

Caractérisation du comportement mécanique endommageable de réfractaires à haute température par couplage de techniques ultrasonores

Thierry Chotard, Marc Huger & Julien Soro

Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI)
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH)
47 à 73 avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex, France
t_chotard@ensci.fr, m_huger@ensci.fr

Résumé :

Les réfractaires à base de cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) et de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sont utilisés comme support de cuisson dans les fours, du fait de leur faible coefficient de dilatation ($3\text{-}4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) qui leur confère une très bonne résistance aux chocs thermiques. Constitués de deux phases présentant des coefficients de dilatation très différents ($1,5$ à $3 \cdot 10^{-6}$ pour la cordiérite et 6 à $7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour la mullite), ces matériaux peuvent s'endommager au cours des cyclages thermiques du fait des contraintes internes induites. L'étude présentée porte sur la caractérisation de l'endommagement généré par ce différentiel de dilatation, grâce à l'application de méthodes ultrasonores comme l'échographie et l'émission acoustique (EA). La mise en œuvre couplées de ces deux techniques permet lors des cycles thermiques effectués (20°C à 1200°C) de suivre en continu, d'une part, l'évolution des propriétés d'élasticité (module d'Young) et, d'autre part, l'activité d'émission acoustique générée dans le matériau. Ces deux caractéristiques étant étroitement liées à l'évolution de l'endommagement dans ce dernier, les réponses obtenues permettent de proposer une chronologie différenciée des mécanismes intervenant lors de la montée en température et du refroidissement.

Abstract :

Refractories containing cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) and mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) are used as support in furnace, because of the low value of their coefficient of thermal expansion (CTE) ($3\text{-}4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) which confers them a very good ability to thermal chock resistance. Composed of two phases presenting very different CTE ($1,5$ to $3 \cdot 10^{-6}$ for cordierite and 6 to $7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for mullite), these materials can develop damage during thermal cycling due to internal stresses. This paper is devoted to the characterization of the damage generated by this CTE mismatch, thanks to the application of ultrasonic techniques like long bar mode echography and acoustic emission. The combination of these two techniques allows, during the applied thermal cycles (20°C with 1200°C), to follow continuously both the evolution of the elastic properties (Young modulus) and the acoustic emission activity generated in the material. The analysis of these two characteristics, which are closely related to the evolution of the damage evolution, make it possible to propose a chronology of the mechanisms (damage, expansion) acting during the heating and the cooling stages.

Mots-clefs : Endommagement, émission acoustique, échographie ultrasonore

1 Introduction

Les matériaux réfractaires en cordiérite–mullite sont très largement utilisés dans l'industrie céramique comme support de cuisson dans les fours. Ils sont donc, dans le cadre de leur utilisation, soumis à des cycles thermiques répétés. Ces matériaux possèdent une microstructure complexe caractérisée par des phases cristallines présentant un différentiel de dilatation, des propriétés d'élasticité différentes et par une phase vitreuse silicatée résiduelle. Il existe, comme dans beaucoup de réfractaires polyphasés, des phénomènes microstructuraux lors des cycles thermiques impliquant des contraintes internes ainsi qu'un endommagement au cours du refroidissement principalement dû au désaccord existant entre les coefficients de dilatation [Ibrahim *et al* (1995)]. Dans cette étude, l'évolution du matériau, et notamment de son endommagement, est suivie par deux méthodes d'investigation ultrasonores complémentaires, ceci pendant des cycles thermiques spécifiques. L'échographie ultrasonore (Echo US) en mode barre longue permet le calcul du module d'Young en température [Baudson *et al* (1999)] et la technique d'émission acoustique (EA) est appliquée pour l'analyse des ondes ultrasonores émises par le matériau lors d'un événement à l'échelle de la microstructure (fissuration, changement de phase, etc.). Dans son utilisation principale, l'EA est appliquée au suivi de la ruine des structures telles que les réservoirs sous pression, les structures porteuses, au suivi de la corrosion et à la

caractérisation de l'endommagement des matériaux soumis à une sollicitation mécanique [Chen *et al* (1992)]. Récemment, cette technique a été appliquée à la caractérisation de la prise de pâtes de ciment et à la détection du vidage de réseaux capillaires lors du séchage de matériaux poreux [Chotard *et al* (2003), (2006)]. Ici, l'originalité de la démarche réside à la fois, dans l'application de la technique d'EA sur un réfractaire soumis à une sollicitation thermique pour caractériser et identifier les phénomènes, mais aussi par son couplage avec l'Echo US afin est mieux interpréter et corrélérer l'effet de l'endommagement sur l'évolution en température des propriétés d'élasticité. La première partie développera les propriétés du matériau étudié ainsi que les méthodes de caractérisation mises en oeuvre, la deuxième partie présentera les résultats obtenus et leurs interprétations.

2 Matériau et méthodes

2.1 Matériau

Les essais ont été réalisés sur un matériau réfractaire de type cordiérite–mullite, utilisé industriellement comme support de cuisson dans l'industrie de la terre cuite. C'est un réfractaire biphasé (Fig. 1) constitué de grains de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), dans une matrice de cordiérite ($2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$). Pour ce matériau commercial, les proportions exactes de chacun des constituants n'ont pas été communiquées. Cependant, les résultats d'analyses pratiquées permettent de se faire idée de la composition (cordiérite : 70% / mullite : 30%). La cordiérite possédant un coefficient de dilatation très bas, présente une excellente tenue aux chocs thermiques ainsi qu'au cyclage. Toutefois, à haute température (à partir de 1200°C), la tenue au fluage de la cordiérite est médiocre. Pour palier à cette faiblesse, on adjoint une deuxième phase, la mullite, qui possède une bonne résistance mécanique à haute température et peut-être élaborée à partir de matières premières peu coûteuses. En effet, la mullite est un aluminosilicate qui peut être obtenu par différentes voies, par transformation (mullitisation) de l'andalousite ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) ou par décomposition de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$). Les réactions peuvent entraîner une phase silicatée résiduelle ou ne pas être parfaitement complètes ce qui peut créer des phases différentes au sein d'un même grain. La mullite possèdent un coefficient de dilatation assez élevé, ce qui entraîne pour le composite, un différentiel de dilatation important avec la cordiérite (Tab. 1). Ce différentiel de dilatation est la source des contraintes internes qui apparaissent lors des cycles thermiques induisant un endommagement significatif au refroidissement.

	Module d'Young (E, GPa)	Coefficient de dilatation ($\alpha, 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)
cordiérite	132	1,4 – 2,6
mullite	220	4,5 – 5,3

Tableau 1 : caractéristiques d'élasticité et de dilatation thermique pour les deux phases.

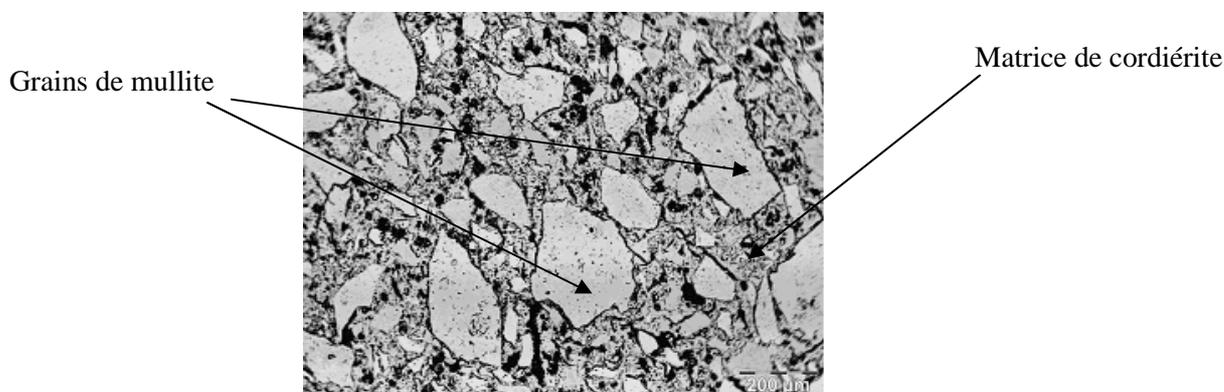


Fig. 1 : Micrographie d'un échantillon de cordiérite-mullite.

2.2 Echographie ultrasonore

Le principal intérêt de cette technique est de pouvoir suivre l'évolution du module d'Young en fonction de la température, ce paramètre étant directement lié à l'endommagement du matériau. Cette mesure se fait dans la configuration dite de "barre longue", c'est à dire que les dimensions latérales de l'échantillon sont faibles devant la longueur d'onde λ de l'onde propagée. (Condition : $d/\lambda < 0.2$). Le module d'Young E est calculé par la formule suivante :

$$E = \rho \times \left(\frac{2e}{\tau} \right)^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Où ρ est la masse volumique de l'échantillon (ici $2,11 \text{ g.cm}^{-3}$), e l'épaisseur traversée et τ le temps de vol de l'onde dans l'échantillon. Cette technique, outre le fait d'autoriser la mesure du module E permet d'avoir une idée globale de l'évolution de l'endommagement du matériau au cours du cycle thermique et de déterminer des températures caractéristiques. Le dispositif expérimental développé au sein du laboratoire est décrit dans la littérature [Huger *et al* (2002)].

2.3 Emission acoustique

Habituellement, l'émission acoustique (EA) est appliquée comme technique de caractérisation non destructive afin de suivre dans le temps l'endommagement de matériaux soumis à des sollicitations mécaniques. Ici, l'application de l'EA a pour objectif de caractériser l'endommagement ou autres transformations du matériau issues d'une configuration thermique particulière. Le dispositif d'acquisition, assez semblable à celui de l'échographie US, est composé d'un capteur, d'un préamplificateur et d'une carte d'acquisition associée à un ordinateur (Fig. 2). Le capteur d'EA est un élément majeur de la chaîne d'acquisition car il recueille l'ensemble des signaux induits par les ondes élastiques créées au sein du matériau dont l'amplitude est supérieure à un seuil fixé afin de les amplifier puis de les enregistrer. Un signal est appelé "salve". Une salve est composée de coups. Un coup est une alternance dans le signal qui n'est enregistré que si son amplitude dépasse le seuil de détection fixé dans les paramètres d'acquisition. Les salves enregistrées sont caractérisées par différents paramètres de forme [Chotard *et al* (2003), (2006)], ainsi que par leur fréquence et leur énergie. Une analyse classique de l'évolution du nombre de salves cumulées au cours du cycle sera également effectuée ainsi qu'un calcul du taux de comptage des salves en fonction de la température considérée :

$$R_T = \frac{d(\text{Salves})}{d(\text{Température})} \quad (\text{Eq. 2})$$

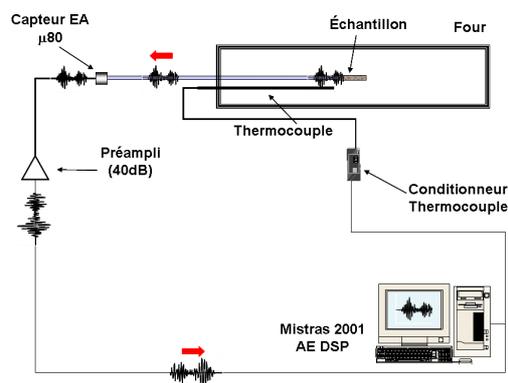


Fig. 2 : Configuration expérimentale de la chaîne d'émission acoustique.

Le cycle thermique est commun aux deux essais. Il comporte 3 étapes : Une montée en température à 5°C par minute jusqu'à 1215°C , un palier de 0,2h (soit 12mn) à la température maximale et un refroidissement à 5°C par minute. La température maximale ainsi que la rampe ont été choisies afin qu'il n'y ait aucune transformation du matériau lors de ce cycle et que les

changements de température soient suffisamment lents pour ne pas créer de fissures à cause de chocs thermiques. On peut ainsi raisonnablement penser que les salves enregistrées seront dues au différentiel de dilatation existant entre les grains et la matrice.

2.4 Dilatométrie

Pour compléter nos investigations et affiner nos interprétations, des essais de dilatométrie ont été réalisés sur des échantillons de dimension ($10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$) grâce à un dilatomètre de marque ADAMEL DI24. Le cycle thermique effectué est le même que précédemment.

3 Résultats et discussion

Il est intéressant de comparer les résultats des deux techniques ultrasonores (Fig.3.) conjointement mises en œuvre et de l'essai de dilatométrie afin de mieux interpréter les phénomènes intervenant lors du cycle thermique de l'échantillon. Compte-tenu des cycles thermiques effectués, la logique de l'expérimentateur voudrait que la discussion des résultats considère comme point de départ la phase de montée en température du matériau. Cependant, d'un point de vue de mécanicien, il nous semble plus judicieux de considérer le début du refroidissement comme état d'équilibre des contraintes internes évoluant lors de la chute de température consécutive à l'élaboration du matériau. Pour cette raison, la discussion sera d'abord menée sur le refroidissement, puis sur la montée en température.

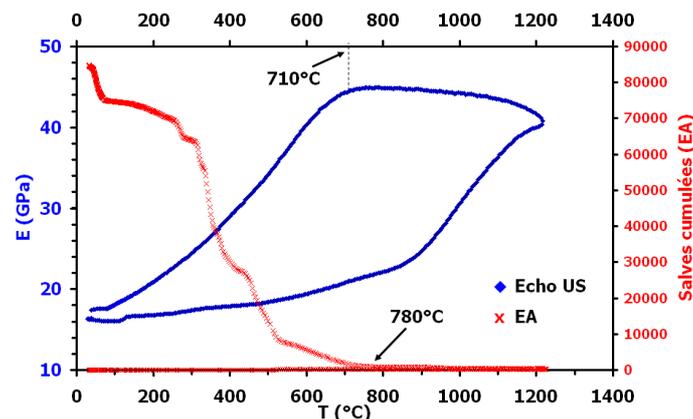


Fig. 3 : Evolution combinée du module d'élasticité et de l'activité acoustique (salves cumulées) en fonction de la température pour un échantillon de cordiérite-mullite.

Un modèle théorique simple du matériau peut être considéré : grains de mullite dans une matrice de cordiérite. D'après ce modèle, le coefficient de dilatation des grains est $\alpha_g = 4,5$ à $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et celui de la matrice est $\alpha_m = 1,4$ à $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Le différentiel de dilatation $\alpha_g - \alpha_m$ est donc positif au cours des cycles thermiques.

Au refroidissement, à l'interface matrice-grain (supposée cohésive en début de refroidissement), la surface de la matrice se trouve sollicitée en compression orthoradiale et en traction radiale (Fig.4a) car son retrait est inférieur à celui du grain ($\alpha_g > \alpha_m$). Cette contrainte va augmenter avec la diminution de température et va induire l'initiation et la propagation de fissures à l'interface jusqu'à sa rupture définitive (décohésion).

Revenu à température ambiante, l'échantillon est très endommagé (Fig. 1) du fait des différents traitements thermiques qu'il a déjà subis. Il n'y a que peu de cohésion entre les grains et la matrice (E faible $\approx 17 \text{ GPa}$). On peut envisager deux phénomènes à la montée en température. Dans un premier temps ($25^\circ\text{C} < T < 870^\circ\text{C}$), on observe une dilatation globale du matériau. Les grains ayant une dilatation plus forte, leur taille se rapproche de celle de la cavité qu'ils occupent et de légers contacts apparaissent à l'interface et génèrent une émission acoustique.

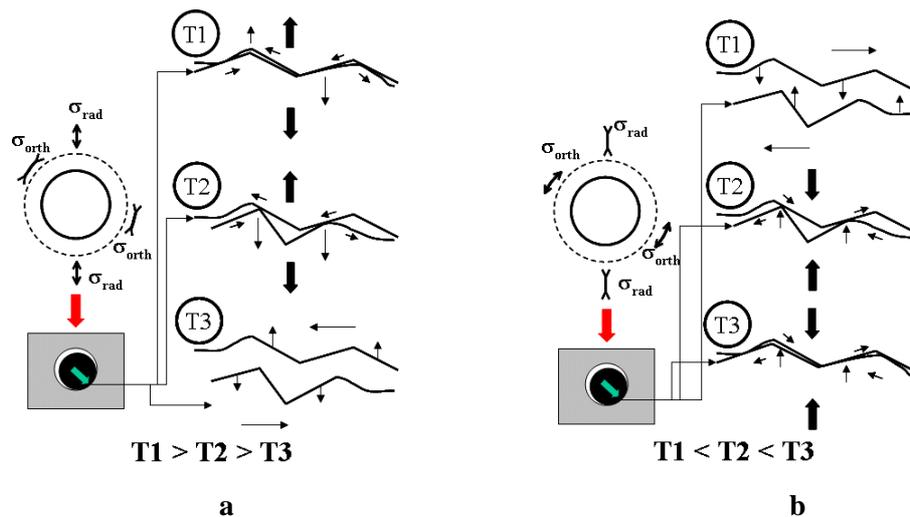


Fig. 4 : **a)** Contraintes résiduelles développées et hypothèses sur les mécanismes intervenant au cours du refroidissement : T1) Sollicitation en traction-cisaillement de l'interface grain-matrice, T2) Initiation de la fissuration, T3) Propagation et décohésion interfaciale généralisée. **b)** Contraintes résiduelles développées et hypothèses sur les mécanismes intervenant au cours du chauffage : T1) dilatation et rapprochement des lèvres de la fissure, T2) premiers contacts et légers frottements, T3) contacts établis et frottements.

On observe en effet une faible augmentation du module d'élasticité couplée à une initiation notable de l'activité acoustique ($R_T = 0,18$ salves / °C) traduisant un début de consolidation du matériau. A partir de 870°C, jusqu'à la température de palier (1215°C), l'augmentation brusque du module associé à un doublement de du taux de comptage d'EA ($R_T = 0,5$ salves/°C) sont très probablement à attribuer à un frottement plus important entre les lèvres de la fissure et une consolidation plus importante au moment où le grain occupe toute la place qui lui est destinée (Fig. 4b). L'interface reconstituée se trouve alors sollicitée en compression cisaillement. Le module a plus que doublé ($E \approx 40$ GPa). Le phénomène de guérison des fissures est également très certainement déclenché au palier. A cette température, une phase vitreuse de viscosité élevée vient combler partiellement les interstices. La courbe dilatométrique (Fig. 5) nous permet d'appuyer les hypothèses. En effet, si l'on observe cette courbe dans la phase de refroidissement, on distingue deux valeurs différentes du coefficient de dilatation thermique. Comme nous l'avons vu, au début de cette phase, l'interface grain-matrice est cohésive et le coefficient de dilatation thermique est celui du matériau non endommagé fortement influencé par celui de la mullite ($5,55 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$). A partir d'une certaine température (600°C pour la dilatométrie), l'effet de la décohésion progressive des grains de mullite provoque la diminution du coefficient de dilatation thermique du composite qui va tendre vers celui de la cordiérite. Cette absence de symétrie dans le comportement entre l'étape de chauffage et le refroidissement peut être expliquée par une hystérèse sur le positionnement des grains au sein de la matrice.

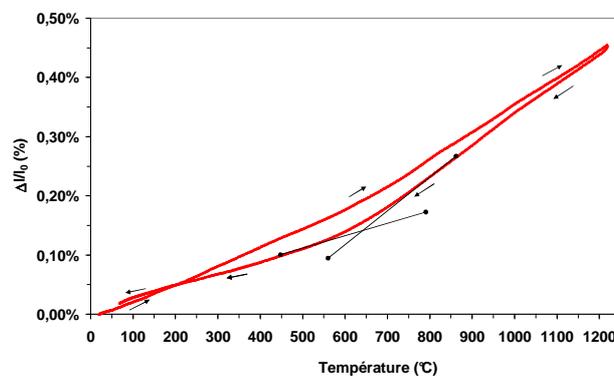


Fig. 5 : Courbe dilatométrique d'un échantillon lors d'un cycle thermique

Il en résulte des contacts précoces à l'interface (enregistrés en EA) qui tendent à faire augmenter le coefficient de dilatation thermique du matériau. On observe également, à des températures supérieures, une inflexion de la dilatation au chauffage. Ce changement de pente est à rapprocher de l'effet de consolidation observé sur la courbe de module. Les contacts sont de plus en plus effectifs à l'interface. Sur la figure 3, on remarque une augmentation de l'activité acoustique très précoce pour la période de refroidissement allant de 1215°C à 780°C, traduisant une probable initiation de l'endommagement. On constate également, sur la courbe échographique, un accroissement du module d'élasticité. Ce phénomène peut être expliqué par la différence entre les deux méthodes de caractérisation. En effet, là où l'échographie US donne une information de vitesse basée sur l'intégration des propriétés mécaniques sur un volume donné, la technique d'émission acoustique est, elle, sensible à tous les événements se produisant dans ce volume. Il n'est donc pas surprenant que, grâce à sa grande sensibilité, l'EA détecte de manière distincte l'apparition de phénomènes bien avant qu'ils n'aient une influence sur le comportement mécanique du matériau, lui-même caractérisé par la technique d'échographie US.

4 Conclusion

D'un point de vue expérimental, les résultats de cette étude montrent :

La bonne corrélation des résultats obtenus avec les deux méthodes ultrasonores et confirmée par les mesures dilatométriques. La grande sensibilité de l'EA aux phénomènes intervenant à faible échelle dans le matériau

La mise en œuvre combinée de ces trois techniques a permis de mieux appréhender les phénomènes intervenant dans ce type de matériau. Des études sont actuellement en cours (analyse EA en fréquence) pour parvenir à une identification précise des mécanismes et réussir à distinguer les phases d'initiation et de propagation de la fissuration.

Concernant la chronologie des phénomènes, les étapes caractéristiques suivantes ont été mises en évidence : Montée en température : dilatation globale et légers contacts à l'interface grain-matrice, puis continuation de la dilatation, des frottements et consolidation des contacts jusqu'à la température maximale. Descente en température : augmentation de la contrainte à l'interface grain-matrice et initiation progressif de l'endommagement, suivie de décohésion générale des grains. Le différentiel de dilatation existant entre les grains de mullite et la matrice de cordiérite engendre inévitablement la formation d'un réseau de microfissures lors du refroidissement. D'autres résultats non présentés ici montrent que cet endommagement affecte les propriétés mécaniques (contrainte à rupture à température ambiante). Cet effet augmente avec le nombre de cycles thermiques appliqués au matériau (pour des températures maximales relativement basses). Lorsque la température maximale est suffisamment importante, la phase vitreuse présente permet la guérison « transitoire » de l'endommagement et induit une restauration des propriétés mécaniques. Dans le domaine des basses températures, en réduisant à la fois les propriétés d'élasticité et le coefficient de dilatation, l'endommagement améliore très vraisemblablement la résistance aux chocs thermiques de ces matériaux.

Bibliographie

- Baudson H., Debucquoy F., Huger M., Gault C., Rigaud M., 1999, Ultrasonic measurement of Young's modulus MgO/C refractories at high temperature, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1895-1901.
- Chen H.L., Cheng C.T., Chen S.E., 1992, Determination of fracture parameters of mortar and concrete beams by using acoustic emission, *Mat. Eval.*, 888-894.
- Chotard T., Smith A., Rotureau D., Fargeot D., Gault C., 2003, Acoustic emission characterisation of calcium aluminate cement hydration at an early stage, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 387-398.
- Chotard T., Quet A., Ersen A., Smith A., 2006, Application of the acoustic emission technique to characterise liquid transfer in a porous ceramic during drying, *J. of Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 1075-1084.
- Huger M., Fargeot D., Gault C., 2002, High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials. *High Temp.-High press.*, **34**, 193-201.
- Ibrahim D.M., Naga S.M., Abdel Kader Z., Abdel Salam E. 1995, Cordierite- Mullite Refractories, *Ceram. Inter*, **21**, 265-269.