



**HAL**  
open science

## Caractérisation de l'endommagement d'origine thermique de réfractaires de type électrofondu par techniques acoustiques à haute température

Edwige Yeugo-Fogaing, Marc Huger, Thierry Chotard, Christian Gault

► **To cite this version:**

Edwige Yeugo-Fogaing, Marc Huger, Thierry Chotard, Christian Gault. Caractérisation de l'endommagement d'origine thermique de réfractaires de type électrofondu par techniques acoustiques à haute température. *Matériaux 2006*, 2006, Dijon, France. 7 p. hal-00144564

**HAL Id: hal-00144564**

**<https://hal.science/hal-00144564>**

Submitted on 3 May 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Caractérisation de l'endommagement d'origine thermique de réfractaires de type électrofondu par techniques acoustiques à haute température

YEUGO FOGAING Edwige<sup>a</sup>, HUGER Marc<sup>b</sup>, CHOTARD Thierry<sup>b</sup>, GAULT Christian<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ecole des Mines de Paris, Centre des Matériaux P.M. Fourt BP 87, 91003 Evry Cedex, France

<sup>b</sup> Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes, ENSCI, 47 à 73 av. Albert Thomas, 87065 LIMOGES, France

---

### RESUME

L'étude des corrélations entre les évolutions du module d'Young mesuré par ultrasons en fonction de la température et les transformations physico-chimiques dans des réfractaires électrofondus à moyenne (40% massique) ou haute (94% massique) teneur en zircon a permis de mettre en évidence l'importance de l'endommagement. Le module d'Young de ces matériaux présente une évolution en boucle d'hystérésis. Au cours du chauffage, on observe une croissance de module sous l'effet de la guérison des défauts (différentiels de dilatation, phase vitreuse), et lors du refroidissement, une décroissance de module liée à l'endommagement. Cet endommagement, dont l'origine se trouve, soit dans les désaccords dilatométriques entre phases (contraintes internes), soit dans la transformation de phase de la zircon (changements volumiques) a également été mis en évidence par une mesure d'émission acoustique à haute température. L'évolution de la viscosité de la phase vitreuse joue un rôle majeur dans l'évolution de cet endommagement.

**MOTS-CLES :** *électrofondus ; endommagement ; zircon ; phase vitreuse ; acoustique*

---

### 1 - Introduction

Le procédé d'élaboration des électrofondus peut être par lui-même préjudiciable pour la qualité du produit. Après la fusion à haute température, il est en effet d'usage de contrôler le refroidissement afin d'éviter ou de limiter l'endommagement. Ce dernier n'est en effet pas souhaitable dans l'utilisation en service (majoritairement en verrerie) d'autant plus que les pièces sont souvent maintenues à haute température pour de longues durées. Les conditions de solidification sont également déterminantes pour la qualité du produit. Cette influence apparaît dans la taille des grains ainsi que dans une éventuelle orientation des cristaux formés.

Il est donc essentiel de comprendre le comportement en service de ces matériaux, ce qui passe entre autres par une meilleure connaissance des transformations microstructurales impliquées. Ce projet est l'une des bases du programme de recherche PROMETHEREF (2002-2006) qui a rassemblé plusieurs laboratoires et partenaires industriels.

Le présent document rapporte les résultats d'une étude par méthodes acoustiques menée sur deux types de réfractaires électrofondus à moyenne (40% massique) et haute (94% massique) teneur en zircon. L'accent est particulièrement mis sur la caractérisation de l'endommagement généré par les traitements thermiques.

### 2 - Les matériaux étudiés

Spécialement élaborés par Saint-Gobain, les matériaux concernés par cette étude appartiennent au système ternaire Alumine-Zircon-Silice (AZS). Le premier matériau, à 40% (massique) de zircon, est un AZS qui contient également 43% de corindon et 17% de phase vitreuse. Sa microstructure présente des cristaux de zircon "libre" jouxtant des particules d'eutectique alumine-zircon (et parfois de corindon), le tout noyé dans une phase vitreuse silico-alumineuse (cf. Figure 1a). Le second matériau est à très haute teneur en zircon (THTZ - 94% massique) et se présente sous la forme de grains de zircon entourés par un film de phase vitreuse. Cette microstructure est observée au MEB sur une surface polie (cf. Figure 1b). Par contre, en 3D, des images collectées par tomographie X [1,2] révèlent que les particules de zircon sont en fait interconnectées à courte échelle, et que la phase vitreuse est quasi-continue autour de ces amas de forme irrégulière (cf. Figure 1c).

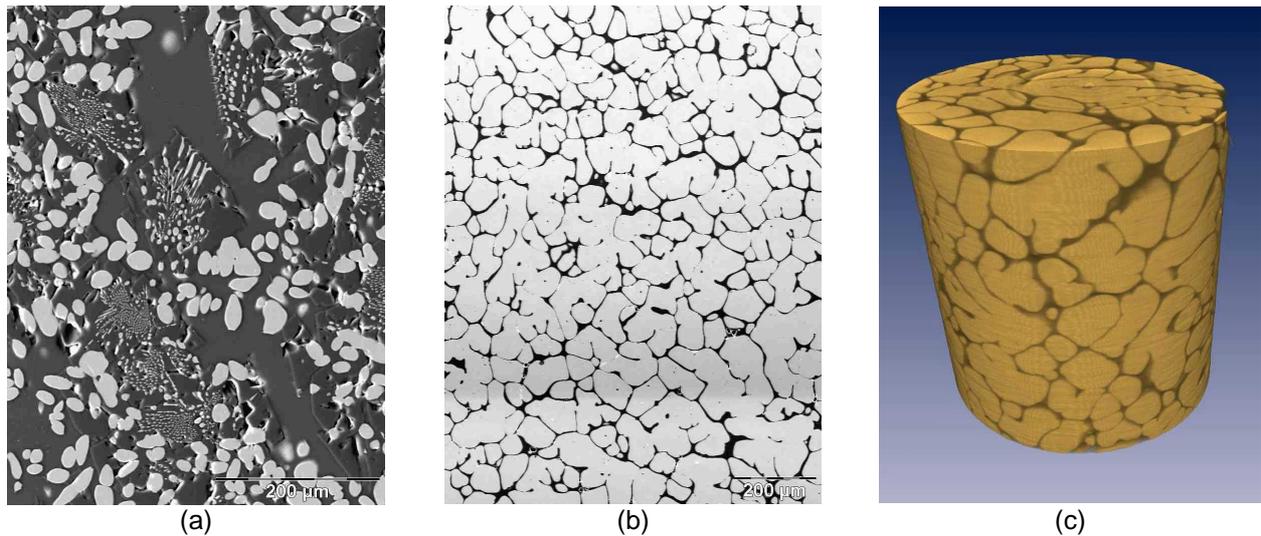


Figure 1 : Microstructure des matériaux AZS (a) et THTZ (b et c)

### 3 - Techniques expérimentales

L'échographie ultrasonore et l'émission acoustique ont été appliquées à la caractérisation de l'endommagement à haute température.

La première technique permet de suivre in-situ les évolutions du module d'Young en fonction de la température [3]. Des ondes ultrasonores générées par un transducteur (fréquence centrale : environ 140 kHz) sont guidées à travers l'échantillon placé dans un four. La détermination de la vitesse de propagation ( $V$ ) de ces ondes permet de calculer le module d'Young ( $E$ ) par la formule :

$$E = \rho \cdot V^2 = \rho \cdot \left( \frac{2 \cdot L}{\tau} \right)^2$$

où  $\rho$ ,  $L$  et  $\tau$  représentent respectivement la masse volumique du matériau, sa longueur et le temps mis par les ondes pour effectuer un aller-retour à travers l'échantillon. Ce paramètre étant fortement lié à la microstructure du matériau et aux propriétés de ses constituants, sa mesure constitue un moyen de caractérisation des transformations physico-chimiques au cours d'un traitement thermique.

Un capteur d'émission acoustique (175 – 1000 kHz) a été adapté au montage d'échographie ultrasonore, ce qui a permis d'enregistrer, en fonction de la température, les différents signaux d'activité acoustique issus de l'échantillon placé dans le four [4]. Une analyse des résultats obtenus en terme de nombre de signaux (salves) cumulés normalisés à 100% a été effectuée. Sur une même base de temps, ces données ont ensuite été corrélées aux évolutions de température afin d'en déduire les températures caractéristiques des divers phénomènes.

Pour les deux types d'essais, les mêmes conditions opératoires ont été appliquées. Cependant, les résultats obtenus en émission acoustiques n'ont été exploités que qualitativement. Les essais ont été menés jusqu'à 1500°C en moyenne et une vitesse de montée en température de 5°C/min a été appliquée.

### 4 – Résultats

#### 4.1 - Variation du module d'Young jusqu'à 1500°C dans le matériau AZS

Les variations du module d'Young de l'AZS se présentent sous la forme d'une boucle d'hystérésis (cf. Figure 2), avec globalement une croissance de module au chauffage, et une décroissance au refroidissement. Ce comportement est caractéristique de matériaux présentant un endommagement [5], la croissance de module correspondant à la fermeture des défauts, et la diminution à leur ouverture (endommagement).

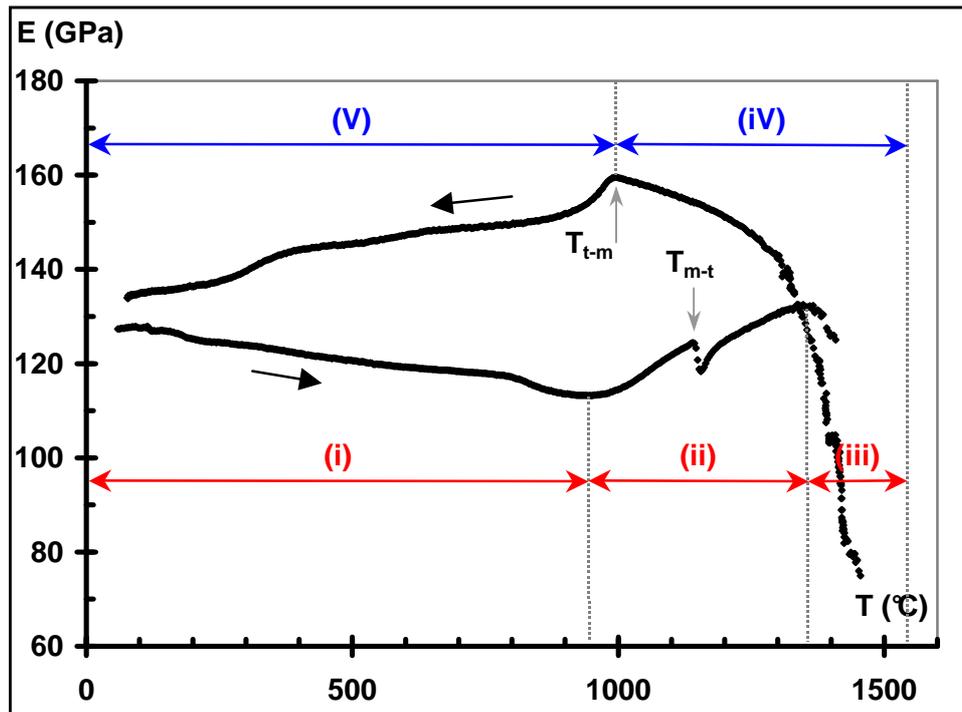


Figure 2 : Variation du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1550°C pour l'AZS

Cette courbe peut être découpée en 5 parties pour lesquelles les phénomènes observés sont les suivants :

- lors du chauffage :

- (i) décroissance régulière de module suivie d'une inflexion vers 800°C ;
- (ii) croissance de module interrompue par une chute brutale aux environs de 1150°C lors de la transformation monoclinique - tétragonale de la zircone ( $T_{m-i}$ ) ;
- (iii) baisse de module associée à une forte atténuation des ondes ultrasonores qui rend les échos inexploitable au-dessus de 1400°C ;

-lors du refroidissement :

- (iv) forte augmentation de module d'Young entre 1550°C et 1000°C ;
- (v) décroissance de module entre la température de transition inverse tétragonale – monoclinique de la zircone ( $T_{t-m} \approx 1000^\circ\text{C}$ ) et la température ambiante.

Les baisses de module constatées lors de la transformation de la zircone sont associés aux effets volumiques qui accompagnent cette dernière, à savoir une contraction volumique au cours du chauffage, et une expansion au refroidissement [6].

#### 4.2 - Variation du module d'Young jusqu'à 1500°C dans le matériau THTZ

De même que pour l'AZS, les variations du module d'Young dans le THTZ se présentent sous la forme d'un cycle d'hystérésis (cf. Figure 3). Cette courbe peut également être divisée en 5 parties :

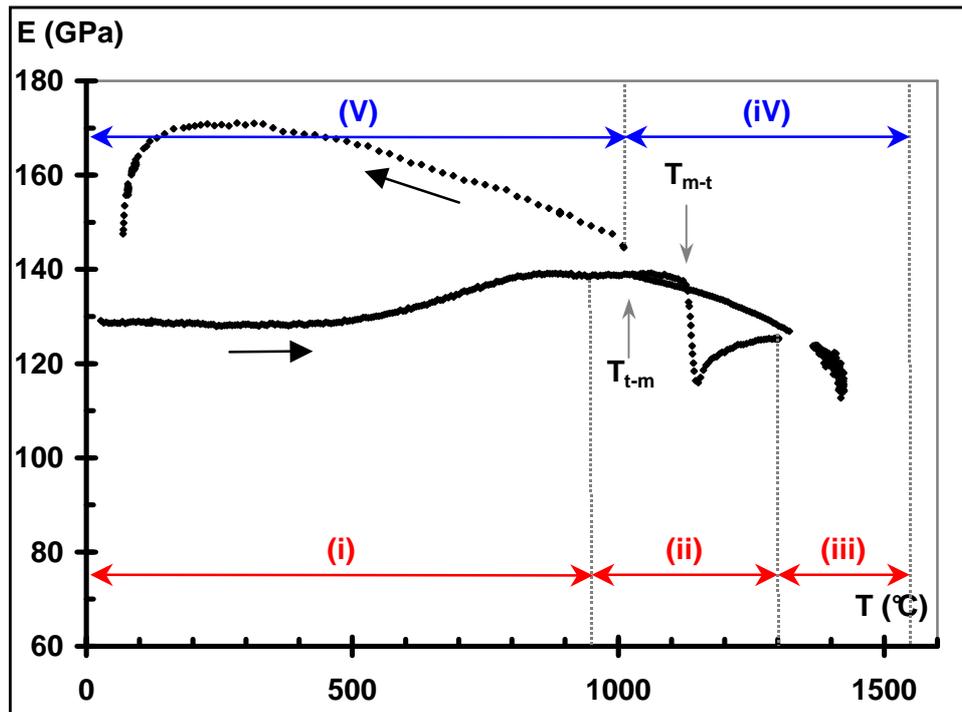


Figure 3 : Variation du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1550°C pour le THTZ

- (i) quasi-constance puis croissance de module entre 500 et 800°C
- (ii) quasi-constance puis croissance de module interrompue par une chute brutale lors de la transition m-t de la zirconie ;
- (iii) décroissance réversible du module d'Young (à partir de 1300°C) associée, comme dans le cas de l'AZS, à une atténuation des ondes ultrasonores ;
- (iv) croissance du module ;
- (v) croissance brusque du module lors de la transformation t-m de la zirconie vers 1000°C ( $T_{t-m}$ ), puis augmentation régulière avant la chute qui se produit autour de 200°C.

Contrairement à l'AZS, la chute de module au dessus de 1300°C est moins importante et les effets de la transformation de la zirconie ne sont pas identiques au chauffage et au refroidissement.

#### 4.3 – Résultats d'émission acoustique

L'activité acoustique de l'AZS et du THTZ est représentée sur les Figure 4a et 4b par le nombre de salves cumulées normalisé, en fonction de la température. Ces enregistrements ont été faits au cours de cycles thermiques menés jusqu'à 1500°C.

Le nombre de signaux relevés est plus important au début du chauffage à partir de 500°C puis lors du refroidissement. Au-dessus de 1000°C, les deux matériaux présentent également une activité acoustique ralentie, surtout dans le cas de l'AZS. Par ailleurs, dans le THTZ (où la teneur en zirconie est plus importante), la transformation de phase de la zirconie s'accompagne ici d'une faible augmentation du nombre de salves.

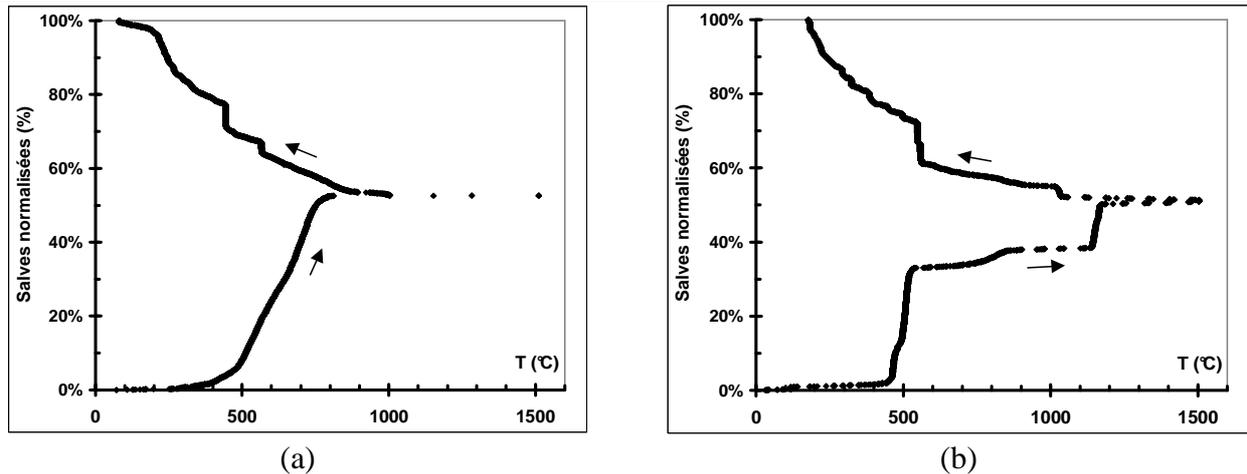


Figure 4 : Activité acoustique de l'AZS (a) et du THTZ (b) représentée par le nombre de salves cumulées normalisées au cours d'un traitement thermique jusqu'à 1500°C (palier 1 h)

## 5 – Interprétations

### 5.1 – Sources d'endommagement possibles dans les électrofondus du système AZS

Les traitements thermiques effectués sur les électrofondus (par exemple lors du refroidissement pendant l'élaboration) peuvent entraîner le développement de contraintes internes (à cause des désaccords dilatométriques entre les différents constituants) qui pourraient aboutir à la création d'endommagements. A cette cause irréfutable d'endommagement, il faut rajouter la transition de phase de la zircone, dont les changements volumiques associés pourraient également provoquer ce type de phénomène. Ces endommagements se manifestent en échographie ultrasonore par une baisse de module d'élasticité, et en émission acoustique par une recrudescence du nombre de signaux enregistrés.

#### 5.1.1 – Les désaccords dilatométriques

Partant de la température de fusion des poudres d'oxydes ( $T > 1800^{\circ}\text{C}$ ), au cours du refroidissement, le niveau de contrainte dans les électrofondus est d'autant plus élevé que l'on se rapproche de la température ambiante. Les courbes d'évolution du module d'Young de l'AZS et du THTZ présentent ainsi une décroissance de module lors du refroidissement, car entre la phase vitreuse, les particules d'eutectique et de zircone, il existe un différentiel de dilatation. En effet les valeurs de coefficient d'expansion thermique moyen de la phase vitreuse, de l'alumine et de la zircone sont respectivement de l'ordre de  $6, 8$  et  $9 \times 10^{-6}$  [6,7,8]. Ces effets d'endommagement sont exacerbés, comme le montre la courbe d'évolution du module dans le cas du THTZ autour de  $200^{\circ}\text{C}$ , à cause de l'anisotropie de dilatation de la zircone monoclinique qui amplifierait les désaccords dilatométriques et pourrait même causer de la fissuration au sein des particules de zircone entre les différents sous-domaines. Cet effet d'endommagement se poursuit dans le THTZ à température ambiante, effet mesuré par ailleurs par échographie ultrasonore et émission acoustique et observé par microscopie électronique [6,9].

Tous ces effets d'endommagement entraînent les évolutions de module d'Young en cycle d'hystérésis constatées (avec des valeurs initiales faibles en comparaison de celles escomptées).

#### 5.1.2 – La transformation de la zircone

A partir de données bibliographiques sur des monocristaux et par l'utilisation de modèles analytiques, de calcul des modules d'élasticité des polycristaux, la courbe d'évolution du module d'Young de la zircone pure a pu être établie entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $1500^{\circ}\text{C}$  [6,10,11]. Elle met en évidence deux points essentiels en ce qui concerne la transition allotropique de la zircone :

- la phase tétragonale est moins rigide que la phase monoclinique, ce qui signifie que le THTZ présente lors de cette transformation les effets intrinsèques de chacune d'elles, avec cependant des amplitudes différentes entre le chauffage et le refroidissement ;
- les évolutions contradictoires du module (dans l'AZS) ou encore la différence d'amplitude dans les effets s'expliquent par une superposition d'effets induits par les changements volumiques associés à la transition. Au cours du chauffage, la contraction volumique

entraîne des décohésions autour des particules de zircone, tandis qu'au refroidissement on observe plutôt des fissures à cause de l'expansion volumique.

Des études réalisées sur des matériaux électrofondus de composition différente ont permis de démontrer que l'environnement des particules de zircone est déterminant pour les variations du module d'Young des matériaux étudiés. Des particules de zircone noyées dans un environnement relativement rigide comme l'alumine (particules d'eutectique alumine – zircone de l'AZS) engendrent un endommagement plus important que lorsqu'elles sont contenues dans un milieu viscoplastique comme la phase vitreuse.

Ainsi, lors de la transition de phase de la zircone au chauffage, le THTZ et l'AZS présentent une baisse de module correspondant aux effets cumulés de la différence de modules intrinsèques des phases monoclinique et tétragonale et des décohésions. Au refroidissement par contre, la fissuration induite par l'expansion volumique est plus importante dans l'AZS qui présente alors une décroissance de module. En émission acoustique, c'est dans le cas du THTZ qui contient plus de zircone que l'on constate une augmentation du nombre de signaux au passage de cette transition.

## 5.2 – Effet de la phase vitreuse

La phase vitreuse des électrofondus a pour rôle d'accommoder les différentes contraintes initiées soit par les traitements thermiques, soit par les transformations physico-chimiques. Afin d'analyser l'influence de ce constituant, des études ont pu être réalisées sur une phase de synthèse dont la composition chimique se rapprochait de celle de la phase vitreuse contenue dans les deux matériaux. Suivant l'évolution de sa viscosité en fonction de la température, c'est-à-dire selon qu'elle est élastique ou viscoplastique, cette phase influence énormément le comportement des matériaux, surtout celui de l'AZS. La température de transition vitreuse a ainsi été identifiée par échographie ultrasonore et par dilatométrie vers 780°C. En dilatométrie, le ramollissement de cette phase est observé au-dessus de 900°C [6].

Lors du passage de la transition vitreuse, le module d'Young de l'AZS qui contient 17% massique de phase vitreuse décrit l'inflexion constatée, contrairement au THTZ qui n'en contient que 6% massique.

A plus haute température, lorsque sa viscosité est plus faible, la phase vitreuse permet de résorber (fermeture provisoire par des effets mécaniques) ou de guérir (fermeture définitive avec transformations et diffusion physico-chimiques) les défauts. Ceci se manifeste en échographie ultrasonore par un effondrement du module au-dessus de 1300°C, puis par une augmentation de module, résultat de l'évolution réversible de la viscosité de la phase vitreuse. La présence de cette phase s'accompagne également d'une absence d'activité acoustique lorsque sa viscosité est faible, surtout dans le cas de l'AZS, car les signaux sont atténués. Ceci pourrait expliquer l'absence d'effet de la transition de la zircone dans l'AZS qui contient plus de phase vitreuse.

## 6 – Conclusion

Le phénomène le plus prépondérant qui apparaît dans cette étude est l'endommagement. A l'issue de l'étape de refroidissement de l'élaboration, les électrofondus présentent un endommagement initial qui tend à se résorber plus ou moins rapidement lorsque le matériau est de nouveau chauffé. Ainsi, dans le cas du THTZ, on constate une augmentation de module et de l'activité acoustique dès 450°C sous l'effet des désaccords dilatométriques. Pour l'AZS par contre, l'effet de la température sur le module d'Young (affaiblissement des liaisons interatomiques qui entraîne une décroissance progressive) est plus important que celui des différentiels de dilatation.

Par la suite, la résorption de défaut (interrompue par la transformation de la zircone) se poursuit, sous l'effet des différentiels de dilatation et de la phase vitreuse dont la viscosité diminue. Lorsque cette dernière devient plus faible, la phase vitreuse permet de guérir les défauts, ce qui aboutit au début du refroidissement à un matériau dont la valeur de module est plus importante, avant que ne survienne en fin de refroidissement un endommagement causé par les différentiels de dilatation entre les phases. Cet endommagement, probablement initié lors de la transition inverse tétragonale - monoclinique de la zircone, se poursuit à température ambiante dans le cas du THTZ. Les causes de cette évolution ne sont pas encore complètement explicitées, mais elles pourraient provenir des mécanismes de corrosion qui favorisent la relaxation des contraintes internes à l'issue du cycle thermique.

## References:

---

- 1 - K. Madi, S. Forest, M. Boussuge, S. Gailliègue, E. Lataste, J.-Y. Buffière, D. Bernard & D. Jeulin, Finite element simulations of the deformation of fused-cast refractories based on X-Ray computed tomography, *Comp. Mat. Sci.* (sous presse).
- 2 - K. Madi, Influence de la morphologie 3D sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus, Thèse de Doctorat Centre des Matériaux - Ecole des Mines de Paris, (soutenance prévue fin 2006).
- 3 - M. Huger, D. Fargeot & C. Gault, High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials, *High Temperature - High Pressure*, **34**, 193-201, 2002.
- 4 - C. Boudet, J.P. Baillez, J. Soro, H. Lemercier, M. Huger & T. Chotard, Caractérisation de l'endommagement de réfractaires cordiérite-mullite à haute température, Communication à Matériaux 2006, Dijon 13-17 novembre 2006.
- 5 - E. D. Case, J. R. Smyth & O. Hunter, Jr., "Microcracking in large-grain  $Al_2O_3$ ," *Materials Science and Engineering*, **51**, 175-179, 1981.
- 6 - E. Yeugo Fogaing, Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires, Thèse de Doctorat Université de Limoges, 2006.
- 7 - G. Aliprandi, Matériaux céramiques et céramiques techniques : I. Eléments de céramurgie et de technologie, Septima, Paris, 1996.
- 8 - R. Stevens, An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics 2nd ed., Magnesium Elektron Ltd, Twickenham, 1986.
- 9 - E. Lataste, Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique, Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- 10 - E. Yeugo Fogaing, M. Huger & C. Gault, Elastic properties and microstructure: study of two fused cast refractory materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* (sous presse).
- 11 - E. Yeugo Fogaing, Y. Lorgouilloux, M. Huger & C. Gault, Young's modulus of zirconia at high temperature, *J. Mater. Sci.*, (sous presse).