cartes en mode 'cartographie', séparées par un déplacement platine.

En chaque point de la grille, le système procède à l'acquisition et à l'indexation du diagramme de Kikuchi. Le fichier de données contient notamment pour chaque point analysé :

- les coordonnées du point
- la nature de la phase détectée
- l'orientation correspondante
- l'indice de qualité (IQ) du diagramme de Kikuchi.

L'ensemble de ces données est ensuite exploité par un module d'analyse qui génère diverses représentations graphiques et en particulier les cartographies d'orientations.

La résolution spatiale des cartes EBSD, couramment rencontrée va de 20 nm à 1 μm . Le temps d'acquisition est un paramètre clé, car il s'agit de trouver un compromis entre la dimension du champ expérimental, le nombre de points analysés et le temps d'acquisition sur chaque point.

III.3.4 Exploitation des résultats

Les données brutes d'acquisition doivent être corrigées grâce à des procédures de filtrage qui permettent d'identifier et de supprimer les erreurs d'indexation et il est courant d'associer aux points non indexés les orientations majoritaires des points voisins.

Les données sont généralement décrites sous formes de cartographies d'orientations et de désorientations, générées en affectant à chaque pixel et à la frontière entre pixels, une couleur liée à l'orientation ou à la désorientation cristallographique entre points voisins. Ces cartographies permettent d'étudier la distribution spatiale des orientations en relation avec d'autres paramètres de la microstructure. Ce type de représentation est souvent accompagné d'une cartographie des indices de qualité évoquée précédemment dans le §II.3.1 (figure II-15). De plus, il est fréquent d'associer à ces cartographies, une représentation normalisée des orientations des principaux plans réflecteurs dans le repère de l'échantillon (figure de pôles directe).

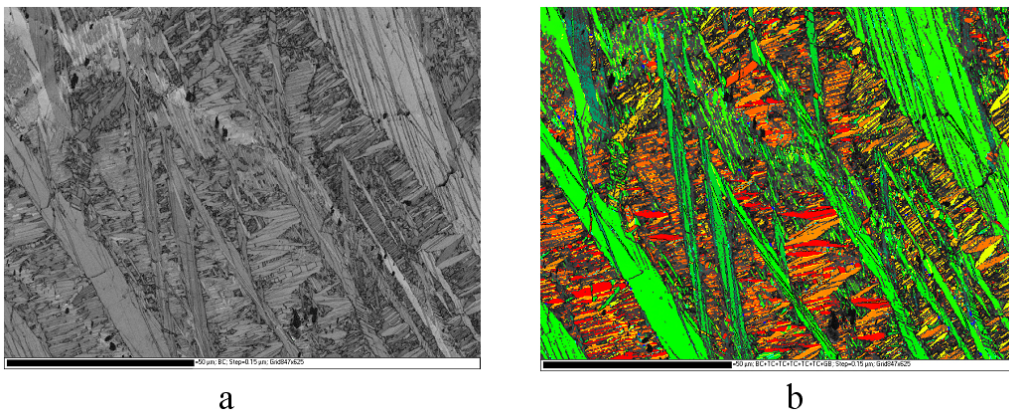


Figure II- 18 : Cartographie des indices de qualité IQ (a) et d'orientation (b).

III.4 Diffraction des neutrons

L'utilisation de la diffraction des neutrons permet une description globale et statistique de la texture, contrairement à l'EBSD décrite précédemment, qui concerne une analyse locale des orientations individuelles.

III.4.1 Particularités et avantages du faisceau neutronique

Les caractéristiques du faisceau de neutrons (énergie, dimension) permettent d'analyser des volumes importants de l'ordre du cm^3 , beaucoup plus conséquents qu'en EBSD (où l'on réalise une exploration de surface sur quelques centaines de μm^2). De plus, grâce à la très faible absorption des échantillons, des mesures en transmission peuvent être facilement réalisées avec l'obtention de figures de pôles complètes sans autre correction que le bruit de fond [MATH-08, LEON-06]. Ceci présente un grand avantage dans notre cas, car nos matériaux possèdent de gros grains (volume allant jusqu'à plusieurs centaines de μm^3). La diffraction des neutrons est complémentaire de la diffraction des rayons X. Les neutrons n'interagissent pas avec les nuages électroniques des atomes du cristal contrairement aux

rayons X mais sont influencés par les noyaux atomiques et les moments magnétiques. Ils permettent de détecter jusqu'aux éléments les plus légers (H) en différenciant les éléments de numéro atomique voisin. On préfère généralement utiliser un faisceau neutronique plus large que l'échantillon, pour que ce dernier soit entièrement irradié. Si des variations d'absorption sont visibles du fait de la forme de l'échantillon, des corrections de volume/absorption sont pratiquées, similaires à celles utilisées en diffraction des rayons X sur monocristal [MATH-08]. Ceci implique que la forme de l'échantillon doit être suffisamment régulière pour pouvoir entrer un modèle proche de la réalité dans les calculs. Dans le cas où l'échantillon est plus gros que le faisceau de neutrons, les variations de volume irradié peuvent être importantes et doivent être corrigées pour ne pas les interpréter en termes de texture. La forme de l'échantillon doit également être régulière pour cette opération de correction. Dans notre cas, les échantillons étudiés sont ainsi typiquement des cylindres de diamètre et de hauteur 14 ou 16 mm. Les instruments utilisés en diffraction des neutrons ont une résolution angulaire beaucoup moins bonne que ceux utilisant la diffraction des rayons X.

III.4.2 Dispositif expérimental utilisé : Berceau d'Euler couplé à la ligne D1B

Les différents essais ont été effectués sur la ligne D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL-Grenoble) en collaboration avec B. Ouladdiaf (ILL-Grenoble), D. Chateigner (CRISMAT-Caen) et R. Guinebretière (SPCTS-Limoges).

Le système installé sur la ligne D1B est un diffractomètre de forte intensité muni d'un détecteur courbe à localisation couvrant un domaine angulaire en 2θ de 80° (figure II-19). Le rayon de courbure est de 1,5 m. Un monochromateur en graphite pyrolytique focalisant permet de sélectionner la longueur d'onde utilisée ($\lambda=2,52 \text{ \AA}$). Un filtre en graphite est utilisé afin d'éliminer la contamination en $1/2$ [LEON-06]. Le détecteur peut être déplacé de sorte qu'une gamme angulaire de $2^\circ < 2\theta < 130^\circ$ puisse être couverte et la résolution en 2θ est typiquement de $0,2^\circ$.

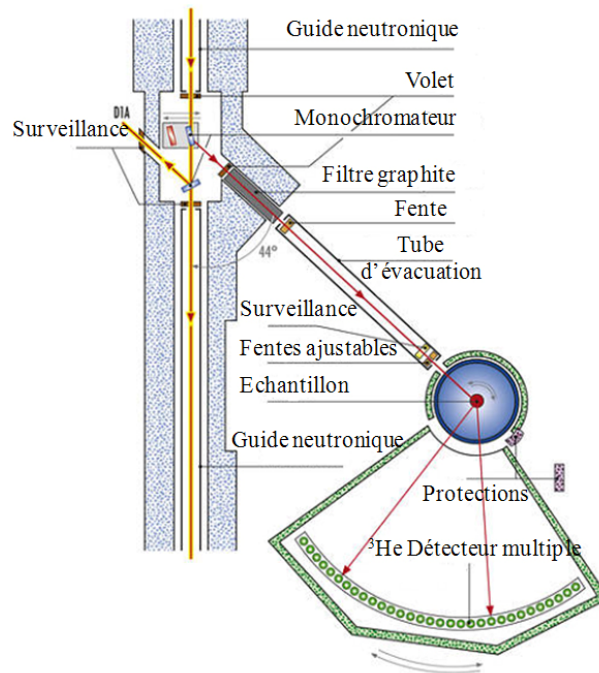


Figure II- 19 : Dispositif de la ligne D1B (ILL-Grenoble) [LEON-06].

Un diagramme de diffraction avec des statistiques de comptage suffisantes peut être collecté en quelques secondes sur un échantillon massif de l'ordre du cm^3 . La texture peut être étudiée en rajoutant un berceau d'Euler sur cet instrument, ce qui a été fait dans le cas présent [BUNG-82a, BUNG-82b]. Le balayage en azimut φ ($0^\circ \rightarrow 355^\circ$, pas de 10°) et inclinaison χ ($0^\circ \rightarrow 90^\circ$, pas de 10°) dure deux heures avec un enregistrement de 15000 coups par diagramme pour 360 diagrammes par essai. Le détecteur est en position ω (angle d'incidence du faisceau) égal à $26,3^\circ$ et $\tau = 35^\circ$ (**figure II-20**). Les données brutes sont corrigées en ligne du niveau d'efficacité des cellules du détecteur. Les balayages en χ sont étendus jusqu'à $\chi = 90^\circ$ aux neutrons. On retrouve, pour la calibration aux neutrons, les mêmes critères que pour la calibration instrumentale aux rayons X, i.e. l'élargissement des pics, le décalage des pics, etc. L'instrument a été calibré avec un échantillon de calcite standard.

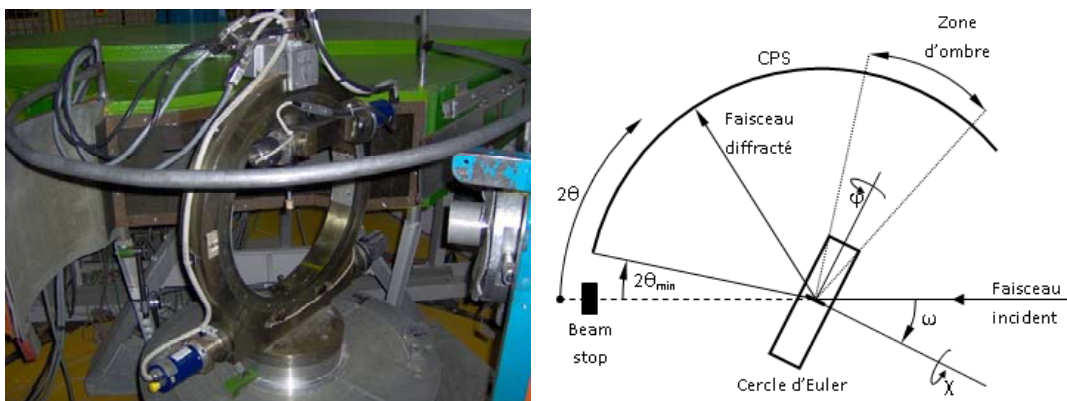


Figure II- 20 : Géométrie du berceau d'Euler utilisé sur la ligne D1B.

III.4.3 Exploitation des résultats

A partir des expériences de diffractions, on calcule une FDO. Cette fonction de distribution est affinée, dans le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction), en utilisant une approche E-WIMV (Extended Williams-Imhoff-Matthies-Vinel) [LUTT-04] basée sur l'algorithme WIMV [MATT-82, MATT-87]. Une première estimation de la FDO est calculée en plaçant dans chaque élément de la FDO la moyenne géométrique de $f(\mathbf{g})$ obtenue à partir des valeurs des figures de pôles expérimentales. Les valeurs de cellules de l'ODF sont ensuite calculées par un algorithme itératif de maximisation d'entropie qui inclue la pondération des réflexions [LEON-06] (équation II-6).

$$f^{n+1}(\mathbf{g}) = f^n(\mathbf{g}) \prod_{h=1}^I \prod_{m=1}^{M_h} \left(\frac{P_{\vec{h}}(\vec{y})}{P_{\vec{h}}^n(\vec{y})} \right)^{r_n \frac{w_h}{M_h I}} \quad \text{Equation II- 11}$$

Où r_n est un paramètre de relaxation tel que $0 < r_n < 1$, M_h est le nombre de points de division pour la discrétisation de l'intégrale de toutes les orientations autour du vecteur de diffusion pour la figure de pôles notée \vec{h} , w_h représente la pondération de chaque réflexion.

A partir de l'ODF affiné, il est ensuite possible de calculer les figures de pôles normalisées de tout plan (hkl). Pour évaluer l'affinement, plusieurs facteurs de fiabilité peuvent être introduits comme par exemple R_p ou R_{wp} . Simultanément à la détermination des distributions d'orientation, la structure cristalline peut être affinée selon la méthode de Rietveld [RIET-67, RIET-69, POPA-92]. De même, le logiciel MAUD permet de coupler l'analyse de texture et l'analyse de la structure avec la détermination de la microstructure (taille des cristaux, microdéformation etc.). On parle d'analyses quantitatives combinées.

La **figure II-21** représente des exemples de figures de pôles normalisées (après affinement) obtenues par diffraction des neutrons sur des films ferroélectriques [CHAT-01]. **Les figures de pôles tracées à partir d'essais de diffraction des neutrons seront systématiquement reconstruites à partir des points expérimentaux en utilisant la projection de Lambert (dite projection à aire égale) [CHAT-05].** On voit bien que la densité de pôles est maximum au centre de la figure de pôles {001} (correspondant à la projection des normales aux plans {001}), et au centre de la figure de pôles {100}.

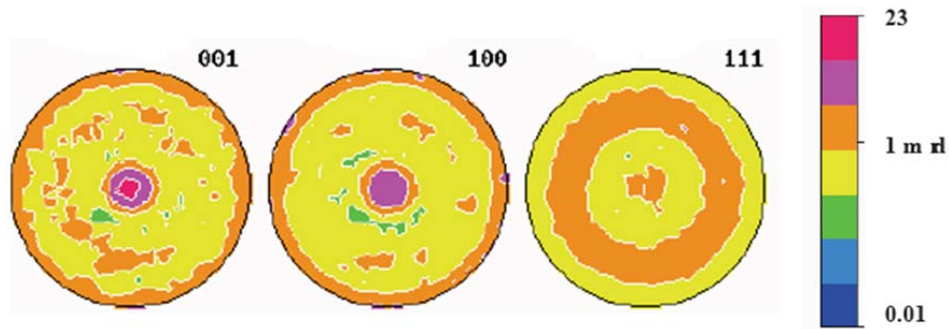


Figure II- 21 : Figures de pôles $\{001\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ d'un film ferroélectrique [CHAT-01].

IV Conclusion

Ce chapitre a permis de détailler les nombreux moyens d'investigation des propriétés thermomécaniques et de l'organisation microstructurale du matériau, notamment cristallographique, mis en œuvre lors de cette étude. Si la mesure de l'évolution des propriétés d'élasticité avec la température par échographie ultrasonore est une technique couramment utilisée au sein du GEMH, le caractère très récent du dispositif de traction-compression et surtout le développement du dispositif d'émission acoustique capable de travailler à haute température, ont nécessité la mise au point et la validation de procédures adaptées aux essais sur des matériaux réfractaires THTZ. Un effort important a ainsi été consacré à l'optimisation des usinages sur les éprouvettes de traction-compression ainsi qu'au développement d'un contact sec guide d'onde-échantillon pour assurer une bonne reproductibilité des essais d'émission acoustique.

De plus, compte-tenu de la complexité microstructurale des matériaux THTZ, différents moyens spécifiques d'investigation et d'observation ont été mis en œuvre. Des procédures spécifiques de préparations de surface ont été également développées simultanément pour améliorer la qualité des observations effectuées par microscopie optique en lumière polarisée, par microscopie électronique à balayage sous pression contrôlée et par EBSD. Ces observations ont donné lieu à de nombreuses collaborations avec des laboratoires de Limoges (SPCTS, GRESE) mais aussi extérieurs tels que MATEIS (Lyon) ou le LETAM (Metz). L'observation multi-échelle de la microstructure a été corrélée à l'analyse de texture cristallographique au niveau microscopique (EBSD) mais également macroscopique grâce à des moyens de caractérisation de surface (microscopie optique) et de volume (diffraction des neutrons). Pour cette dernière technique, une proposition a été rédigée puis acceptée pour accéder à un temps de faisceau à l'Institut Laue Langevin (ILL-Grenoble), en collaboration avec l'équipe technique de l'institut ainsi que les laboratoires SPCTS (Limoges) et CRISMAT (Caen). Dans les chapitres suivants, ces techniques seront mises en œuvre conjointement pour

identifier la relation existante entre le comportement mécanique de matériaux THZ au cours de traitements thermiques (recuisson notamment) et les mécanismes microstructuraux associés, notamment en termes d'orientation cristallographique.

Références bibliographiques du chapitre II

- [ANDR-01] O.Y. Andreykiv, M.V. Lysak, O.M. Serhiyenko, V.R. Skalsky, Analysis of acoustic emission caused by internal cracks, *Eng. Fract. Mech.*, 68, 2001, 1317-1333.
- [ASSOU-02] B. Assouli, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse, INSA Lyon, 2002.
- [AVITA-04] N. Avitavas, T. Fowler, T. Pothisiri, Acoustic emission characteristics of pultruded fiber reinforced plastics under uniaxial tensile stress, *Proc. of European WG on AE*, Berlin, 2004, 447-454.
- [AVVA-09] B. Avvaru, A.B. Pandit, Oscillating bubble concentration and its size distribution using acoustic emission spectra, *Ultra. Sonochem.*, 16, 2009, 105-115.
- [BAHL-09] O. Bahloul, Evolutions en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium, Thèse, Université de Limoges, 2009.
- [BARR-91] S. Barré, Etude de l'endommagement de matériaux composites à fibres courtes et à matrice thermoplastique sous chargement statistique et cyclique, Mémoire de DEA, Université de Technologie de Compiègne, 1991.
- [BOW-84] S. Bow, Pattern recognition-application to large data-set problems, first ed., MarcelDekker Inc., New-York, 1984.
- [BRIC-08] G. Briche, N. Tessier-Doyen, M. Huger, T. Chotard, Investigation of the damage behaviour of refractory model materials at high temperature by combined pulse echography and acoustic emission techniques, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 28 (15), 2008, 2835-2843.
- [BUNG-82a] H-J. Bunge, H-R Wenk, J. Pannetier, Neutron diffraction texture analysis using a 2D position sensitive detector, *Text. and Microstruct.*, 5, 1982, 153-170.
- [BUNG-82b] H-J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science*, London: P.R. Morris Transactions, Butterworth, 1982.
- [CALA-97] A. Calabro, C. Esposito, A. Lizza, M. Giordano, A. D'Amore, S. Nicolais, Analysis of the acoustic emission signals associated to failure modes in CFRP laminates, *ECCM*, 8, 1997, 425-432.
- [CALL-05] A. Callego, G.F. Gil, J.M. Vico, J.E. Ruzzante, R. Piotrkowsky, Coating adherence in galvanized steel assessed by acoustic emission wavelet analysis, *Scripta Mat.*, 52, 2005, 1069-1074.
- [CHAT-05] D. Chateigner, Reliability criteria in quantitative texture analysis with experimental and simulated orientation distributions, *J. of Appl. Cryst.*, 38, 2005, 603-611.
- [CHAT-10] D. Chateigner, *Combined analysis*, Wiley-ISTE, 2010.
- [CHOT-03] T. Chotard, D. Rotureau, A. Smith, Analysis of acoustic emission signature during aluminous cement setting to characterise the mechanical behaviour of the hard material, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 25 (16), 2004, 3523-3531.
- [CHOT-04] T.J. Chotard, A. Smith, D. Rotureau, D. Fargeot, C. Gault, Acoustic emission characterisation of calcium aluminate cement hydration at an early stage, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 23 (3), 2003, 387-398.

- [CUTA-93]** T. Cutard, Caractérisation ultrasonore à haute température et sous contrainte de traction de composites céramique-céramique, Thèse, Université de Limoges, 1993.
- [CUTA-94]** T. Cutard, D. Fargeot, C. Gault, M. Huger, Time delay and phase shift measurement for ultrasonic pulses using auto correlation methods, *J. of Appl. Phys.*, 75 (4), 1994, 1909-1913.
- [DEGR-95]** P.J. De Groot, P.A.M. Wijnen, R.B.F. Janssen, Real time frequency determination of acoustic emission for different fracture mechanisms in carbon/epoxy composites, *Comp. Sci. and Tech.*, 55, 1995, 405-412.
- [DONA-03]** A.M. Donald, The use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials, *Nature Mat.*, 2, 2003, 511-516.
- [FERR-04]** D.B.B. Ferreira et al., Failure mechanism characterisation in composite materials using spectral analysis and the wavelet transform of acoustic emission signals, *INSIGHT*, 46 (5), 2004, 282-289.
- [FLET-97]** A. Fletcher, B. Thiel, A.M. Donald, Amplification measurements of alternative imaging gases in environmental SEM, *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 1997, 2249-2257.
- [FLET-99]** A. Fletcher, B. Thiel, A.M. Donald, Signal components in the environmental scanning electron microscope, *J. of Microscopy*, 196, 1997, 26-34.
- [GAUL-06]** C. Gault, M. Huger, J.M. Auvray, J. Soro, E. Yeugo Fogaing, Contribution of high temperature ultrasonic measurements to investigations of the thermomechanical behaviour of refractories, ISBN 978-2-9528-1400-3, Proc. ECERS, Berlin, 2006.
- [GAUL-85]** C. Gault, F. Platon, D. Le Bras, Ultrasonic measurement of Young Modulus of Al₂O₃-Based refractories at high temperatures, *Mat. Sci. and Eng.*, 74, 1985, 101-111.
- [GERM-06]** L. Germain, Contribution à l'étude des hétérogénéités de texture des billettes d'IMI 834, Thèse, Université Paul Verlaine Metz, 2006.
- [GODI-04]** N. Godin, S. Huguet, R. Gaertner, L. Salmon, Clustering of acoustic emission signals collected during tensile tests on unidirectional glass/polyester composites using supervised and unsupervised classifiers, *NDT&E Inter.*, 37, 2004, 253-264.
- [GUER-01]** R. El Guerjouna, Non-destructive evaluation of damage and failure of fiber reinforced polymer composites using ultrasonic waves and acoustic emission, *Adv. Eng. Mat.*, 3, 2001, 601-608.
- [HUGE-02]** M. Huger, D. Fargeot, C. Gault, High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials, *High Temp. - High Press.*, 34, 2002, 193-201.
- [HUGE-92]** M. Huger, Oxydation et endommagement d'origine thermique évalués par techniques ultrasonores à haute température de composites SiC/C/SiC non protégés, Thèse, Université de Limoges, 1992.
- [HUGU-02]** S. Huguet, N. Godin, R. Gaertner, L. Salmon, D. Villard, Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fibre reinforced polyester, *Comp. Sci. and Tech.*, 62, 2002, 1433-1444.
- [JORN-08]** P. Jornsano, Informations de volume en microscopie électronique à balayage : Application à l'étude de la microstructure des matériaux et de son évolution sous traction, Thèse, INSA-Lyon, 2008.
- [KAKR-07]** M. G. Kakroudi, Comportement thermomécanique en traction de bétons réfractaires : influence de la nature des agrégats et de l'histoire thermique, Thèse, Université de Limoges, 2007.

- [KAKR-09] M. G. Kakroudi, E. Yeugo-Fogaing, M. Huger, C. Gault, T. Chotard, Influence of the thermal history on the mechanical properties of two alumina based castables, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 2009, 29 (15), 3197-3204.
- [LEON-06] F. Léon, Développement de l'analyse quantitative de texture utilisant des détecteurs bidimensionnels : application à la texture magnétique, Thèse, Université de Caen, 2009.
- [LUTT-04] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote, Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis, *Thin Sol. Fil.*, 450, 2004, 34-41.
- [MARE-08] A. Marec, J.H. Thomas, R. El Guerjouma, Damage characterisation of polymer-based composite materials: Multivariable analysis and wavelet transform for clustering acoustic emission data, *Mech. Syst. and Sign. Proc.*, 22, 2008, 1441-1464.
- [MATH-08] M.H. Mathon, Caractérisation des textures par diffraction neutronique, SFN, Edité par EDP Sciences, Les Ulis, 9, 2008, 49-64.
- [MATT-82] S. Matthies, G. W. Vinel, On the Reproduction of the Orientation Distribution Function of Texturized Samples from Reduced Pole Figures Using the Conception of a Conditional Ghost Correction, *Physica Status Solidi B*, 112, 1982, K111–K114.
- [MATT-87] S. Matthies, G.W. Vinel, K. Helming, *Standard Distributions in Texture Analysis*, Edited by S. Matthies, Akademie Verlag, Berlin, 1987
- [MIGN-95] F. Mignard, C. Olagnon, G. Fantozzi, Acoustic emission monitoring of damage evaluation in ceramics submitted to thermal shock, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 15 (7), 1995, 651-653.
- [MOMO-10] S. Momon, M. Moevus, N. Godin, M. R'Mili, P. Reynaud, G. Fantozzi, G. Fayolle, Acoustic emission and lifetime prediction during static fatigue tests on ceramic-matrix-composite at high temperature under air, 41(7), 2010, 913-918
- [NI-02] Q.Q. Ni, M. Iwamoto, Wavelet transform of acoustic emission signals in failure of model composites, *Eng. Fract. Mech.*, 69, 2002, 717-728.
- [PAPA-74] E.P. Papadakis, Ultrasonic measurements of Young's modulus and extensional wave attenuation in refractory: Metal wires at elevated temperature with application to ultrasonic thermometry, *J. of Appl. Phys.*, 45(6), 1974, 2409-2420.
- [PAQU-06] H. Paqueton, J. Ruste, *Microscope électronique à balayage – Images, applications et développements*, Techniques de l'Ingénieur, P866, 2006.
- [PARK-04] J.M. Park, J.W. Kong, J.W. Kim, D.J. Yoon, Interfacial evaluation of electrodeposited single carbon fiber/epoxy composites by fiber fracture source location using fragmentation test and acoustic emission, *Comp. Sci. and Tech.*, 64, 2004, 983-999.
- [PATA-09] C. Patapy, C. Gault, M. Huger, T. Chotard, Acoustic characterization and microstructure of high zirconia electrofused refractories, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 29 (16), 2009, 3355-3362.
- [PATA-10] C. Patapy, A. Proust, D. Marlot, M. Huger, T. Chotard, Characterization by acoustic pattern recognition of microstructure evolution in a fused-cast refractory during high temperature cycling, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 30 (15), 2010, 3093-3101.
- [PAU-00] V. Pauchard, S. Brochado, A. Chateauminis, H. Campion, F. Grosjean, Measurement of sub-critical crack-growth rates in glass fibers by means of acoustic emission, *Jour. of Mat. Sc. Let.*, 19, 2000, 2141-2143.

- [POPA-92]** N-C. Popa, Texture in Rietveld refinement, *J. of Appl. Cryst.*, 25, 1992, 611-616.
- [POUC-02]** J.L. Pouchou, T. Baudin, L'analyse EBSD : Principes et applications, édité par J.L. Pouchou, EDP Sciences, 2002, Les Ulis, France, 1-77.
- [RIED-09]** J. Riedi, Optique cristalline, Document de cours, http://www-loa.univ-lille1.fr/~riedi/ressources/Cours_Optique_Cristalline.pdf.
- [RIET-67]** H.M Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.*, 22, 1967, 151-152.
- [RIET-69]** H.M Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. of Appl. Cryst.*, 2, 1969, 65-71.
- [ROBE-03]** T.M. Roberts, M. Talebzadeh, Acoustic emission monitoring of fatigue crack propagation, *J. of Const. Steel Res.*, 59 (6), 2003, 695-712.
- [ROG-88]** J. Roget, Emission acoustique, *Techniques de l'ingénieur, Traité Mesures et Contrôle*, R 3200, 1-10.
- [ROUB-63]** M. Roubault, Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant, Editions Lamarre-Poinat, Paris, 1963.
- [SHAI-08]** M. Shaira, N. Godin, P. Guy, L. Vanel, J. Courbon, Evaluation of the strain-induced martensitic transformation by acoustic emission monitoring in 304L austenitic stainless steel: Identification of the AE signature of the martensitic transformation and power-law statistics, *Mat. Sci. and Eng. A*, 492, 2008, 392-399.
- [SRIK-94]** V. Srikanth, E.C. Subbarao, Acoustic emission study of phase relations in low-Y₂O₃ portion of ZrO₂-Y₂O₃ system, *J. of Mat. Sci.*, 29, 1994, 3363-3371.
- [SUZU-96]** H. Suzuki, T. Kinjo, Y. Hayashi, M. Takemoto, K. Ono, Y. Hayashi, Wavelet transform of acoustic emission signals, *J. of Acous. Emiss.*, 14, 1996, 69-84.
- [WOO-07]** S.C. Woo, N.S. Goo, Analysis of the bending fracture process for piezoelectric composite actuators using dominant frequency bands by acoustic emission, *Comp. Sci. and Tech.*, 67, 2007, 1499-1508.
- [YOON-00]** D.J. Yoon, W. Weiss, S.P. Shah, Assessing damage corroded reinforced concrete using in acoustic emission, *J. of Eng. Mech.*, 126 (3), 2000, 273-283.

Chapitre III : Présentation et caractérisation des matériaux étudiés

I Introduction

Ce chapitre présente l'état microstructural post-recuisson des deux matériaux étudiés. L'un d'eux est une référence commerciale couramment utilisée dans l'industrie verrière que nous noterons THTZ-A, tandis que le second est issu du développement d'une nouvelle nuance que nous appellerons THTZ-B. Ces matériaux sont destinés à la fabrication de verres spéciaux, avec des compositions adaptées aux problématiques particulières des applications visées. Nous présenterons, dans une première partie, l'influence de la composition chimique et du mode d'élaboration (électrofusion) sur l'organisation microstructurale des dendrites de zircon et de la phase vitreuse. Dans une seconde partie, une caractérisation multi-échelle de la microstructure mettra en évidence les variations de propriétés physiques au sein du bloc et la présence de défauts. La formation successive des domaines cubiques, quadratiques et enfin monocliniques au terme de la recuisson sera également étudiée, en s'appuyant sur des analyses de texture cristallographique. Ceci permettra de fournir une base de réflexion pour interpréter l'évolution des propriétés mécaniques en température de ces matériaux.

II Composition, élaboration et microstructure

Cette première partie décrit quelques caractéristiques générales des deux matériaux présentant de grandes similitudes en termes de microstructure ou des propriétés mécaniques, ceci à température ambiante après recuisson.

II.1 Composition chimique

Des analyses chimiques réalisées par Saint-Gobain CREE sur des échantillons post-recuisson (**tableau III-1**) montrent que les deux matériaux ont une teneur en zircon très proche (environ 94% en masse). Les autres oxydes, bien que minoritaires, jouent un rôle important dans l'évolution des propriétés thermomécaniques des matériaux dont nous parlerons ultérieurement.

La nature et la teneur de ces différents oxydes constituent la principale différence entre le THTZ-A et le THTZ-B. Ils forment la phase vitreuse entourant le squelette de zircone. Le **tableau III-2** précise la composition chimique de cette phase vitreuse.

% massique	ZrO ₂	autres oxydes
THTZ-A	94,1	5,9
THTZ-B	94,2	5,8

Tableau III- 1 : Répartition ZrO₂-autres oxydes des matériaux électrofondus étudiés [MASS-10].

Dans le §II.1, nous reviendrons plus en détail sur les différences de composition de la phase vitreuse des matériaux étudiés, mais il convient déjà de remarquer que le THTZ-A contient de l'oxyde de sodium alors que le THTZ-B contient plutôt de l'oxyde de bore.

% massique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Y ₂ O ₃	BaO	ZrO ₂
THTZ-A	71,4	20,4	0,0	5,1	0,7	0,0	2,4
THTZ-B	76,9	12,0	6,8	0,3	0,7	0,9	2,4

Tableau III- 2 : Composition chimique de la phase vitreuse des matériaux THTZ-A et THTZ-B [MASS-10].

Le but recherché dans l'utilisation de l'oxyde de bore, au détriment de l'oxyde de sodium, est d'améliorer sensiblement la résistivité électrique du matériau (en l'occurrence ici le THTZ-B), ce qui présente certains avantages pour l'élaboration des verres.

II.2 Elaboration

Les matériaux THTZ-A et THTZ-B ont été fournis par l'entreprise **Saint-Gobain CREE** dans le cadre d'une production semi-industrielle. Ces matériaux sont obtenus par fusion de différentes matières premières dont du sable de zircon, de la zircone et de l'alumine. Le mélange est ensuite coulé dans des moules de type sable-liant organique. Après refroidissement contrôlé dans le moule, le bloc utilisé dans cette étude présente des dimensions types de 600 x 400 x 400 mm³ pour le THTZ-A et de 500 x 200 x 600 mm³ pour le THTZ-B (**figure III-1**). **Un repère est associé au bloc avec X, la longueur du bloc, Y, sa largeur et, Z, sa hauteur (ou direction de coulée)**. Toutes les dimensions sont données sous la forme (X, Y, Z). Les essais menés au cours de cette étude ont été effectués sur des échantillons prélevés pour chaque bloc dans deux éléments: d'une part, une plaque représentée en rouge (600 x 400 x 15 mm³ pour THTZ-A et 500 x 200 x 15 mm³ pour THTZ-B) et d'autre part, une tranche représentée en vert (40 x 400 x 180 mm³ pour THTZ-A et 500 x 40 x 180 mm³ pour THTZ-B). Le contour du bloc est représenté en trait sombre. A titre d'information, les autres parties du bloc ont été utilisées par les autres partenaires du

programme NOREV pour mener leurs propres essais. Ainsi, tous les essais du programme ont été effectués sur un bloc de même coulée.

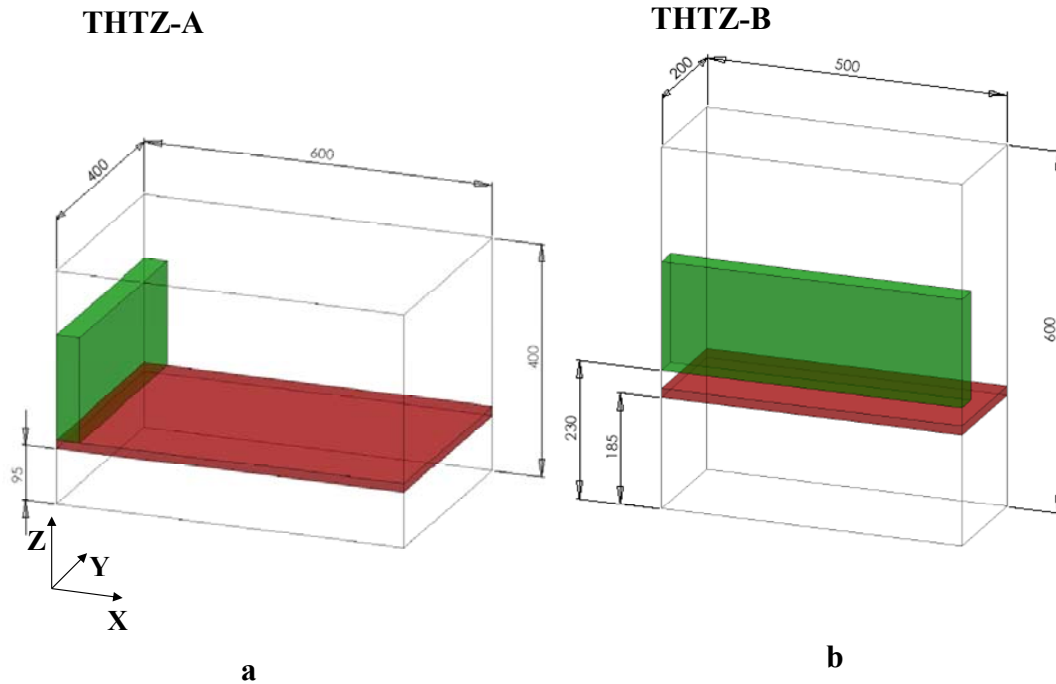


Figure III- 1 : Disposition au sein des blocs des plaques et tranches fournies par Saint-Gobain CREE de THTZ-A (a) et de THTZ-B (b).

La géométrie des blocs et la position de prélèvement des éléments fournis par Saint-Gobain CREE utilisés dans l'étude sont ainsi sensiblement différentes entre les deux matériaux.

II.3 Organisation des phases et propriétés mécaniques

A température ambiante, les matériaux THTZ-A et THTZ-B se présentent (**figure III-2**) tous deux sous la forme d'une organisation biphasée de zircone cristallisée (gris clair) et de phase vitreuse (gris foncé). En accord avec les compositions chimiques présentées précédemment, l'analyse EDS montre pour les deux matériaux que cette phase vitreuse est une phase silicatée contenant divers oxydes. On notera que le bore n'est pas détecté par la technique EDS en raison de sa très faible émissivité (élément léger). Toutefois, il est ici difficile de différencier la microstructure des deux matériaux, sauf peut être au niveau de la taille des ramifications dendritiques qui, en coupe, semblent plus petites pour le THTZ-B que pour le THTZ-A.

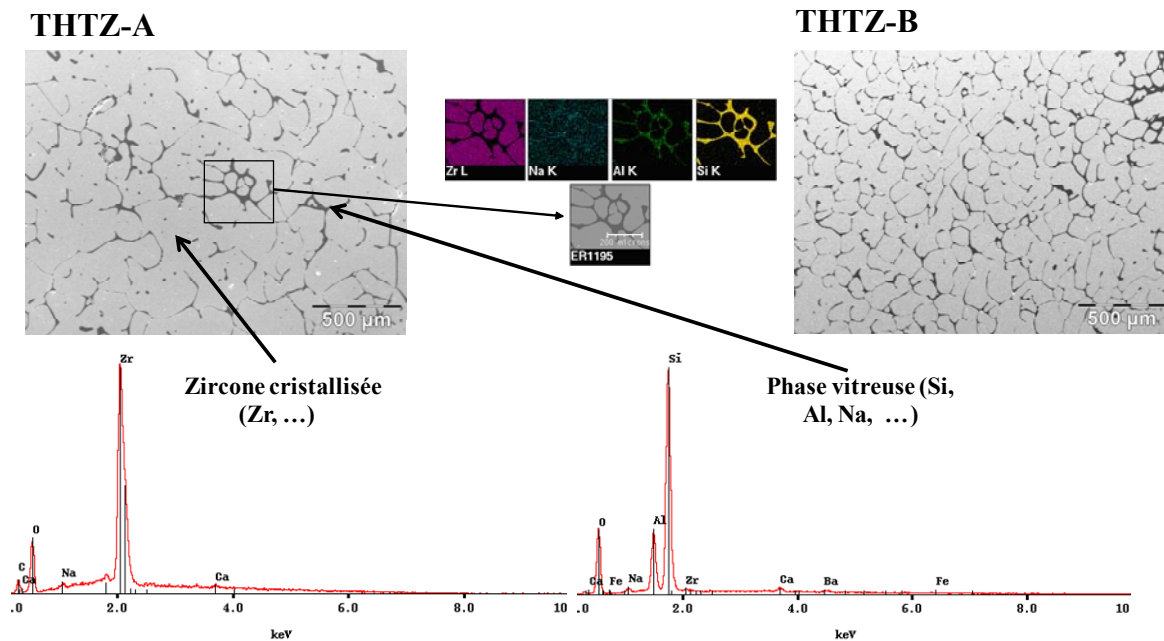


Figure III- 2 : Organisation des phases des deux matériaux et analyse chimique EDS (pour THTZ-A uniquement).

En observation 2D à partir d'une coupe, cette microstructure se compose de « grains » de zirconie isolés enrobés dans une matrice vitreuse percolante. En réalité, comme tous les produits électrofondus THTZ (cf. §II.1 du chapitre 1), l'organisation des deux phases, l'une par rapport à l'autre, est beaucoup plus complexe. L'élaboration par électrofusion entraîne la croissance de structures dendritiques tridimensionnelles, de zirconie cristallisée, qui constituent un véritable squelette. La phase vitreuse ségrège dans les interstices du squelette au cours du refroidissement, créant ainsi une double structure percolante. Des essais de microtomographie X, réalisés grâce à un rayonnement synchrotron par K. Madi et E. Lataste [MADI-06, LATA-05] puis par Y. Ding [DING-10] lors de leurs travaux de thèse, ont permis de visualiser l'organisation tridimensionnelle du squelette de zirconie associé à la phase vitreuse des matériaux THTZ-A et THTZ-B (figure III-3). Ce véritable réseau 3D est un atout indéniable dans les problématiques de corrosion, car il permet d'éviter le déchaussement et la dissociation des dendrites de zirconie au contact du verre en fusion.

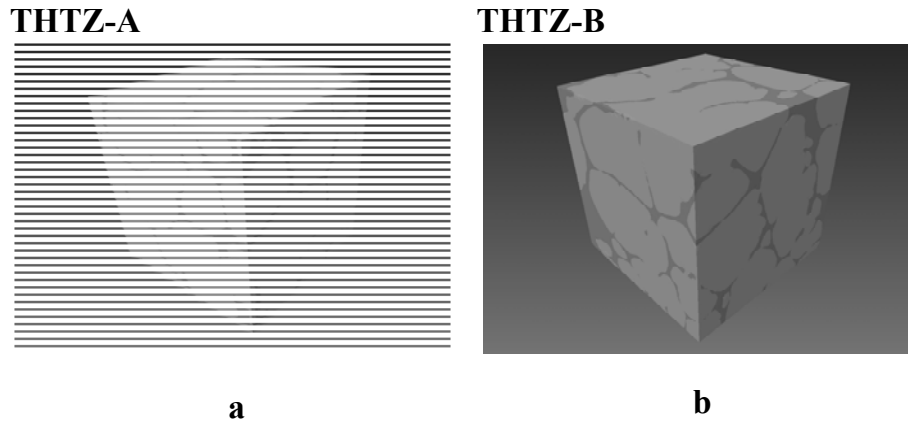


Figure III- 3 : Observations par microtomographie X de la double structure percolante du THTZ-A (a) et du THTZ-B (b) [DING-10].

Une attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF) afin de dissoudre la phase vitreuse silicatée permet de visualiser plus nettement l'organisation des dendrites de zircone, au sein de chacun des deux matériaux (figure III-4) [DING-10].

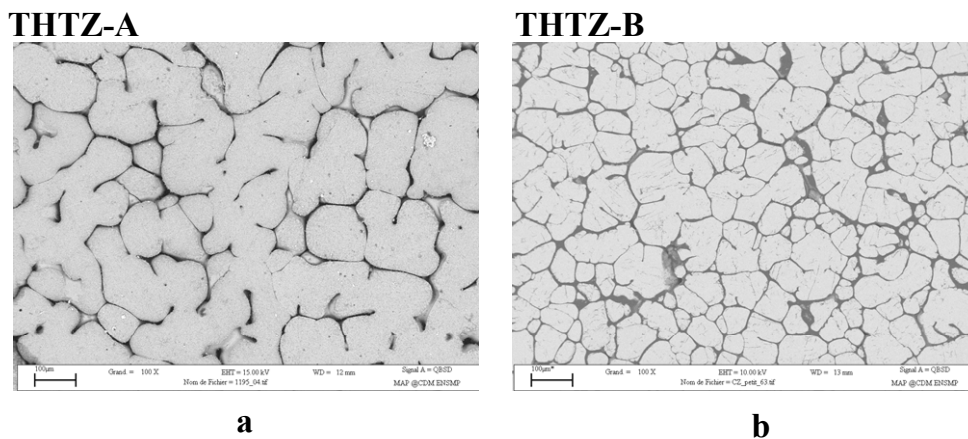


Figure III- 4 : Microstructure obtenue après attaque HF sur les matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b) [DING10].

Il semble que l'épaisseur des films de phase vitreuse soit moins régulière dans le THTZ-B, traduisant un processus de solidification potentiellement différent entre les deux matériaux.

Nous allons maintenant examiner les données physiques et mécaniques mesurées à température ambiante. Le **tableau III-3** répertorie la masse volumique, la porosité ouverte ainsi que les paramètres d'élasticité pour le THTZ-A et le THTZ-B. La masse volumique et la porosité ouverte sont mesurées grâce à la méthode d'Archimède sur une moyenne de quatre prélèvements effectués dans la plaque respectivement en périphérie de bloc, à 30 mm du bord, à 100 mm du bord et enfin, à cœur de plaque. Ces échantillons sont des cylindres de 14 mm de diamètre et de 14 mm de hauteur. Les paramètres d'élasticité (module d'Young, module de cisaillement, et coefficient de Poisson) sont obtenus par mesures ultrasonores en transmission

[BHAR-87] dans des échantillons prélevés en cœur de plaque (parallélépipèdes de 80 x 80 x 15 mm³).

	THTZ-A	THTZ-B
Masse volumique (kg.m⁻³)	5,50	5,36
Module d'Young E (GPa)	139	143
Module de cisaillement G (GPa)	56	56
Coefficient de Poisson ν	0,23	0,26

Tableau III- 3 : Masse volumique, porosité ouverte et propriétés mécaniques des matériaux THTZ-A et THTZ-B.

La structure du squelette de zircone dendritique confère aux deux matériaux une masse volumique importante (de l'ordre de 5,5 g.cm⁻³), se rapprochant de la masse volumique théorique de la zircone pure (6,5 g.cm⁻³) et une porosité ouverte très faible (<2%).

Le module d'Young est assez voisin pour les deux compositions (environ 140 GPa). Cette valeur est, comme nous l'avons déjà souligné dans le **chapitre 1 § III.1 et III.2**, relativement faible par rapport aux prévisions d'un modèle analytique de type Hashin-Shtrikman (≈ 210 GPa) [YEUG-06a, YEUG-06b]. Cette différence théorie-expérience est révélatrice d'un endommagement au sein du matériau (microfissuration) généré lors du processus de recuisson. Des essais de traction réalisés avec des cycles de charge-décharge mettent en évidence une déformation résiduelle sensiblement plus importante pour le THTZ-A que pour le THTZ-B (**figure III-5**). Cette valeur supérieure de déformation signifie que les microfissures diffuses, susceptibles de s'ouvrir, sont plus nombreuses au sein du THTZ-A que du THTZ-B. Ceci est en adéquation avec la valeur du module d'Young significativement plus faible ($\approx 10\%$) pour le premier matériau que pour le second.

Il est intéressant de noter qu'à température ambiante, les deux matériaux présentent une couleur grise. Cette couleur est très probablement une conséquence des conditions d'élaboration (en milieu chimiquement réducteur), car après traitement thermique sous air, les matériaux adoptent une couleur plutôt orangée.

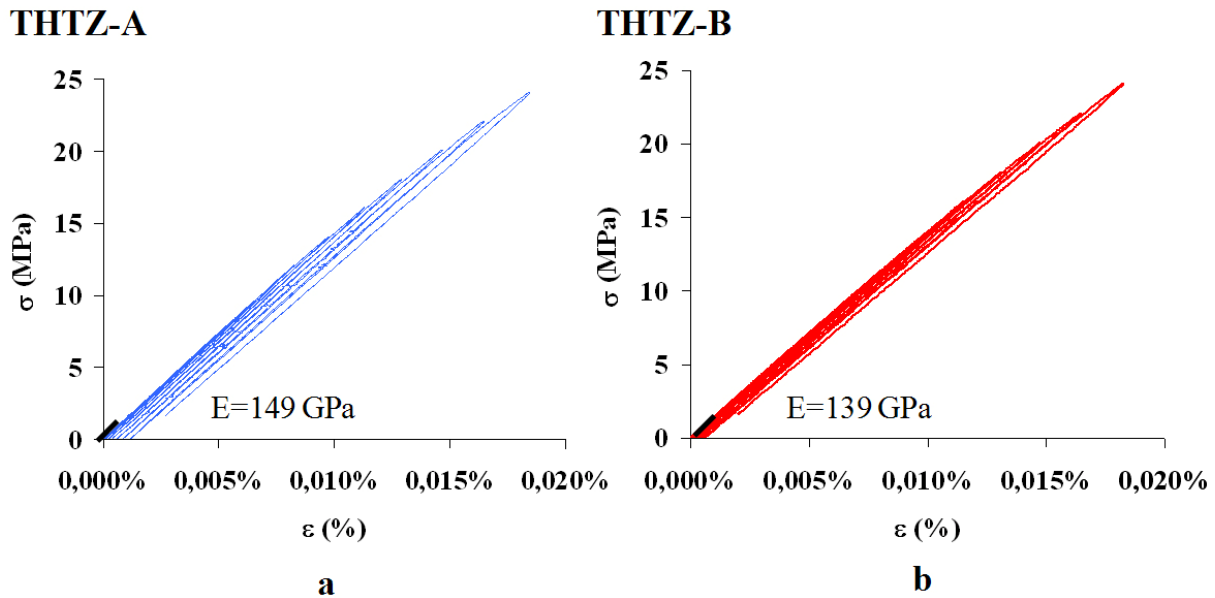


Figure III- 5 : Cycles charge-décharge en traction réalisés à température ambiante (0,02 MPa/s) pour le THTZ-A (a) et le THTZ-B (b).

III Les constituants : phase vitreuse et zircon monoclinique

Les caractéristiques des deux phases constitutives du THTZ (phase vitreuse et zircon monoclinique) sont à l'origine des différences de propriétés thermomécaniques entre les nuances étudiées.

III.1 La phase vitreuse

Comme indiqué précédemment, la phase vitreuse s'apparente à un verre silicaté contenant également d'autres oxydes (**tableau III-2**). Le rôle de chacun de ces oxydes est bien connu dans la science du verre [HAUS-05]. La silice est le principal oxyde formateur utilisé dans la fabrication du verre (par exemple pour les verres sodo-calciques), auquel sont couramment ajoutés des oxydes modificateurs de réseau. L'oxyde de sodium en fait partie car il permet de transformer des oxygènes pontants (liés à deux cations formateurs) en oxygènes non-pontants (liés à un seul cation formateur). Ceci a pour effet d'abaisser la viscosité du verre et la température de transition vitreuse (T_g). Cette propriété lui vaut le qualificatif de fondant. Al_2O_3 et B_2O_3 sont des oxydes intermédiaires. Ils peuvent en effet, selon leur environnement chimique et leur teneur, se comporter comme des oxydes formateurs ou modificateurs. Dans les proportions considérées pour notre cas, l'ajout d'alumine induit la disparition de paires d'oxygènes non-pontants au profit de la formation de tétraèdres AlO_4 . Ce phénomène est rendu possible par la compensation de la charge négative par un cation type Na^+ . Ceci induit une augmentation de la viscosité du verre (dans la limite des compensations

de charges, Al/Na=1), d'où le qualificatif d'oxyde réfractaire. B_2O_3 présente, quand à lui, un comportement beaucoup plus singulier. Cet oxyde est couramment utilisé en substitution de Na_2O comme fondant pour les opérations de formage à haute température. Pourtant, en-dessous du T_g , il se comporte comme Al_2O_3 augmentant sensiblement la viscosité par passage d'une coordinence 3 à une coordinence 4 des atomes d'oxygène. La **figure III-6** illustre l'effet de la substitution de SiO_2 par Al_2O_3 , Na_2O ou B_2O_3 sur la viscosité d'un verre. L'oxyde de sodium et l'oxyde de bore permettent également de prévenir la cristallisation de composés silicatés lorsqu'ils sont utilisés dans des proportions judicieusement choisies. Ils permettent en particulier d'éviter la formation de mullite lors de la solidification [GAUB-96].

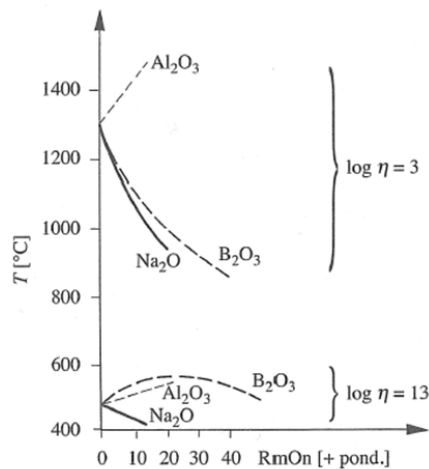


Figure III- 6 : Effet du remplacement pondéral de SiO_2 par Al_2O_3 , Na_2O et B_2O_3 dans le binaire 82% SiO_2 -18% Na_2O (en poids) : évolution des températures correspondant aux viscosités de 1000 et 10^{13} poises [HAUS-05].

Concernant les deux matériaux, le THTZ-B contient légèrement plus de SiO_2 que le THTZ-A. La plus forte teneur en alumine du produit THTZ-A entraîne une viscosité plus élevée de la phase amorphe du premier par rapport au second (caractère réfractaire). Des mesures de viscosité réalisées au sein de Saint-Gobain CREE sur des verres de synthèse de composition similaire à celle des phases vitreuses [MASS-05], indiquent une différence notable de T_g entre les deux phases vitreuses (823°C pour THTZ-A et 891°C pour THTZ-B). La **figure III-7** présente ainsi l'évolution entre 400°C et 1600°C de la viscosité d'un verre de synthèse composition voisine de la phase vitreuse du matériau THTZ-A, en même temps que celle d'un verre sodo-calcique standard [MASS-05]. Ce tracé montre bien le caractère sensiblement plus réfractaire de la phase vitreuse du produit électrofondu.

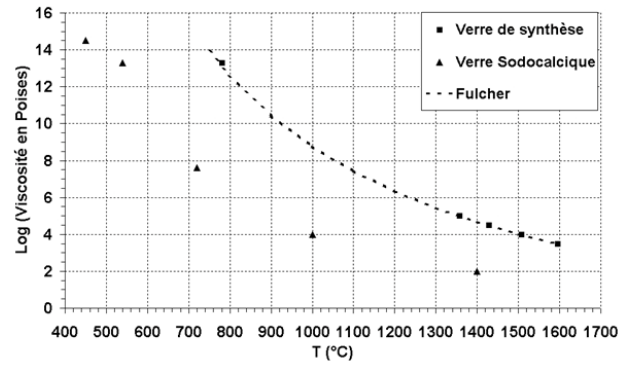


Figure III- 7 : Evolution en température de la viscosité d'un verre de synthèse (proche de la composition de la phase vitreuse du matériau THTZ-A) et de celle d'un verre sodocalcique standard [MASS-06].

La phase vitreuse est sensée jouer un rôle important en accommodant une partie des contraintes thermomécaniques lors du refroidissement, ce qu'elle fait plus ou moins selon sa viscosité à l'instant où sont générées ces contraintes. Le rôle de la phase vitreuse sur le comportement mécanique à chaud sera étudié ultérieurement.

III.2 Zircone monoclinique et microstructure induite

Des analyses par diffraction de rayons X sur échantillons massifs mettent en évidence le caractère monoclinique pour la quasi-totalité de la zircone contenue à la fois dans le THTZ-A et le THTZ-B, ceci à température ambiante (**figure III-8**). Cela signifie qu'a priori, la structure de la zircone a successivement évolué de l'organisation cubique à quadratique, puis monoclinique au cours du refroidissement du bloc. De très légères traces de zircone quadratique semblent néanmoins subsister à température ambiante après recuisson.

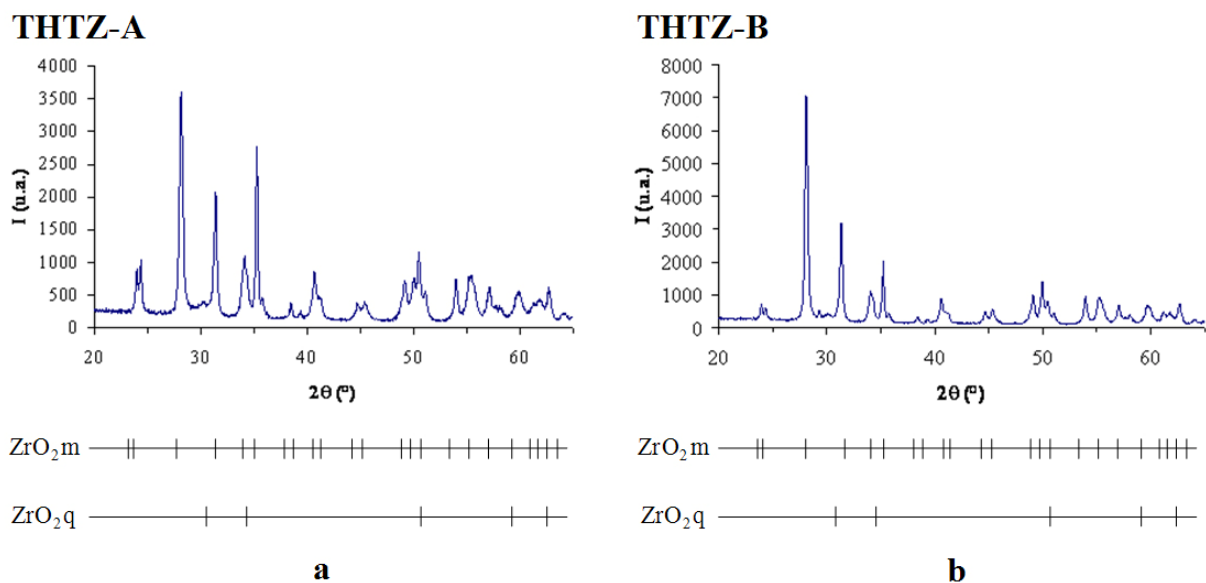


Figure III- 8 : Diagrammes de diffraction de rayons X des matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b).

Le passage de la transformation $Q \rightarrow M$ au refroidissement s'accompagne d'une expansion importante. Des analyses réalisées à l'aide d'un dilatomètre vertical SETSYS sur le THTZ-A et le THTZ-B (**figure III-9**), lors d'un traitement thermique à 1500°C , montrent que le passage de cette transformation s'effectue à 1000°C avec une expansion linéaire d'environ 1%. La transformation inverse, $M \rightarrow Q$, (retrait sensiblement équivalent) intervient aux alentours de 1150°C . Ces températures sont celles typiquement rencontrées pour la transformation martensitique d'une zircone pure.

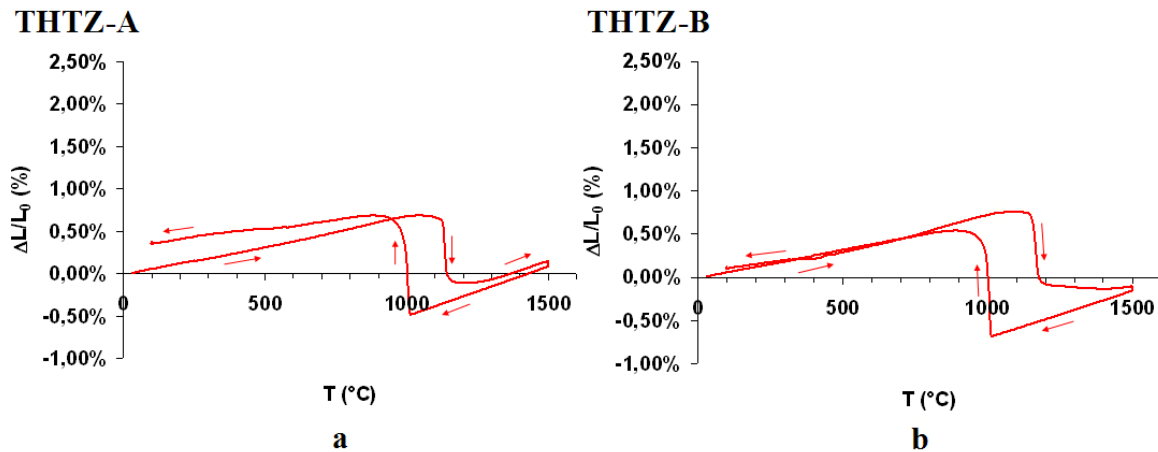


Figure III- 9 : Analyses dilatométriques lors d'un traitement thermique à 1500°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) pour le THTZ-A (a) et le THTZ-B (b).

Ce décalage de température de près de 150°C est classique et s'explique par une différence du champ des contraintes internes, responsable du déclenchement de la transformation, au chauffage et au refroidissement.

Il semble que la température de début de transformation $M \rightarrow Q$ soit légèrement plus élevée pour le THTZ-B (1170°C) que pour le THTZ-A (1140°C). Cela peut être une conséquence d'une morphologie et d'un environnement différents des dendrites de zircone dans les deux matériaux.

Les matériaux étudiés ici résistent au passage de cette transformation, grâce à la présence d'une phase vitreuse inter-dendritique, dont la viscosité est suffisamment faible entre 1000°C et 1150°C pour accommoder une partie des contraintes internes générées par le changement de volume. Cette phase vitreuse ne peut toutefois accommoder que les contraintes inter-dendritiques. A l'intérieur même des dendrites, la relaxation des contraintes doit se faire par d'autres moyens:

- par un mécanisme d'auto-accommodation, i.e. par une faible déformation et réarrangement de variantes cristallographiques;
- par micromaclage (twinning) pour des contraintes plus fortes ;

- par microfissuration à l'intersection des macles ou des variantes [GERB-00].

La transformation de la zircone est aussi responsable de la formation d'une microstructure multi-échelle au sein des dendrites de zircone. Des observations par microscopie électronique à balayage sous pression contrôlée en mode électrons rétrodiffusés montrent parfaitement ce type de microstructure (**figure III-10**).

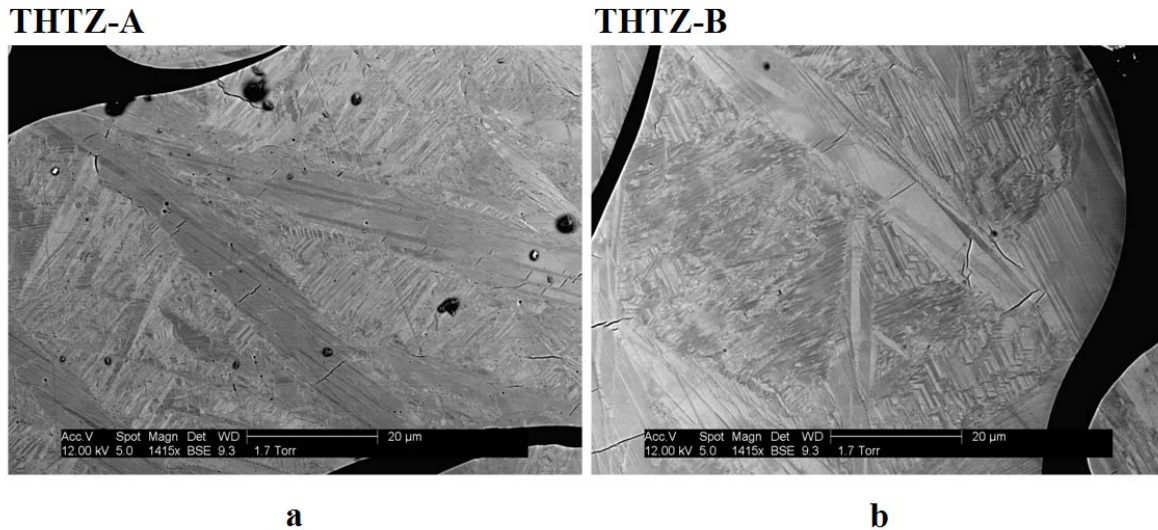


Figure III- 10 : Observations par microscopie électronique sous pression contrôlée des matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b).

Les sections des dendrites font apparaître des bandes constituées de variantes monocliniques, auxquelles s'ajoutent de multiples maclages et des microfissures se propageant parallèlement et transversalement à ces bandes. Ces observations illustrent le processus d'accommodation des contraintes par réarrangement des différentes variantes cristallographiques générées à partir des variantes quadratiques, elles-mêmes issues de cristaux cubiques. Nous étudierons ultérieurement de manière plus approfondie l'organisation des variantes et les phénomènes de microfissuration au niveau des bandes visible sur la **figure III-10**.

Les paramètres de maille de la zircone sous formes quadratique et monoclinique ont également été mesurés au laboratoire MATEIS de l'INSA-Lyon par diffraction des rayons X en température puis affinement par la méthode Rietveld par A. Sibil pour le THTZ-B [SIBI-10] et sont reportées dans le **tableau III-4**. Ces mesures permettent de proposer une estimation des valeurs de coefficients de dilatation thermique associés à la phase monoclinique et quadratique.

THTZ-B	Coefficients de dilatation		
	suivant \vec{a}	suivant \vec{b}	suivant \vec{c}
ZrO ₂ monoclinique (100°C→800°C)	$8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
ZrO ₂ quadratique (1200°C→800°C)	$7,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$7,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$11,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Tableau III- 4 : Coefficients de dilatation selon les différents axes cristallographiques associés aux structures monoclinique et quadratique du THTZ-B mesurés respectivement entre 100°C et 800°C au chauffage et 1200°C et 800°C au refroidissement.

Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs obtenues dans la bibliographie pour une zircone pure [CAMP-62, LANG-64, BEGL-71]. Dans la suite de ce chapitre, les caractéristiques microstructurales des matériaux THTZ-A et THTZ-B sont étudiées de l'échelle du bloc à celle de la dendrite.

IV Caractérisation multi-échelle des matériaux

Les propriétés mécaniques macroscopiques et les caractéristiques microstructurales ne sont pas identiques en différents points du bloc. Ceci est une conséquence du procédé de coulée et de refroidissement des blocs. En premier lieu, des défauts peuvent résulter du procédé d'électrofusion. Par ailleurs, la solidification et le passage des transformations de phase cristallographique de la zircone sont aussi à l'origine de phénomènes de texturation à l'échelle locale des dendrites. L'ensemble de ces aspects induit ainsi différentes hétérogénéités au sein des blocs.

IV.1 Hétérogénéités à différentes échelles

IV.1.1 Microstructure et propriétés physiques

Dans notre configuration, le bord de plaque correspond à la zone en contact avec le moule sable-liant organique subissant le refroidissement. Comme le représente la **figure III-11**, un gradient thermique s'installe au cours du refroidissement entre une zone chaude à cœur et une partie plus froide en périphérie. L'objectif du refroidissement contrôlé est de limiter l'importance de ce gradient thermique afin de permettre une accommodation des contraintes thermomécaniques engendrées et d'éviter l'apparition de microfissuration. Afin d'étudier l'impact de la cinétique de refroidissement à différentes distances du bord de bloc, les évolutions de la masse volumique, du module d'Young et de la microstructure, ont été suivies sur différents échantillons. Ces derniers ont été prélevés dans les plaques, en périphérie, à 30 mm du bord, à 100 mm du bord et enfin à cœur de plaque, selon la direction X (longueur du bloc).

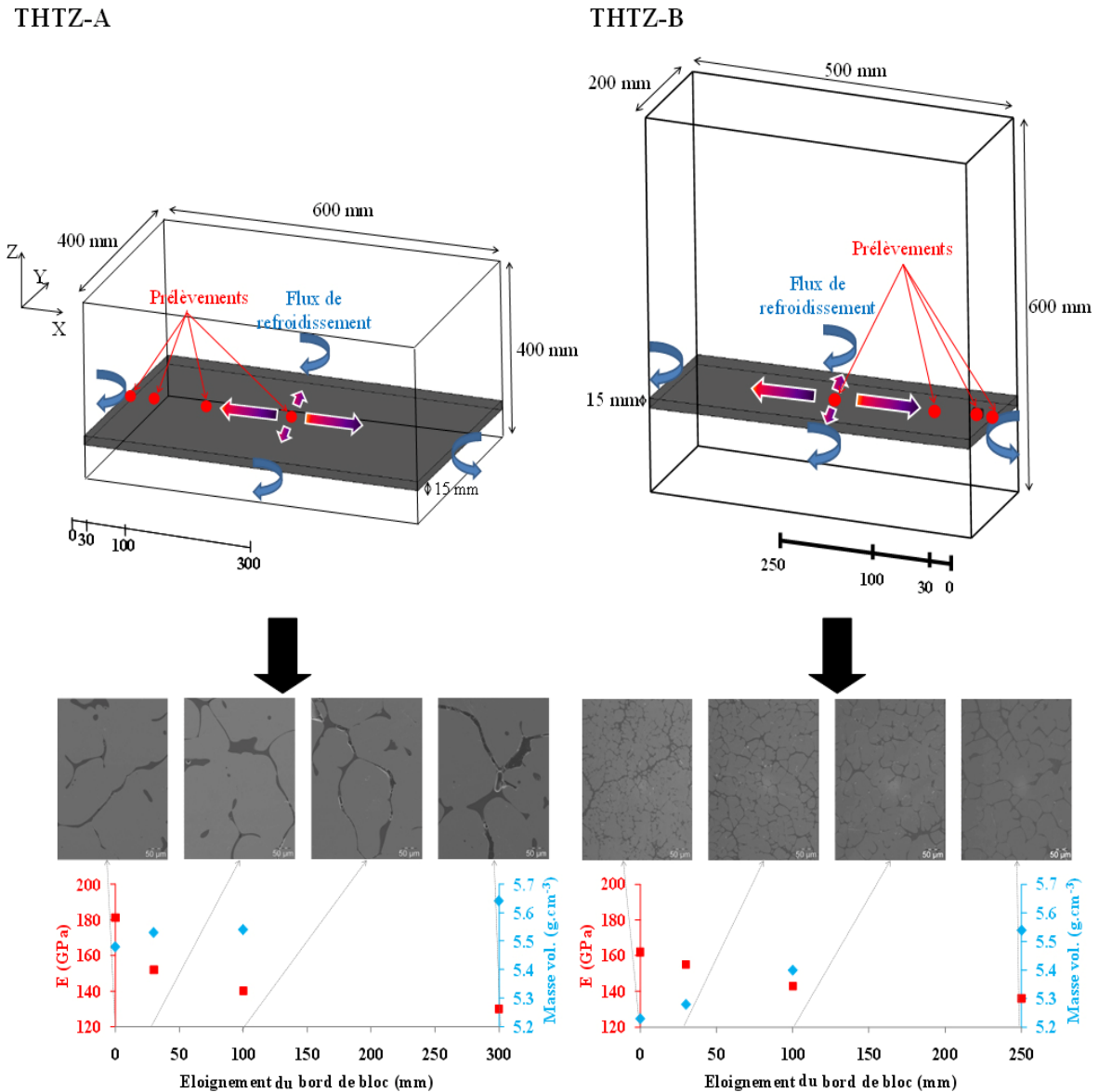


Figure III- 11 : Schémas du bloc de coulée avec la représentation du flux de refroidissement et des prélèvements accompagnés de la microstructure et des évolutions du module d'Young et de la masse volumique en fonction de l'éloignement au bord de bloc.

Plus on s'éloigne de la périphérie du bloc, plus le matériau est refroidi lentement, et plus la taille des grains semble importante pour les deux matériaux, ce qui est assez logique dans les processus de germination-croissance. La masse volumique augmente sensiblement en se déplaçant de la périphérie vers le cœur. Des études menées par Saint-Gobain CREE sur des compositions AZS ont montré que la zirconie avait tendance à sédimenter vers le centre du bloc (cf. courbes iso-densité de zirconie en **figure III-12**), ce qui plaiderait plutôt pour une augmentation de la rigidité à ce niveau. Au contraire, on constate expérimentalement que le module d'Young, diminue en s'éloignant de la périphérie, indiquant sans doute la présence d'un endommagement plus marqué.

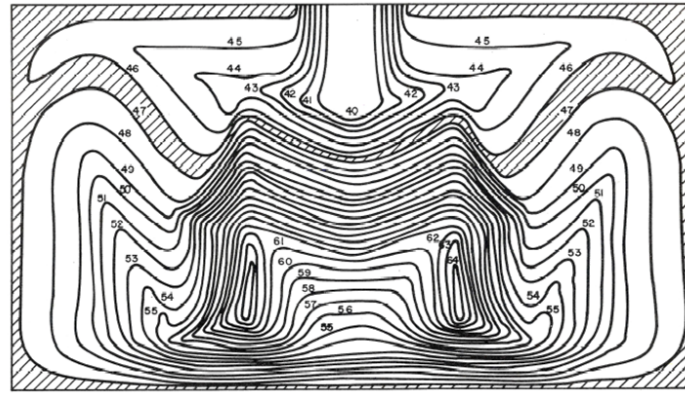
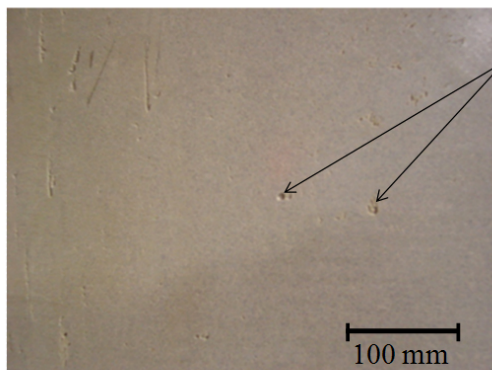


Figure III- 12 : Courbes d'iso-densité de zirconium au sein d'un bloc AZS (données Saint-Gobain CREE) [BARD-80].

IV.1.2 Défauts d'élaboration

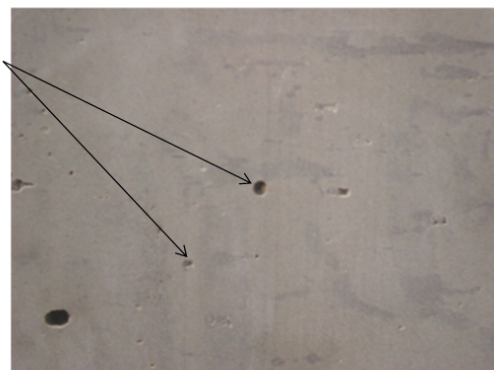
L'électrofusion est responsable de certains défauts macroscopiques et microscopiques au sein des blocs. En effet, une simple observation à l'œil nu de l'état de surface du matériau montre, pour le THTZ-A et le THTZ-B, la présence d'une macroporosité relativement faible mais clairement identifiable (**figure III-13**).

THTZ-A



a

THTZ-B



b

Figure III- 13 : Macroporosités au sein du THTZ-A (a) et du THTZ-B (b).

La taille de ces pores est plus importante pour le THTZ-B que pour le THTZ-A. L'origine de ces porosités peut s'expliquer par des phénomènes de dégazage lors du procédé d'élaboration. L'hypothèse la plus probable est néanmoins le retrait différentiel lors du passage de l'état liquide à l'état solide, laissant ainsi des espaces vides, entraîné par de la cavitation. Ce phénomène est classiquement à l'origine de zones macroscopiques de vide dites « de retassure » souvent observées en fonderie (**figure III-14-a**). Dans le cas présent, ceci crée également des zones de vide à une échelle plus locale, s'apparentant à de la porosité (**figure III-14-b**). Ces derniers défauts apparaissent préférentiellement dans les zones qui solidifient en dernier, i.e. dans la phase vitreuse. Lors de la germination du squelette de

zircon, le liquide environnant les dendrites s'appauvrit en zirconium. La solidification se produisant progressivement dans le bloc, l'équilibre thermochimique induit un gradient de concentration susceptible de former des zones plus ou moins riches en phase vitreuse.

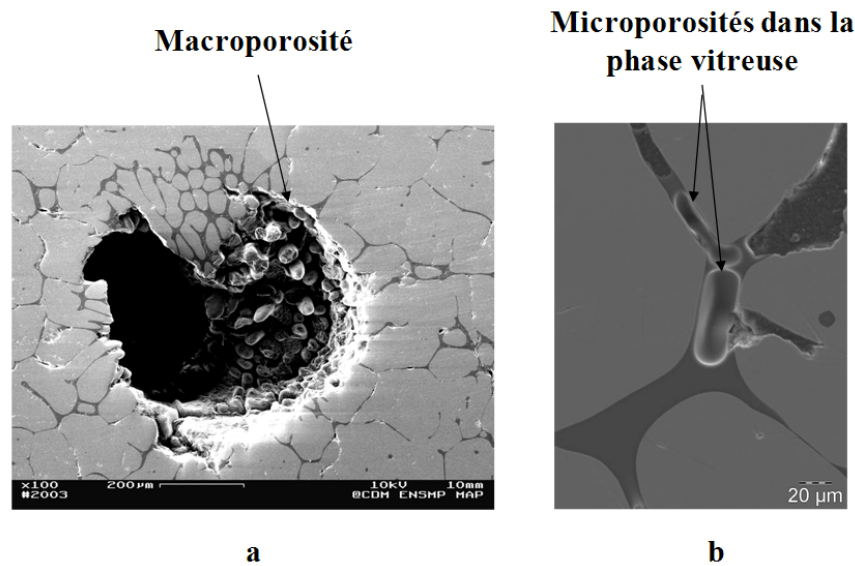


Figure III- 14 : Macroporosité [MADI06] (a) et microporosités au sein de la phase vitreuse (b) d'un matériau THTZ-A après recuisson (zones de retassure).

On observe également une microfissuration au sein des dendrites de zircon (figure III-15). La microfissuration intra-dendritique provient vraisemblablement de désaccords dilatométriques entre variantes cristallographiques de la zircon. Nous reviendrons ultérieurement sur ces phénomènes dans le chapitre IV. Certaines d'entre elles peuvent également être reliées aux désaccords dilatométriques entre phase vitreuse et zircon mais aussi entre dendrites de zircon elles-mêmes.

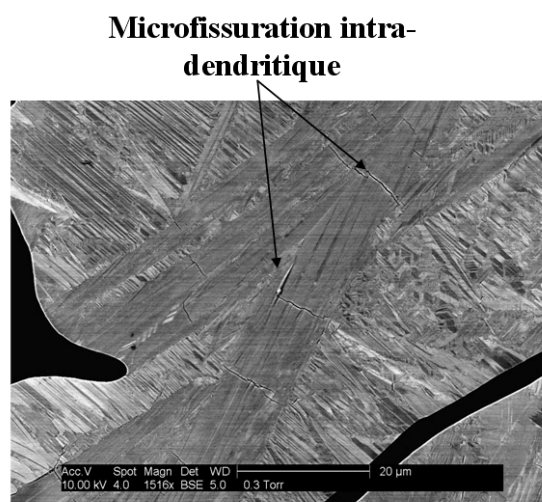


Figure III- 15 : Microfissuration au sein des dendrites de zircon.

Au cours de la solidification et du refroidissement du bloc, les gradients thermiques locaux influencent la germination de la structure cubique et les différentes transformations de

phase de la zircon. L'organisation microstructurale au sein des dendrites revêt alors un caractère complexe, influencé par les conditions d'élaboration.

IV.2 Texturation liée à la solidification et au refroidissement

La solidification et le refroidissement du bloc induisent une complexification à l'échelle locale de la microstructure par le biais de la croissance dendritique des germes cubiques de la zircon et des transformations de phase que subit cette dernière. La **figure III-16** schématise les principales étapes de formation de cette microstructure. Partant d'un mélange en fusion à 2400°C, un processus de germination-croissance progressive de dendrites cubiques apparaît dans le mélange liquide. A une température estimée à 2300°C, les dendrites de structure cubique se transforment progressivement en domaines quadratiques. En effet, comme nous l'avons déjà indiqué, trois variantes cristallographiques peuvent se former pour un cubique donné selon quel axe cristallographique parent se différencie en axe cristallographique enfant \bar{c}_q . A cette température, les dendrites sont encore entourées de liquide. Ce n'est qu'à environ 1700°C que le bloc est considéré comme solidifié avec des dendrites de structure quadratique enrobées dans une phase vitreuse qui est alors peu visqueuse. Enfin, vers 1000°C, les domaines quadratiques se transforment en sous-domaines monocliniques avec tout ou partie des 24 variantes cristallographiques possibles pour une variante quadratique donnée. Ce sont ces variantes, ainsi que les maclages et microfissures associées héritées de l'organisation des précédentes structures cristallographiques, que l'on retrouve dans la microstructure observée à température ambiante.

La finalité de cette partie est d'identifier les caractéristiques de ces différents domaines cristallographiques (organisation, disposition, etc.) sur des échantillons de THTZ-A et de THTZ-B post-recuisson. Après avoir identifié la présence de domaines ayant des propriétés de biréfringence à l'aide d'observations en microscopie optique en lumière polarisée, des essais de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) permettront de relier ces domaines aux germes cubiques initiaux et d'identifier l'organisation des variantes cristallographiques monocliniques au sein de ces zones.

Puis, des essais de diffraction des neutrons réalisés sur des échantillons prélevés au sein du bloc brut de recuisson, seront utilisés pour analyser la texture en différents points du bloc en relation avec le gradient thermique de refroidissement.

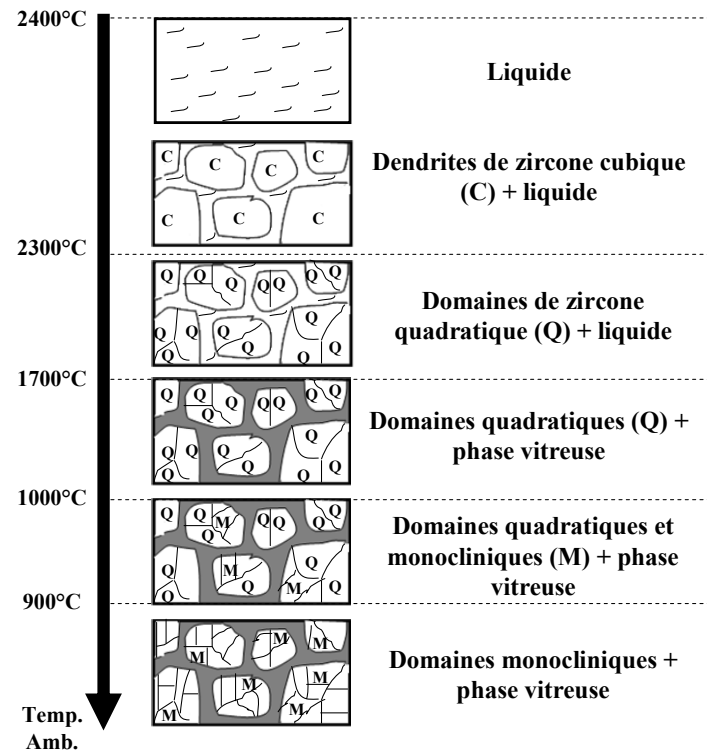


Figure III- 16 : Evolution de la microstructure lors de la solidification du matériau THTZ : formation des domaines cristallographiques et solidification de la phase vitreuse.

IV.2.1 Croissance et germination des dendrites cubiques

Les caractéristiques de croissance des dendrites (orientation macroscopique, taille, etc.), initialement de structure cubique, influencent probablement le comportement thermomécanique local du matériau. Les lobes de zircon visibles sur une observation 2D, sont en fait des tronçures de ramifications dendritiques, avec un certain nombre de branches qui appartiennent en réalité à une seule et même dendrite (un seul et même cristal cubique en début de refroidissement). La solution la plus simple pour identifier et séparer ces ramifications dendritiques de même source cubique serait de réaliser in-situ, entre 2400°C et 2300°C, des essais de cartographie EBSD ou de diffraction de rayons X, lorsque les germes sont encore sous cette forme cristallographique. Toutefois, des contraintes expérimentales évidentes ne rendent pas possible la réalisation de tels essais. Des observations de microscopie optique en lumière polarisée, complétées par EBSD, permettent de repérer sur une surface le contour des dendrites de même source parente cubique.

IV.2.1.1 Observation en lumière polarisée

Des observations par microscopie optique en lumière polarisée ont été réalisées sur des lames minces de THTZ-A (**figure III-17-a**) et de THTZ-B (**figure III-17-b**), prélevées à 30 mm du bord de bloc. Pour les deux observations, l'axe X du repère associé au bloc est normal

au plan d'observation. PPP et PPA représentent respectivement les traces des Plans de Polarisation du Polariseur et de l'Analyseur. Un angle θ est défini entre l'axe Y associé au repère de l'échantillon et la trace du plan de polarisation de l'analyseur (PPA).

Il existe alors, pour les deux matériaux, un contraste lumineux entre différentes zones dendritiques. Ces contrastes sont le résultat du caractère biréfringent des cristaux qui constituent le matériau. En effet, comme nous l'avons déjà montré dans le §II.1 du chapitre II, les cristaux sont dans le cas le plus général (ce qui est le cas de la structure monoclinique), constitués de trois indices optiques notés n_g , n_p et n_m . La position de ces indices optiques, par rapport aux traces des plans de polarisation du microscope (polariseur et analyseur), détermine la luminosité de la zone observée.

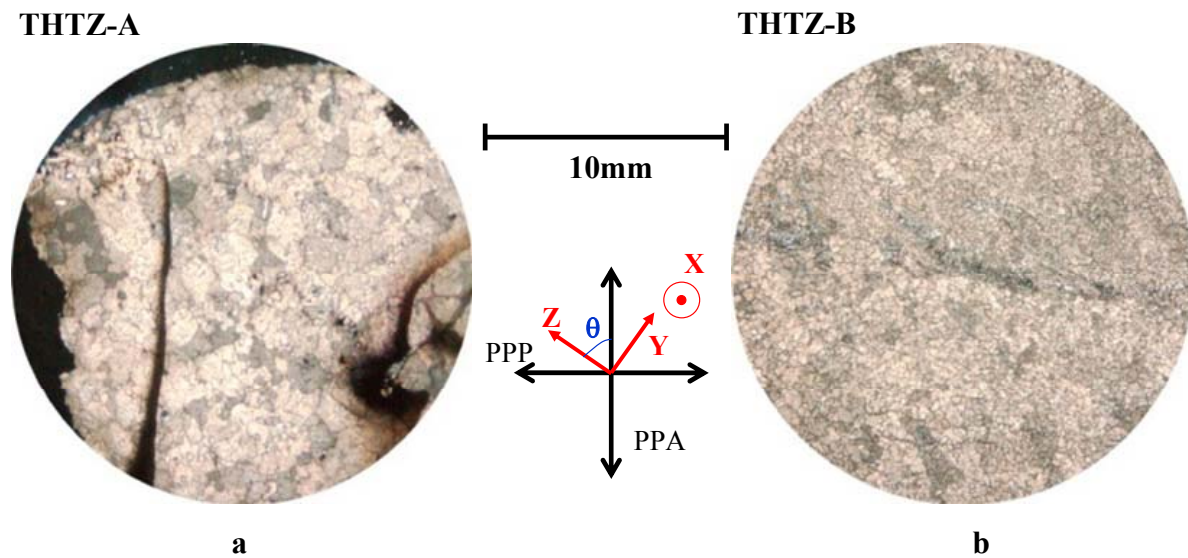


Figure III- 17 : Observations en microscopie optique en lumière polarisée d'un échantillon de THTZ-A (a) et de THTZ-B (b) prélevés à 30 mm du bord de bloc tel que la direction X est normale au plan d'observation.

Prenons l'exemple présenté en **figure III-18** pour le matériau THTZ-A. Pour une zone biréfringente donnée, deux configurations angulaires existent :

- θ_{\min} : cette position à luminosité faible correspond à la proximité optimale des indices optiques avec la trace des plans de polarisation, ce qui crée un minimum de décomposition en rayon ordinaire et extraordinaire ;
- θ_{\max} : cette position à luminosité forte correspond à la désorientation maximum des indices optiques avec les traces des plans de polarisation, avec un maximum de décomposition en rayon ordinaire et extraordinaire.

La différence $\theta_{\max} - \theta_{\min}$ est alors égale à 45° .

En outre, toujours pour une zone biréfringente donnée, la différence de luminosité entre la position θ_{\min} et θ_{\max} dépend fortement de la dépendance d'un des indices avec la direction de propagation. On discerne ainsi trois cas :

- cas de biréfringence forte : la direction de propagation du faisceau lumineux coïncide avec un des indices optiques (idéalement n_m , de telle sorte que le faisceau soit normal à n_g et n_p qui sont les indices les plus différents). On retrouve alors les deux configurations angulaires :

- θ_{\min} : situation de monoréfringence avec une extinction totale ;
- θ_{\max} : biréfringence importante avec une luminosité très forte.

- cas de biréfringence nulle : la direction de propagation du faisceau coïncide avec l'un des **axes optiques** (axe dont le plan perpendiculaire coupe l'ellipsoïde des indices selon un cercle). On se trouve ainsi dans une situation de monoréfringence quelque soit θ (pas de θ_{\min} ni de θ_{\max}) ;

- cas de biréfringence intermédiaire : la direction de propagation du faisceau ne coïncide ni avec un indice ni avec un axe optique. Il existe alors un θ_{\min} et un θ_{\max} avec des différences de luminosité intermédiaires.

La **figure III-18** illustre ainsi la configuration des indices optiques par rapport au faisceau incident pour les cas de biréfringence forte et de biréfringence intermédiaire.

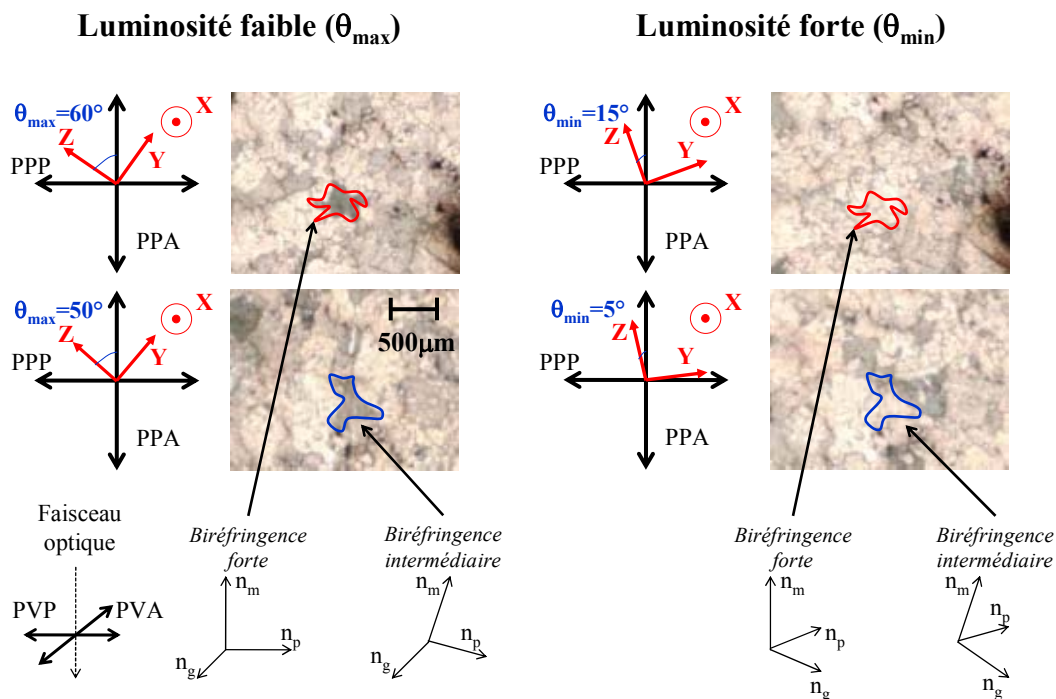


Figure III- 18 : Illustration et explication schématique des cas de biréfringence forte et intermédiaire observés sur un matériau THTZ-A prélevé à 30 mm du bord de bloc.

Les phénomènes de variation de luminosité sont donc reliés aux propriétés de biréfringence locale de chacune des zones. Ces dernières, de quelques centaines de μm de longueur, regroupent plusieurs branches dendritiques exclusivement constituées de cristaux (ou variantes) monocliniques. Même si ces zones réagissent ici comme des domaines de biréfringence relativement uniforme, elles sont néanmoins dans le cas présent polycristallines (cf. résultats d'EBSD à suivre dans le §III.2.1.2) puisque potentiellement constituées des 24 variantes de zircon monoclinique. Celles-ci ont éventuellement des orientations non quelconques entre elles localement, lorsque ces variantes sont issues d'un même germe parent cubique, étant donné qu'il existe un lien entre les directions des axes cristallographiques parents et enfants lors des transformations $C \rightarrow Q$ et $Q \rightarrow M$. De plus, les orientations des indices optiques sont liées aux axes cristallographiques du cristal considéré, ici monoclinique (cf. **annexe 1**) [HIEM-55].

Ainsi, les domaines de contrastes différents en optique correspondent très probablement à des variantes monocliniques de même source initiale cubique, dont l'orientation des axes cristallographiques (et donc des indices optiques) donne lieu statistiquement à une zone biréfringente unique en lien direct avec le parent cubique. Ce point très particulier est développé en **annexe 1**.

Pour confirmer ces hypothèses, des cartographies ont été réalisées par EBSD sur le THTZ-B dans la zone encadrée du cliché présentée en **figure III-19**. Cet échantillon est issu d'un prélèvement à 30 mm du bord de bloc, avec l'axe X normal au plan d'observation. L'angle θ est choisi tel que la zone encadrée ait sa zone « sombre » en position θ_{\min} (luminosité faible).

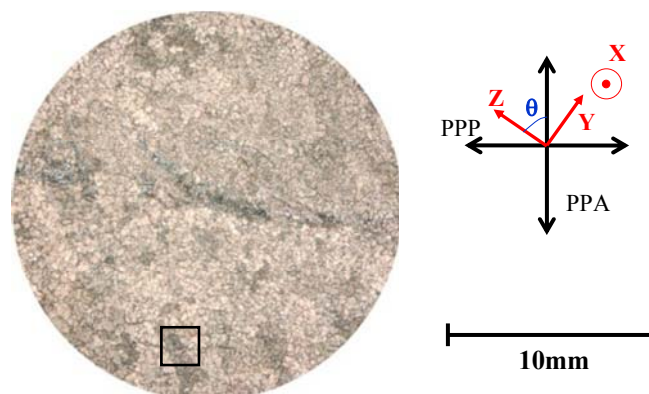


Figure III- 19 : Localisation de la zone de cartographie EBSD issue d'un échantillon de THTZ-B observé en microscopie optique en lumière polarisée (30 mm du bord de bloc avec l'axe X normal au plan d'observation).

IV.2.1.2 Identification en EBSD

La **figure III.20** présente simultanément un cliché de microscopie optique en lumière polarisée (**figure III-20-a**) et des cartographies d'orientation (représentation à l'aide de couleurs de l'orientation de domaines cristallographiques par rapport au repère de l'échantillon) réalisées par EBSD sur la même zone (**figure III-20-b et c**), correspondant au cadre de la **figure III-19**.

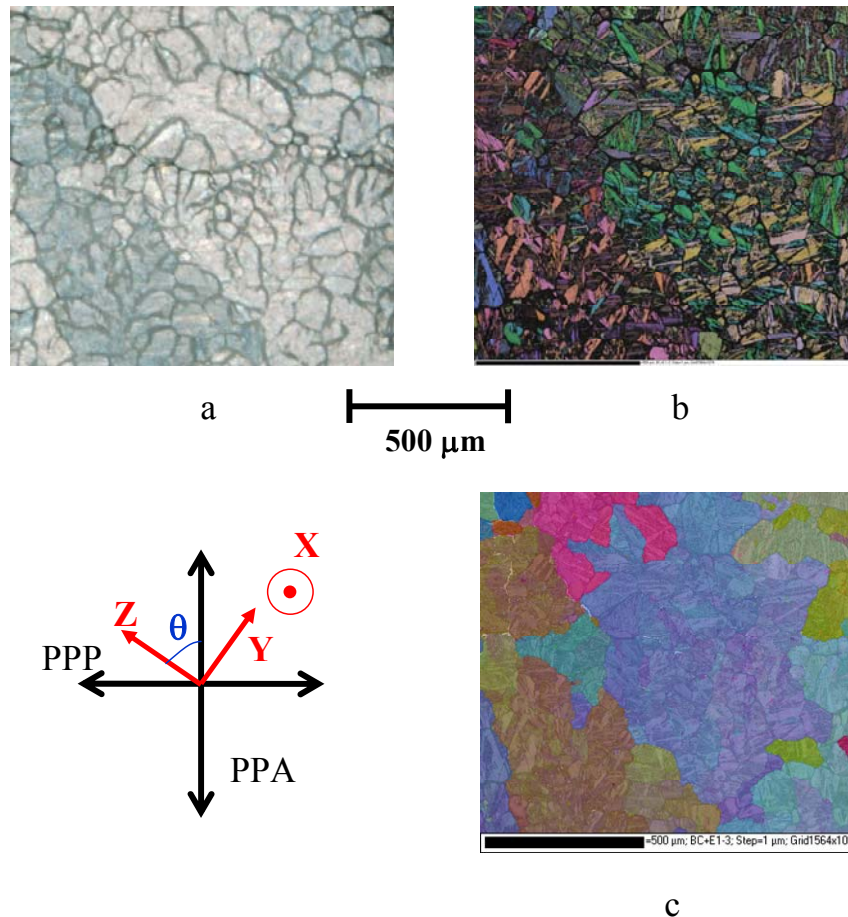


Figure III- 20 : Observation par microscopie optique en lumière polarisée (a), et cartographie d'orientation EBSD correspondante en indexation de type structure monoclinique (b) et en indexation de type structure cubique (c) [HUMB-10].

La **figure III-20-b** correspond à une indexation de type structure monoclinique tandis que la **figure III-20-c** correspond à une indexation de type structure cubique. Dès lors que la désorientation entre deux pixels voisins est supérieure à la tolérance angulaire de l'indexation (3° pour l'indexation monoclinique et 12° pour la cubique), la couleur d'indexation change et on considère par conséquent que l'on change de domaine. De plus, chaque couleur correspond, sur l'ensemble de la cartographie, à une orientation donnée (dans la limite de la gamme définie par la tolérance angulaire). La tolérance angulaire de 12° dans l'indexation d'un domaine cubique est en fait choisie telle que celle-ci soit supérieure à l'angle entre les

axes cristallographiques \vec{a}_m et \vec{c}_m , $\beta=99^\circ$. Ce type de démarche est inspiré des travaux de L. Germain sur la reconstruction de domaines parents dans des alliages métalliques [GERM-07]. Cette façon d'indexer révèle la formation de larges domaines dont la désorientation des axes cristallographiques est faible. On remarque en particulier, que la zone sombre en microscopie optique correspond à un domaine formé de variantes monocliniques faiblement désorientées et donc très probablement issues d'un même germe parent cubique.

Une analyse cristallographique plus précise a été réalisée sur la zone de luminosité faible (**figure III-21-a**) et une zone de luminosité plus forte (**figure III-21-b**) correspondant à un même domaine cubique.

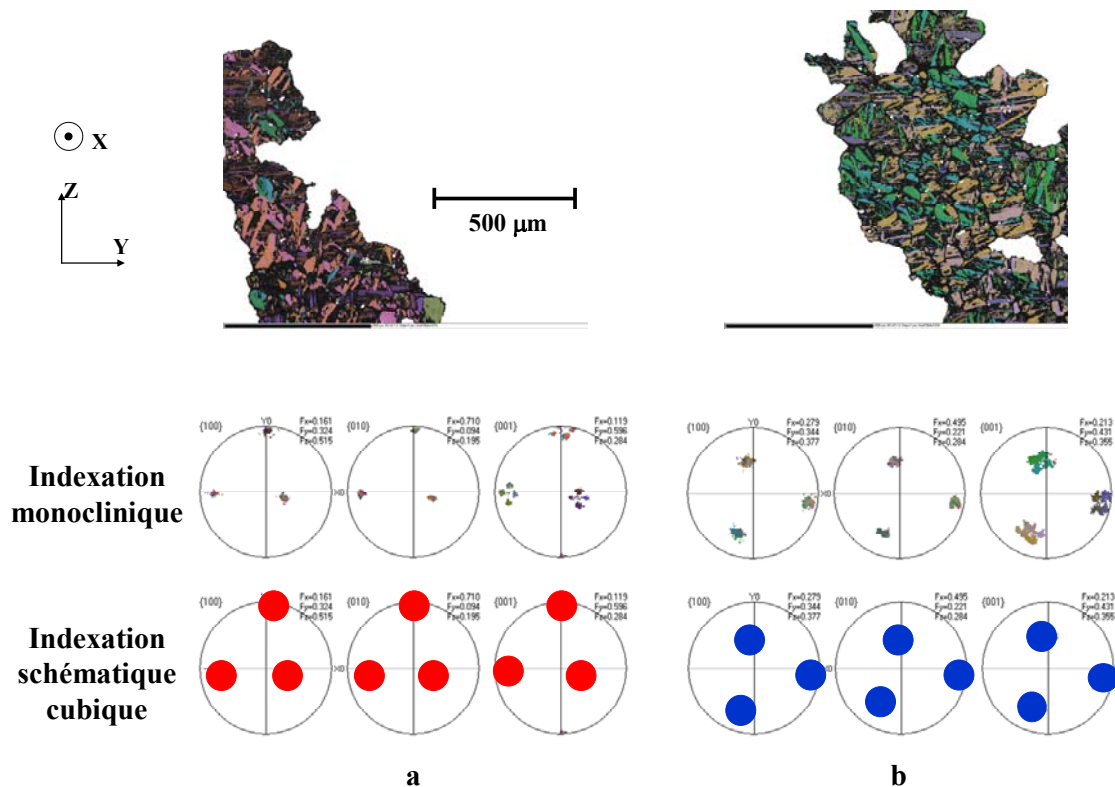


Figure III- 21 : Formation des figures de pôles (projection stéréographique) issues d'un domaine cubique éteint (a) et allumé (b) en microscopie optique en lumière polarisée.

Rappelons que le choix de la première zone à partir de la microscopie optique (forte extinction dans cette position) nous incite à penser que l'orientation des variantes monocliniques est vraisemblablement particulière (à la fois par rapport à la direction d'observation X et à la direction horizontale de polarisation). Par contre, la zone voisine de luminosité plus forte, correspond sans doute à une orientation de variantes monocliniques plus quelconque par rapport au repère d'observation. Chaque zone présente un triplé de pôles, où chaque pôle forme lui même un quintuplé sur les figures de pôles $\{100\}$ et $\{001\}$ et un point unique sur la figure de pôles $\{010\}$. Nous serons amenés à relier ces géométries aux

différentes variantes cristallographiques dans le §IV.2.2. Nous allons maintenant détailler la formation des triplés de pôles. Ce type de figure est caractéristique d'une structure cubique pour laquelle les plans $\{100\}$, $\{010\}$ et $\{001\}$ sont cristallographiquement équivalents. La position de ces trois pôles sur la figure constitue donc une signature de l'orientation cristallographique du domaine cubique parent par rapport au repère de l'échantillon. Pour la position de faible luminosité, les trois tâches, i.e. les trois zones de projection des normales aux plans cristallographiques monocliniques, sont pratiquement alignées avec, d'une part, la direction du faisceau incident et, d'autre part, les traces des plans de polarisation. Au contraire, dans le cas du domaine fortement lumineux, les trois pôles se trouvent dans une position plus quelconque. Ceci vérifie les considérations évoquées dans le §IV.2.1.1, notamment en **figure III-18**.

IV.2.2 Formation des variantes cristallographiques au refroidissement

La position angulaire du triplé de pôles constitue donc la signature de l'orientation cristallographique du domaine cubique initial. On se propose de regarder la signification des quintuplés apparaissant sur les figures de pôles $\{100\}$ et $\{001\}$. Ces quintuplés correspondent aux orientations cristallographiques de différentes variantes monocliniques issues d'un même germe cubique. Pour comprendre la formation de ces quintuplés, il faut considérer le cas particulier d'un germe cubique dont les axes cristallographiques sont confondus avec le repère de l'échantillon (X, Y, Z) et engendrant (au refroidissement) une seule variante quadratique telle que $\vec{a}_c \rightarrow \vec{a}_q$, $\vec{b}_c \rightarrow \vec{b}_q$ et $\vec{c}_c \rightarrow \vec{c}_q$ (**figure III-22**). A partir de cette variante quadratique, il existe, comme nous l'avons vu dans le §II.2.1 du chapitre I, 24 variantes cristallographiques monocliniques possibles. Lorsque toutes ces variantes sont représentées sous forme de figure de pôles dans le repère de l'échantillon, celles-ci forment des figures en trois quintuplés pour $\{100\}$ et $\{001\}$ et en trois pôles uniques pour $\{010\}$ (un code couleur pour chaque variante et une tâche noire lorsqu'elles sont superposées avec le chiffre indiquant alors, le nombre de pôles superposés). Les quintuplés sont donc la conséquence directe de la valeur de 99° de l'angle β dans le plan (\vec{a}_m, \vec{c}_m) qui implique l'impossibilité d'avoir les trois axes cristallographiques enfants confondus avec ceux associées à la structure parente. Le décalage angulaire au sein du quintuplé est donc de 9° par rapport au point central.

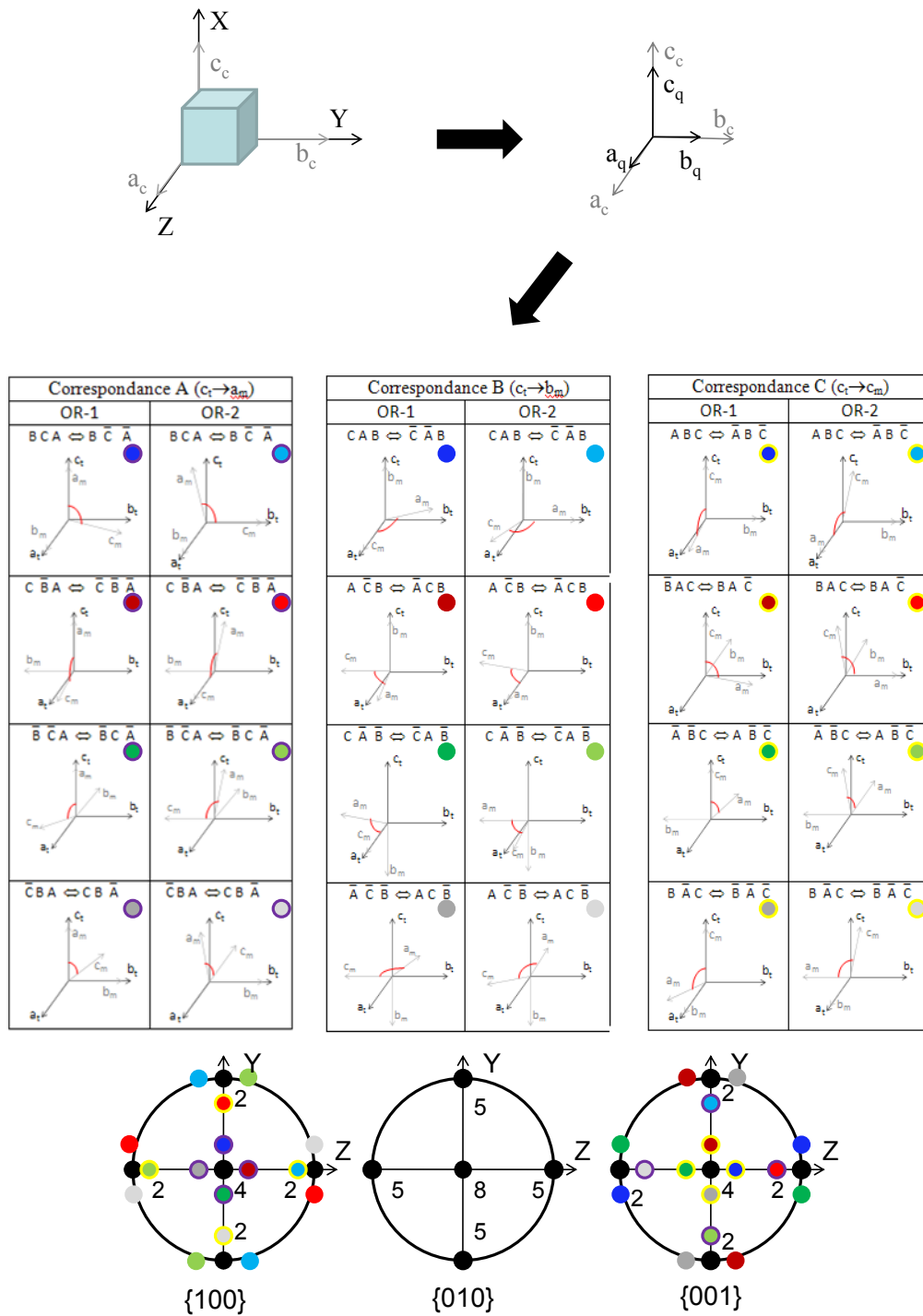


Figure III- 22 : Reconstruction schématique des pôles induits par les différentes variantes cristallographiques monocliniques.

Des simulations réalisées par M. Humbert [HUMB-10] à l'aide du logiciel HKL ont montré la capacité de rendre compte parfaitement de la position des pôles issus des variantes monocliniques, telle qu'elle peut être observée expérimentalement, à partir d'un domaine cubique (figure III-23).

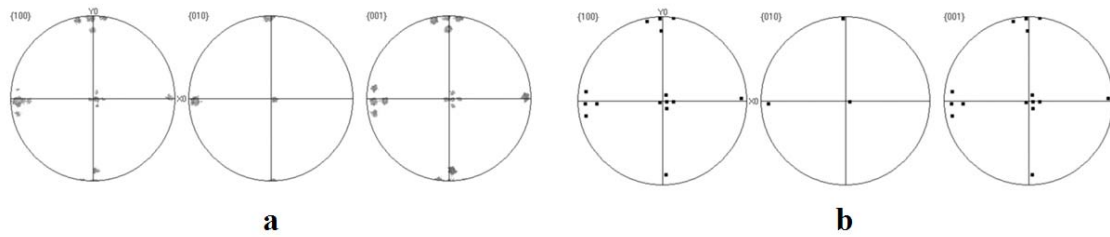


Figure III- 23 : Figures de pôles expérimentales (a) et simulées (b) d'un domaine cubique de THTZ-B [HUMB-10].

La formation des pôles est donc complètement expliquée théoriquement. Les figures simulées sont similaires à celles observées en **figure III-21** pour le matériau THTZ-B mais également à celle obtenue pour le matériau THTZ-A (**figure III-24**). En réalité, il n'existe pas une, mais trois variantes quadratiques intermédiaires, qui peuvent chacune engendrer 24 variantes monocliniques. Toutefois, les pôles associés à ces autres variantes seront au final superposés pour former les mêmes figures de pôles. Ceci explique pourquoi il n'est pas techniquement possible, à partir des orientations de variantes monocliniques, de discerner les variantes quadratiques parentes de manière stricte, si ce n'est en posant une hypothèse forte de correspondance préférentielle lors du passage Q→M.

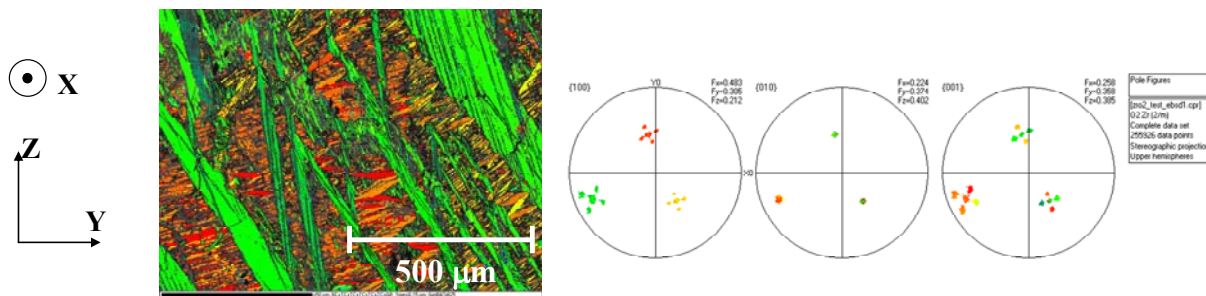


Figure III- 24 : Formation des figures de pôles {100}, {010} et {001} (projection stéréographique) pour un domaine cubique de THTZ-A.

La technique d'EBSO présente néanmoins des limites en termes de représentativité statistique en raison du caractère très local des observations. C'est pour cette raison que des analyses par diffraction des neutrons ont été menées afin de lier macroscopiquement la direction de gradient thermique X à une éventuelle texture cristallographique.

IV.2.3 Influence du gradient thermique de refroidissement

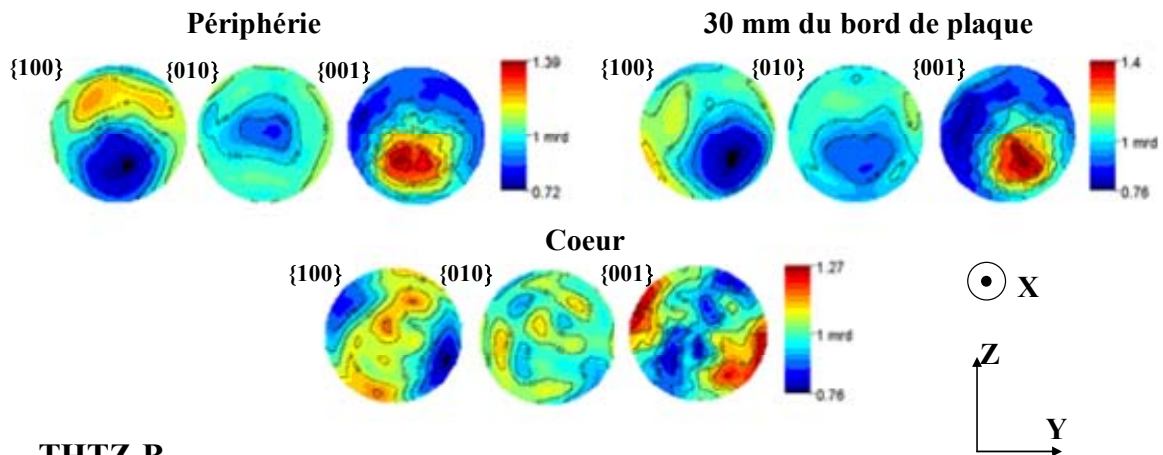
Le procédé d'élaboration des blocs induit la présence de gradients thermiques entre la périphérie (zone refroidie) et le cœur. L'important est ici de savoir si cette différence de température induit une texture à l'échelle macroscopique, car une telle orientation préférentielle pourrait donner des informations sur le comportement thermomécanique des matériaux, notamment lors des transitions de phase de la zirconne. La microscopie optique en lumière polarisée permet difficilement d'apprécier les contrastes lumineux inhérents aux

orientations des cristaux. L'EBSD est, pour sa part, d'une grande précision mais ne permet de réaliser des études de texture que sur une zone de faible dimension en raison des limites expérimentales. Afin de réaliser une analyse macroscopique des volumes potentiellement texturés, des essais de diffraction des neutrons en transmission (ILL-Grenoble) ont été conduits sur de larges cylindres ($\Phi 16$ mm x H16 mm), permettant d'avoir une bonne représentation statistique des orientations cristallographiques. Ces essais ont été effectués sur des échantillons prélevés en périphérie, à 30 mm du bord de plaque et à cœur (**figure III-11**). Les figures de pôles correspondant à ces différents prélèvements sont rassemblées sur la **figure III-25**, avec comme pour les observations en microscopie optique, la direction X (dite de gradient thermique principal) normale au plan d'observation. On peut facilement identifier sur les échantillons de périphérie et à 30 mm du bord de plaque de THTZ-A, la présence d'une texture faible des plans $\{001\}$ mais cependant bien définie, très sensiblement désorientée par rapport au centre de la figure, i.e. par rapport à la direction X du gradient thermique. Les projections des plans $\{100\}$ et $\{010\}$ semblent, elles, dessiner une forme annulaire. Selon toute vraisemblance, nous sommes confrontés ici à une texture de fibre des plans $\{001\}$ approximativement perpendiculaire à la direction X. La faible désorientation constatée précédemment est très probablement une conséquence du positionnement du prélèvement, qui, s'il n'est pas tout à fait central par rapport à la largeur de la plaque, peut induire une certaine inclinaison du gradient thermique par rapport à la direction X.

Les figures de pôles obtenues en périphérie et à 30 mm du bord de plaque pour le THTZ-B présentent également des textures de fibre mais cette fois-ci des plans $\{010\}$ et également $\{001\}$ et par rapport à la direction de gradient thermique. Les pôles sont ici bien centrés sur la figure. Bien que l'indice de texture ($\sim 1,4$ mrd) soit également ici relativement faible, ces derniers sont à nouveau bien définis. On retrouve d'ailleurs la forme annulaire caractéristique de la texture de fibre. La figure de pôles $\{100\}$ forme logiquement, quand à elle, une couronne en périphérie de figure.

L'échantillon prélevé à cœur de plaque donne lieu à des figures de pôles globalement très différentes, ceci à la fois pour le THTZ-A et le THTZ-B. Pour permettre de valider l'hypothèse d'un lien direct entre ces figures et la direction du gradient thermique, l'analyse serait ici plus complexe dans la mesure où cette direction de gradient n'est pas facile à identifier, compte tenu de la géométrie du bloc.

THTZ-A



THTZ-B

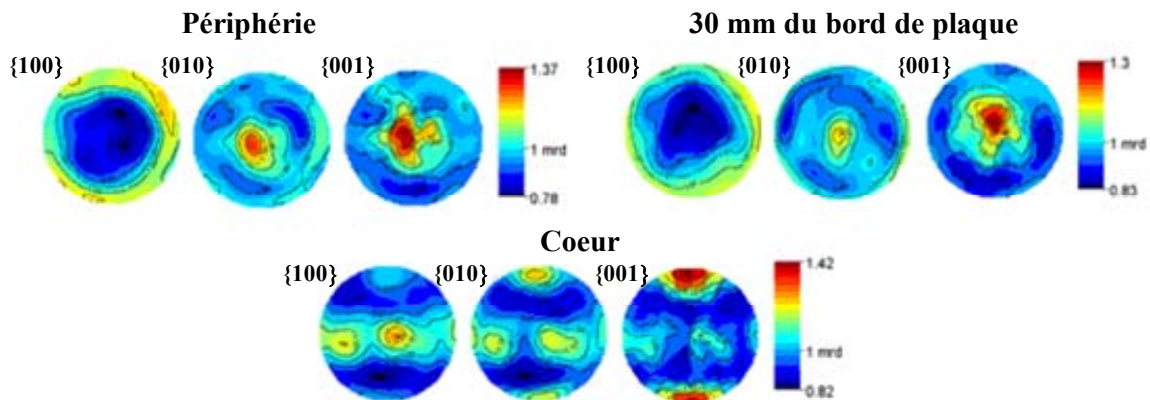


Figure III- 25 : Figures de pôles $\{100\}$, $\{010\}$ et $\{001\}$ (projection de Lambert) pour différents échantillons prélevés en périphérie, à 30 mm du bord de plaque et à cœur pour les matériaux THTZ-A et THTZ-B avec l'axe de gradient thermique X normal au plan d'observation.

Néanmoins, pour le THTZ-B, la figure de pôles $\{001\}$ montre une texture assez nettement marquée avec une rotation des pôles de 90° par rapport à l'axe observée sur les précédentes. Cette rotation pourrait être cohérente avec une direction de gradient thermique au cœur (ici perpendiculaire à la grande face, cf. **figure III-11**), plutôt orienté dans le sens de la largeur du bloc.

De la même façon, pour le THTZ-A, la texture représentée sur la figure de pôles $\{001\}$ est assez nettement marquée avec une rotation des pôles cette fois différente de 90° . Cette rotation, a priori moins évidente ici, pourrait aussi être cohérente avec une direction de gradient thermique sensiblement inclinée par rapport à celle qu'elle devrait adoptée, compte tenu d'un prélèvement relativement proche du fond de bloc (cf. **figure III-11**).

Les analyses par diffraction des neutrons révèlent donc globalement une texture faible mais clairement établie. Cette texture semble liée à la direction de gradient thermique au sein du bloc. Si cette texture était le fruit d'une orientation cristallographique préférentielle

lors de la croissance des germes cubiques, on pourrait vraisemblablement s'attendre à un effet de texture plus marqué en densité. D'autre part, comme nous le verrons dans la **§I.2 du chapitre V**, le comportement très visco-plastique des matériaux (au-delà de 1200°C) permet sans doute d'accommoder les déformations engendrées, par de possibles champs de contraintes générés lors des transformations Liquide→C et C→Q, ceci sans créer d'orientation préférentielle des variantes. L'origine de cette texture doit donc être recherchée dans des mécanismes intervenant plutôt en-dessous de 1200°C. Elle pourrait, par exemple, résulter d'un champ de contraintes (en lien avec la direction principale de gradient thermique), existant lors du passage Q→M de la zirconite et susceptible de conduire à une orientation préférentielle statistique de certaines variantes monocliniques. Cette texture serait alors d'autant plus marquée que les axes cristallographiques des domaines parents (cubiques ou quadratiques) coïncideraient localement avec la direction de gradient thermique. En effet, pour des domaines parents orientés de manière aléatoire par rapport à cette direction de gradient (ce qui est probablement le cas ici), seule une faible proportion de ces domaines (ceux dont les axes cristallographiques sont relativement bien alignés localement avec la direction de gradient thermique) sont alors susceptibles d'entraîner une prédominance de variantes monocliniques particulières. Ces dernières auraient alors leur axe cristallographique \vec{c}_m pratiquement confondu avec l'axe du gradient pour le THTZ-A (les axes \vec{c}_m ou \vec{b}_m approximativement confondus avec le même axe pour le THTZ-B). Cette hypothèse expliquerait en partie la faible densité de texture mesurée lors des essais. Nous reviendrons plus en détail dans la **§II.3 du chapitre V** sur le lien qui peut exister entre la différence de texture des deux matériaux de l'étude et le comportement thermomécanique lors du refroidissement du bloc.

V Conclusion

Les matériaux étudiés, bien que de compositions chimiques sensiblement différentes, présentent de grandes similitudes et une réelle complexité microstructurale. Le procédé d'électrofusion est responsable d'une double structure percolante constituée de dendrites de zirconite monoclinique enrobées d'une phase vitreuse. En outre, un certain nombre de défauts et d'hétérogénéités peuvent être induits au sein des blocs lors de l'élaboration. Enfin, les différentes étapes de refroidissement, notamment la solidification dendritique et le passage successif des deux transformations de la zirconite (C→Q et Q→M), sont responsables d'une microstructure multi-échelles au sein de laquelle les 24 variantes de la zirconite monoclinique

présentent potentiellement une orientation cristallographique non quelconque par rapport au gradient thermique de refroidissement des blocs. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à l'étude des propriétés d'élasticité des matériaux THTZ-A et THTZ-B en fonction de la température par échographie ultrasonore. Nous analyserons les résultats en relation avec la microstructure par le biais d'essais d'émission acoustique et d'observations microstructurales. Ce chapitre sera également l'occasion de discuter de l'effet d'un traitement thermique par rapport à la recuisson.

Références bibliographiques du chapitre III

- [BARD-80] P. Bardhan, R.N. McNally, Fusion-casting and crystallisation of high temperature materials, *J. of Mat. Sci.*, 15, 1980, 2409-2427.
- [BEGL-71] E. R. Begley and P. O. Herndon, Zirconia-alumina-silica refractories," in High temperature oxides: Refractory glasses, glass-ceramics, and ceramics, A. M. Alper, New York and London: Academic Press, Vol. 5-IV, 1971, 185-208.
- [BHAR-87] M. C. Bhardwaj, Advances in ultrasound for materials characterization, *Adv. Ceram. Mater.*, 2, (3), 1987, 198-203.
- [CAMP-62] W. J. Campbell and C. F. Grain, U.S. Bur. Mines, RI5982, 1962.
- [DING-10] Y. Ding, Rapport interne NOREV, Centre des Matériaux, Mines ParisTech, 2010.
- [GAUB-96] M. Gaubil, Etude de la solidification de matériaux réfractaires appartenant au système quaternaire Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Na_2O , Thèse, Université d'Orléans, 1996.
- [GERB-00] F. Gerbal, Rapport interne, Saint-Gobain CREE, 2000.
- [GERM-07] L. Germain, N. Gey, M. Humbert, Reliability of reconstructed b-orientation maps in titanium alloys, *Ultramicroscopy*, 107, (12), 2007, 1129-1135
- [HAUS-05] J.M. Haussonne, P. Bowen, C. Carry, J. Barton, Céramiques et verres : Principes et techniques d'élaboration, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2005, 635-696.
- [HIEM-55] S.A. Hiemstra, Baddeleyite from Phalobarwa, Eastern Transvaal, *Am. Mineral.*, 40, 1955, 275-282.
- [HUMB-10] M. Humbert, N. Gey, C. Patapy, E. Joussein, M. Huger, R. Guinebretiere, T. Chotard, A. Hazotte, Identification and orientation determination of parent cubic domains from EBSD maps of monoclinic pure zirconia, *Scripta Mat.*, 63, 2010, 411-414.
- [LANG-64] S. M. Lang, Axial thermal expansion of tetragonal ZrO_2 between 1150° and 1700°C, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 47 (12), 1964, 641-644.
- [LATA-05] E. Lataste, Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique, Thèse, INSA Lyon, 2005.
- [MADI-06] K. Madi, Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus, Thèse, ENSMP, 2006.
- [MASS-05] L. Massard, Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice, Thèse, ENSMP, 2005.
- [YEUG-06a] E. Yeugo Fogaing, Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires, Thèse, Université de Limoges, 2006.
- [YEUG-06b] E. Yeugo Fogaing, Y. Lorgouilloux, M. Huger, C. Gault, Young's modulus of zirconia at high temperature, *J. of Mat. Sci. Lett.*, 41, (22), 2006, 7663-7666.

Chapitre IV : Elasticité et endommagement

I Introduction

Le chapitre précédent a mis en évidence la complexité de la microstructure obtenue à la suite des processus de solidification et de recuisson. Ce traitement thermique entraîne des changements microstructuraux qui vont s'accompagner de variations des propriétés mécaniques dans la mesure où les différentes phases (zircone, phase vitreuse) évoluent (changement de structure cristallographique, évolution de la viscosité) et que le matériau s'endommage. Le but de ce chapitre est de présenter la variation, en fonction de la température, des propriétés d'élasticité obtenues par échographie ultrasonore en parallèle avec les mesures effectuées grâce à la technique d'émission acoustique au cours de traitements thermiques identiques, ceci afin d'établir des corrélations avec les évolutions microstructurales. L'objectif recherché ici est de mieux comprendre la chronologie des mécanismes d'endommagement, intervenant dans ces matériaux lors d'un cycle thermique à 1500°C et dans la mesure du possible les identifier. Une attention particulière sera portée à l'étude de l'influence du passage de la transformation monoclinique-quadratique de la zircone et de celle de la variation de viscosité de la phase vitreuse sur l'évolution des propriétés d'élasticité. Nous verrons à ce sujet, que les deux matériaux étudiés, se comportent sensiblement différemment. La représentativité d'un refroidissement postérieur à un chauffage à 1500°C en vue de l'étude des phénomènes intervenant lors de la recuisson sera enfin discutée. Pour cela, des mesures dilatométriques, de traction-compression mais également de diffraction des neutrons viendront étayer nos interprétations.

II Evolution du module d'Young et activité acoustique au cours d'un cycle thermique à 1500°C

Les mesures de module d'Young (E) en fonction de la température, présentées ci-après, sont réalisées par échographie ultrasonore sur des échantillons prélevés au cœur des plaques. Les cycles thermiques sont effectués jusqu'à 1500°C, avec un palier de 1h. Cette température et ce palier ont été initialement choisis pour que la zircone soit dans une structure

cristallographique quadratique ($>1150^{\circ}\text{C}$) et également pour favoriser la guérison des défauts par la phase vitreuse. L'objectif est, par conséquent, de rapprocher l'état post-palier du matériau à 1500°C de celui existant dans le bloc à la même température lors de la recuisson [YEUG-06a, LATA-05]. En effet, comme nous le verrons par la suite, la phase vitreuse possède à cette température, une faible viscosité favorable aux phénomènes de redistribution et de diffusion de cette phase, susceptibles de guérir ces défauts. Compte tenu, par ailleurs, des limites intrinsèques aux dispositifs expérimentaux (fluage des guides en alumine, capacité des fours électriques), la température maximum a été fixée à 1500°C . Enfin, les traitements thermiques sont réalisés avec des rampes de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, afin de permettre la réalisation d'un essai dans des délais raisonnables, sans être trop éloigné des conditions d'attelage et de recuisson appliquées industriellement. Nous rappelons que l'ordre de grandeur de la déformation induite sur le matériau, lors des mesures de module par ultrasons, est typiquement de l'ordre de $3\cdot 10^{-6}\%$. Cette amplitude de déformation permet de s'assurer que les mesures de E sont réalisées dans le domaine où le comportement du matériau est purement élastique (cf. **annexe 2**). Le couplage avec un dispositif d'émission acoustique permet de compléter les informations de propriétés mécaniques par celles relatives à l'évolution de la microstructure du matériau lors du cycle thermique.

II.1 Matériau THTZ-A

L'évolution du module d'Young est présentée conjointement avec le nombre de salves cumulées d'émission acoustique enregistrées lors d'un cycle thermique entre 20°C et 1500°C (palier de 1 h) en **figure IV-1**.

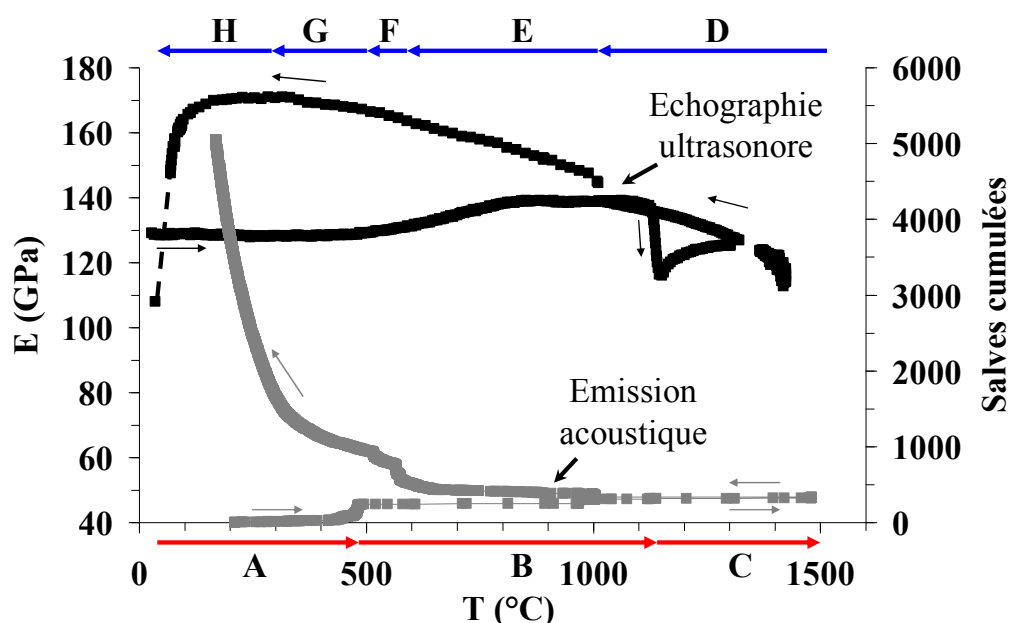


Figure IV- 1 : Evolution du module d'Young et de l'activité acoustique lors d'un cycle thermique à 1500°C pour le matériau THTZ-A.

Aux vues des principales évolutions, le cycle peut être divisé en huit domaines de température :

- **Domaine A** : avec une valeur initiale de 129 GPa, le module d'Young évolue peu jusqu'à 480°C. A cette température, une brusque activité acoustique est enregistrée ;
- **Domaine B** : E augmente jusqu'à un plateau vers 850°C. Aucune activité acoustique notable n'est décelable. A environ 1150°C, le module d'Young chute de 20 GPa au passage de la transformation monoclinique-quadratique de la zircone ;
- **Domaine C** : après passage de la transformation martensitique, le module d'Young augmente avant de chuter au-delà de 1300°C, sans manifestation d'émission acoustique. L'absence de signaux est très probablement corrélée avec la forte atténuation engendrée par la faible viscosité de la phase vitreuse ;
- **Domaine D** : au refroidissement, la rigidification de la phase vitreuse du matériau entraîne naturellement une augmentation de E jusqu'à 1000°C, i.e. la température de passage de la structure quadratique vers la structure monoclinique de la zircone. A cette température le module d'Young augmente sensiblement associé avec une faible activité acoustique ;
- **Domaine E** : entre 1000°C et 590°C, le module d'élasticité augmente de manière régulière et l'on commence à enregistrer une activité acoustique significative en comparaison avec les domaines précédents ;
- **Domaine F** : une soudaine augmentation de l'activité acoustique est ici perçue mais un domaine de température relativement restreint (590°C-500°C). L'augmentation de E semble se poursuivre à la même vitesse ;
- **Domaine G** : l'augmentation du taux de comptage (activité) d'émission acoustique est ici confirmé entre 500°C et 300°C, et est associé au début de la perte de linéarité de l'évolution du module d'Young ;
- **Domaine H** : entre 300°C et la température ambiante, une forte activité acoustique est enregistrée en même temps qu'une chute violente du module d'élasticité.

D'une manière générale, on constate que le module d'Young a chuté de près de 24 % après retour à température ambiante. De plus, la forte émission acoustique détectée lors du refroidissement renforce l'hypothèse de la présence et de l'évolution d'un endommagement significatif au sein du matériau THTZ-A engendré au cours du traitement thermique.

II.2 Matériau THTZ-B

De la même façon, les variations du module d'Young et de l'émission acoustique sont représentées pour un traitement thermique similaire sur le matériau THTZ-B en **figure IV-2**.

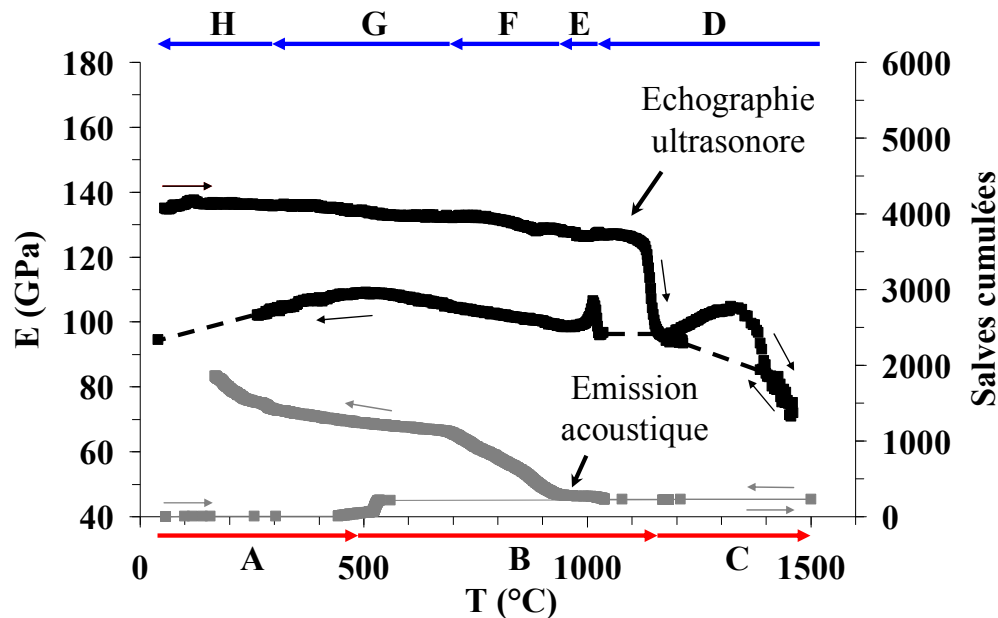


Figure IV- 2 : Evolution du module d'Young et de l'activité acoustique lors d'un cycle thermique à 1500°C pour le matériau THTZ-B.

L'évolution chronologique est également séparée en huit domaines :

- **Domaine A** : la valeur initiale du module d'Young est voisine de celle mesurée pour le THTZ-A. Entre la température ambiante et environ 500°C au chauffage, le module d'Young diminue de façon régulière sans activité acoustique. A 500°C, on retrouve le phénomène observé sur l'autre matériau, à savoir un saut d'émission acoustique ;
- **Domaine B** : une baisse continue de E intervient sans activité acoustique. A 1150°C, le passage de la transformation M→Q crée une chute de module comme pour le THTZ-A ;
- **Domaine C** : pratiquement pas d'activité acoustique avec une augmentation de module d'Young jusqu'à 1300°C environ, suivie d'une forte diminution ;
- **Domaine D** : E augmente continument jusqu'à 1000°C (température de transformation Q→M) de manière analogue au THTZ-A. A cette température, une activité acoustique significative accompagne un phénomène de montée puis, très vite, de chute de module. Nous verrons plus loin que ce phénomène résulte probablement de la compétition existant entre le comportement mécanique intrinsèque de chacune des phases de la zirconne et le développement simultané d'un endommagement ;

- **Domaine E** : E augmente de manière assez régulière et l'activité acoustique reste réduite jusqu'à 920°C ;
- **Domaine F** : l'émission acoustique s'intensifie tandis que le module d'Young continue de croître régulièrement entre 920°C et 700°C ;
- **Domaine G** : entre 700°C et 300°C, l'activité acoustique se stabilise, et l'évolution du module d'Young commence à s'écarter d'un comportement linéaire ;
- **Domaine H** : E chute progressivement jusqu'à température ambiante associé à une augmentation significative du taux de comptage d'émission acoustique.

Globalement, de nombreuses similitudes existent entre les deux matériaux. Qualitativement, les mêmes stades d'évolution du module d'Young et d'émission acoustique interviennent mais pour des intervalles de température différents. Comme pour le THTZ-A, le module après cycle thermique est plus faible qu'initialement (-30%), et l'émission acoustique est particulièrement active au cours du refroidissement, ce qui montre bien que le matériau s'est endommagé au cours du cycle thermique. Cependant, l'augmentation du taux de comptage (activité acoustique) semble plus marquée pour le THTZ-A que pour le THTZ-B dans le domaine H et le niveau cumulé de salves au cours du traitement thermique est plus important pour le premier que pour le second.

Bien que supposé reproduire l'état des matériaux lors de leur « recuisson », le cycle thermique à 1500°C réalisé ici conduit à un endommagement accru (par rapport à l'état brut de recuisson). Cet endommagement peut, en premier lieu, résulter de l'importante variation de volume qui accompagne le changement de phase cristallographique de la zircone. De plus, par une relaxation plus ou moins importante des contraintes locales, la viscosité de la phase vitreuse peut jouer ici un rôle important au moment de cette transformation.

A partir de ces premiers résultats, nous allons maintenant chercher à interpréter les variations de E grâce aux évolutions microstructurales et à l'endommagement thermomécanique résultant du passage de la transformation de phase de la zircone. Nous nous attacherons, en particulier, à identifier le rôle et la contribution de chaque phase constituant les matériaux dans le processus d'endommagement.

III Evolutions microstructurales et endommagement

III.1 Evolution des propriétés d'élasticité en lien avec la microstructure

Avant d'identifier la chronologie des mécanismes microstructuraux responsables de l'évolution des propriétés d'élasticité avec la température, nous allons nous intéresser à l'état

post-traitement thermique d'un échantillon et notamment aux types de microfissurations présentes.

III.1.1 Etat de microfissuration post-traitement thermique

Les échantillons THTZ-A et THTZ-B issus d'un traitement thermique à 1500°C présentent différents types de microfissures. Certaines se concentrent à l'interface entre la phase vitreuse et les dendrites de zircone, tandis que d'autres se localisent au sein des branches dendritiques elles-mêmes (**figure IV-3**).

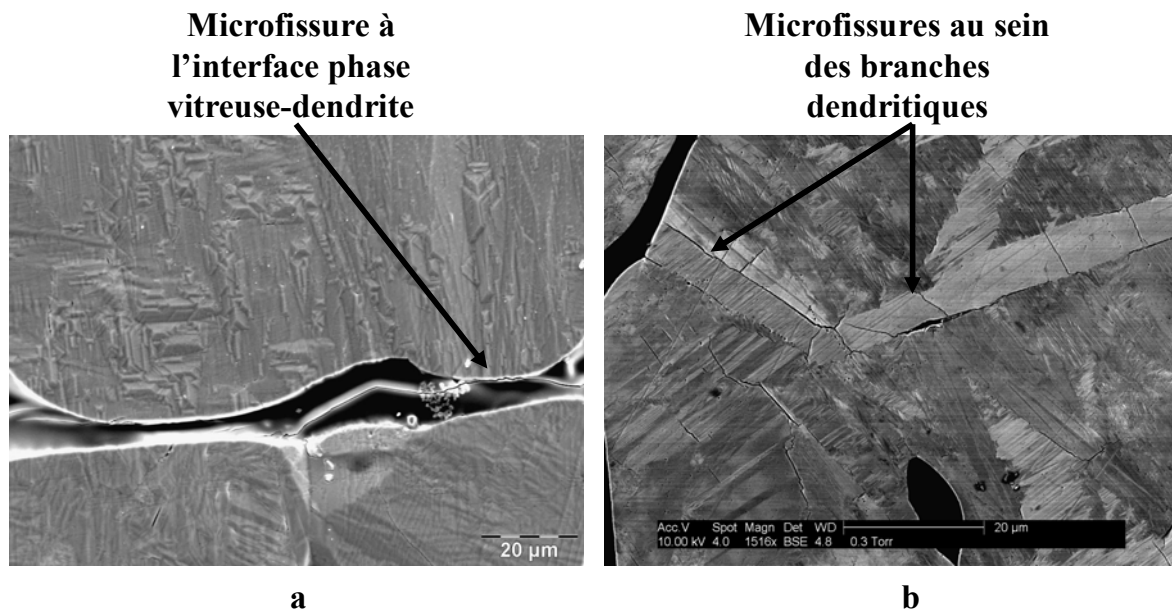


Figure IV- 3 : Observations après traitement thermique à 1500°C de microfissures à l'interface phase vitreuse-dendrite (a) et au sein des branches dendritiques (b) sur le matériau THTZ-A.

Ces deux types de microfissures résultent vraisemblablement de mécanismes différents :

- celles localisées à l'interface phase vitreuse-dendrites sont probablement dues aux désaccords dilatométriques entre la zircone et la phase amorphe (**figure IV-3-a**). En effet, le verre de la phase vitreuse présente un coefficient de dilatation de l'ordre de $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 25°C et 800°C contre environ $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 25°C et 264°C pour la zircone monoclinique [BARD-80, STEV-86]. De plus, ce type de microfissuration ne peut intervenir que lorsque le verre est suffisamment rigide pour rompre, i.e. en dessous de la température de transition vitreuse. Ces microfissures sont déjà observées de manière très limitée à l'état brut de recuisson, mais elles sont ici plus nombreuses ;
- celles localisées au sein des branches dendritiques semblent plutôt une conséquence des désaccords dilatométriques selon les différents axes cristallographiques des différentes variantes qui composent la dendrite (**figure IV-3-b**). Ce type de microfissuration est également observé à l'état brut de recuisson, où l'on avait déjà

noté la formation de domaines sous forme de bandes, accompagnées de microfissures le long, et au sein, de celles-ci. La **figure IV-4** présente une zone dendritique observée par MEB où l'on voit également ces deux types de microfissures intra-branches (observation de moindre qualité car effectuée sur un MEB classique sans métallisation), accompagnées d'une cartographie par EBSD de la zone. Sur cette carte, seuls quatre types de variantes sont indexés, représentés en bleu foncé, bleu clair, orange et jaune. On constate tout d'abord, que les microfissures situées le long des bandes correspondent à des frontières de domaines cristallographiques d'orientations différentes. Ces domaines contiennent majoritairement un type de variante cristallographique donné. D'autre part, si l'on regarde plus précisément les microfissures transversales aux domaines bleus foncé et bleu clair, on s'aperçoit, en lisant la figure de pôles $\{001\}$ (soit la projection stéréographique à 10° près des axes \vec{c}_m), que le plan de fissuration est, dans les deux cas, approximativement normal à la direction $[001]^*$, donc à l'axe \vec{c}_m . Ceci est en parfait accord avec les coefficients de dilatation mesurés par ailleurs sur des matériaux THTZ [SIBI-10], en utilisant la diffraction de rayons X, où c_m présente un plus fort coefficient de dilatation ($12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) que \vec{a}_m ($8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ou \vec{b}_m ($3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Les microfissures intra-branches sont donc issues des désaccords dilatométriques entre variantes cristallographiques.

Les deux grandes classes de microfissures sont donc associées à des mécanismes d'endommagement différents n'intervenant probablement pas aux mêmes températures lors du refroidissement. Toute la difficulté est donc d'identifier le rôle potentiel de chaque phase du matériau sur ces mécanismes ainsi que la chronologie de leur occurrence. On peut d'ores et déjà imaginer que le passage de la transformation $Q \rightarrow M$ et l'évolution de la viscosité de la phase vitreuse au refroidissement jouent un rôle important sur les arrangements microstructuraux et l'endommagement. Dans la suite, nous analysons conjointement les propriétés d'élasticité en corrélation avec les évolutions microstructurales, représentées par les signaux d'émission acoustique. Nous nous focaliserons sur les phénomènes intervenant lors du refroidissement.

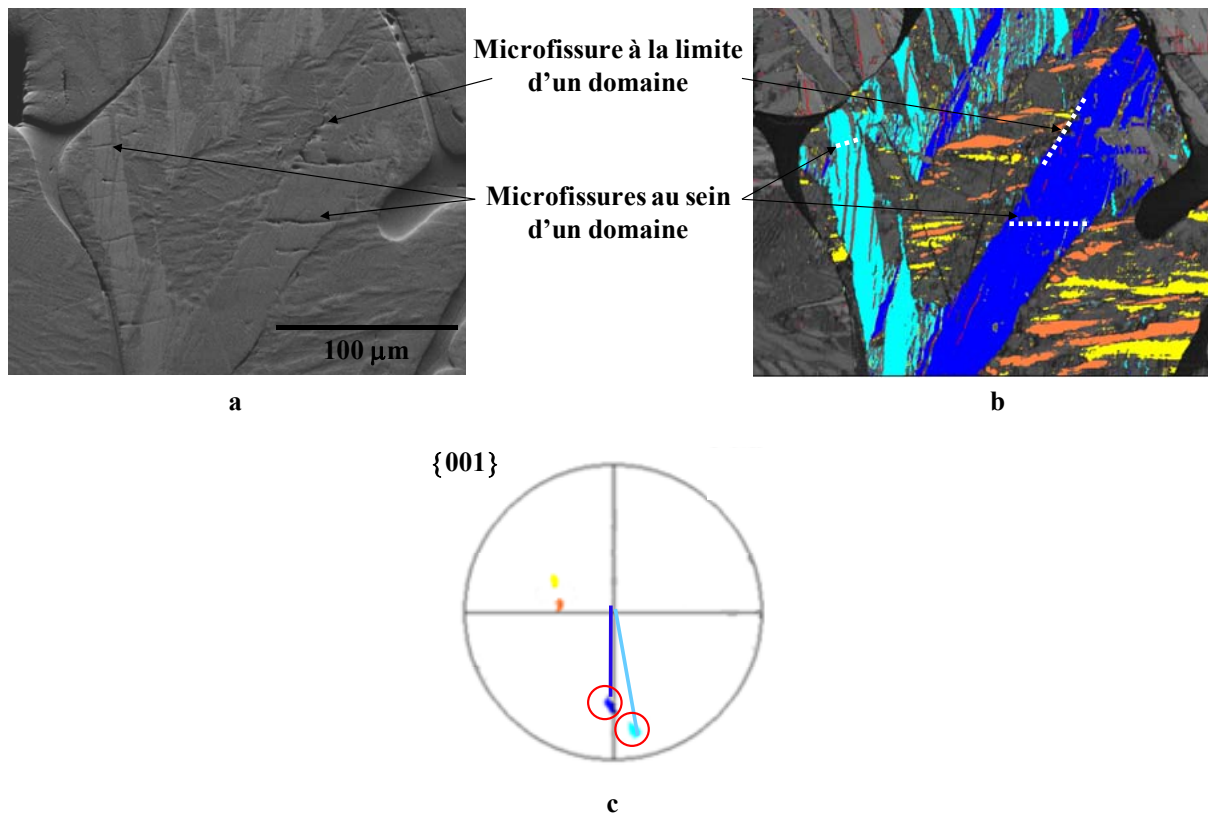


Figure IV- 4 : Observation des microfissures intra-branches dendritiques par cliché MEB (a) couplé à une analyse EBSD, représentée par cartographie d'orientations (b) et la figure de pôles {001} (c), pour un échantillon de THTZ-B.

III.1.2 Chauffage

Le chauffage est effectué sur des éprouvettes brutes de recuisson. De ce fait, cette étape peut être assimilée, dans une certaine mesure, à l'étude de l'influence de l'attrempage sur les propriétés d'élasticité, toutes proportions gardées en raison d'un facteur d'échelle 1000 entre la taille des éprouvettes et les dimensions réelles d'un bloc industriel.

Lors de la montée en température, le premier fait marquant est l'activité acoustique soudaine qui survient entre 450°C et 500°C selon les matériaux. Ce phénomène résulte probablement de réarrangements microstructuraux par relaxation des contraintes au sein du matériau, conséquence possible du prélèvement de l'échantillon à l'intérieur d'un bloc, soumis à un champ de contraintes internes résultant de la recuisson. La remontée en température peut alors faciliter cette relaxation et donne alors lieu à l'émission acoustique enregistrée. On peut évoquer aussi la possibilité d'une transformation de la zirconite quadratique, présente sous forme de traces à l'état brut de recuisson, en structure monoclinique, lorsqu'une relaxation de contraintes suffisante le permet lors du réchauffage [LEFE-63]. Quoi qu'il en soit, l'interprétation reste difficile, car une augmentation du module d'Young est enregistrée dans ce domaine de température pour le matériau THTZ-A alors

qu'une chute continue du module d'élasticité est observée pour THTZ-B. Or, comme la majorité des céramiques, le module d'Young intrinsèque de la zircone monoclinique diminue avec la température. De la même façon, la phase vitreuse devient de moins en moins rigide, avec un comportement mécanique de plus en plus visqueux au-delà du T_g . Le module d'Young des matériaux THTZ devrait donc diminuer de manière régulière en l'absence de tout autre phénomène, ce qui se produit pour le matériau THTZ-B, mais pas pour le matériau THTZ-A.

Au passage de la transformation de phase $M \rightarrow Q$ (vers 1150°C), le module d'Young chute pour les deux matériaux. Cet effet est intrinsèquement lié au fait que la phase quadratique possède un module d'élasticité inférieur à celui de la phase monoclinique, à température égale [YEUG-06a]. Toutefois, cet effet est sans doute ici renforcé par le développement d'un endommagement (type décohésion) lors de la contraction des dendrites de zircone [LATA-05]. Après passage de la transformation, l'augmentation de E peut sans doute être attribuée à la guérison d'un certain nombre de défauts (décohésion ou microfissures) par la phase vitreuse dont la viscosité diminue rapidement.

L'évolution de la viscosité de la phase vitreuse se traduit d'ailleurs par une forte atténuation des ultrasons dans le matériau. La **figure IV-5** montre ainsi l'évolution du coefficient d'atténuation (défini dans le §II.1 du chapitre II) au cours d'essais d'échographie ultrasonore lors du chauffage pour chaque matériau. Pour les deux matériaux, le coefficient d'atténuation augmente continuellement et de façon importante au-delà de 1100°C . Il semble augmenter plus rapidement pour le THTZ-B que pour le THTZ-A, ce qui serait cohérent avec un comportement élasto-visco-plastique plus marqué du premier par rapport au second. A plus basse température, on distingue, sur la plage 500°C - 800°C pour le matériau THTZ-A et 800°C - 1100°C pour le THTZ-B, une augmentation temporaire et modérée de l'atténuation. De tels pics d'atténuation sont couramment observés sur des verres, généralement peu avant la transition vitreuse, et sont classiquement attribués à des mécanismes de relaxation [DUAN-03, LAKK-94, DONZ-97]. On peut noter aussi que, dans le cas de matériaux microfissurés par différentiels de dilatation, de tels pics d'atténuation interviennent parfois au moment de la fermeture de microfissures et sont alors attribués au frottement des surfaces de défauts. A plus haute température (au-delà de 1300°C), l'atténuation devient telle que les mesures par échographie ultrasonore deviennent très délicates. Le module d'Young chute rapidement et aucune activité acoustique ne peut être détectée. Les données recueillies dans ce domaine sont

donc à analyser avec précaution. Le palier d'une heure à 1500°C permet cependant de guérir en partie les défauts et placer le matériau dans un état stable avant le refroidissement.

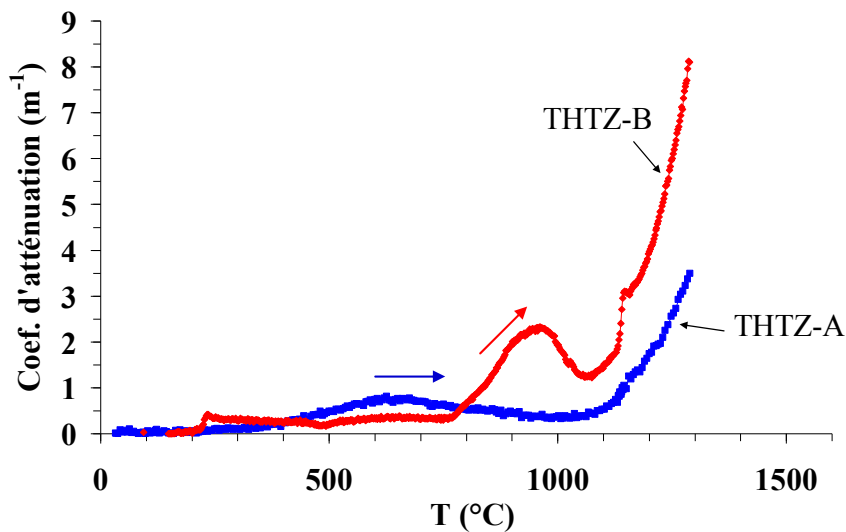


Figure IV- 5 : Evolution du coefficient d'atténuation au chauffage pour les matériaux THTZ-A et THTZ-B.

III.1.3 Comportement au refroidissement

En s'appuyant sur les constatations faites sur les domaines précédemment définis (D, E, F, G et H), nous proposons ici une analyse des mécanismes d'endommagement intervenant au cours du refroidissement et de leur chronologie différente entre les deux matériaux. En complément des descripteurs déjà disponibles (évolution du module d'Young et nombre de salves cumulées), un paramètre fréquentiel (fréquence centroïde) a été extrait des données d'émission acoustique. Ce dernier correspond comme nous l'avons déjà signalé au §1.3 du chapitre II, au barycentre fréquentiel du signal enregistré.

Un protocole d'essai spécifique, incluant notamment ici une procédure de filtrage des signaux dont l'amplitude est supérieure à 50 dB_{EA}, a été mis en place pour optimiser la sélection de signaux dont la fréquence centroïde est représentative de mécanismes microstructuraux [PROU-09]. Ainsi, l'utilisation de la fréquence centroïde dans la suite, s'appuie sur une population de signaux filtrés contrairement à la représentation du nombre de salves cumulées qui prend en compte tous les signaux (enregistrés au-dessus du seuil de 35 dB_{EA}).

La figures IV-6 représente, pour les deux matériaux, l'évolution du nombre de salves cumulées et de la fréquence centroïde moyenne, calculée par tranches de 100°C au cours du refroidissement. Les domaines de température (D, E, F, G, H) définis précédemment dans les parties I.1 et I.2 sont également reportés.

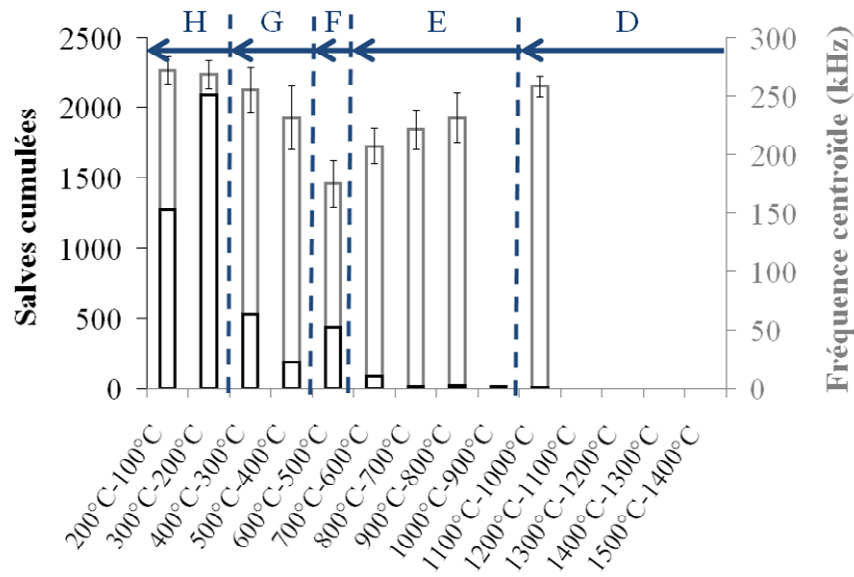
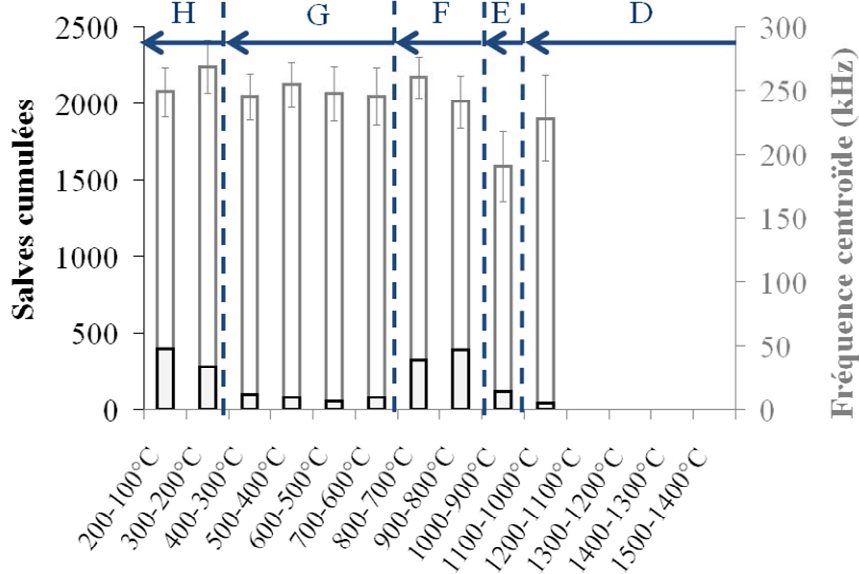
THTZ-A**a****THTZ-B****b**

Figure IV- 6 : Evolution du nombre de salves cumulées et de la fréquence centroïde moyenne calculés par tranches de 100°C au cours du refroidissement pour THTZ-A (a) et THTZ-B (b).

➤ **Domaine de température D (1500°C→1000°C)**

Entre 1500°C et 1000°C, la très faible quantité de signaux enregistrés pour les deux matériaux ne permet pas d'interpréter statistiquement la fréquence centroïde moyenne.

Toutefois, cette très faible activité, notamment dans la zone de température autour de 1000°C, est probablement associée aux mécanismes induits par le passage de la transformation de la zircon, tels que la réorganisation de variantes cristallographiques ou l'initiation de l'endommagement, ici plutôt intra-dendritique. Cette zone se trouve en effet dans une gamme de température où la viscosité de la phase vitreuse du matériau est encore suffisamment faible pour permettre l'accommodation des contraintes et ainsi limiter l'endommagement à l'interface avec les dendrites de zircon. L'hypothèse du développement d'un endommagement intra-branches est toutefois corroborée par la faible augmentation de module d'Young associée au passage de la transformation de la zircon pour les deux matériaux (**figure IV-1 et figure IV-2**), suivie par une chute quasi-immédiate de module d'Young vers 1000°C pour le THTZ-B (formation d'un pic).

➤ **Domaine de température E (1000°C→590°C pour le THTZ-A et 1000°C→920°C pour le THTZ-B)**

Le nombre de signaux est ici considéré comme statistiquement suffisant pour analyser la fréquence centroïde moyenne. Pour le THTZ-A, la période d'activité acoustique réduite entre 1000°C et 590°C, se traduit par une baisse progressive de la fréquence jusqu'à 207 kHz (moyenne entre 500°C et 600°C). Cette baisse fréquentielle se poursuit donc en-dessous du T_g , estimé à 823°C. Le THTZ-B présente une valeur de fréquence moyenne de 190 kHz entre 1000°C et 900°C. Cette valeur est relativement basse par rapport à celle enregistrée dans la zone de température D au cours du refroidissement. Pour ce matériau, le T_g estimé à 891°C n'est pas encore dépassé. Si le domaine de température de cette zone est sensiblement différent entre les deux matériaux, il demeure néanmoins que ces derniers présentent des valeurs moyennes de fréquence centroïde assez proches sur la fin du domaine, ainsi qu'un nombre de salves cumulées très voisin sur la zone (137 pour le THTZ-A et 122 pour le THTZ-B). La transformation Q→M, qui se poursuit peu après 1000°C, induit vraisemblablement des réarrangements microstructuraux (réarrangements des variantes cristallographiques ou des phases percolantes entre elles, frottements internes entre phases) et la formation d'un endommagement limité (plutôt intra-dendritique). La diminution de la fréquence centroïde enregistrée dans le THTZ-A traduit vraisemblablement la rigidification progressive de la phase vitreuse au refroidissement. La proximité des valeurs au terme de cette zone, qui, rappelons-le, s'étale sur des gammes de température différentes, laisse penser que le THTZ-A présente, à température relativement plus faible (aux alentours de 590°C), une

viscosité sensiblement égale à celle du THTZ-B vers 920°C. Cependant, cette phase vitreuse reste sans doute assez fluide pour limiter les effets macroscopiques de l'endommagement. En effet, le module d'Young semble augmenter de manière linéaire lors du refroidissement dans cette zone.

➤ **Domaine de température F (590°C→500°C pour le THTZ-A et 920°C→700°C pour le THTZ-B)**

Le décalage en température des phénomènes observés pour la zone E persiste dans la zone F pour les deux matériaux (phénomène également visible pour le coefficient d'atténuation en **figure IV-5**). Dans cette zone, une augmentation de l'activité acoustique, sans perte de linéarité de l'évolution du module d'Young au refroidissement, est observée pour les deux matériaux. Nous sommes ainsi probablement dans un domaine de température dominé par des évolutions microstructurales assez voisines de celles rencontrées dans la zone E, mais avec une rigidification progressive de la phase vitreuse, et donc un blocage des dendrites de zircone par cette dernière entraînant une recrudescence de l'activité acoustique. En effet, les contraintes générées au cours du refroidissement superposées aux réarrangements post transformation martensitique entraînent très vraisemblablement des mécanismes de frottements inter et intra-dendritiques. Si la fréquence centroïde reste à un niveau faible pour le THTZ-A, elle commence à croître pour le THTZ-B.

Le fait que cette zone commence à des températures très différentes pour les deux matériaux pourrait être interprété par une viscosité de la phase vitreuse plus importante pour le THTZ-B (type borique) que pour le THTZ-A (type sodique) dans le domaine de température intermédiaire. Cette hypothèse est en adéquation avec le fait montrant le Tg plus élevé de la phase vitreuse du matériau THTZ-B (891°C contre 823°C pour le THTZ-A).

➤ **Domaine de température G (500°C→300°C pour le THTZ-A et 700°C→300°C pour le THTZ-B)**

Cette zone présente une diminution significative de l'activité acoustique. De plus, l'évolution de la courbe $E=f(T)$ subit une décroissance, ceci pour les deux matériaux. A ce stade, l'influence de l'endommagement devient plus marquée. La fréquence centroïde tend ici vers des valeurs plus élevées (255 kHz pour THTZ-A et 245 kHz pour THTZ-B en fin de zone G). La phase vitreuse devenant plus rigide, cette augmentation pourrait traduire l'émergence d'un endommagement aux interfaces phase vitreuse-dendrites.

➤ **Domaine de température H (300°C→100°C)**

Cette zone, caractérisée par une forte activité acoustique, traduit l'accélération de l'endommagement, accompagnée d'une baisse notable du module d'Young. La chute beaucoup plus soudaine de ce paramètre pour le THTZ-A s'accompagne d'une activité acoustique plus marquée que pour le THTZ-B. En termes d'interprétation, la phase vitreuse rigide ne parvient plus à accommoder les contraintes thermomécaniques et des microfissures sont générées dans le matériau. La fréquence centroïde atteint alors une valeur élevée, qui montre un endommagement important. L'endommagement se poursuit après retour à température ambiante, comme l'avait montré E. Lataste dans ses travaux de thèse [LATA-05].

Cette analyse présente, bien sûr, quelques limites, dans la mesure où il n'est possible actuellement que d'émettre des hypothèses sur la chronologie des différents mécanismes d'endommagement, puisque nous ne connaissons pas la signature acoustique spécifique à chaque mécanisme pour une température donnée. Toutefois, la corrélation entre l'évolution de module d'Young et les données issues des essais d'émission acoustique apportent des informations sur l'évolution avec la température des mécanismes microstructuraux (notamment d'endommagement) intervenant lors du refroidissement. En particulier, les évolutions du nombre de salves cumulées et de la fréquence centroïde, différentes entre le THTZ-A et le THTZ-B pourraient résulter d'une évolution distincte avec la température de la viscosité des phases vitreuses des deux matériaux.

III.2 Facteurs influençant l'endommagement

Sur la base des résultats précédents qui démontrent une très grande interdépendance des effets, d'une part liés à la transformation de la zircone, et d'autre part à la viscosité de la phase vitreuse de la phase vitreuse sur l'évolution de l'endommagement au sein de ces matériaux, nous allons tenter, dans cette partie, de mieux distinguer les contributions de chacun des phénomènes, en se focalisant sur le refroidissement.

Deux mécanismes influencent particulièrement l'aspect des courbes $E=f(T)$:

- le passage de la transformation $M \leftrightarrow Q$ au chauffage et au refroidissement qui intervient de façon assez similaire pour les deux matériaux ;
- l'évolution avec la température des propriétés d'élasticité intrinsèques à chacune des phases vitreuses, en termes d'endommagement développé au cours du refroidissement, dépendante de leur composition chimique.

III.2.1 Transformation M-Q de la zircon

Le calcul de l'évolution du module d'Young avec la température d'un polycristal idéal de zircon (approche de type Hashin-Shtrikman [YEUG-06b]), montre, comme nous l'avons déjà présenté dans le chapitre I (cf. **figure I-13**), une variation parfaitement symétrique lors de la transformation martensitique $(\Delta E/E)_{M \rightarrow Q} = -(\Delta E/E)_{Q \rightarrow M} = -14\%$. Ainsi, sur la base de la composition des matériaux étudiés ici, (environ 85% en volume de ZrO_2), le changement de module d'Young, $(\Delta E/E)_Z$, résultant de l'effet propre de la transformation de phase peut être calculé (-12,2 %), par un modèle de type Hashin-Shtrickman. Le **tableau IV-1** permet de comparer ce résultat aux caractéristiques des changements de module obtenus à partir des **figures IV-1 et IV-2** pour les deux matériaux.

Température	$(\Delta E/E)_Z$ (%)	$(\Delta E/E)_{THTZ-A}$ (%)	$(\Delta E/E)_{THTZ-B}$ (%)
Chauffage : 1150°C	-12,2	-14,3	-21,2
Refroidissement : 1000°C	+12,2	+7,1	pic+/-10,2

Tableau IV- 1: Variations de module d'Young au passage de la transformation de la zircon: $(\Delta E/E)_Z$ estimées à partir de l'effet propre de la transformation et $(\Delta E/E)_{THTZ}$ mesurées sur les courbes des figures IV-1 et IV-2 pour les deux matériaux.

Les effets mesurés diffèrent donc notablement de ceux attendus. Pour aller plus loin dans l'analyse, ils doivent en réalité être considérés comme la combinaison de deux termes:

$$(\Delta E/E)_{THTZ-A \text{ ou } B} = (\Delta E/E)_Z + (\Delta E/E)_{\text{End.}} \quad \text{Equation IV- 1}$$

où $(\Delta E/E)_{\text{End.}}$ permet d'introduire l'effet de l'endommagement qui se produit lorsque les contraintes internes, induites par le changement de volume associé à la transformation M – Q, atteignent un niveau critique. Au contraire du terme intrinsèque de la zircon qui change de signe entre montée et descente en température, le terme d'endommagement associé ne peut être que négatif, mais son amplitude dépend de deux facteurs principaux :

- l'aptitude de la phase vitreuse à relaxer les contraintes générées par la transformation (viscosité à la température de transformation);
- la microfissuration au sein des dendrites de zircon, qui dépend de l'anisotropie de dilatation, résultant de la façon dont s'organisent les différentes variantes cristallographiques localement.

Ainsi, lors du chauffage, l'importante chute de E à 1150°C est directement liée à la différence de propriétés d'élasticité entre la phase monoclinique et quadratique, partiellement amplifiée par l'endommagement (type décohésion) qui peut intervenir lors du retrait de la zircon. Lors du refroidissement, la transformation Q→M à 1000°C conduit à des effets plus

complexes sur E: seulement une augmentation sensible (plus faible que l'effet intrinsèque de la zircone) pour le matériau THTZ-A et un pic pour le THTZ-B, au lieu de l'augmentation $(\Delta E/E)_{Q \rightarrow M}$ attendue. La présence de ce pic pourrait s'expliquer par le passage $Q \rightarrow M$ de la zircone induisant, dans un premier temps, un accroissement de E qui est très rapidement contrarié par l'endommagement associé, lui-même éventuellement différé dans le temps par des mécanismes de relaxation. Le niveau d'activité acoustique enregistré à 1000°C semble d'ailleurs plus important pour le THTZ-B que pour le THTZ-A. Ces mécanismes sont sans doute intimement liés à l'histoire thermique du matériau (refroidissement après fusion et réchauffage à 1500°C), qui influence la microstructure (taille et organisation des variantes) et, par conséquent, les conditions de développement de contraintes locales lors de la transformation de la zircone. Nous discuterons dans le §IV.1 de certains aspects de cette histoire thermique et de son influence sur le comportement mécanique et la microstructure des matériaux étudiés.

III.2.2 Viscosité de la phase vitreuse

Comme évoqué précédemment, la phase vitreuse du matériau THTZ-B pourrait présenter, dans un domaine de température intermédiaire ($< 900^\circ\text{C}$), une viscosité plus élevée que celle du THTZ-A. Ceci est en accord avec l'estimation des températures de transition vitreuse de verres synthétiques de composition voisine de la phase vitreuse des deux matériaux : 823°C pour le THTZ-A et 891°C pour le THTZ-B. Conformément aux résultats expérimentaux (module d'Young et émission acoustique), l'initiation et la propagation des microfissures pourraient donc intervenir à plus haute température pour le THTZ-B lors du refroidissement.

Pour un domaine supérieur de température, i.e. au-dessus du T_g , la viscosité beaucoup plus basse de la phase vitreuse induit, par contre, un comportement élasto-visco-plastique, assez classique, des matériaux, d'autant plus important que la température augmente. Ceci est parfaitement illustré par l'ouverture progressive des boucles d'hystérésis lors d'essais de chargements alternés en traction-compression ($0,05 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$) (**figure IV-7**). Par ailleurs, l'ouverture de ces boucles est plus importante en déformation pour le THTZ-B que pour le THTZ-A dès 950°C. Ce phénomène traduit le comportement élasto-visco-plastique plus marqué du THTZ-B dans cette zone de température. En effet, le bore est un fondant qui entraîne une viscosité plus faible de la phase vitreuse que celle induite par le sodium dans cette zone. Toutefois, il ne faut pas également négliger la possibilité d'une organisation du squelette dendritique différente entre les deux matériaux. Ainsi, une connectivité moindre du

squelette de zircone (ici du THTZ-B) pourrait également entraîner un comportement élasto-visco-plastique plus important. D'ailleurs, des essais de flexion réalisés sur des éprouvettes après attaque HF (donc dépourvus de phase vitreuse) des deux matériaux étudiés [DING-10], montrent une tenue mécanique plus faible du THTZ-B, ce qui pourrait indiquer une connectivité dendritique moindre.

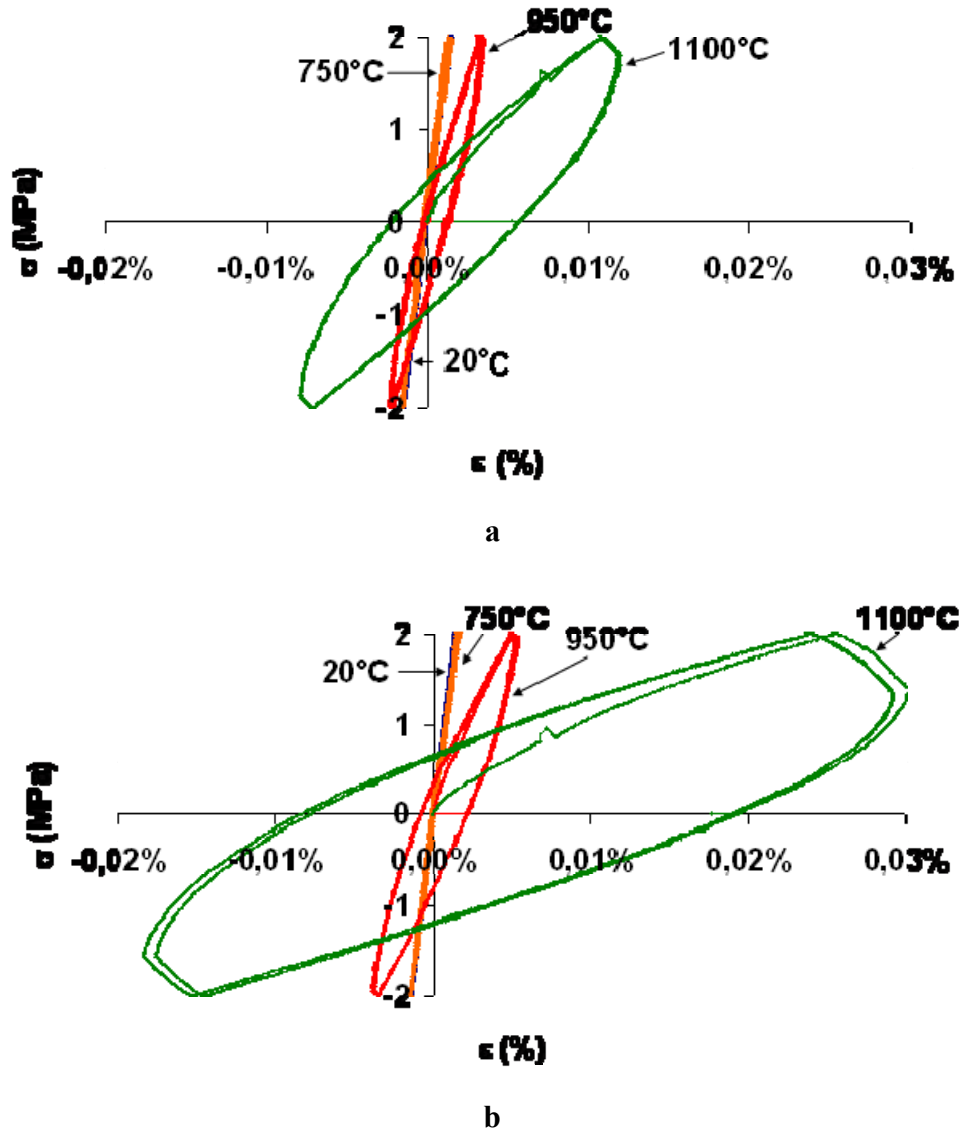


Figure IV- 7 : Essais de chargements alternés symétriques traction-compression réalisés à différentes températures (20°C, 750°C, 950°C and 1100°C) entre +2 et -2 MPa pour les matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b) ($0,05 \text{ MPa.s}^{-1}$).

La différence de comportement n'est pas perceptible à l'aide de ces essais pour les températures intermédiaires (i.e. en-dessous de 950°C). Cependant, les observations à haute température sont en apparente contradiction avec celles effectuées dans le §II.1.3, où la phase vitreuse du THTZ-A semblait se rigidifier plus lentement en-dessous du T_g que celle du THTZ-B. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement dans le §I.2.2 du chapitre V, mais il

semblerait que l'oxyde de bore contenu dans le THTZ-B confère à la phase vitreuse associée un comportement de type « verre court » (variation rapide de viscosité autour du T_g). A l'inverse, l'oxyde de sodium de la phase vitreuse du THTZ-A entraînerait un comportement de type « verre long » (évolution progressive de la viscosité avec la température).

III.2.3 Evolution de l'endommagement

Pour comprendre le développement de l'endommagement intervenant tout au long du refroidissement, les matériaux doivent, en premier lieu, être considérés comme libres de toute contrainte à haute température. Dans le cas des cycles thermiques appliqués ici, 1500°C peut être assimilée à cette température de référence (matériau libre de toute contrainte). Les matériaux sont alors constitués de cristaux de zircon quadratique entourés par une phase vitreuse de très faible viscosité. Alors que les microfissures (ou décohésions) entre dendrites au sein de la phase vitreuse peuvent, à ce stade, être considérées comme majoritairement guéries par la phase vitreuse (guérison plutôt par diffusion au sein de la zircon), les microfissures intra-branches dendritiques ne le sont sans doute pas complètement. Les matériaux peuvent toutefois être considérés comme peu endommagés.

Au passage de la transformation $Q \rightarrow M$, l'important changement de volume associé à cette transformation et la formation des variantes cristallographiques, induisent vraisemblablement des microfissures au sein des branches dendritiques des dendrites de zircon. Entre 1500°C et 1000°C, la viscosité croissante des phases vitreuses permet vraisemblablement encore de relaxer les contraintes susceptibles de se développer au sein de la microstructure et aucun endommagement n'est expérimentalement perçu. A plus basse température, la microfissuration se poursuit, principalement par l'effet de l'anisotropie de dilatation des variantes de la zircon. Au cours du refroidissement, les phases vitreuses des deux matériaux se rigidifient progressivement. Pour une rigidité suffisante, la microfissuration à l'interface phase vitreuse-dendrites peut commencer à se développer, entraînant une chute plus marquée du module d'Young pour les deux matériaux. Ce phénomène apparaît à plus haute température et donc plus progressivement pour le matériau THTZ-B que pour le THTZ-A. L'explication peut être trouvée dans la valeur de la viscosité, vraisemblablement plus élevée pour la phase vitreuse borique dans un domaine de température intermédiaire, qui conduit à un déclenchement plus précoce de cet endommagement dans le THTZ-B. A cela s'ajoute probablement une organisation différente des variantes cristallographiques et des dendrites de zircon, susceptible de modifier l'évolution du champ de contraintes internes avec la température.

L'étude couplée de l'évolution du module d'Young et des évolutions microstructurales lors d'un traitement thermique à 1500°C par des techniques acoustiques nous apporte des informations importantes sur les différences de chronologie de l'endommagement dans les deux THTZ. Ne pouvant étudier les évolutions de microstructure directement lors de la recuisson (premier refroidissement), nous nous sommes intéressés ici au comportement lors d'un nouveau traitement thermique. Cependant, l'histoire thermique et mécanique est relativement différente entre la recuisson (refroidissement à partir d'un état complètement liquide au sein d'un bloc) et le refroidissement à partir du traitement thermique (refroidissement d'éprouvettes préalablement chauffées à 1500°C). Nous allons, dans la partie suivante, discuter des éléments qui peuvent être transposés (ou pas) pour cette étude au refroidissement contrôlé post-fusion (recuisson).

IV Effet du traitement thermique à 1500°C comparé à la recuisson

Lors du traitement thermique à 1500°C, les éprouvettes d'essai usinées dans les blocs subissent un chauffage et un refroidissement supplémentaire par rapport à l'état brut de recuisson dans un environnement de contraintes différent. En effet, le comportement thermomécanique du bloc réfractaire dans sa globalité lors de la recuisson induit un champ de contraintes internes, qui est, en premier lieu, fortement relaxé par la découpe des échantillons et qui, en second lieu, ne peut évidemment pas être reproduit de façon simple en laboratoire. En outre, les deux transformations de la zircone, $M \rightarrow Q$ puis $Q \rightarrow M$, influencent aussi l'organisation des variantes cristallographiques, et donc l'état d'endommagement du matériau par rapport à celui en fin de procédé de recuisson. Nous allons donc, dans cette partie, discuter de la représentativité de résultats obtenus lors de ce cycle à 1500°C.

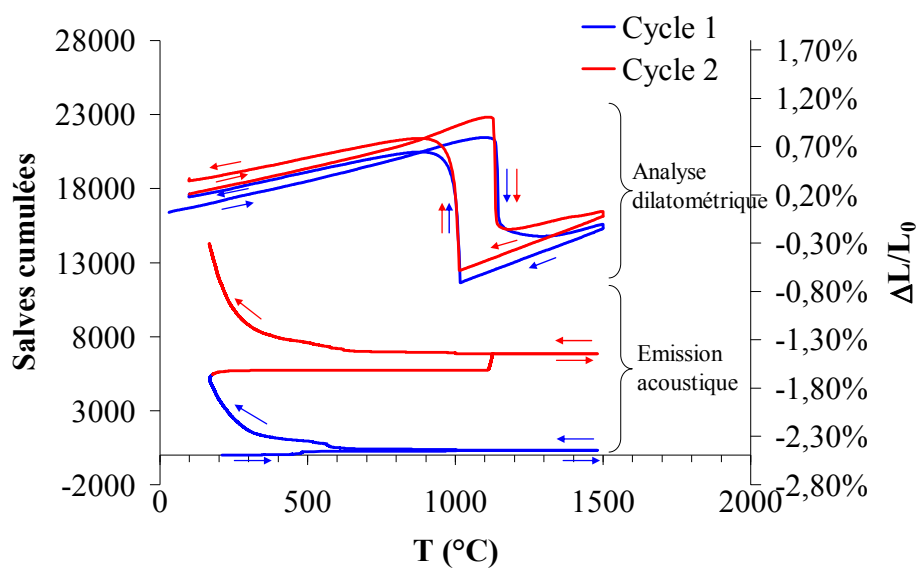
IV.1 Influence de cycles thermiques successifs

Afin d'étudier l'effet du passage de la transformation de la zircone au chauffage et au refroidissement sur l'état final des matériaux, des caractérisations en dilatométrie, par échographie ultrasonore et en émission acoustique ont été réalisées au cours de cycles thermiques successifs (ici deux). Le **tableau IV-2** précise pour chacun des deux cycles et des deux matériaux, l'évolution du nombre de salves cumulées (cf. **figure IV-8**) et du module d'Young (ΔE représente la variation entre les modules mesurés à 20°C avant et après le cycle thermique correspondant), ainsi que la variation relative de ces paramètres d'un cycle thermique à l'autre.

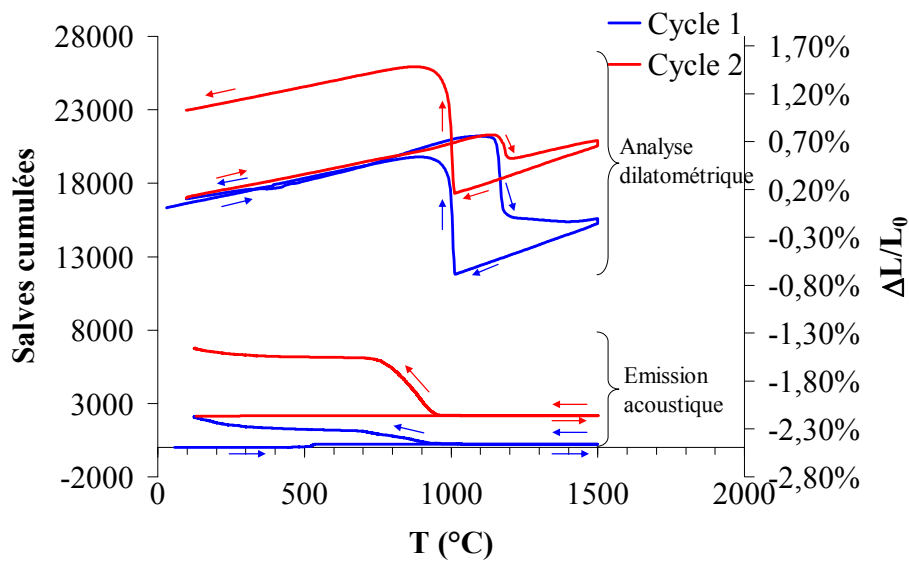
	THTZ-A		THTZ-B	
	Salves cumulées	ΔE	Salves cumulées	ΔE
Cycle 1	5456	129 GPa \rightarrow 108 GPa	2120	135 GPa \rightarrow 94 GPa
Cycle 2	8800	108 GPa \rightarrow 63 GPa	4647	94 GPa \rightarrow 42 GPa
Variation cycle 2/cycle 1	61%	214%	119%	126%

Tableau IV- 2 : Evolution du nombre de salves cumulées et du module d'Young lors de deux cycles thermiques à 1500°C pour le THTZ-A et le THTZ-B.

Dans les deux cas et pour un nombre de cycles croissant, la quantité de salves cumulées d'émission acoustique augmente très significativement ceci couplé au module d'Young qui lui, régresse fortement.



a



b

Figure IV- 8 : Analyse dilatométrique et émission acoustique enregistrées lors de deux cycles thermiques successifs à 1500°C (palier de 1h) pour le THTZ-A (a) et le THTZ-B (b).

Ceci signifie, par conséquent, que l'endommagement du matériau est d'autant plus important que le matériau est cyclé. Même si toutes les microfissures ne sont sans doute pas guéries à 1500°C, on peut admettre que des cycles successifs donnent lieu à un endommagement cumulé (diminution progressive de E associé à, une activité acoustique plus forte lors du deuxième cycle) révélant alors l'établissement d'un réseau de microfissures significativement différent. Ainsi, les passages successifs de la transformation de la zirconne induisent très probablement une réorganisation des variantes cristallographiques, induisant une évolution de l'endommagement (en particulier intra-branches dendritiques) d'un cycle à l'autre.

Concernant les variations dilatométriques mesurées dans des conditions expérimentales analogues (**figure IV-8**), l'expansion associée à la transformation $Q \rightarrow M$ au refroidissement est sensiblement la même pour les deux matériaux lors des deux cycles, tandis qu'au contraire, une variation importante du retrait au passage de la transformation $M \rightarrow Q$ est observée au chauffage (**tableau IV-3**).

	THTZ-A		THTZ-B	
	M→Q (1150°C+/-40°C)	Q→M (1000°C+/-40°C)	M→Q (1150°C+/-40°C)	Q→M (1000°C+/-40°C)
Cycle 1	-0,97%	1,24%	-0,81%	1,13%
Cycle 2	-1,16%	1,23%	-0,22%	1,19%
Variation relative cycle 2/cycle 1	19,50%	0,80%	72,80%	5,30%

Tableau IV- 3 : Variations dilatométriques associées au passage des transformations $M \rightarrow Q$ et $Q \rightarrow M$ lors de deux cycles thermiques successifs pour le THTZ-A (a) et le THTZ-B (b).

Cette irrégularité des effets dilatométriques associés à la transformation $M \rightarrow Q$ de la zirconne est également révélatrice d'une organisation de microstructure significativement modifiée par un cycle thermique à 1500°C.

IV.2 Effet « d'effacement » de texture

Pour obtenir des informations supplémentaires sur ces phénomènes de réorganisation microstructurale engendrés par le passage de la transformation $M \rightarrow Q$ puis $Q \rightarrow M$ de la zirconne, des analyses de texture ont été réalisées par diffraction des neutrons (**ILL-Grenoble**), sur des échantillons traités thermiquement à 1500°C, et comparées à l'état brut de recuisson (cf. §III.2.3 du chapitre III). Cette comparaison concerne des échantillons prélevés à 30 mm du bord de bloc (**figure IV-9**). Rappelons que, comme pour les figures de pôles présentées dans le **chapitre III**, le plan d'observation est normal à la direction X, i.e. la direction de gradient thermique principal. On constate dans les deux cas, que la texture de fibre (plans

{001} pour le THTZ-A et plans {010} et {001} pour le THTZ-B) alignée initialement avec le gradient thermique dans les échantillons bruts de recuisson, est beaucoup moins bien définie après traitement thermique. D'une manière générale, l'indice de texture a sensiblement diminué et certains pôles semblent même avoir changé de position.

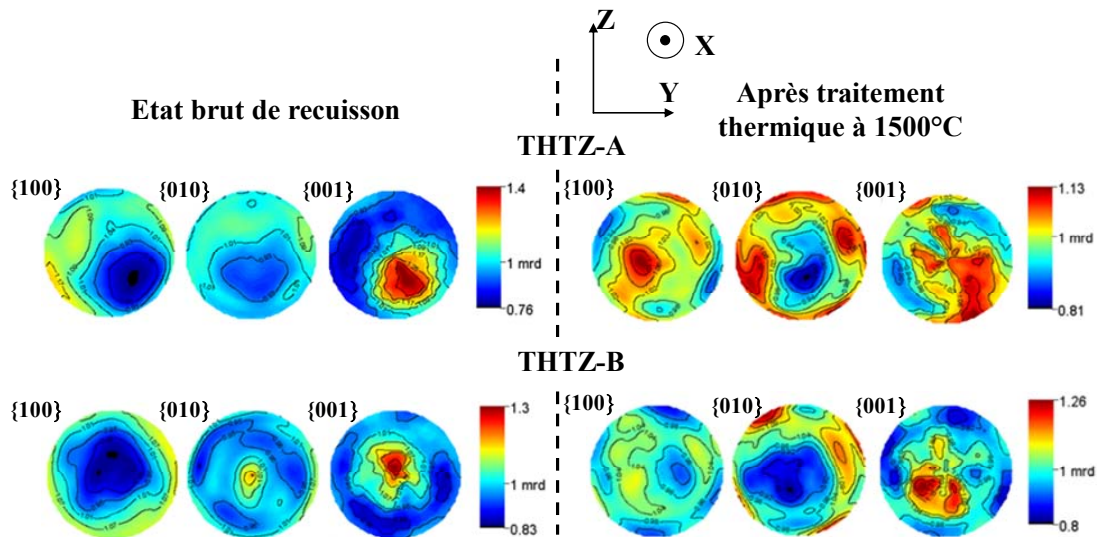


Figure IV- 9 : Figures de pôles des plans {100}, {010} et {001} d'un prélèvement à 30 mm du bord de bloc dans l'état brut de recuisson et après traitement thermique pour les deux matériaux.

Le traitement thermique supplémentaire à 1500°C induit donc une réorganisation importante de la texture cristallographique, qui devient beaucoup moins flagrante, on parlera ici d'« effacement » de texture. Les passages successifs de la transformation martensitique, dans des conditions environnementales sans doute très différentes de la recuisson, donnent donc lieu à une reconfiguration importante des variantes au sein de la microstructure. Par conséquent, l'étude des propriétés de ces matériaux lors d'un cycle thermique ne permet pas de rendre compte précisément des paramètres majeurs intervenant lors de la recuisson.

De plus, l'étude des propriétés d'élasticité ne suffit pas à expliquer le comportement thermomécanique des blocs, notamment lors du refroidissement contrôlé post-fusion, car le matériau présente un comportement visco-plastique croissant avec la température.

V Conclusion

La caractérisation des deux matériaux par échographie ultrasonore et émission acoustique lors d'un cycle thermique à 1500°C a permis d'identifier la chronologie des principaux mécanismes d'endommagement induits par un traitement thermique mais aussi d'étudier leur évolution avec la température, en particulier lors du refroidissement (représentatif de la recuisson). Différents types d'endommagement ont pu être mis en

évidence : une microfissuration intra-branches dendritiques et une microfissuration à l'interface dendrites-phase vitreuse. Ces deux types d'endommagement n'interviennent vraisemblablement pas aux mêmes étapes lors du refroidissement. L'origine des microfissures intra-branches dendritiques est liée à l'organisation des variantes monocliniques associée à leur anisotropie dilatométrique. Les microfissures à l'interface dendrites-phase vitreuse résultent plus du différentiel de dilatation entre ces deux constituants.

Une différence notable dans la chronologie de l'endommagement a été relevée entre les deux matériaux et a été attribuée à une différence de viscosité des phases vitreuses dans un domaine de température intermédiaire. L'étude des propriétés de ces matériaux lors d'un traitement thermique à 1500°C, en particulier lors du refroidissement, se voulait être représentative du comportement lors de la recuisson. Cette représentativité est en fait très relative dans la mesure où des résultats, en particulier, de diffraction des neutrons, ont ici montré que le passage de la transformation $M \rightarrow Q$ puis $Q \rightarrow M$ conduisait, dans les deux matériaux, à une redistribution des variantes de la zirconne matérialisée par un « effacement » de la texture initiale. Entre un bloc de grande dimension lors de la recuisson et un échantillon de petite taille lors d'un cycle thermique postérieur, les conditions environnementales lors de la transformation $Q \rightarrow M$ sont en effet très éloignées et conduisent très vraisemblablement à une organisation de la microstructure assez différente à l'intérieur des dendrites de zirconne. Nous reviendrons d'ailleurs plus largement sur ce point dans le chapitre suivant.

Bibliographie Chapitre IV

- [**BARD-80**] P. Bardhan, R.N. McNally, Fusion casting and crystallization of high temperature materials, *J. of Mat. Sci.*, 15, 1980, 2409-2427.
- [**DING-10**] Y. Ding, Rapport interne NOREV, Centre des Matériaux, Mines ParisTech, 2010.
- [**DONZ-97**] L. Donzel, A. Lakki, R. Schaller, Glass transition and a relaxation in Y-Si-Al-O-N glasses and in Si₃N₄ ceramics studied by mechanical spectroscopy, *Phil. Mag. A*, 76 (5), 1997, 933-944.
- [**DUAN-03**] R.G. Duan, G. Roebben, O. Van der Biest, Glass microstructure evaluations using high temperature mechanical spectroscopy measurements, *J. of Non-Cryst. Solids*, 316, 2003, 138-145.
- [**LAKK-95**] A. Lakki, R. Schaller, G. Bernard-Granger, R. Duclos, High temperature anelastic behaviour of silicon nitride studied by mechanical spectroscopy, *Acta. Metall. Mat.*, 43 (2), 1995, 419-426.
- [**LATA-05**] E. Lataste, Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique, Thèse, INSA Lyon, 2005.
- [**LEFE-63**] J. Lefèvre, Contribution à l'étude de différentes modifications structurales des phases de type fluorine dans les systèmes à base de zirconie ou d'oxyde de Hafnium, *Ann. Chim.*, 8, 1963, 117-149.
- [**PROU-09**] A. Proust, Rapport interne NOREV, EuroPhysicalAcoustics, 2009.
- [**SIBI-10**] A. Sibil, Rapport interne NOREV, MATEIS-INSA Lyon, 2010.
- [**STEV-86**] R. Stevens, An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics 2nd ed, Twickenham : Magnesium Elektron Ltd, 1986, 14-17.
- [**YEUG-06a**] E. Yeugo Fogaing, Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires, Thèse, Université de Limoges, 2006.
- [**YEUG-06b**] E. Yeugo Fogaing, Y. Lorgouilloux, M. Huger, C. Gault, Young's modulus of zirconia at high temperature, *J. of Mat. Sci. Lett.*, 41 (22), 2006, 7663-7666.

Chapitre V : Comportement thermomécanique sous contrainte uniaxiale

I Introduction

Les deux chapitres précédents ont permis :

- d'une part, de se faire une idée assez précise de la microstructure de ces matériaux, en particulier des différences pouvant exister, à l'état brut de recuisson, entre les deux nuances, mais aussi selon le lieu de prélèvement dans le bloc ;
- d'autre part, de comprendre les évolutions de microstructure pouvant intervenir avec la température en dehors de toute contrainte extérieure.

Sur la base de ces éléments, il s'agit maintenant d'étudier l'influence potentielle d'une sollicitation mécanique sur le comportement de ces matériaux à haute température. Nous nous intéresserons, dans un premier temps, au passage d'un comportement élastique endommageable à un comportement visco-plastique (déjà évoqué au chapitre précédent). Ceci nous donnera l'occasion de caractériser les lois de comportement $\sigma=f(\varepsilon)$, dans les différents domaines de température nécessaires à la modélisation du comportement thermomécanique des blocs au cours de la recuisson [LAUR-10].

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons surtout à l'influence d'une contrainte appliquée (de traction ou de compression) sur la déformation au passage de la transformation $Q \rightarrow M$ de la zircone. Un certain nombre de mécanismes microstructuraux seront proposés pour expliquer les effets constatés. Ces résultats seront, par ailleurs, utilisés pour corrélérer l'évolution du champ de contrainte au sein du bloc au cours de la recuisson et la texture cristallographique finale des matériaux.

II Comportement sous sollicitation uniaxiale à haute température

II.1 De l'élasticité à la viscoplasticité

L'évolution des propriétés intrinsèques aux phases vitreuses a déjà été détaillée au chapitre précédent. Nous présentons ici, de façon plus détaillée, le comportement des deux

matériaux lors de chargements alternés symétriques compris entre +2 et -2 MPa dans une large gamme de température (allant jusqu'à 1500°C). La microstructure des matériaux pouvant être influencée par le palier d'une heure à 1500°C, des essais ont été réalisés, d'une part, au chauffage (sur une seule et même éprouvette pour tous les essais) et, d'autre part, au refroidissement (sur une seconde éprouvette). Nous nous intéresserons, dans un premier temps, à la caractérisation de la composante élastique du comportement avant de discuter de la composante visco-plastique.

II.1.1 Comparaison entre le module d'élasticité mesuré par échographie ultrasonore et celui mesuré par essai de traction

Pour évaluer la composante élastique du comportement (**figure V-1**), le module d'Young noté E_T , a été mesuré par la pente de la droite de régression linéaire entre 0 et 0,5 MPa lors du premier chargement pour les essais menés à une température inférieure ou égale à 1100°C (**figure V-1**). Au-delà de cette température, le caractère fortement visco-plastique du comportement implique la réduction du domaine de contrainte à 0-0,2 MPa afin de garantir une bonne fiabilité de la mesure de E_T .

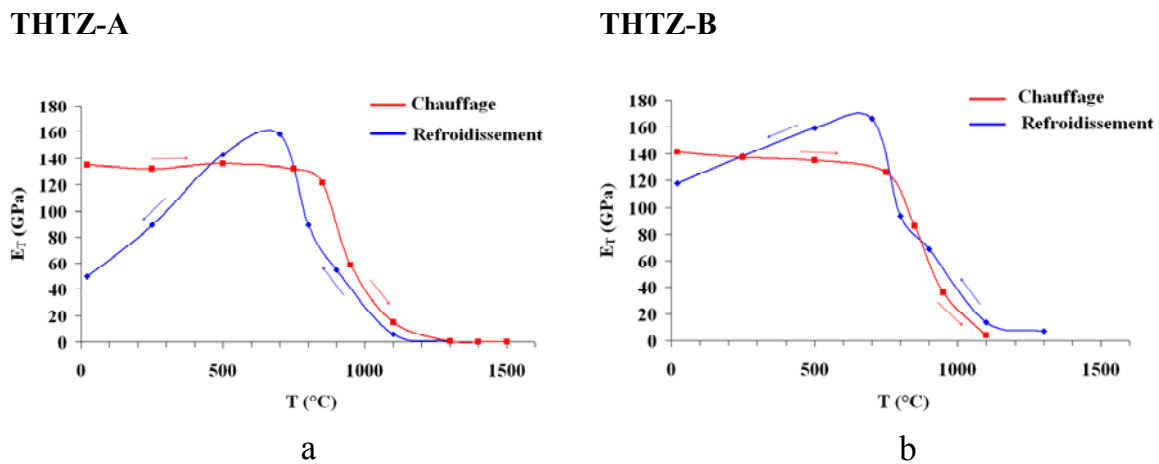


Figure V- 1 : Evolution au chauffage et au refroidissement du module d'Young E_T mesuré par régression linéaire en pied de courbe du premier chargement en traction pour le THTZ-A (a) et le THTZ-B (b).

Pour les deux matériaux, les valeurs de E_T sont, dans un premier temps au chauffage, sensiblement identiques à celles du module d'Young mesurées par échographie ultrasonore (**figure IV-1** et **figure IV-2**), que l'on notera ici E_{US} , avant de constater une brusque chute aux alentours des T_g respectifs des phases vitreuses ($\sim 800^\circ\text{C}$). De façon réversible au refroidissement, le module d'Young remonte rapidement jusqu'à des valeurs proches des températures de transition vitreuse. Pour ce domaine haute température, les valeurs E_T sont beaucoup plus faibles que celles mesurées par ultrasons (E_{US}). Cette différence importante

résulte de la prédominance d'un comportement majoritairement visco-plastique qui rend l'évaluation de la composante purement élastique du comportement très sensible à l'amplitude et à la vitesse de déformation imposée par la mesure. En effet, l'évaluation de E_{US} est effectuée sur une très faible amplitude de déformation en traction-compression (typiquement $3.10^{-6}\%$), ainsi qu'à une très forte vitesse d'excitation (110 kHz) qui permet de ne prendre en compte que l'extrême pied de la courbe contrainte-déformation et conduit ainsi à des valeurs représentatives de la seule composante élastique du comportement. Ces considérations sont d'ailleurs présentées en détail en **annexe 2**. Il est important de noter que, en traction, la pente mesurée par régression linéaire entre 0 et 0,2 MPa nécessite cependant la prise en compte d'une déformation beaucoup plus importante (de l'ordre de 0,05 % à 1200°C). Lorsque la limite d'élasticité devient très faible (en présence d'une viscoplasticité importante), cette mesure intègre une composante visco-plastique affectant d'autant le module mesuré. Cette différence de mesure traduit donc le passage d'un comportement purement élastique à un comportement (élasto-)visco-plastique au-dessus du T_g .

II.1.2 Comportement lors de chargements alternés symétriques traction-compression

Les essais de chargements alternés symétriques traction-compression, réalisés au chauffage à 20°C, 750°C, 950°C et 1100°C, ont déjà été présentés en **§II.2.2 du chapitre IV** (cf. **figure IV-7**). Les résultats montrent que dès 950°C, les matériaux présentent des boucles d'hystérésis dans l'espace contrainte-déformation dont l'aire augmente avec la température. Ces boucles traduisent déjà l'existence d'une viscoplasticité significative des matériaux dans ce domaine de température intermédiaire. En outre, avec une ouverture des boucles plus importante (à 950°C et 1100°C) que le matériau THTZ-A, le THTZ-B présente un comportement visco-plastique plus marqué résultant très vraisemblablement des propriétés intrinsèques de la phase vitreuse borique.

II.1.2.1 Influence du sens de cyclage à 1100°C

Les boucles d'hystérésis observées en **figure IV-7** présentent une déformation résiduelle plus importante après chargement en traction qu'en compression. Ce phénomène n'est pas surprenant pour un matériau ayant un comportement visco-plastique, et résulte du fait que le premier chargement lors des cycles a ici été effectué en traction. Ainsi, des chargements alternés symétriques analogues réalisés cette fois-ci avec un premier chargement en compression (à 1100°C pour le THTZ-A), présentent une déformation résiduelle

approximativement symétrique à celle relevée précédemment (**figure V-2**). Ces deux résultats montrent, qu'à cette température (1100°C), et pour cette gamme de chargement (+/- 2 MPa), le comportement du matériau THTZ-A est finalement très symétrique entre traction et compression.

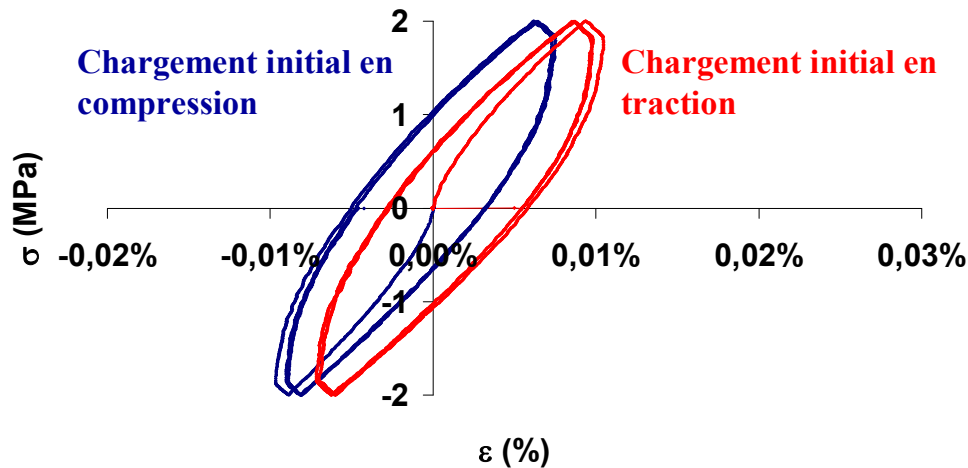


Figure V- 2 : Influence du type de chargement initial (traction ou compression) à 1100°C pour le THTZ-A (0,05 MPa.s⁻¹).

II.1.2.2 Comportement dans le domaine 1100-1500°C

Pour étudier le comportement des matériaux à plus haute température, des essais analogues (chargement initial en traction) ont été effectués à 1100°C, 1300°C, 1400°C et 1500°C pour le THTZ-A (**figure V-3a**) et 1100°C et 1300°C pour le THTZ-B (**figure V-3b**). Aucun essai n'a pu être conduit au-dessus de 1300°C pour le THTZ-B en raison d'une contrainte à rupture trop faible (rupture systématique des éprouvettes lors du premier chargement). En parfaite cohérence avec les résultats précédents, le THTZ-B présente en effet un comportement visco-plastique plus marqué que le THTZ-A, et se déforme, dès 1300°C, jusqu'à la limite de mesure des extensomètres sans dépasser une contrainte de 1 MPa lors du premier chargement.

Le THTZ-A présente par contre entre 1300°C et 1500°C, des boucles d'hystérésis caractérisées par une rigidification intervenant en fin de chargement, que ce soit en traction ou en compression (**figure V-3a**). Ces boucles deviennent alors fortement dissymétriques et leur forme n'a plus rien à voir avec celle discutée précédemment. Le niveau de déformation en traction est très élevé (de l'ordre de 1%) comparativement à celui observé en compression (moins de 0,2%). Nous allons maintenant nous efforcer de comprendre l'origine de ce comportement très singulier.

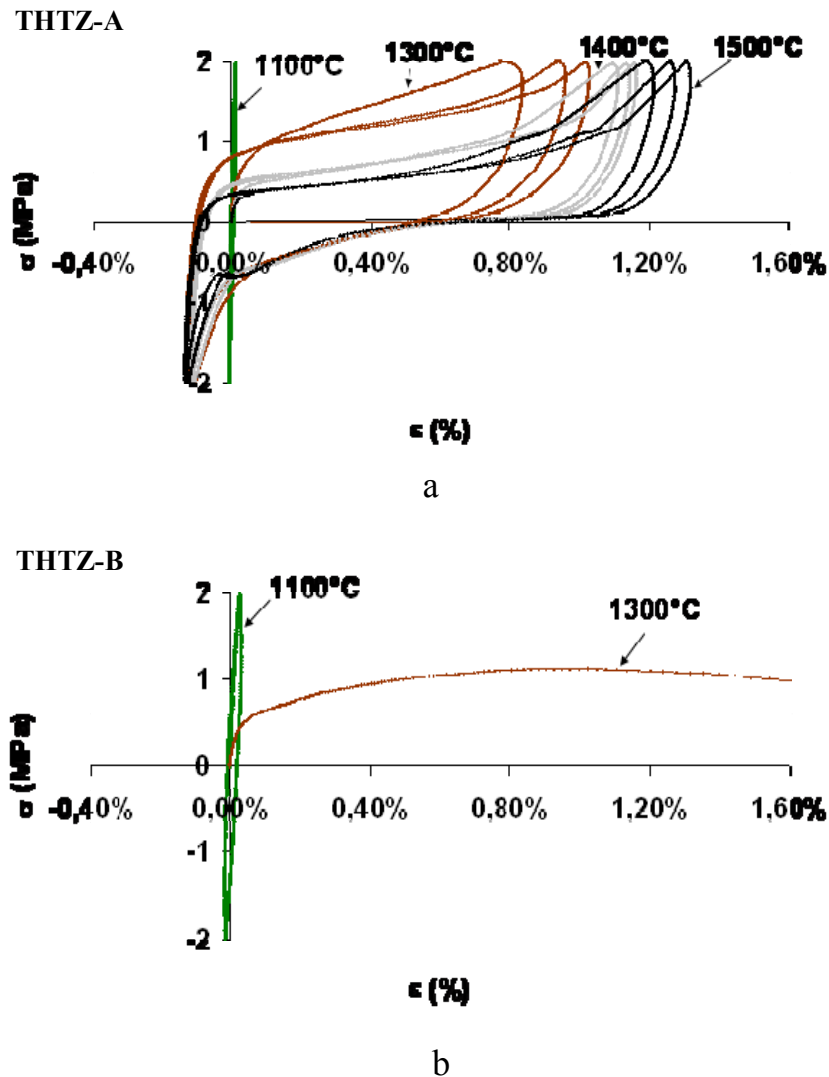


Figure V- 3 : Chargements alternés symétriques (traction-compression) entre -2 et +2 MPa (0,05 MPa/s) réalisés à 1100°C, 1300°C, 1400°C et 1500°C pour le matériau THTZ-A (a) et à 1100°C et 1300°C pour le matériau THTZ-B (b).

II.1.2.3 Analyse et interprétation

Il est important de rappeler que, compte tenu du domaine de température correspondant aux résultats présentés en **figure V-3a**, le matériau THTZ-A est, à partir de 1300°C, constitué d'un squelette de zircone de structure quadratique avec une phase vitreuse de faible viscosité. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'allure très particulière des courbes obtenues :

- le caractère ferroélastique de la zircone quadratique ;
- l'organisation spécifique du squelette de zircone avec la phase vitreuse.

➤ Hypothèse de ferroélasticité de la zircone quadratique

La ferroélasticité de la zircone quadratique a été étudiée dans des zircons dopés [CHAN-91, VIRK-86] par différentes méthodes, dont la microscopie et la diffraction de rayons X. Il a pu ainsi être montré que, sous un chargement uniaxial dépassant une contrainte critique notée σ_c , la courbe déformation-contrainte présente une allure de courbe d'hystérésis avec, dans un premier temps, un assouplissement apparent des matériaux (perte de rigidité) au cours du chargement, suivi dans un deuxième temps d'une rigidification (saturation). Ce phénomène implique la présence d'une déformation résiduelle (notée ε_r) après décharge (figure V-4).

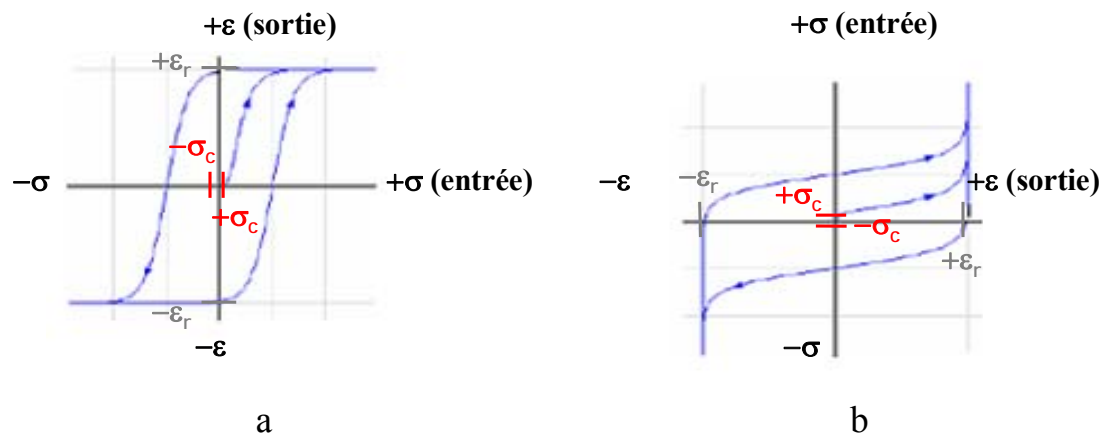


Figure V- 4 : Mise en évidence du comportement ferroélastique d'une zircone quadratique dopée lors d'un chargement alterné uniaxial traction-compression sous la forme $\varepsilon=f(\sigma)$ (a) et sa représentation transposée (b) [VIRK-86].

Ce phénomène a été attribué à la permutation, pour une contrainte donnée, des axes \vec{a}_q et \vec{c}_q de la structure quadratique (paramètres de maille $c_q > a_q$), qui tendent alors à s'aligner en fonction de la contrainte appliquée. En effet, une contrainte de traction entraîne l'alignement de l'axe cristallographique dont la dimension est la plus importante (ici \vec{c}_q ; cf. **figure I-8**) avec la direction d'application de la contrainte. Le passage d'une distribution initiale aléatoire des axes \vec{c}_q (pas de texture au départ), à une orientation privilégiée dans le sens de la traction induit dans un premier temps un effet de déformation accentué dans la direction correspondante (avec une perte de rigidité apparente). Pour des niveaux plus élevés de contrainte, ce phénomène d'orientation privilégiée vient à saturation et le matériau retrouve une rigidité apparente plus forte (correspondant aux propriétés d'élasticité réelles du matériau). Pour une zircone dopée de type Ce-TZP, A.V. Virkar [VIRK-86] a observé des niveaux de contrainte critique très élevés à température ambiante (de l'ordre de 1,6 GPa). Cette valeur est donc de trois ordres de grandeur plus élevée que le niveau de contrainte considéré ici pour le THTZ-A. La comparaison est toutefois délicate puisque les essais ont,

dans notre cas, été réalisés à des températures supérieures à 1300°C. Une mobilité atomique plus grande peut en effet influencer très fortement le niveau de contrainte critique nécessaire à la permutation des axes \vec{a}_q et \vec{c}_q .

Afin d'apporter un nouvel éclairage sur cette potentielle ferroélasticité de la zirconite quadratique, un essai supplémentaire a été réalisé à 1100°C au refroidissement, l'idée étant de disposer de deux essais complémentaires à la même température :

- 1100°C au chauffage ; la zirconite est alors encore monoclinique (non ferroélastique) ;
- 1100°C au refroidissement ; la zirconite est alors quadratique (potentiellement ferroélastique).

On peut ainsi s'attendre à une différence marquée de comportement entre les deux essais dans le cas d'une ferroélasticité avérée au refroidissement. La **figure V-5** présente ces essais de chargements alternés symétriques effectués sur le THTZ-A à 1100°C au chauffage et au refroidissement.

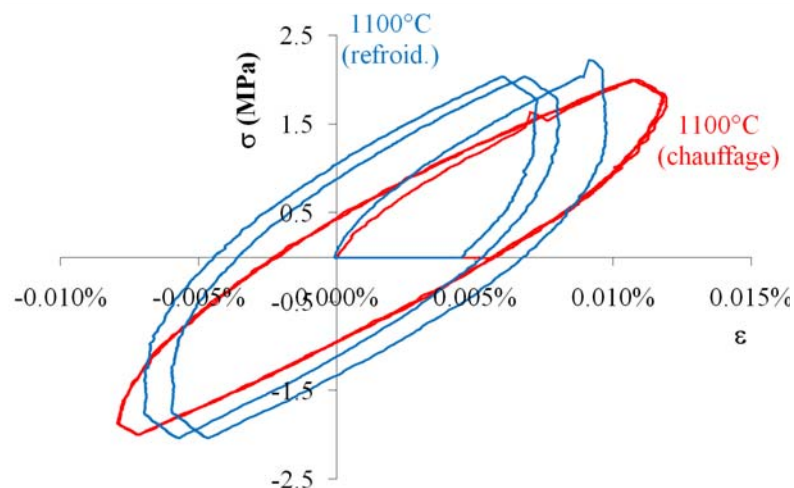


Figure V- 5 : Chargements alternés symétriques traction-compression réalisés sur le THTZ-A à 1100°C au chauffage et au refroidissement.

Les comportements mécaniques sont finalement très voisins entre les deux essais, avec une rigidité sensiblement plus forte au refroidissement (des microfissures ont pu être guéries par le palier à 1500°C). On peut par conséquent douter (sans complètement l'exclure) de l'influence de la ferroélasticité de la zirconite quadratique sur les phénomènes observés au-delà de 1300°C pour le THTZ-A.

➤ Hypothèse de l'organisation spécifique du squelette de zirconite avec la phase vitreuse

L'autre hypothèse concerne l'organisation des phases constituant le THTZ. La structure biphasée percolante zirconite-phase vitreuse peut être assimilée à haute température à l'image d'un puzzle, où les pièces seraient le squelette de zirconite et le jeu entre ses pièces

serait comblé par la phase vitreuse de faible viscosité (**figure V-6**). Ainsi, au début du chargement en traction, les dendrites de zircon s'écartent sous l'effet de la contrainte grâce à la faible viscosité de la phase vitreuse. Atteignant une certaine déformation, les pièces entrent en contact et le matériau se rigidifie. Lors du chargement en compression, le même phénomène se produit alors, mais avec une mise en contact des éléments de la structure plus précoce correspondant à un niveau de déformation plus faible. La dissymétrie du comportement entre traction et compression résulterait alors de l'organisation géométrique des films de phase vitreuse autour du squelette de zircon.

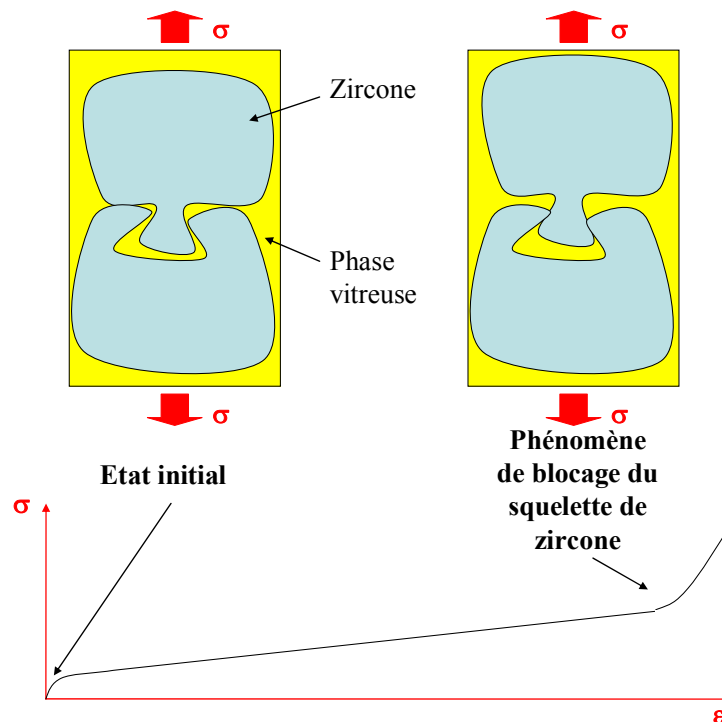


Figure V- 6 : Schématisation du phénomène de blocage du squelette de zircon au sein des matériaux THTZ lors d'une sollicitation de traction et courbe $\sigma=f(\epsilon)$ associée.

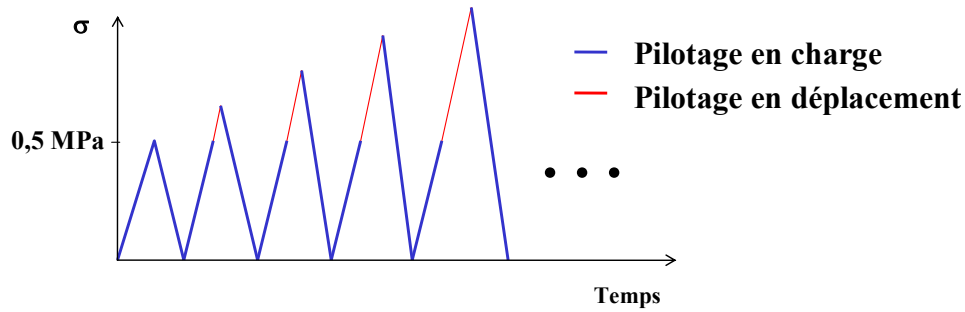
Les deux matériaux présentent d'ailleurs vraisemblablement une organisation différente entre phase zircon et phase vitreuse. En effet, après attaque HF (la phase vitreuse étant dissoute), le matériau THTZ-B fléchit sous son propre poids, contrairement au THTZ-A qui présente une rigidité plus élevée (**figure V-7**) [DING-10]. On peut donc penser que la percolation du squelette dendritique est plus forte pour le THTZ-A que pour le THTZ-B, entraînant une rigidité plus élevée. La visualisation de la microstructure post attaque HF va dans ce sens avec une épaisseur de films de phase vitreuse moins régulière dans le THTZ-B (**figure III-4**).



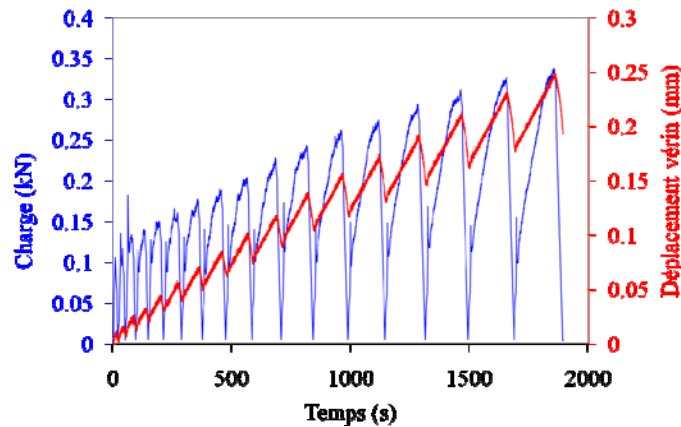
Figure V- 7 : Fléchissement après attaque HF d'échantillons de 3 mm d'épaisseur de THTZ-A (a) et de THTZ-B (b) [DING-10].

II.2 Comportement en traction au cours du refroidissement

Dans l'objectif de caractériser les lois de comportement $\sigma=f(\varepsilon)$ en température nécessaires à la modélisation du comportement thermomécanique de blocs au cours de la recuisson, des essais de traction ont été effectués à différentes températures au cours du refroidissement pour les deux matériaux THTZ-A et THTZ-B. Ces essais ont été conduits avec un pilotage en charge ($0,01 \text{ kN.s}^{-1}$) jusqu'à $0,5 \text{ MPa}$ puis avec un pilotage en déplacement du vérin à une vitesse de $4.10^{-4} \text{ mm.s}^{-1}$. En outre, afin de nous permettre de distinguer les contributions de l'endommagement et de la plasticité, des cycles de charge-décharge lors de ces essais ont été appliqués pour lesquels le déplacement maximum du vérin est incrémenté de 4.10^{-3} mm à chaque cycle jusqu'à rupture de l'éprouvette. La **figure V-8** illustre ce protocole de pilotage ainsi que l'allure de l'évolution du déplacement du vérin et de la charge en fonction du temps avec les cycles de charge-décharge.



a



b

Figure V- 8 : Pilotage des essais de traction (a) et allure de l'évolution réelle du déplacement vérin et de la charge, en fonction du temps, avec les cycles de charge-décharge (b).

Les essais ont été réalisés à 1500°C, 1200°C, 900°C et à 20°C lors d'un refroidissement après un palier d'une heure à 1500°C.

II.2.1 Domaine haute température (1500°C et 1200°C)

La **figure V-9** présente les courbes $\sigma=f(\varepsilon)$ à 1500°C et 1200°C pour les deux matériaux. Les essais menés à 1200°C conduisent à la rupture de l'éprouvette, tandis que ceux réalisés à 1500°C ont été limités par la capacité de mesure des extensomètres. Il convient d'être prudent dans l'analyse des résultats présentés ici car chaque essai n'a été réalisé que sur une seule éprouvette. La cohérence d'ensemble permet toutefois de dégager un certain nombre d'éléments.

Les deux matériaux présentent un comportement visco-plastique à 1500°C et 1200°C. Ce comportement est d'autant plus marqué que la température est élevée. Dans les deux cas, la plasticité du matériau THTZ-B est beaucoup plus importante que celle du THTZ-A. La plasticité est d'ailleurs telle, qu'à 1500°C, une déformation de 2% est atteinte lors du premier chargement (pour une contrainte très inférieure à 0,5 MPa), alors qu'à 1200°C, cette amplitude de déformation (2%) n'est atteinte que lors du onzième chargement (sans que la

contrainte n'ait jamais dépassé 0,6 MPa). Dans le cas du THTZ-A, la contrainte parvient, pour les deux températures considérées, à dépasser 2 MPa. Un palier significatif en contrainte est observable sur la **figure V-9a** lors des tous premiers cycles, mais ce dernier est plus imputable au changement de mode de pilotage à 0,5 MPa (**figure V-8**) qu'au matériau lui-même.

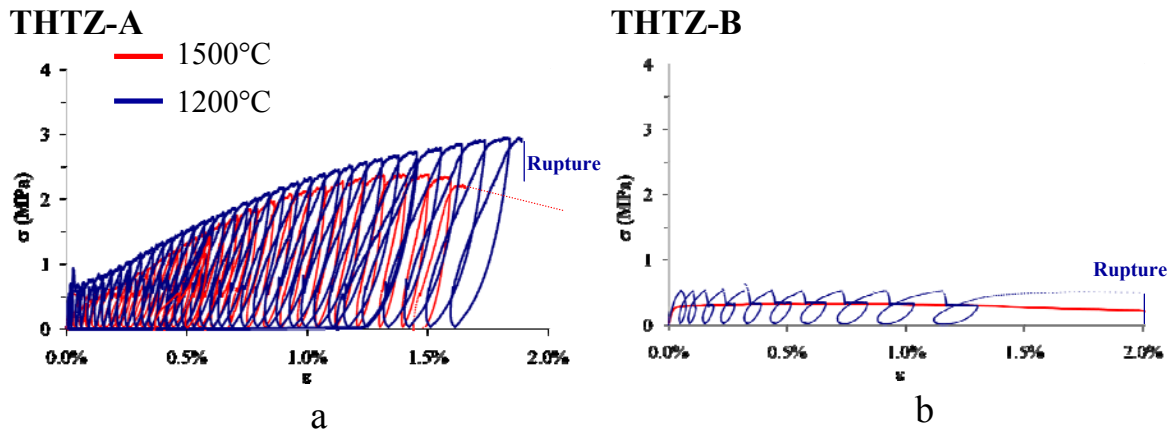


Figure V- 9 : Comportement mécanique en traction à 1500°C et 1200°C des matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b).

Suspectant une forte dépendance du comportement mécanique des matériaux à la vitesse de sollicitation, d'autres essais ont été réalisés à 1200°C en utilisant des vitesses de pilotage (charge et déplacement) dix fois plus élevées (soit $0,1 \text{ kN.s}^{-1}$ jusqu'à 0,5 MPa puis $4.10^{-3} \text{ mm.s}^{-1}$) que les précédentes. Ces résultats complémentaires sont présentés sur la **figure V-10**.

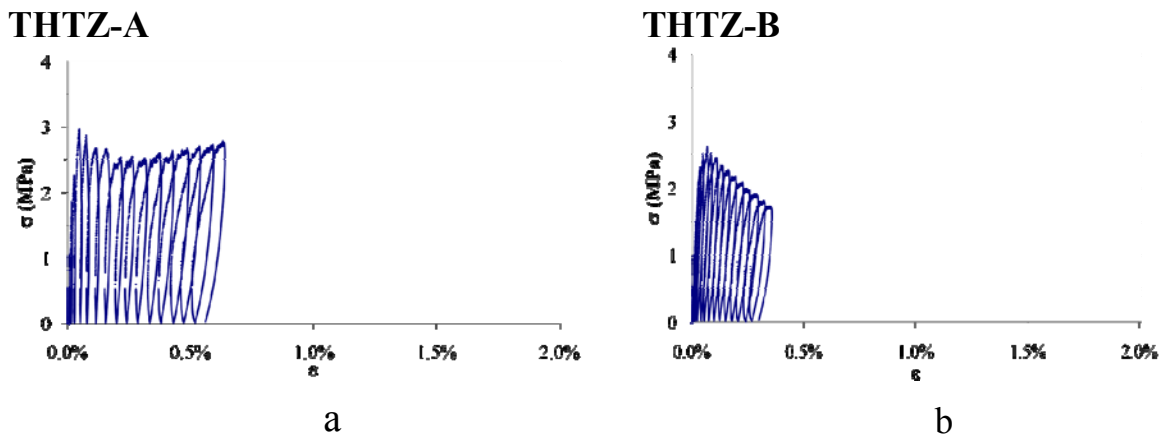


Figure V- 10 : Comportement mécanique en traction à 1200°C avec une vitesse de sollicitation multipliée par 10 des matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b).

Le choix d'une vitesse de pilotage plus élevée d'un facteur 10 conduit à harmoniser le comportement des deux matériaux. La plasticité ayant moins le temps de se développer, la rupture intervient, dans les deux cas, pour des niveaux de déformation beaucoup plus faibles (typiquement 0,5%) que précédemment. Les niveaux de contrainte augmentent également beaucoup plus rapidement lors des premiers cycles (logique avec un pilotage en déplacement).

Alors qu'ils ne dépassaient pas 0,6 MPa précédemment dans le cas du THTZ-B, ils atteignent ici 2,5 MPa lors des premiers cycles. Ces résultats confirment donc le caractère fortement visco-plastique des matériaux étudiés dans le domaine haute température.

II.2.2 Domaine basse température (900°C et 20°C)

Des essais similaires aux précédents (à vitesse lente) ont été effectués sur les deux matériaux à 900°C au refroidissement. Cette température de 900°C a été choisie car elle est inférieure à celle de la transformation $Q \rightarrow M$ de la zircone mais sensiblement supérieure à celle de la température de transition de la phase vitreuse des deux matériaux (T_g). Les résultats sont présentés en **figure V-11**. Les niveaux de contrainte relevés ici sont beaucoup plus élevés : typiquement un maximum de 12 MPa pour le matériau THTZ-A et jusqu'à 26 MPa pour le THTZ-B. Ceci est en accord avec la diminution de température, qui s'accompagne d'un comportement visco-plastique moins marqué pour les deux matériaux. Par contre, à l'inverse du domaine haute température, c'est cette fois le matériau THTZ-A qui présente une plasticité plus importante. La déformation pour ces matériaux atteint en effet 2% (éprouvette non rompue), alors que le THTZ-B présente ici un comportement presque fragile avec une déformation à rupture de 0,04%.

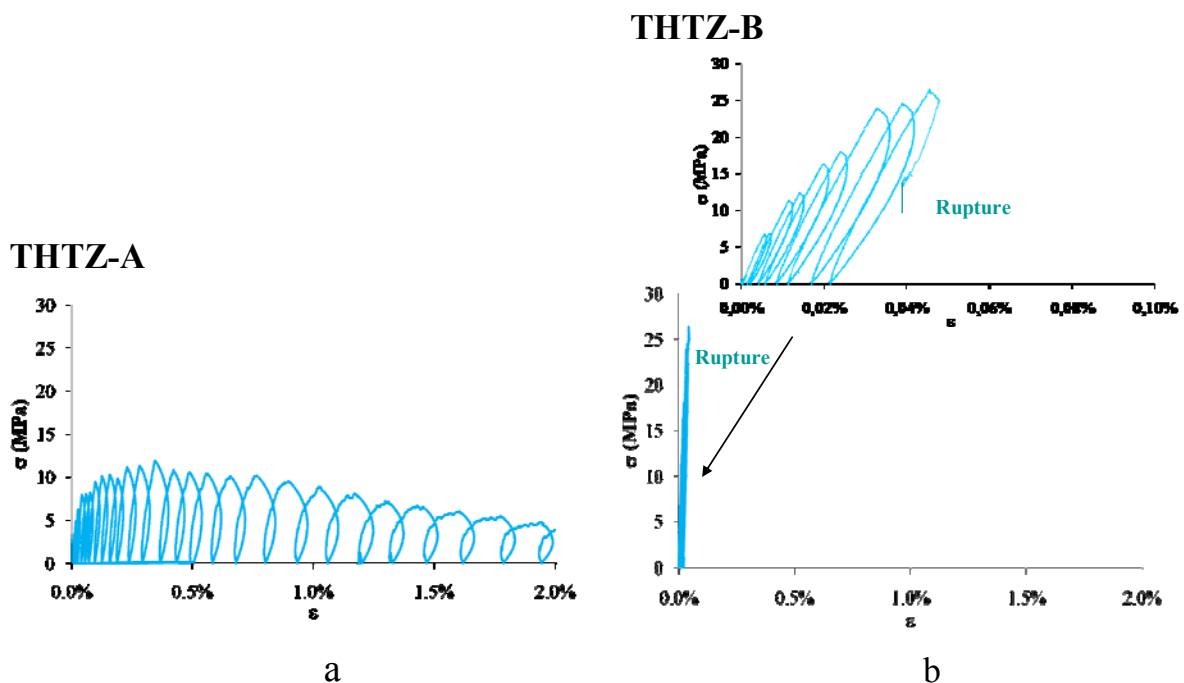


Figure V- 11 : Comportement en traction des matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b) à 900°C.

Cette constatation confirme l'argumentation développée dans le **chapitre IV**, suspectant une augmentation plus rapide de la viscosité de la phase vitreuse du matériau

THTZ-B aux alentours du T_g . Pour mieux comprendre l'inversion qui s'opère entre le domaine haute température et le domaine basse température, on pourra se référer à la **figure V-12** qui schématise l'évolution hypothétique de la viscosité de la phase vitreuse des deux matériaux THTZ en s'appuyant sur la notion de « verre court » et de « verre long » déjà introduite dans le **§II.2.2 du chapitre IV**. En se référant au domaine de température dans lequel un verre peut être travaillé, un verre court correspond à un verre dont la viscosité évolue rapidement tandis qu'un verre long correspond à un verre dont la viscosité évolue lentement.

Ainsi, avec un T_g légèrement plus élevé que celui de la phase vitreuse sodique, une évolution de viscosité de type « verre court » pour la phase vitreuse borique permettrait d'expliquer l'inversion de classification en termes de plasticité des deux matériaux entre le domaine haute température et basse température.

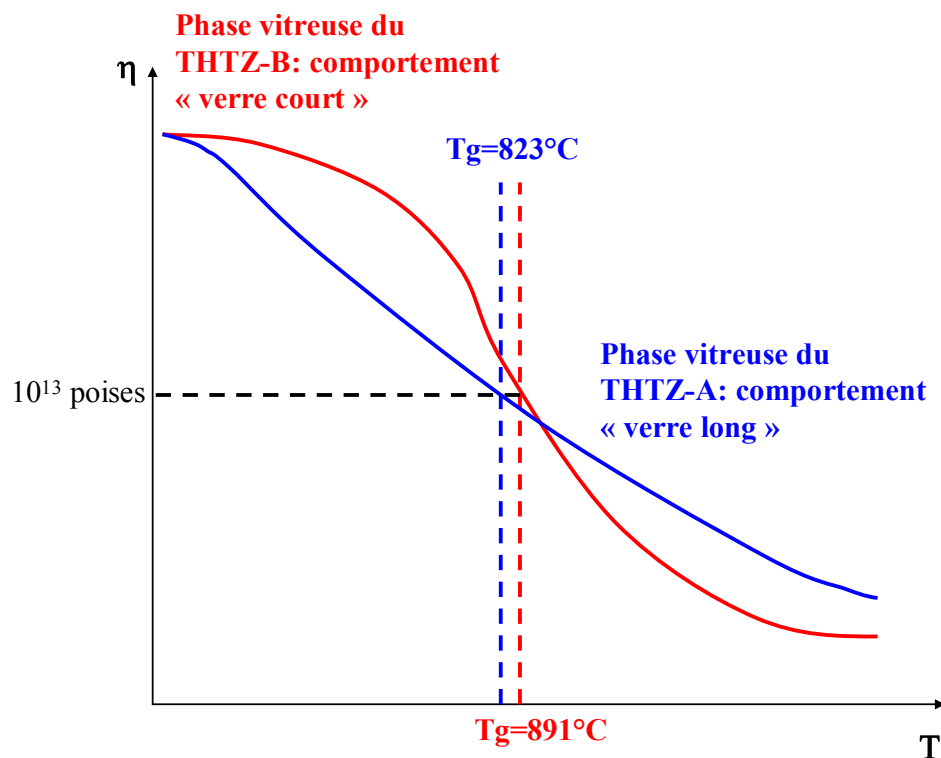


Figure V- 12 : Schématisation de l'évolution de la viscosité de la phase vitreuse des matériaux THTZ-A et THTZ-B avec les notions de « verre court » (phase vitreuse borique) et de « verre long » (phase vitreuse sodique).

Pour finir, la **figure V-13** présente les essais réalisés à température ambiante après refroidissement complet.

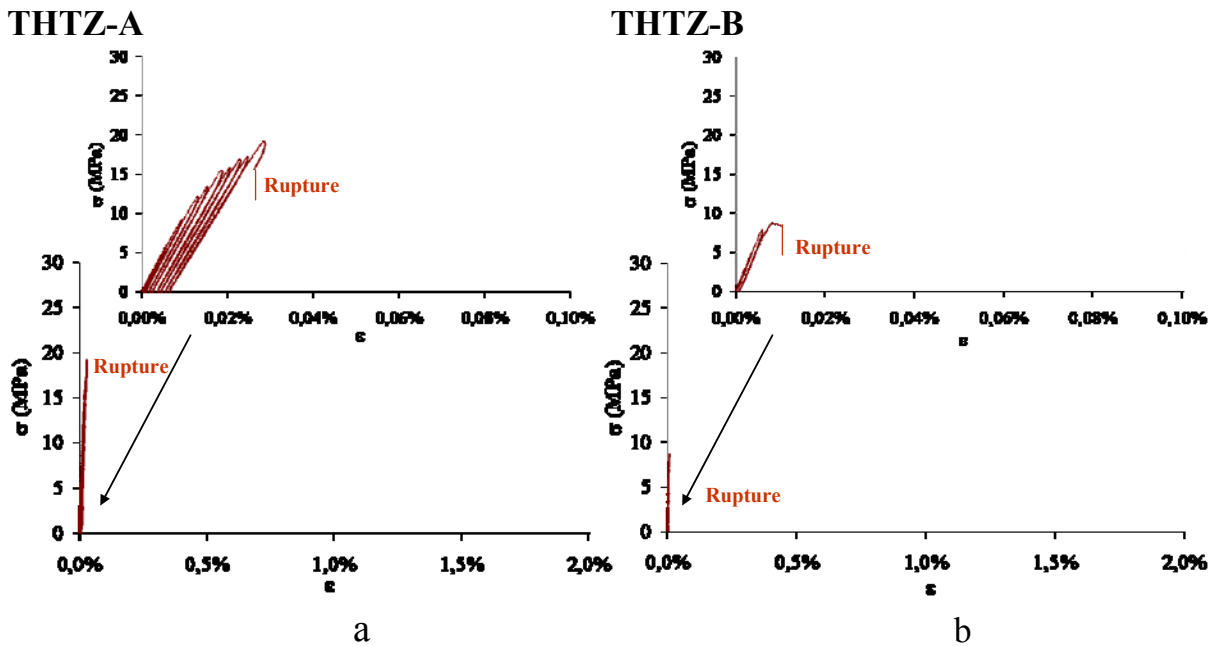


Figure V- 13 : Comportement mécanique en traction à 20°C des matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b).

Le comportement est ici quasi-fragile pour les deux matériaux. Une faible non linéarité matérialise toutefois le développement progressif d'un endommagement au cours des cycles successifs de chargement. Les valeurs de déformation à rupture sont, dans les deux cas, très faibles ($<0,03\%$). En comparaison avec les essais à 900°C, la contrainte à rupture augmente pour le THTZ-A alors qu'elle diminue pour le THTZ-B. Par ailleurs, la contrainte à rupture du THTZ-A est sensiblement plus importante que celle du THTZ-B. Ces deux derniers points semblent donc indiquer que le THTZ-B est plus endommagé. Il faut toutefois rester prudent sur les interprétations, car il existe probablement une grande dispersion d'un essai à l'autre (un seul essai réalisé ici).

III Passage de la transformation $Q \rightarrow M$ sous contrainte

Au cours de la recuisson, des contraintes locales se développent au sein des blocs de THTZ, avec des directions et des intensités variables en fonction de la position dans le bloc et du temps de refroidissement. Dans la partie précédente nous nous sommes intéressés :

- au domaine haute température (zircon quadratique) où les matériaux présentent un comportement fortement visco-plastique et où la potentialité d'un effet ferroélastique de la zircon quadratique a été finalement écarté (en tout cas à 1100°C) ;
- au comportement basse température (zircon monoclinique) avec notamment une différence importante de la contribution visco-plastique entre les deux matériaux à 900°C.

Nous allons ici nous attacher à mieux comprendre l'incidence d'une contrainte au moment même de la transformation $Q \rightarrow M$ de la zirconite au refroidissement. En effet, lors d'études antérieures de refroidissement sous contrainte (fluage anisotherme) effectués en flexion (cf. §III.3 du chapitre I) [MASS-05, MADI-06], des résultats avaient été obtenus lors de la transformation de la zirconite. Ils mettaient en évidence un fluage très important associé à ce changement de phase, mais la complexité du champ de contraintes au sein de l'éprouvette de flexion à la température correspondante rendait alors les interprétations très difficiles. De plus, les essais avaient été effectués au cours du chauffage d'une éprouvette (non représentatif de la recuisson). Afin de compléter ces premiers résultats, il apparaissait intéressant de réaliser ici des essais de refroidissement sous contrainte sous sollicitation simple (de traction ou de compression) au cours du refroidissement (plus représentatif de la recuisson).

III.1 Déformation $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$ associée à la transformation sous contrainte au refroidissement

III.1.1 Protocole expérimental

L'idée principale est donc ici de passer la transformation $Q \rightarrow M$ sous une contrainte uniaxiale constante. La température d'application de la charge a été choisie :

- suffisamment haute pour être à un stade où la transformation $Q \rightarrow M$ n'est pas encore commencée ;
- suffisamment basse pour limiter les risques de rupture, notamment du matériau THTZ-B qui présente un comportement visco-plastique très développé à haute température.

Considérant ces deux aspects, 1150°C a ainsi été fixée comme une bonne température de compromis pour l'application de la contrainte (vitesse de 0,05 MPa.s⁻¹ conformément aux essais précédents). Ces essais de refroidissement sous contrainte ont donc été effectués en utilisant le cycle thermique présenté en **figure V-14**. Une fois appliquée, la contrainte est maintenue constante jusqu'à température ambiante. Les différentes rampes de température ont été choisies pour s'approcher le plus possible des conditions thermiques de recuisson des blocs [MASS-09].

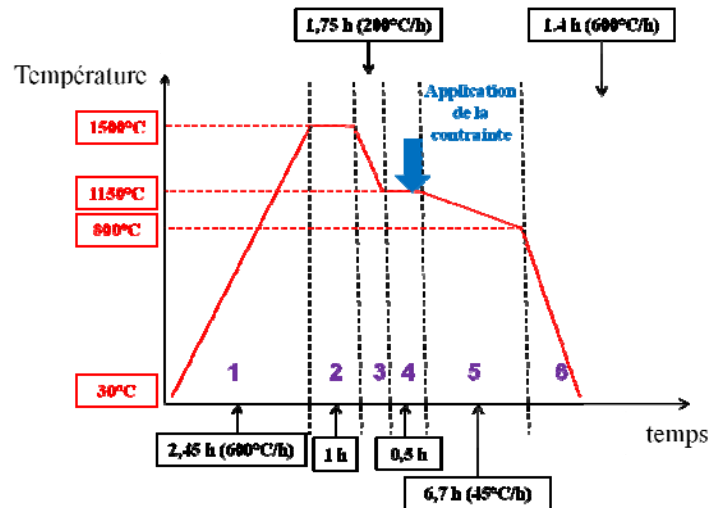


Figure V- 14 : Cycle thermique appliqué aux éprouvettes soumises aux essais de refroidissement sous contrainte.

III.1.2 Résultats

Plusieurs essais ont été réalisés avec différents niveaux de contrainte, de traction et de compression, et les résultats obtenus sont reportés en **figure V-15**. Une contrainte positive correspond à une sollicitation de traction tandis qu'une contrainte négative représente une contrainte de compression. Le matériau THTZ-A a été testé sous des contraintes de +2 MPa, +1 MPa, -1MPa et - 2MPa, tandis que le THTZ-B a été soumis à des contraintes de +1 MPa, +0,5 MPa, -0,5 MPa, -1 MPa et -2 MPa. Les valeurs maximales des contraintes de traction, qui ont pu être considérées dans cette étude, ont été plafonnées par les limites à rupture des matériaux (plus faible à 1150°C pour le THTZ-B que pour le THTZ-A). Pour l'un des essais (THTZ-A / -1 MPa), un dysfonctionnement des extensomètres étant intervenu juste après la transformation, la courbe a été prolongée en pointillés jusqu'à température ambiante sur la base d'une variation dilatométrique classique. Afin de pouvoir facilement comparer les différents résultats, toutes les déformations sont présentées en fixant 1500°C comme point référence de déformation nulle.

Afin de mieux comprendre l'allure des courbes présentées en **figure V-15**, la **figure V-16** présente schématiquement la déformation associée à l'application d'une **contrainte de traction** au cours du refroidissement selon trois cas différents :

- tout d'abord le cas d'un matériau purement élastique au moment de l'application de la contrainte (1150°C). A cet instant, le matériau se déforme d'une valeur ε_e et subit une dilatation thermique (de coefficient d'expansion thermique α) au cours du refroidissement ;

- puis le cas précédent avec l'ajout d'une composante plastique au comportement du matériau, lorsque σ est appliquée. Dans ce cas, une composante ε_p se rajoute à la composante ε_e ;
- et enfin le cas du THTZ qui associe un comportement élasto-plastique au moment de l'application de la contrainte (cf. ε_e et ε_p) et l'expansion associée au passage de la transformation $Q \rightarrow M$ de la zirconone vers 1000°C (notée $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$). Le domaine de température de la transformation est ici défini comme la gamme de température du point d'inflexion de la déformation associée à $Q \rightarrow M$ (noté $T_{Q \rightarrow M}$), à $\pm 40^\circ\text{C}$. En outre, la dilatation thermique du matériau est ici différente selon que l'on se trouve avec une zirconone de structure quadratique (α_Q) ou monoclinique (α_M).

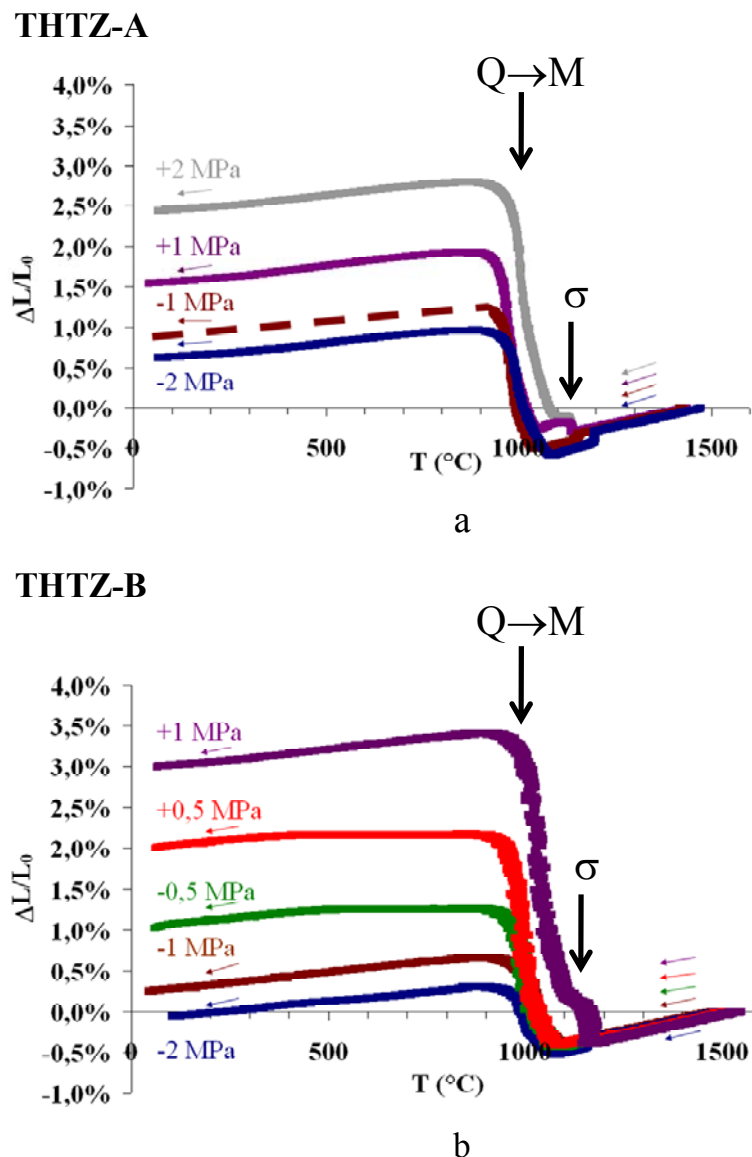


Figure V- 15 : Déformation en fonction de la température enregistrée au cours du refroidissement des matériaux THTZ-A (a) et THTZ-B (b) avec application d'une contrainte (σ) à partir de 1150°C .

- entre 1150°C et avant le début de la transformation de la zircon (T_{Q→M} + 40°C), le fluage se poursuit dans une moindre mesure, et le matériau subit la dilatation thermique associée à la présence de zircon quadratique (α_Q) ;
- au moment de la transformation de la zircon (T_{Q→M} +/- 40°C), on observe une déformation associée, $\varepsilon_{Q→M}$, plus ou moins amplifiée selon la contrainte appliquée. Nous reviendrons plus précisément sur ce point dans le §II.1.3.
- entre T_{Q→M} - 40°C et la température ambiante, le matériau subit la dilatation thermique associée à la présence de zircon monoclinique (α_M).

III.1.3 Analyse quantitative de $\varepsilon_{Q→M}$

En observant la **figure V-15**, on constate qu'il existe une variation importante de $\varepsilon_{Q→M}$ en fonction du niveau de contrainte. Afin d'établir une quantification précise, les déformations associées à T_{Q→M} +/- 40°C, pour les différentes contraintes, sont synthétisées dans le **tableau V-1**.

Contrainte appliquée	$\varepsilon_{Q→M}$ (T _{Q→M} +/-40°C)	
	THTZ-A	THTZ-B
+2 MPa	2,8%	
+1 MPa	2%	3,5%
+0,5 MPa		2,5%
-0,5 MPa		1,6%
-1 MPa	1,6%	0,8%
-2 MPa	1,4%	0,6%

Tableau V- 1 : Influence de la contrainte appliquée sur la déformation $\varepsilon_{Q→M}$ associée au passage de la transformation Q→M au cours du refroidissement.

Après analyse de ces données, on constate que :

- une contrainte de traction a tendance à augmenter la déformation associée au passage de la transformation Q→M tandis qu'une contrainte de compression a tendance à la réduire ;
- l'effet de la contrainte sur $\varepsilon_{Q→M}$ semble plus marqué en traction qu'en compression ;
- pour une contrainte donnée, l'effet sur $\varepsilon_{Q→M}$ est plus marqué en traction pour le matériau THTZ-B que pour le THTZ-A alors que la situation s'inverse entre les deux matériaux dans le cas de la compression.

En reportant les valeurs des déformations $\varepsilon_{Q→M}$ en fonction de la contrainte appliquée sur la **figure V-17**, on remarque que la déformation associée à la transformation en l'absence de contrainte est comprise entre 1,5 et 2% pour les deux matériaux. Cet ordre de grandeur est

en parfaite adéquation avec la déformation théorique $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$ d'une zirconne polycristalline : 1,76% de déformation linéaire, ce qui renforce la pertinence des résultats obtenus.

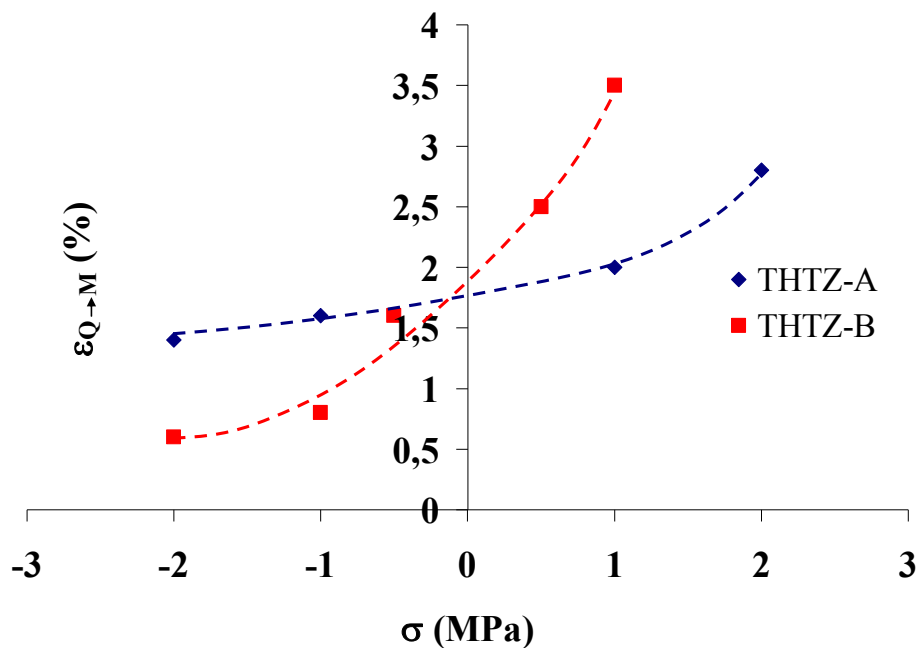


Figure V- 17 : $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$ en fonction de la contrainte appliquée pour les deux matériaux.

III.2 Interprétation des résultats

III.2.1 Notion de « plasticité de transformation »

La capacité d'une contrainte extérieure à influencer sur la déformation associée à une transformation de phase a déjà été observée dans les métaux sujets à une transformation bainitique (ou martensitique), mais n'est pas documentée pour la zirconne. Ainsi, nous avons choisi ici de construire notre réflexion sur la base de mécanismes regroupés sous la dénomination « Plasticité de Transformation » ou TRIP (TRansformation Induced Plasticity en anglais) dans les métaux. En réalité ce terme de « plasticité de transformation » dépasse le simple mécanisme de plasticité, et recouvre l'idée plus large d'une dépendance entre la déformation associée à une transformation de phase et la contrainte appliquée. Par exemple, dans les aciers subissant la transformation martensitique, une contrainte de traction peut entraîner une déformation supplémentaire, ε_{pt} , qui résulte :

- de la microplasticité aux joints de grains, requise pour l'accommodation des différences de compacités et de coefficients de dilatation des grains au moment de la transformation (**Mécanisme de Greenwood-Johnson (1965)** [GREE-65])

- de l'orientation sélective des variantes cristallographiques au sein de la nouvelle phase formée, dépendant de la direction de la contrainte appliquée (**Mécanisme de Magee (1966)**) [MAGE-66].

Ces deux mécanismes sont schématisés en **figure V-18**.

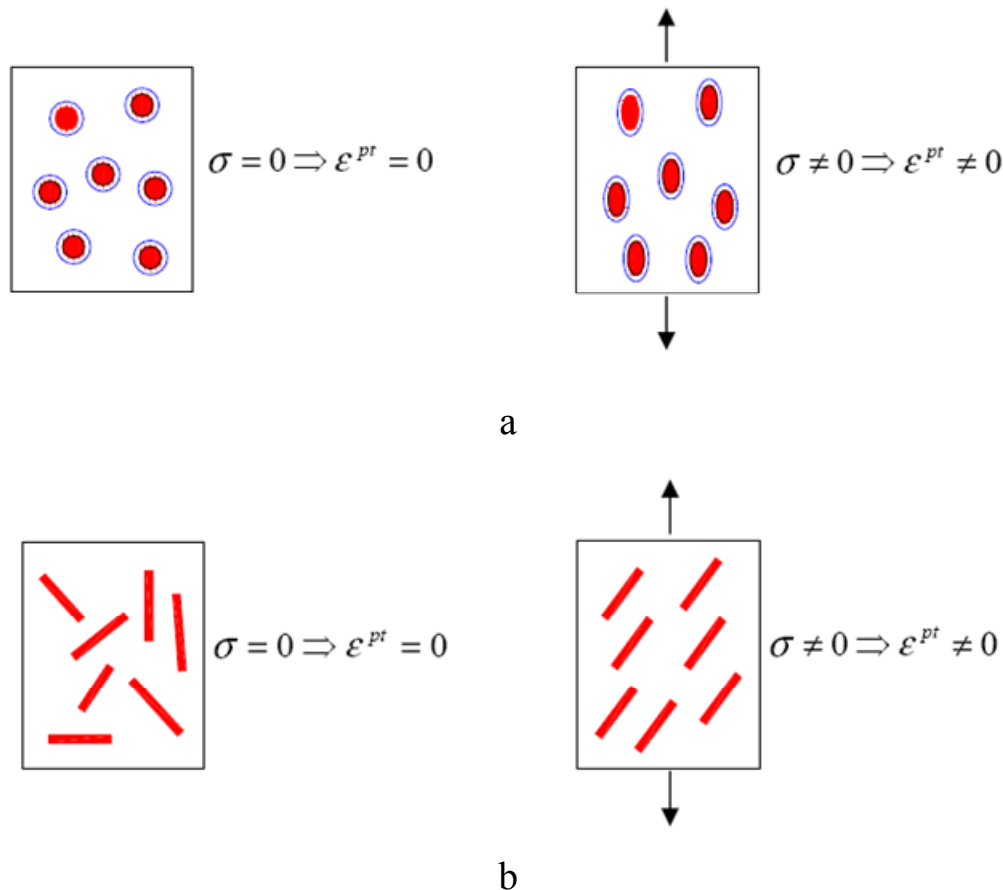


Figure V- 18 : Schématisation des mécanismes de Greenwood-Johnson (a) et de Magee (b) illustrant la déformation ε_{pt} induite par une contrainte en présence de « plasticité de transformation » [HOAN-08].

III.2.2 Différentes contributions possibles à $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$

Dans le cas des matériaux THTZ étudiés ici, la déformation $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$ associée au passage de la transformation martensitique de la zircone sous contrainte peut donc être décomposée sous la forme:

$$\varepsilon_{Q \rightarrow M} = \varepsilon_{dil} + \varepsilon_e + \varepsilon_p + \varepsilon_{vol} + \varepsilon_{pt} \text{ avec } \varepsilon_{pt} = \varepsilon_{\mu p} + \varepsilon_{var} + \varepsilon_{end} \quad \text{Equation V- 1}$$

Chacun des termes correspondants est détaillé dans le tableau V-2. En sus des contributions potentielles déjà évoquées précédemment, nous avons aussi introduit celle possible d'un endommagement pouvant, dans le cas de la zircone, être induit localement par le fort changement de volume associé à la transformation. La perte de rigidité résultant de cet endommagement se traduirait alors par un supplément de déformation ε_{end} .

ε_{dil}	déformation intrinsèque associée à la dilatation thermique: valeur très faible sur le domaine de température considéré ici ($T_{Q \rightarrow M} \pm 40^\circ\text{C}$)	
ε_c	déformation associée au changement de propriété d'élasticité entre la zirconite quadratique et monoclinique	
ε_p	déformation de visco-plasticité du matériau	
ε_{vol}	effet linéaire propre au changement de volume de la maille lors de $Q \rightarrow M$	
ε_{pt}	$\varepsilon_{\mu p}$	déformation issue de phénomènes de microplasticité
	ε_{var}	déformation induite par une organisation préférentielle des variantes cristallographiques
	ε_{end}	déformation issue de la formation d'endommagement

Tableau V- 2 : Composantes de déformation associées à $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$.

Au-delà de ε_{vol} ($\approx 1,75\%$), qui constitue la composante majeure de $\varepsilon_{Q \rightarrow M}$, et des trois premiers termes du tableau (ε_{dil} , ε_c et ε_p) qui sont sans doute très négligeables ici, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux trois origines possibles de ε_{pt} .

III.2.3 Discussion

Nous allons donc maintenant discuter des trois principales hypothèses pouvant expliquer la dépendance de la déformation associée au passage de la transformation $Q \rightarrow M$ avec la contrainte appliquée lors de cette transition, i.e. la présence de microplasticité, l'organisation préférentielle des variantes et le développement d'un endommagement.

➤ Hypothèse de microplasticité

L'arrangement géométrique des phases ou un mouvement de dislocations localisé aux frontières des lobes dendritiques, traduisant de la microplasticité, pourrait expliquer les phénomènes de déformation survenant au passage de la transformation $Q \rightarrow M$ sous contrainte. Toutefois, il est difficilement concevable que ce phénomène induise un effet mémoire (effet non encore présenté mais qui sera développé plus loin dans le chapitre) lors du passage $M \rightarrow Q$ sans contrainte au réchauffage. En effet, on peut s'attendre à ce que de telles déformations ne soient pas réversibles lors d'un nouveau traitement thermique, en l'absence de contrainte extérieure. Ce dernier point sera discuté dans le § III.2.4.

➤ Hypothèse de l'orientation préférentielle des variantes cristallographiques

Le passage $Q \rightarrow M$ pourrait être associé à une organisation préférentielle des variantes cristallographiques monocliniques sous l'effet d'une contrainte, de façon analogue au mécanisme de Magee. Des études sur le déclenchement de la transformation de la zirconite sous contrainte ont été réalisées par G. Rauchs [RAUC-01]. Cet auteur a en particulier étudié

le niveau de contrainte critique initiant la transformation de phase Q→M dans des zircons frittés et dopés au cérium, avec cinq tailles différentes de grains. Par des essais de flexion quatre points, il a pu montrer que la courbe contrainte-déformation se décompose en deux parties :

- une zone de transformation de phase homogène où la déformation augmente régulièrement avec la contrainte appliquée (zone élastique) ;
- une zone de transformation autocatalytique avec la transformation de proche en proche de bandes monocliniques. Les zones monocliniques sont alors inhomogènes et orientées préférentiellement tel que les axes cristallographiques \vec{c}_m (plus grand paramètre de maille et plus fort coefficient de dilatation) soient alignés avec la direction de contrainte principale maximum. En effet, de manière un peu analogue à la ferroélasticité, il est assez facilement concevable que sous l'application d'une contrainte de traction, une sélection des variantes s'opère avec les axes cristallographiques \vec{c}_m préférentiellement alignés avec la direction de cette contrainte.

Dans le cas d'une contrainte de compression, les axes \vec{c}_m s'orienteraient par contre préférentiellement dans le plan perpendiculaire à cette contrainte.

Dans notre cas, afin de détecter l'éventuelle présence d'une texture cristallographique des variantes monocliniques, des essais de diffraction des neutrons ont été réalisés à température ambiante sur des échantillons refroidis sous les contraintes de traction maximum : +2 MPa pour le THTZ-A (**figure V-19-a**) et +1 MPa pour le THTZ-B (**figure V-19-b**). Les résultats sont représentés sous la forme des figures de pôles {100}, {010} et {001}, avec l'axe d'application de la contrainte normal à ces figures.

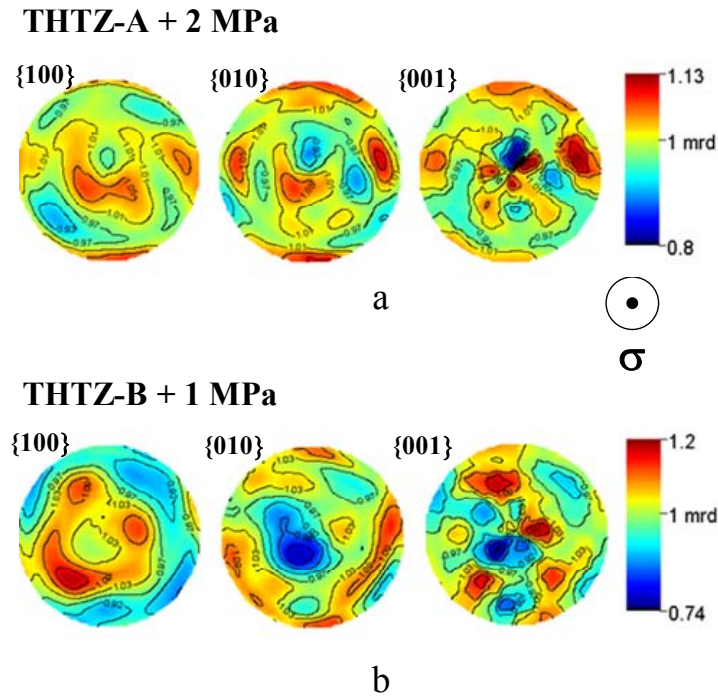


Figure V- 19 : Figures de pôles {100}, {010} et {001} obtenues par diffraction des neutrons réalisés sur des éprouvettes ayant subi un refroidissement sous une contrainte de + 2 MPa pour le THTZ-A (a) et de + 1 MPa pour le THTZ-B (b), avec la direction de la contrainte normale au plan d'observation.

Les résultats obtenus ne révèlent pas de texture marquée. Les pôles sont mal définis avec des niveaux de densité en m.r.d. relativement faibles. Ces résultats ne sont donc pas en adéquation avec les hypothèses avancées précédemment. Il faut toutefois ici prendre aussi en considération l'histoire thermique de nos éprouvettes dans l'analyse. En effet, les éprouvettes testées en refroidissement sous contrainte, ont été prélevées (pour des raisons de disponibilité des matériaux) dans les tranches de bloc représentées en vert sur la **figure III-1**, telles que l'axe du cylindre était selon la direction Z du repère associé au bloc. Par conséquent, la contrainte appliquée lors de l'essai est également selon cette même direction Z. Or, nous avons montré dans le **§III.2.3 du chapitre III (figure III-25)**, que l'élaboration des blocs conduit, dans cette zone de bord de bloc, à une texture de fibre selon la direction X des plans {001} pour le THTZ-A et des plans {001} et {010} pour le THTZ-B. Ainsi, la sollicitation appliquée lors des refroidissements sous contrainte s'oppose à une texture déjà présente selon la direction X, ce qui rend l'analyse de la texture finale plus difficile. Il a aussi été montré dans le **§III.1 du chapitre IV (figure IV-9)**, qu'un traitement thermique tend à effacer la texture initiale. Finalement, les résultats de la **figure V-19** traduisent donc cet effacement partiel de la texture initiale (dans la direction X) du matériau, sur lequel la contrainte appliquée lors du refroidissement imposerait une nouvelle texture dans une direction différente (Z). Les niveaux de contrainte de traction ayant pu être considérés ici sont

relativement modestes (1 à 2 MPa) et pourraient être insuffisants pour induire une texture par réorientation perceptible en diffraction des neutrons. A ce stade de l'analyse, il est cependant difficile d'imaginer un effet d'orientation préférentielle de variantes cristallographiques se matérialisant macroscopiquement par une déformation accrue lors de la transformation de la zirconite et ne se traduisant pas par une texture marquée sur les figures de pôles en diffraction des neutrons.

Il faut aussi intégrer dans cette réflexion le fait que les axes cristallographiques des germes cubiques de la zirconite, répartis vraisemblablement de façon aléatoire lors de la solidification en début de refroidissement ($T > 2200^\circ\text{C}$), sont par la suite sans doute immuables (aux températures considérées lors des essais). Les éventuelles orientations préférentielles des variantes monocliniques ne peuvent donc intervenir que localement au sein de chaque lobe dendritique, sans affecter la répartition aléatoire des axes cristallographiques de germes cubiques. Certains lobes dendritiques, dont l'une des directions cristallographiques serait proche de la direction d'application de la contrainte, pourraient faciliter ce mécanisme de sélection de variantes donnant lieu à une texturation locale. D'autres, moins favorablement orientés, rendraient le mécanisme de sélection beaucoup moins facile. Une analyse plus systématique, en EBSD, de différentes zones (domaines issus d'un même germe cubique) d'orientation « favorable » et « défavorable » aurait permis d'éclaircir cet aspect mais nous avons manqué de temps pour mener à bien ces investigations.

➤ Hypothèse de l'endommagement

Une autre hypothèse consiste à penser que le sens et la valeur de la contrainte pourraient engendrer de l'endommagement (intra et/ou inter-dendritique) lors de la transformation $Q \rightarrow M$, susceptible d'influencer la déformation associée. Ainsi, le nombre, la largeur et/ou l'orientation de défauts générés, sous contrainte, influenceraient la valeur de la déformation mesurée. Des observations en microscopie électronique à balayage et en microscopie optique en lumière polarisée, réalisées après refroidissement des éprouvettes sous une contrainte de +1 MPa, sont présentées en **figure V-20**. Elles montrent la présence de décohésions, plutôt normales à la contrainte, formant des « îlots ». Ces décohésions, illustrées ici dans le cas du matériau THTZ-A, sont aussi observables sur le matériau THTZ-B bien que la taille plus faible des îlots, les rende plus difficiles à discerner.

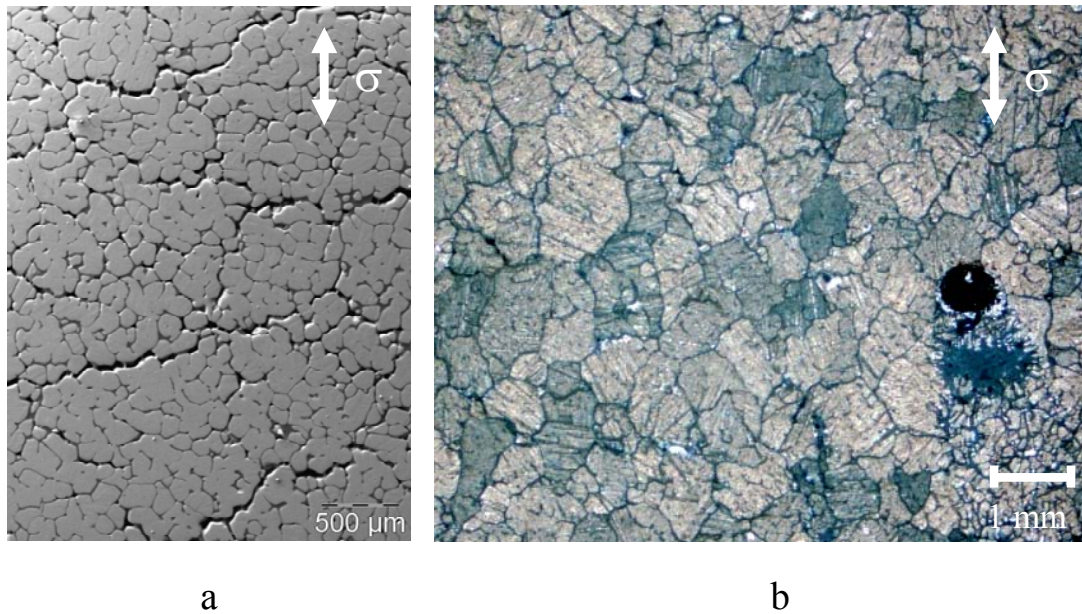


Figure V- 20 : Observations en microscopie électronique à balayage (a) et microscopie optique en lumière polarisée (b) de la formation de décohésions au sein d'une éprouvette de THTZ-A ayant subi un essai de fluage anisotherme sous une contrainte de + 1 MPa, avec la direction de la contrainte appliquée contenue dans le plan d'observation.

L'observation en microscopie électronique à balayage corrélée avec de la microscopie optique en lumière polarisée indique que chaque « îlot » est en fait constitué d'un groupe de lobes dendritiques ayant une même position d'extinction, et donc, comme nous l'avons montré dans le §III.2.1 du chapitre III, issus d'un même germe initial cubique. Par conséquent, l'endommagement se développerait dans les films vitreux à la périphérie des germes initiaux cubiques, en raison d'une meilleure connectivité entre les lobes dendritiques au sein des îlots. En outre, des clichés obtenus par MEB sous pression contrôlée, illustre la présence d'un endommagement intra-branches dendritiques, qui semble plus développé pour un échantillon refroidi sous contrainte que pour un échantillon brut de recuisson (**figure V-21**). On remarque par ailleurs que la microfissuration à la limite des domaines cristallographiques paraît plus importante dans le cas du refroidissement en traction que celui en compression. Pour discuter plus précisément l'effet d'une contrainte sur l'endommagement au refroidissement, des observations systématiques à l'aide de l'équipement disponible au sein de la plateforme CLYME de Lyon auraient été nécessaires. En outre, comme nous l'avons vu en dans le §III.1.1 du chapitre IV, des microfissures se forment aussi du fait du traitement thermique, rendant difficile le découplage avec l'effet de la contrainte d'un refroidissement sous charge.

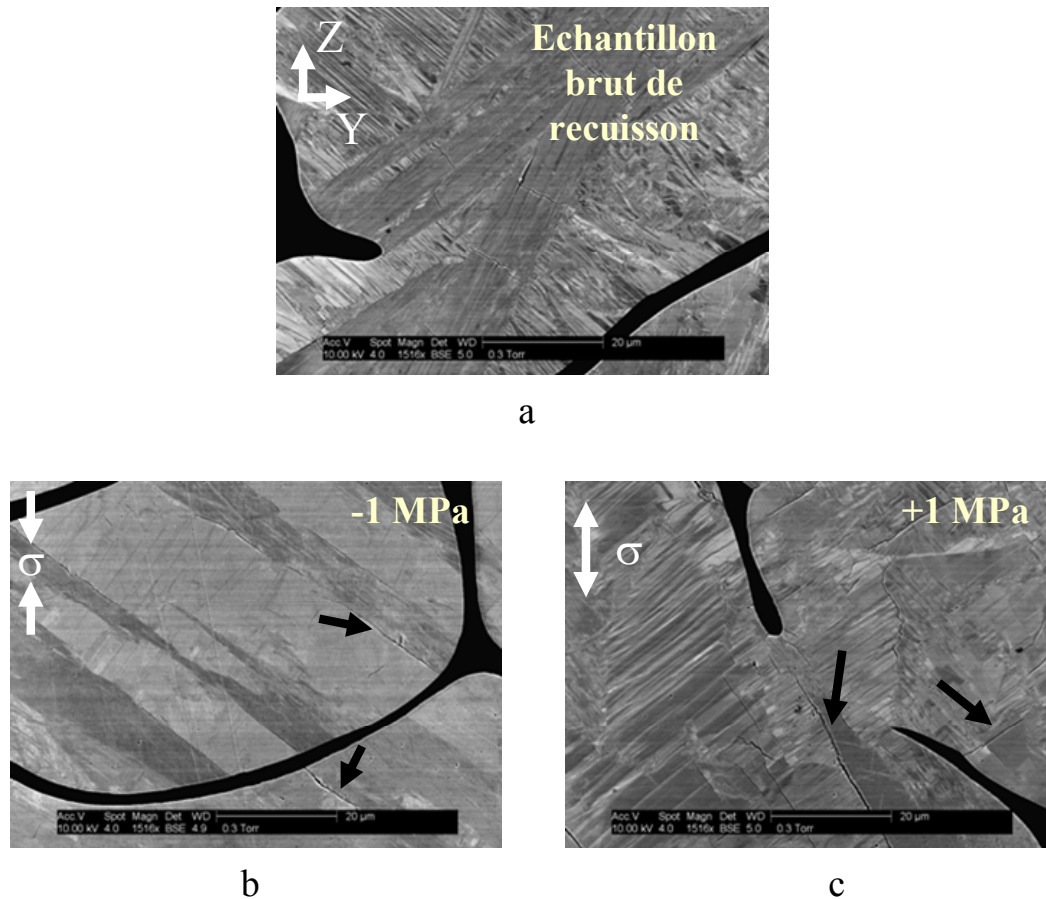


Figure V- 21 : Observations en microscopie électronique à balayage sous pression contrôlée d'un échantillon brut de recuisson (a), d'une éprouvette refroidie sous une contrainte de -1 MPa (b) et de +1 MPa (c) avec la direction de la contrainte contenue dans le plan d'observation.

Si la contrainte appliquée influe sur l'endommagement, on peut s'attendre schématiquement à ce qu'une contrainte de traction croissante ait tendance à faciliter l'ouverture des défauts tandis qu'une contrainte de compression ait l'effet inverse. Afin d'évaluer cet endommagement à l'issue des refroidissements sous contrainte, des mesures de E ont été effectuées à température ambiante, avant et après chaque essai, par calcul de la pente de régression linéaire entre 0 et 0,5 MPa. Le **tableau V-3** répertorie les variations relatives de module d'Young ainsi relevées lors des essais sur les deux matériaux.

Contrainte appliquée	$\Delta E/E_0$	
	THTZ-A	THTZ-B
+2 MPa	-58% (153 GPa→64 GPa)	
+1 MPa	-64% (154 GPa→55 GPa)	-27% (164 GPa→120 GPa)
+0,5 MPa		-25% (169 GPa→126 GPa)
-0,5 MPa		-10% (164 GPa→148 GPa)
-1 MPa	-70% (160 GPa→48 GPa)	-5% (175 GPa→166 GPa)
-2 MPa	-63% (160 GPa→60 GPa)	-36% (140 GPa→90 GPa)

Tableau V- 3 : Variations relatives de module d'Young lors des essais de refroidissement sous contrainte sur le THTZ-A et le THTZ-B.

Il ne semble pas exister ici de corrélation entre la contrainte appliquée et la chute de module après refroidissement.

A la lumière de ces seuls éléments, il est donc finalement assez difficile de trancher pour l'instant sur l'origine réelle de la « plasticité de transformation » observée lors du passage Q→M de la zirconie dans les matériaux THTZ.

III.2.4 Effet mémoire sur la déformation $\epsilon_{M \rightarrow Q}$ lors d'un chauffage ultérieur

Le passage de la transformation sous contrainte s'accompagne d'un « effet mémoire » si le matériau repasse la transformation au chauffage en absence de contrainte extérieure. En effet, le **tableau V-4** rassemble les mesures de déformation $\epsilon_{M \rightarrow Q}$ (dans la direction de la contrainte appliquée) accompagnant la transformation M→Q lors d'un nouveau chauffage d'une éprouvette initialement refroidie sous contrainte. Ces résultats révèlent une interdépendance entre le retrait enregistré lors du nouveau passage M→Q et la contrainte appliquée lors du refroidissement. Pour les deux matériaux, le retrait est en effet d'autant plus important que la contrainte est élevée (prise en compte du signe « - » pour la compression).

Contrainte appliquée	$\epsilon_{M \rightarrow Q}$ (1150°C +/-40°C) lors d'un chauffage ultérieur	
	THTZ-A	THTZ-B
+2 MPa	-2%	
+1 MPa	-0,7%	-1,5%
+0,5 MPa		-1,1%
-0,5 MPa		-0,9%
-1 MPa		-0,8%
-2 MPa	-0,6%	-0,5%

Tableau V- 4 : Variations dilatométriques associées au passage M→Q lors d'un nouveau traitement thermique sur des éprouvettes refroidies sous contrainte.

Nous verrons dans le §III-3, que ces données apportent des indications intéressantes sur les ordres de grandeur du champ de contraintes subi localement lors du passage Q→M dans le bloc au cours de la cuisson.

III.3 Corrélation avec l'histoire thermique des matériaux résultant de la cuisson

Un modèle, utilisant des données purement thermiques (températures mesurées à l'aide des thermocouples placés en différents points du moule et propriétés thermiques des matériaux) et des données thermomécaniques des produits THTZ étudiés (propriété d'élasticité, coefficients de dilatation, expansion associée à la transformation Q→M), a été

mis en œuvre pour simuler le comportement thermomécanique des blocs lors de la recuisson [LAUR-10]. Ce travail de modélisation n'étant pas complètement finalisé au moment de la rédaction de ce manuscrit, les considérations évoquées ici ne représentent qu'une vision très schématique du comportement réellement simulé. Cette vision apporte malgré tout des éléments de compréhension intéressants dans notre problématique concernant la microstructure des matériaux.

III.3.1 Champ de contraintes au sein du bloc lors de la recuisson

Le calcul de la contrainte principale σ_{ZZ} au cours du refroidissement dans une zone de bord de bloc a été réalisé sur la grande face du bloc (**figure V-22**), par modélisation thermo-élastique.

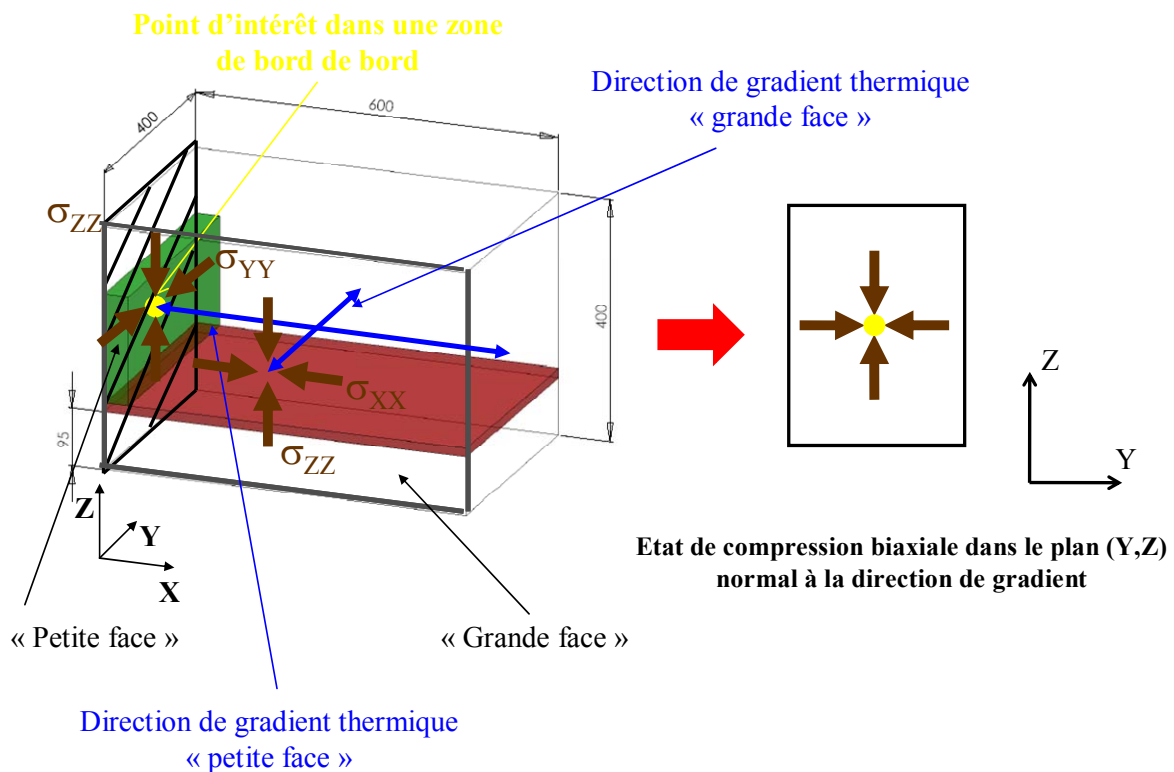


Figure V- 22 : Schématisation de l'état de compression biaxiale dans le plan (Y-Z) normal à la direction de gradient thermique pour un échantillon prélevé dans une zone du bord de la petite face du bloc.

La représentation de cette contrainte σ_{ZZ} en fonction du temps de refroidissement (**figure V-23**), montre qu'elle s'écarte uniquement d'une valeur nulle au moment du passage de la transformation Q→M. Elle prend alors une valeur négative, indiquant un état de compression.

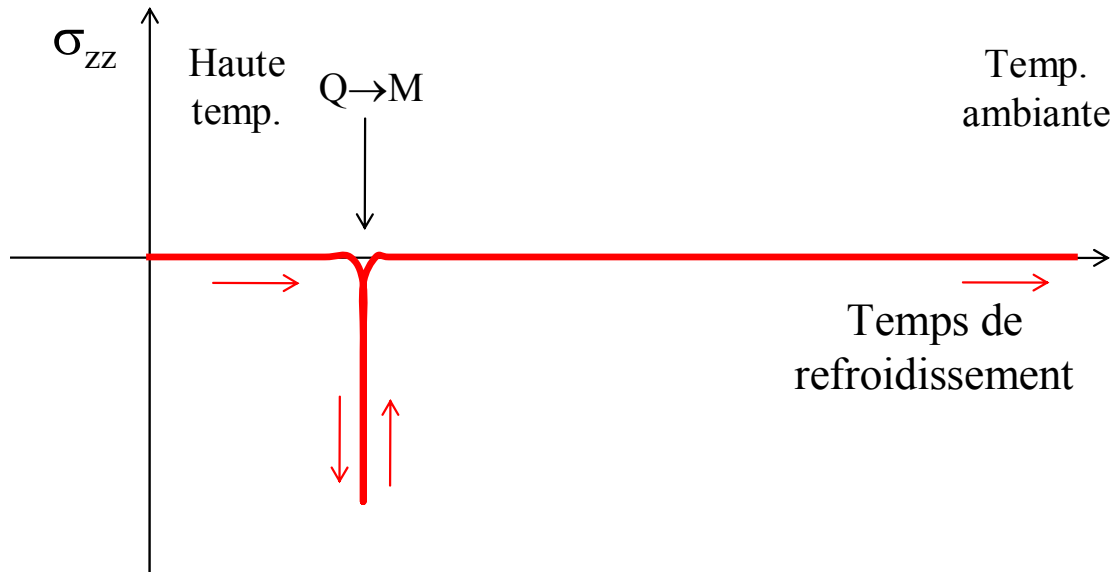


Figure V- 23 : Evolution schématique de la contrainte σ_{zz} au cours du refroidissement dans une zone proche du bord de bloc côté « grande face » [LAUR-10].

En assimilant la grande face à un plan infini, on peut supposer que l'évolution de la contrainte σ_{xx} est sans doute assez similaire et présente donc aussi un état de compression au moment du passage de la transformation. Par conséquent, ces résultats de modélisation thermomécanique tendent à montrer, qu'au moment de la transformation Q→M de la zircone au voisinage de la grande face, le matériau serait dans un état de compression biaxiale avec un plan de contraintes (ici σ_{zz} et σ_{xx}) normal à la direction de gradient thermique (Y pour la « grande face »). Dans le cadre de notre étude, les échantillons de traction ont cependant été prélevés dans une zone proche de la « petite face ». Ainsi, pour corrélérer nos propres observations aux résultats de simulation thermomécanique, ces résultats (obtenus sur la « grande face ») doivent être transposés sur la « petite face », en se référant à la direction de gradient thermique pour cette face. Finalement, comme le montre la **figure V-22**, les échantillons que nous avons considérés ici correspondent vraisemblablement à une zone pour laquelle la transformation Q→M de la zircone lors de la recuisson est intervenue sous un état de compression biaxiale dans le plan (Y, Z). Cette hypothèse est sans doute discutable, mais néanmoins utile pour les interprétations que nous allons proposer par la suite.

III.3.2 Relation avec la texture cristallographique en bord de bloc

Nous avons vu dans le §III.2.3 du chapitre III à l'aide de la diffraction des neutrons (**figure III-25**), que les échantillons bruts de recuisson de THTZ-A présentent une texture de fibre selon la direction de gradient thermique. Les plans {001} ont alors tendance à être normaux à la direction de gradient thermique, i.e. les axes cristallographiques \vec{c}_m^* s'alignent

avec la direction de gradient thermique. Compte tenu de ce qui vient d'être présenté, cette orientation pourrait en fait directement résulter d'une sélection de variantes lors de la transformation $Q \rightarrow M$, induite par l'état de compression biaxiale dans le plan normal au gradient thermique. L'axe cristallographique \vec{c}_m * correspondant au paramètre de maille de plus grande dimension, un état de compression est en effet susceptible d'entraîner une sélection de variantes au moment du passage de la transformation $Q \rightarrow M$, tel que cet axe soit plutôt en dehors du plan de compression biaxiale, apparenté en termes de sélection de variantes à l'effet d'une contrainte de traction normale à ce plan. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion.

III.3.3 Effet mémoire sur la déformation $\varepsilon_{M \rightarrow Q}$ lors d'un chauffage

Des prélèvements ont été effectués, pour les deux matériaux, en périphérie et à 30 mm du bord de bloc (proche de la « petite face »), et analysés en dilatométrie selon les directions X, Y et Z. Pour le matériau THTZ-A, le retrait associé à la transformation $M \rightarrow Q$ dans la direction X (direction de gradient thermique) est sensiblement plus important que dans les autres directions (**tableau V-5**).

THTZ-A	$\varepsilon_{M \rightarrow Q}$ (1150°C +/-40°C) lors d'un chauffage		
	X	Y	Z
Périphérie	-1,6%	-0,6%	-1%
30 mm du bord	-1,2%	-0,7%	-1,1%

Tableau V- 5 : Retrait dilatométrique linéaire associé au passage de la transformation $M \rightarrow Q$ pour des échantillons bruts de recuisson de THTZ-A selon les différentes directions X, Y et Z en périphérie et à 30 mm du bord de bloc.

Pour l'interprétation de ces résultats, il faut les confronter à ceux concernant le comportement dilatométrique d'échantillons préalablement refroidis sans contrainte (cf. §II.2). Rappelons que ces essais ont permis de révéler que les matériaux refroidis sous contrainte présentent un effet mémoire au chauffage ultérieur qui entraîne lors de la transformation $M \rightarrow Q$ un retrait d'autant plus important que la contrainte appliquée précédemment est élevée. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion au paragraphe suivant.

Dans le cas du matériau THTZ-A brut de recuisson présenté dans le tableau précédent (**tableau V-5**), cet effet mémoire est surtout perceptible pour l'échantillon de périphérie. Des essais dilatométriques similaires ont également été effectués sur des échantillons de THTZ-B bruts de recuisson et les résultats sont résumés dans le **tableau V-6**.

THTZ-B	$\varepsilon_{M \rightarrow Q}$ (1150°C +/-40°C) lors d'un chauffage		
	X	Y	Z
Périphérie	-0,9%	-0,9%	-0,9%
30 mm du bord	-0,9%	-1,2%	-0,7%

Tableau V- 6 : Retrait dilatométrique linéaire associé au passage de la transformation M→Q pour des échantillons bruts de recuisson de THTZ-B selon les différentes directions X, Y et Z en périphérie et à 30 mm du bord de bloc.

Aucune différence significative n'est ici perceptible entre les trois directions (en particulier sur l'échantillon de périphérie).

III.3.4 Discussion

Pour comprendre le parallèle présenté ici, il faut considérer qu'il peut exister une certaine analogie en termes de texture cristallographique entre une microstructure résultant d'un état (planaire) de compression biaxiale et celle résultant d'une contrainte de traction normale à ce plan. En effet, la sélection de variantes susceptible d'intervenir lors de la transformation Q→M consisterait en un alignement des axes cristallographiques présentant les paramètres de maille les plus grands ($c_m > b_m > a_m$) de manière normale au plan de compression biaxiale ou dans la direction de traction. Ainsi, l'effet de texture qui apparaît, en diffraction des neutrons, normal au plan de compression biaxiale au sein d'un bloc lors de la recuisson peut, dans une certaine mesure, être reproduit en effectuant un refroidissement similaire mais en appliquant une contrainte uniaxiale de traction. C'est ce que nous avons cherché à faire avec les essais de refroidissement sous contrainte présentés au §II.1. Dans une telle approche, nous occultons le fait qu'une texturation est aussi susceptible d'intervenir par sélection de variantes quadratiques lors de la transition C→Q, sous l'action du gradient thermique, à beaucoup plus haute température. Mais nous ne sommes aujourd'hui pas en mesure d'investiguer ces mécanismes avec les moyens expérimentaux dont nous disposons actuellement.

Si on considère, de manière simplifiée, qu'il existe une bonne analogie entre le champ de contraintes vu par les échantillons bruts lors de la recuisson (état de compression biaxiale normal à la direction de gradient thermique) et celui d'un essai de refroidissement sous contrainte, on peut alors comparer l'effet mémoire sur la déformation $\varepsilon_{M \rightarrow Q}$ lors d'un chauffage ultérieur pour les deux types d'échantillon. Pour les échantillons bruts de recuisson de THTZ-A (**tableau V-5**), prélevés dans une zone proche du bord de bloc, un retrait plus important dans la direction X (-1,6% pour l'échantillon de périphérie et -1,2% pour

l'échantillon à 30 mm du bord) serait en bonne corrélation avec un état de contraintes de traction (**tableau V-3**) selon la direction X (-2% pour un refroidissement sous +2 MPa et -0,7% pour un refroidissement sous +1 MPa). Evidemment, la confrontation de ces effets mémoires reste ici très qualitative. En réalité, le champ de contraintes effectivement présent au sein du bloc au cours de la recuisson est évidemment plus complexe que celui résultant d'un état de compression biaxiale. En outre, les échantillons bruts de recuisson ne correspondent pas exactement à la même histoire thermique subie par un échantillon brut de recuisson traité thermiquement à 1500°C, puis refroidi sous une contrainte uniaxiale de traction.

Pour le THTZ-B, l'effet mémoire sur la déformation $\varepsilon_{M \rightarrow Q}$ est peu visible (voire inexistant). Le gradient thermique orienté dans la direction X aurait ici, par conséquent, une influence moins importante, lors de la transformation Q→M au cours de la recuisson. Ce résultat est en adéquation avec la probable double texture de fibre des plans {010} et {001} selon X, observée par diffraction des neutrons (**figure III-26**). Cette information de texture indique que les deux axes cristallographiques dont les paramètres de maille sont les plus importants (\vec{c}_m et \vec{b}_m) tendent malgré tout aussi à s'aligner avec la direction de gradient thermique, normale au plan de compression biaxiale. L'absence d'effet mémoire pourrait donc ici provenir d'un champ de contraintes moins important pour le matériau THTZ-B que pour le THTZ-A, au moment du passage de la transformation Q→M. Comme le THTZ-B présente dans cette zone de température un comportement visco-plastique plus marqué que le THTZ-A, il accommoderait plus facilement les contraintes thermomécaniques dues au gradient thermique, ce qui réduirait l'effet de texture lors du passage de la transformation Q→M.

IV Conclusion

Ce chapitre a principalement traité du comportement mécanique des matériaux sous sollicitation de traction, lors d'un refroidissement représentatif de la recuisson. Les matériaux THTZ-A et THTZ-B présentent un comportement visco-plastique au-dessus du Tg de leur phase vitreuse, qui évolue ensuite vers un comportement quasi-fragile en-dessous de cette température. Pour le domaine 1500°C-1100°C, une forte dissymétrie existe entre le comportement en traction et en compression, avec une déformation beaucoup plus importante en tension, surtout étudiée dans le cas du THTZ-A. En effet, le THTZ-B présente un fort comportement visco-plastique à haute température et le très faible niveau de contrainte à

rupture, observé alors pour ce matériau, a considérablement limité nos possibilités d'investigation. Cette différence importante de comportement entre les deux matériaux dans le domaine haute température a été attribuée aux phases vitreuses et notamment à leur différence de composition. Celle du THTZ-B se comporte comme un « verre court », i.e. une viscosité diminuant très rapidement autour du T_g , alors qu'à l'inverse, celle du THTZ-A correspond à un « verre long », i.e. une viscosité évoluant plus lentement. Cette hypothèse semble confirmée par l'inversion qui s'opère entre les deux matériaux aux alentours du T_g (900°C). Le THTZ-B présente en effet alors un comportement visco-plastique moins développé que le THTZ-A. Cette hypothèse « verre court » / « verre long » mériterait d'être confirmée par des mesures de viscosité sur la phase vitreuse seule (mais non disponible au moment de la rédaction de ce manuscrit).

Des essais de refroidissement sous contrainte uniaxiale ont mis en évidence la forte dépendance entre la déformation associée au passage de la transformation $Q \rightarrow M$ de la zirconie et le niveau de contrainte appliqué (traction ou compression). Différentes hypothèses ont ainsi été discutées pour expliquer ce phénomène: la microplasticité, l'endommagement et l'orientation préférentielle des variantes cristallographiques monocliniques. Même si nous avons mis en œuvre un certain nombre de techniques complémentaires de caractérisation de la microstructure (microscopie optique, MEB, MEB sous pression contrôlée, EBSD et diffraction des neutrons), nous avons encore aujourd'hui quelques difficultés pour identifier avec certitude le mécanisme prédominant. Quelques résultats convergents nous permettent néanmoins de privilégier l'hypothèse de la sélection de variantes cristallographiques monocliniques, en lien avec l'état de contrainte au moment de la transformation $Q \rightarrow M$ de la zirconie. En effet, la texture en bord de bloc à l'état brut de recuisson, mesurée par diffraction des neutrons, a pu être corrélée au champ de contrainte présent dans cette même zone et simulé par une méthode thermo-élastique. Des analogies entre les données de déformation associées au passage de la transformation de la zirconie pour des échantillons bruts de recuisson dans cette même zone et des échantillons refroidis sous contrainte permettent effectivement de renforcer cette hypothèse. De plus, un tel mécanisme de sélection de variantes permettrait d'expliquer la différence de texture en bord de bloc entre le THTZ-A et le THTZ-B, sur la base des différences de comportement visco-plastique entre les deux matériaux à 1000°C. Cette partie nécessiterait des investigations complémentaires avec des résultats plus quantitatifs issus de la simulation afin de mieux appréhender la pertinence de cette analogie entre recuisson et essai de refroidissement sous contrainte.

Références bibliographiques du chapitre V

- [**CHAN-91**] C.J. Chan, F.F. Lange, M. Rühle, J.F. Jue, A.V. Virkar, Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals-Microstructural aspects, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 74 (4), 1991, 807-813.
- [**DING-10**] Y. Ding, Rapport interne NOREV, Centre des Matériaux, Mines ParisTech, 2010.
- [**GREE-65**] G.W. Greenwood, R.H. Johnson, The deformation of metals under small stresses during phase transformations, *Proc. Roy. Soc. London*, A283, 1965, 403-422.
- [**HOAN-08**] H. Hoang, Modélisation numérique de la plasticité des transformations de phase diffusives à l'état solide, Thèse, INSA Rouen, 2008.
- [**LAUR-10**] L. Laurence, Rapport interne NOREV, Centre des Matériaux, Mines ParisTech, 2010
- [**MADI-06**] K. Madi, Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus, Thèse, ENSMP, 2006.
- [**MAGE-66**] C.L. Magee, Transformation kinetics, microplasticity and ageing of martensite in Fe-31-Ni, Thèse, Carnegie Mellon University, 1966.
- [**MASS-09**] L. Massard, Rapport interne NOREV, Saint-Gobain CREE, 2009.
- [**MASS-05**] L. Massard, Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice, Thèse, ENSMP, 2005.
- [**RAUC-01**] G. Rauchs, T. Fett, D. Munz, R. Oberacher, Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in CeO₂-stabilized zirconia under uniaxial loading, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, 21 (12), 2001, 2229-2241.
- [**VIRK-86**] A.V. Virkar, R.L.K. Matsumoto, Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 69 (10), 1986, 224-226.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre du programme NOREV, qui visait en premier lieu à doter Saint-Gobain CREE d'outils numériques, dont le caractère prédictif permettrait l'optimisation de la production de nouveaux matériaux réfractaires électrofondus, en particulier vis à vis de l'étape critique de recuisson. Ce programme avait aussi pour objectif d'obtenir une meilleure connaissance de l'organisation microstructurale très spécifique des produits résultant ce procédé d'élaboration par électrofusion. Dans cette perspective, le travail réalisé au sein du GEMH consistait à acquérir, lors de traitements thermiques représentatifs de la recuisson, des données mécaniques sur deux matériaux THTZ de compositions chimiques différentes, et à les corrélérer aux évolutions microstructurales susceptibles d'intervenir. Ces données permettront, à terme, d'alimenter un modèle de simulation du comportement thermomécanique de la recuisson, mais également de mieux appréhender l'influence des passages successifs des différentes transformations de phases de la zirconite sur l'évolution des propriétés de ces matériaux.

Des essais de traction et de compression effectués à différentes températures ont permis d'établir l'évolution des lois de comportement des deux matériaux THTZ. Au cours du refroidissement, les deux matériaux passent d'un comportement avec une viscoplasticité très forte au-dessus du T_g de la phase vitreuse à un comportement relativement fragile en-dessous. Une forte dissymétrie entre le comportement en traction et en compression a alors été mise en évidence à haute température, en particulier pour le THTZ-A. Dans ce domaine viscoplastique, l'organisation du squelette de zirconite pourrait jouer un rôle important dans la tenue mécanique en induisant une rigidification à partir d'un certain niveau de déformation (verrouillage de la microstructure). Par leurs compositions chimiques respectives, les phases vitreuses des matériaux sont responsables d'une viscosité plus faible à haute température, du THTZ-B par rapport au THTZ-A. Cette tendance s'inverse lors du refroidissement aux alentours du T_g (de l'ordre de 900°C).

Des mesures de propriétés d'élasticité réalisées par échographie ultrasonore, et corrélées à des acquisitions d'émission acoustique au cours d'un traitement thermique à 1500°C, ont permis de montrer le rôle majeur de la transformation martensitique $Q \rightarrow M$ de la zirconite et de l'évolution de la viscosité de la phase vitreuse sur le développement d'un endommagement, au cours du refroidissement. La forte variation de volume associée à la

transformation et la rigidification progressive de la phase vitreuse induisent en effet des microfissures intra-branches dendritiques (majoritairement issues des désaccords dilatométriques entre les variantes cristallographiques de la zirconite) et inter-branches dendritiques au sein de la phase vitreuse (due au désaccord dilatométrique entre la zirconite et la phase vitreuse). Il a été montré que la présence de bore au sein de la phase vitreuse du matériau THTZ-B entraîne vraisemblablement un comportement de type «verre court», avec une rigidification plus rapide (au voisinage du T_g) que celle du THTZ-A (de type sodique). Ceci entraîne, au refroidissement, une chronologie de l'endommagement différente entre les deux matériaux, avec le développement d'une microfissuration plus précoce pour le matériau THTZ-B.

Des avancées significatives sont intervenues dans la compréhension de la microstructure multi-échelle des matériaux THTZ, de l'échelle du bloc à celle des variantes monocliniques. A l'échelle du bloc, ces réfractaires présentent certaines hétérogénéités (notamment en termes de propriétés mécaniques) qui résultent en grande partie de la façon dont ils sont élaborés. A une échelle plus locale, l'organisation biphasée percolante «phase vitreuse-squelette de zirconite», est associée à une organisation cristallographique complexe au sein des dendrites, avec la formation de multiples variantes cristallographiques (quadratiques puis monocliniques). Ces domaines sont issus des transformations de phases successives de la zirconite, et leur étude permet de mieux comprendre l'occurrence de l'endommagement intra-branches dendritiques au cours du refroidissement. L'organisation de ces variantes a pu être mise en évidence grâce à des moyens d'investigation tels que le MEB sous pression contrôlée ou l'EBSD.

Une analogie qualitative entre le champ de contraintes présent lors de la cuisson (notamment au moment du passage de la transformation $Q \rightarrow M$) et la microstructure, a été mise en évidence en utilisant des essais de refroidissement sous contrainte uniaxiale et des études de texture cristallographique. En effet, une orientation préférentielle significative, dans une zone proche de bord de bloc, a ainsi pu être corrélée avec l'existence probable d'un champ de compression biaxiale dans un plan normal à la direction principale de gradient thermique. Ces investigations ont pu être réalisées grâce à des moyens de caractérisation de la texture cristallographique à l'échelle macroscopique par diffraction des neutrons.

La diversité des techniques appliquées, dont certaines n'étaient pas disponibles au sein du laboratoire, a permis la mise en place de nombreuses collaborations extérieures (SPCTS, GRESE, LETAM, CRISMAT, ILL), et de générer des synergies entre les différents

partenaires du programme NOREV. D'une manière générale, l'intérêt majeur de ce travail réside dans l'établissement d'une corrélation, grâce à un ensemble de techniques de caractérisation, entre le comportement thermomécanique et la microstructure résultant du champ de températures intervenant au sein des blocs lors de l'étape de recuisson.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses. Tout d'abord, un certain nombre d'analyses utilisant des paramètres d'émission acoustique ont été effectuées, de façon originale ici, dans le cadre d'essais à haute température. Cette technique s'est révélée très fine et a permis d'apporter, en association avec d'autres techniques (échographie ultrasonore, analyse dilatométrique,...), des informations sur l'évolution de l'état microstructural des matériaux et notamment sur le développement d'endommagement. Des progrès pourraient sans doute être réalisés pour améliorer l'identification, voire quantifier la contribution des différents mécanismes microstructuraux se produisant au sein d'un matériau THTZ (ou de tout autre matériau réfractaire), à une température donnée. Toutefois, cela nécessiterait de mettre au point des procédures d'identification en travaillant sur des matériaux simples (modèles), au sein desquels les mécanismes pourraient être individualisés. Le développement de procédures d'analyse statistique multivariées, déjà couramment appliquées dans l'étude de matériaux composites à basse température, serait également à considérer.

En termes de caractérisation des lois de comportement mécanique, il serait également intéressant de réaliser des essais supplémentaires de traction (et de compression) pour conforter les résultats déjà obtenus (lois de comportement, refroidissements sous contrainte). Il faut néanmoins garder à l'esprit que ce type d'essai est relativement complexe à mettre en œuvre, avec un temps de préparation d'éprouvette important (trois jours par essai). Les développements réalisés, depuis la mise en place du dispositif de traction au laboratoire, permettent cependant d'avoir une bonne fiabilité des résultats limitant ainsi beaucoup la dispersion associée à la technique elle-même.

Afin de mieux identifier la dépendance entre le champ de contraintes, subi localement par le matériau lors de la recuisson, et l'effet de texture induit, des essais complémentaires de diffraction des neutrons sur des éprouvettes refroidies sous un chargement de compression biaxiale pourraient être réalisés. L'objectif serait alors d'identifier la présence d'une texture cristallographique associée, conformément à celle relevée en bord de bloc au cours de notre étude. Enfin, il serait également intéressant d'effectuer une caractérisation cristallographique in-situ lors de refroidissements sous contrainte, en utilisant la diffraction des neutrons ou la diffraction des rayons X, afin de suivre l'occurrence de la texture au moment même du

passage de la transformation $Q \rightarrow M$. Il n'existe toutefois pas actuellement de dispositif opérationnel aux grands instruments (ESRF), capable de travailler aux températures considérées (au-dessus de 1000°C).

Par ailleurs, des analyses EBSD pourraient être effectuées plus systématiquement sur des échantillons bruts de recuisson ou issus de refroidissements sous contrainte. Cela pourrait permettre de vérifier l'hypothèse évoquée de sélection de variantes pour l'interprétation de nos résultats. Cette technique présente cependant des limites en termes de dimension de cartographie (et donc de volume représentatif) ainsi qu'une certaine complexité dans la mise en œuvre et l'analyse des résultats.

Annexes

Annexe 1

Relations entre indices optiques et axes cristallographiques d'un monocristal de zircon monoclinique (baddeleyite)

Les directions des indices optiques sont liées à celles des axes cristallographiques du cristal considéré. Les relations entre les indices optiques et les axes cristallographiques observées dans le cas d'un minéral de baddeleyite (zircon monoclinique cristallisée) sont schématisées dans la **figure III.20** [HIEM-55].

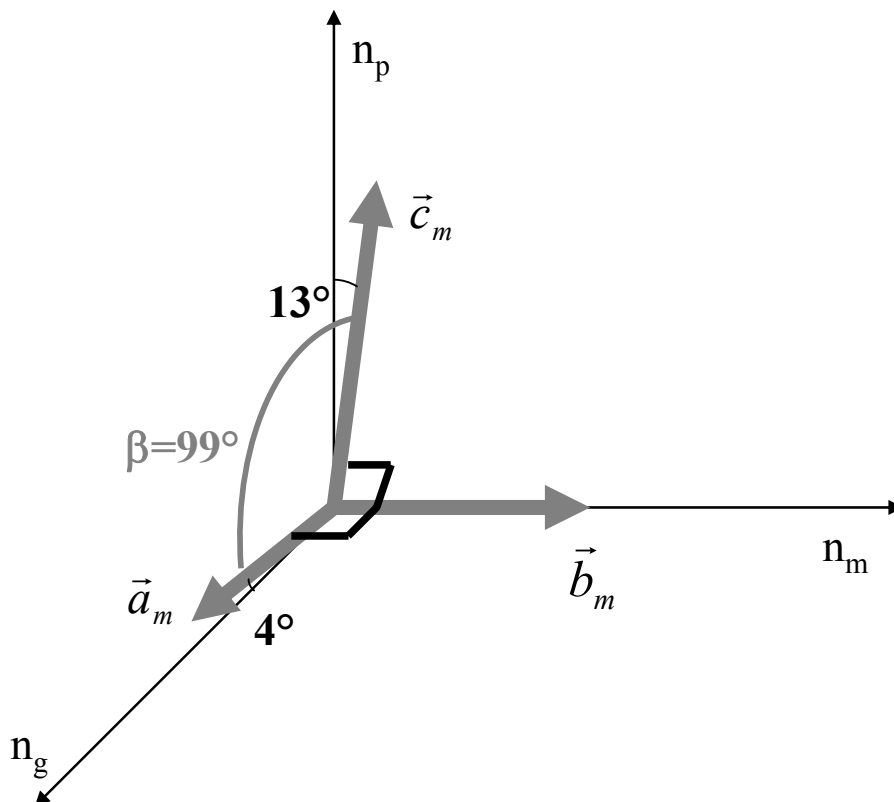


Figure A1-1 : Relations angulaires entre les indices optiques et les axes cristallographiques d'un cristal de zircon monoclinique (dans un minéral de baddeleyite) [HIEM-55].

Même si il existe une désorientation entre ces différents axes, entraînée en particulier par la présence d'un angle $\beta = 99^\circ$ entre les axes \vec{a}_m et \vec{c}_m , les axes cristallographiques \vec{a}_m , \vec{b}_m et \vec{c}_m apparaissent, en première approximation, relativement bien alignés (à 13° près) avec les

indices optiques du cristal. Il existe ainsi une relation assez simple entre la manifestation du comportement biréfringent d'un cristal et l'orientation de ses axes cristallographiques. Dans le cas d'un polycristal correspondant à un ensemble de variantes monocliniques toutes issues d'un même germe cubique (cas des lobes dendritiques au sein des matériaux THTZ), il devrait en toute rigueur présenter un comportement monoréfringent si toutes les variantes étaient présentes dans une même proportion (symétrie statistiquement cubique). Si cette répartition statistique n'est pas respectée, un phénomène de biréfringence peut alors apparaître. Il est alors logique que, lorsqu'un tel phénomène est observé (cas des matériaux THTZ de l'étude), la direction des indices optiques soit alors en bonne correspondance géométrique (à 13° près) avec les axes cristallographiques monocliniques, eux-mêmes très proches de ceux du germe cubique qui leur a donné naissance.

Annexe 2

Explication des divergences parfois constatées dans les mesures de propriétés d'élasticité issues de différentes techniques

Dans le cas d'un matériau isotrope et présentant un comportement parfaitement élastique linéaire, le module d'élasticité en traction-compression E , **appelé module d'Young**, relie la contrainte à la déformation, par la loi de Hooke $\sigma = E\varepsilon$. Dans un tel cas, **la mesure de la déformation associée à un niveau de contrainte donné doit conduire à une valeur très similaire quelque soit la technique appliquée**. Pourtant, dans les faits, de multiples erreurs associées à la difficulté de mesure de faibles déformations (notamment dans les matériaux céramiques) sont constatées, en raison de dispositifs extensométriques de précision insuffisante ou encore de problèmes expérimentaux (par exemple enfoncement des appuis lors d'un essai de flexion).

Si le matériau ne présente pas un comportement parfaitement linéaire (comportement endommageable, visco-plasticité,...), il faut alors être en mesure d'estimer le niveau du seuil de contrainte à partir duquel la non-linéarité se développe, afin de ne pas mesurer un pseudo module d'Young qui pourrait alors intégrer une part de cette non-linéarité. En particulier, si la valeur de ce seuil est très basse (par exemple dans le cas de nos matériaux THTZ à haute température en raison de leur forte viscoplasticité), les paramètres d'essais et les mesures de pente doivent être adaptées au seuil de validité considéré, en gardant à l'esprit qu'une erreur de la mesure sera alors d'autant plus marquée que la vitesse de sollicitation est faible.

La mesure de module d'Young effectuée par échographie ultrasonore met en œuvre des vitesses de sollicitation élevées (fréquence du signal d'environ 110 kHz), mais surtout induit des niveaux de déformation très faibles (typiquement $3 \cdot 10^{-6}\%$). Le module d'Young ainsi mesuré correspond donc à la pente en pied de courbe, dans la partie élastique, lorsque la déformation subie par le matériau est encore faible. La mesure de E obtenue par essai de traction, est dans notre cas effectuée par calcul de la droite de régression linéaire, le plus souvent entre 0 et 0,5 MPa, sur la courbe contrainte-déformation. On pourrait également choisir de faire une évaluation sécante (droite reliant l'origine au point de la courbe correspondant au point à 0,5 MPa) ou tangente (pente d'une tangente en chaque point de la courbe contrainte-déformation). En présence de viscoplasticité à haute température, toutes ces valeurs, sont inévitablement entachées d'erreurs.

Ces considérations sont illustrées schématiquement en **figure A2-1**, où l'on peut voir que le module d'Young E_T (traction) est alors inférieur au module d'élasticité E_{US} (échographie ultrasonore), pour un matériau présentant un comportement fortement visco-plastique, avec un seuil de développement de non linéarité très bas.

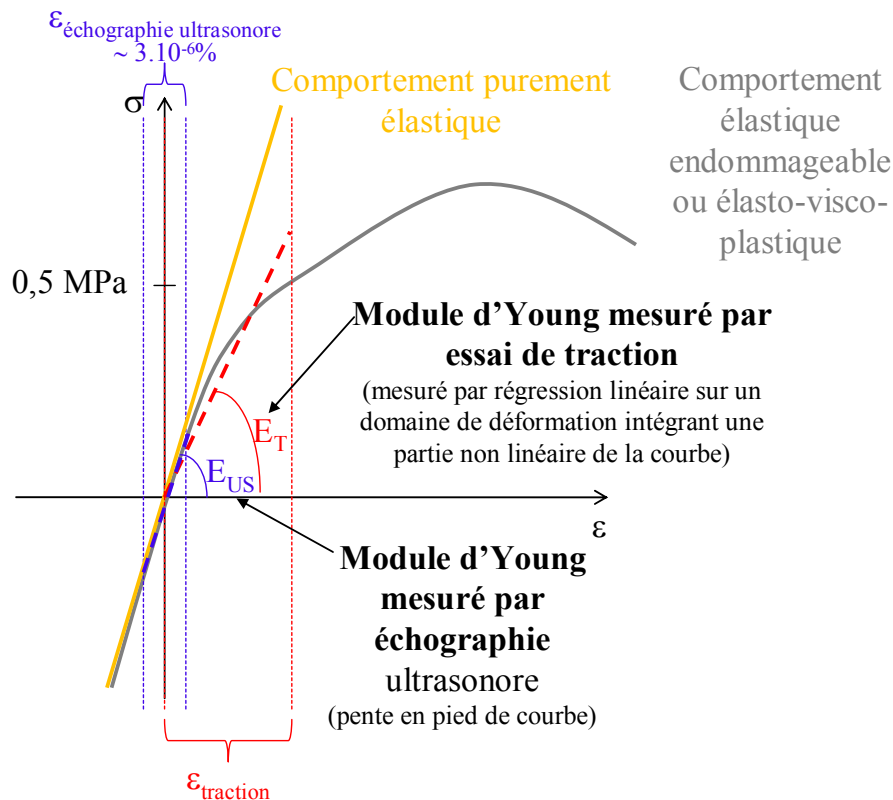
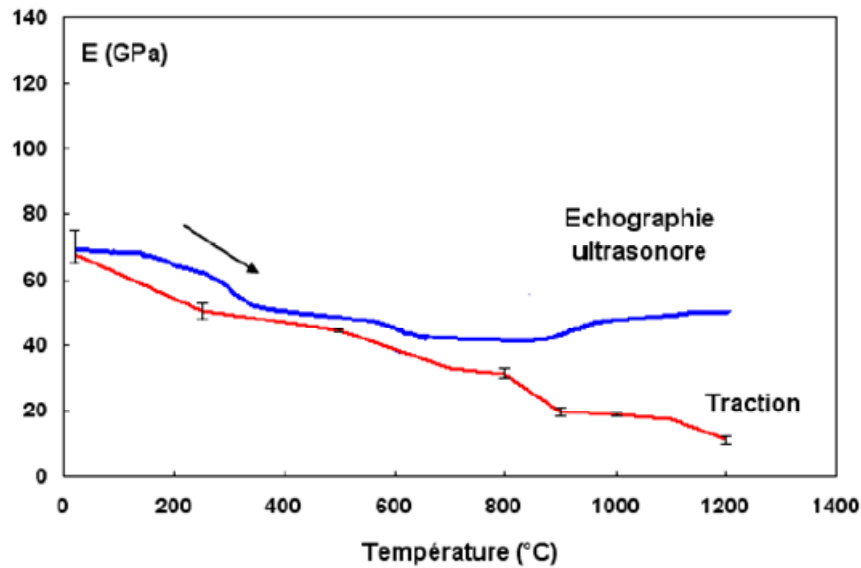
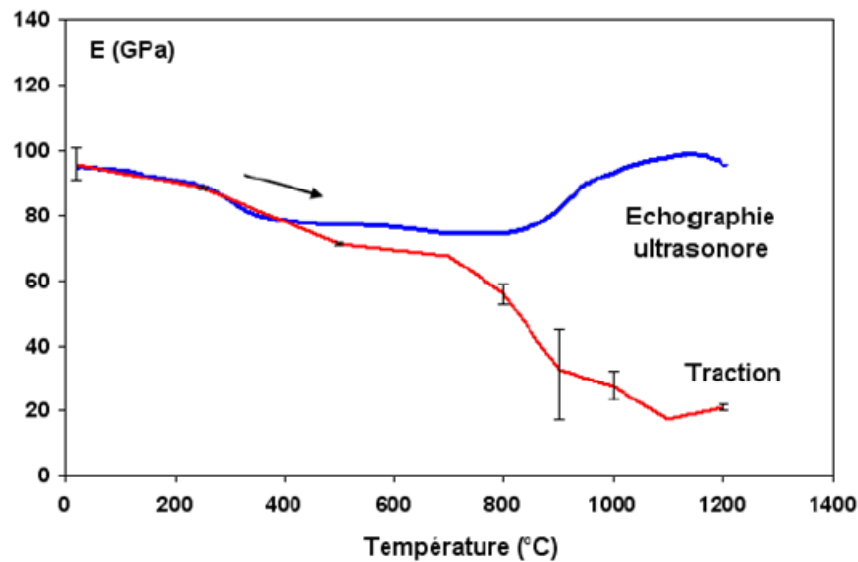


Figure A2- 1 : Illustration schématique de la divergence entre le module d'Young mesuré par échographie ultrasonore (δ_e) et celle mesurée par essai de traction (δ_i), pour un matériau présentant un comportement visco-plastique important.

Plusieurs études réalisées antérieurement au sein du GEMH illustrent ces différences. A titre d'exemple, les figures suivantes présentent l'évolution du module d'élasticité relevée au cours d'un traitement thermique, d'une part par échographie ultrasonore et d'autre part lors d'essais de traction sur différents matériaux. La première série de données (**figure A2-2**) a été recueillie lors de la thèse de M. Ghassemi Kakroudi [KAKR-07] sur un béton réfractaire à basse teneur en ciment et à base d'andalousite (And-BTC) et sur un autre béton réfractaire à ultra basse teneur en ciment et à base de bauxite (Bau-UBTC). Les paramètres de mesure sont sensiblement les mêmes que ceux utilisés au cours de notre étude, à l'exception du module qui est calculé ici sur le pied de courbe entre 0 et 0,6 MPa (contre 0,5 MPa pour les essais sur les THTZ) pour les essais de traction.



a



b

Figure A2- 2 : Comparaison de l'évolution du module d'Young en fonction de la température obtenue par échographie ultrasonore et essais de traction au cours d'un traitement thermique à 1200°C pour un béton réfractaire And-BTC (a) et Bau-UBTC (b) [KAKR-07].

On constate que les valeurs mesurées à basse température sont sensiblement identiques pour les deux matériaux réfractaires. A partir de 800°C, une divergence importante est constatée. Celle-ci est due à la contribution croissante avec la température d'une composante visco-plastique (phase vitreuse) qui entraîne une forte dépendance à la vitesse de sollicitation, et la prise en compte croissante de cette composante lors des mesures par essais de traction. En effet, la déformation issue de l'échographie ultrasonore est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6} \%$ alors que celle mesurée en traction avoisine $2 \cdot 10^{-3} \%$.

Les mêmes conclusions peuvent être établies lors de mesures de module d'élasticité réalisées sur des bétons à basse teneur en ciment (**figure A2-3**) à base de carbure de silicium notés B-SF60 et B-CV85, lors de traitements thermiques à 1200°C [BAHL-09].

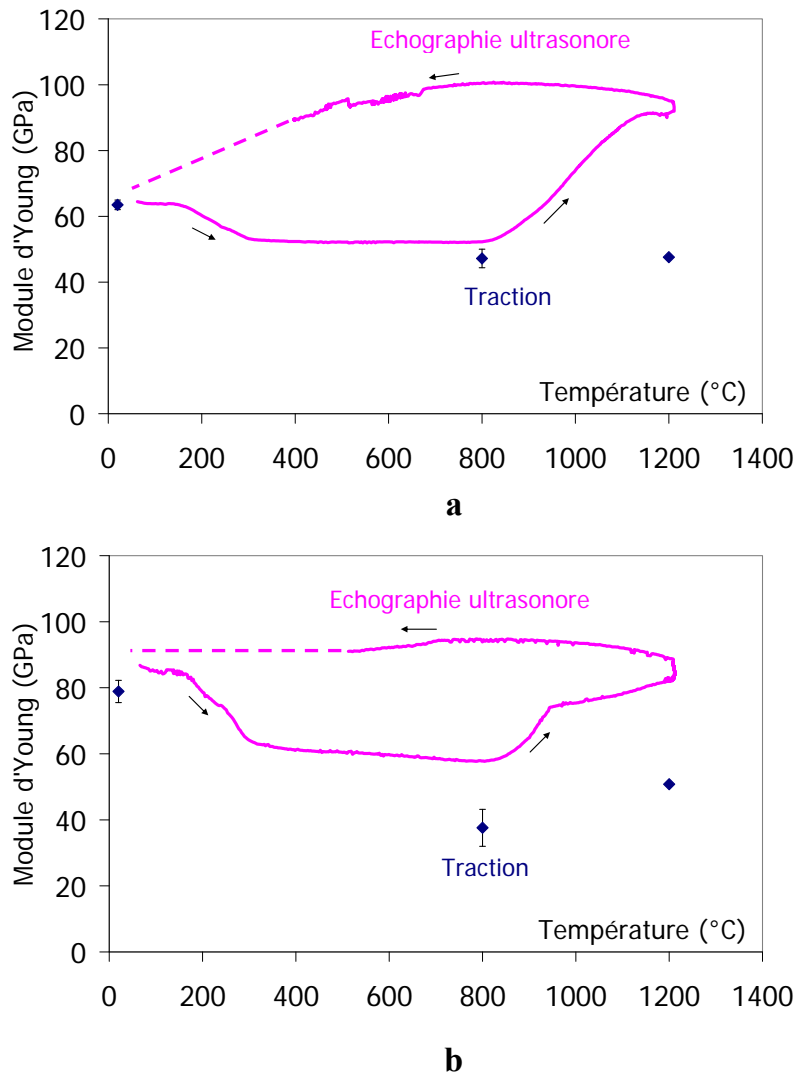


Figure A2- 3 : Comparaison de l'évolution du module d'Young en fonction de la température obtenue par échographie ultrasonore et par essai de traction : B-SF60 (a), B-CV85 (b) [BAHL-09].

Références bibliographiques des annexes

- [BAHL-09]** O. Bahloul, Evolutions en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium, Thèse, Université de Limoges, 2009.
- [HIEM-55]** S.A. Hiemstra, Baddeleyite from Phalobarwa, Eastern Transvaal, Am. Mineralogist, 40, 1955, 275-282.
- [KAKR-07]** M. G. Kakroudi, Comportement thermomécanique en traction de bétons réfractaires : influence de la nature des agrégats et de l'histoire thermique, Thèse, Université de Limoges, 2007.

Résumé

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du Programme National de Recherche sur des NOUVEAUX REFRACTAIRES VERRIERS (NOREV), et porte sur l'étude de deux nuances de matériaux réfractaires à très haute teneur en zircone (THTZ) obtenus par électrofusion. L'objectif était de comprendre les mécanismes microstructuraux à l'origine de l'évolution des propriétés mécaniques de ces deux matériaux au cours de l'étape de recuisson (refroidissement contrôlé post-fusion), et d'évaluer l'influence de la composition de leur phase vitreuse. Une étude détaillée de la microstructure héritée des mécanismes de solidification et des passages successifs des transformations de phase de la zircone a permis d'expliquer l'origine des différentes hétérogénéités présentes au sein d'un bloc et de révéler la complexité de l'organisation multi-échelle des THTZ (sélection de variantes cristallographiques). L'étude des propriétés d'élasticité par techniques ultrasonores au cours d'un traitement thermique à 1500°C, a montré l'influence notable du passage de la transformation martensitique quadratique→monoclinique de la zircone et de la rigidification de la phase vitreuse sur le comportement mécanique des matériaux, avec notamment le développement d'un endommagement en fin de cycle. De plus, des essais de traction et de compression réalisés au refroidissement, ont mis en évidence le comportement visco-plastique plus marqué à haute température du THTZ-B par rapport au THTZ-A. Ceci résulte d'une évolution très différente des viscosités des deux phases vitreuses. Par ailleurs, la relation entre le champ de contraintes présent au sein du bloc, lors de la recuisson, et l'organisation cristallographique locale du matériau a été étudiée, en particulier, par des essais de refroidissement sous contrainte.

Mots-clés : Réfractaires, zircone, variantes, propriétés thermomécaniques, transformation martensitique, texture cristallographique.

Abstract

This thesis has been carried out under the National Program of Research on new glass refractories (NOREV), focusing on the study of two shades of refractories with a very high content of zirconia (THTZ) obtained by a fused-cast process. The objective was to understand the microstructural mechanisms responsible for changes in mechanical properties of these materials during the annealing step (controlled cooling after melting), and to assess the influence of composition their glassy phase. A detailed study of the microstructure inherited from the solidification mechanisms and successive runs of phase transformations of zirconia has helped to explain the origin of different heterogeneities present within a block and to reveal the complexity of the multi-scaled organization of THTZ materials (selection of crystallographic variants). The study of elastic properties by ultrasonic techniques during a heat treatment at 1500°C, showed the significant influence of the transformation from tetragonal → monoclinic martensitic transformation of zirconia and the stiffening of the glassy phase on the mechanical behavior of materials, including the development of damage at the end of the cycle. Moreover, tensile and compressive tests performed during a cooling stage, have highlighted the higher viscous-plastic behavior at high temperature of THTZ-B compared to THTZ-A. This follows a very different evolution of viscosities of the two glassy phases. Furthermore, the relationship between the stress field in this block during the annealing, and local crystallographic organization of the material was studied, in particular, by cooling under stress tests.

Keywords : Refractories, zirconia, variants, thermomechanical properties, martensitic transformation, crystallographic texture.