



**HAL**  
open science

# Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircone : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique

Arnaud Sibil

## ► To cite this version:

Arnaud Sibil. Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircone : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique. Autre. INSA de Lyon, 2011. Français. NNT : 2011ISAL0081 . tel-00701526

**HAL Id: tel-00701526**

**<https://theses.hal.science/tel-00701526>**

Submitted on 25 May 2012

**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.

## THÈSE

# **Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircon : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique.**

Présentée devant

**L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

Pour obtenir

**Le grade de docteur**

Ecole doctorale : Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Génie des Matériaux

Par

**Arnaud SIBIL**

(Ingénieur)

Soutenue le 16 septembre 2011 devant la Commission d'examen

### Jury

---

M. Francis CAMBIER	Professeur (CRIBC Mons), examinateur
M. Cyril CAYRON	Docteur (CEA Grenoble), membre invité
M. Thierry CUTARD	Maître-assistant HDR (Ecole des Mines d'Albi), rapporteur
M. Frédéric DAU	Maître de Conférences (ENSAM Bordeaux), membre invité
M. Thierry DOUILLARD	Ingénieur (INSAVALOR Lyon), membre invité
M. Gilbert FANTOZZI	Professeur émérite (INSA Lyon), directeur de thèse
M. Michel GAUBIL	Docteur (Saint Gobain CREE), examinateur
M. Christian GAULT	Professeur émérite (ENSCI Limoges), rapporteur
Mme. Nathalie GODIN	Maître de Conférences HDR (INSA Lyon), directrice de thèse
M. David MARLOT	Ingénieur (EPA Sucy-en-Brie), membre invité



*INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015*

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
<b>CHIMIE</b>	<u>CHIMIE DE LYON</u> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>  Insa : R. GOURDON	<b>M. Jean Marc LANCELIN</b> Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a>  Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>  Insa : H. CHARLES	<b>Mme Gudrun BORNETTE</b> CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 <a href="mailto:e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr">e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> <a href="http://ww2.ibcp.fr/ediss">http://ww2.ibcp.fr/ediss</a>  Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	<b>M. Didier REVEL</b> Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 <a href="mailto:Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr">Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</u> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Johannes KELLENDONK</b> Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43.19.05 Fax 04 72 43 13 10 <a href="mailto:infomaths@bat710.univ-lyon1.fr">infomaths@bat710.univ-lyon1.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<u>MATERIAUX DE LYON</u>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b> INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Philippe BOISSE</b> INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<u>ScSo*</u>  <b>M. OBADIA Lionel</b>  Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	<b>M. OBADIA Lionel</b> Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



## - Résumé -

Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'investigation des mécanismes d'endommagement de réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone. L'accent est en particulier mis sur la compréhension du phénomène de microfissuration qui semble être le mécanisme de dégradation le plus dommageable pour ces matériaux. S'opérant au refroidissement lors du processus de fabrication, il conduit, dans les cas les plus défavorables, à la fracture des blocs électrofondus.

Réalisés dans le cadre du programme NOREV (NOuveau REfractaires Verriers) soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche, les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'une collaboration avec Saint Gobain CREE (Centre de Recherche et d'Etudes Européennes), le Centre des Matériaux P.M. FOURT de l'Ecole des Mines de Paris, le laboratoire GEMH de l'ENSCI de Limoges (Ecole Nationale Supérieure de la Céramique Industrielle), ICAR (Innovation Conseil Assistance Réfractaire) et Euro Physical Acoustics. Ils font suite aux travaux réalisés lors du programme PROMETHEREF (2002-2005) bénéficiant également du soutien de l'ANR.

Des expériences préliminaires ont permis de définir et d'affiner les orientations de l'étude. Prenant en considération l'anisotropie de dilatation de la zircone monoclinique et quadratique décrite dans la littérature, l'imagerie des électrons rétrodiffusés a notamment permis de révéler un lien entre l'arrangement de domaines cristallographiques et la fissuration observée. D'autres expérimentations conduites dans le domaine de l'émission acoustique ont mis en lumière son applicabilité et ses apports pour notre problématique ainsi que la nécessité de développer un algorithme de traitement adapté.

Ainsi, trois axes de recherche ont été développés. Ils visent, par leur complémentarité, à permettre une analyse à plusieurs échelles de l'endommagement des matériaux de l'étude tout en s'appuyant sur leur comparaison. Ils permettent respectivement d'évaluer l'endommagement de manière indirecte, d'en examiner les origines à l'échelle microscopique et d'en déterminer l'occurrence en température à l'échelle globale de l'échantillon. Le premier volet consiste en une évaluation des propriétés mécaniques en températures soulignant les incidences de la fissuration. La mise en évidence de la fissuration sous-critique, l'évolution des propriétés élastiques ainsi que la détermination des propriétés à la rupture apportent autant d'éléments qui permettent ensuite d'enrichir l'étude fractographique. Le deuxième volet s'attache, après une interrogation quant à la présence simultanée de zircone monoclinique et quadratique, à déterminer les paramètres de maille et les coefficients de dilatation de ces deux structures pour les différents matériaux. La modélisation des mailles correspondantes se révèle alors d'un grand intérêt pour l'analyse de cartographies EBSD. Enfin, la validation et l'application d'un processus de traitement novateur des données d'émission acoustique, intégrant un algorithme génétique, permet de quantifier l'endommagement et d'apporter des précisions quant à son action en température. Ces constatations sont confortées par des suivis par acousto-ultrasons.

## - Abstract -

This thesis falls under an approach of investigation on the damage mechanisms of high zirconia fused-cast refractories. The focus is particularly set on the comprehension of the phenomenon of microcracking which seems to be the mechanism the most responsible for the degradation of these materials. Taking place at cooling time during the manufacturing process, it leads, in the most unfavorable cases, to the fracture of the fused-cast blocks.

Realized within the framework of the French research programme NOREV (NOuveau REfractaires Verriers) supported by the French National Agency of Research (ANR), the work presented in this manuscript is the fruit of a collaboration with Saint Gobain CREE (Centre de Recherches et d'Etudes Européennes), the Centre des Matériaux P.M. FORT of the Ecole des Mines de Paris, the laboratory GEMH of the ENSCI of Limoges (École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle), ICAR (Innovation Conseil Assistance Refractaire) and Euro Physical Acoustics. It follows the works completed at the time of the previous programme (PROMETHEREF, 2002-2005) also profiting from the financial support of the ANR.

Preliminary experiments have enabled to define and specify the directions of this study. Taking into account the thermal expansion anisotropy of both monoclinic and tetragonal zirconia as described in the literature, the imagery of the backscatter electrons has in particular revealed a link between the presence of crystallographic domains and the observed cracking. Other experiments conducted in the field of acoustic emission have clarified its applicability and its contributions to our problems as well as the need for developing an adapted algorithm to process data.

Thus, three research orientations have been developed. They aim, by their complementarity, to allow an analysis of the different scales of the damage on the study materials and is based on their comparison. They respectively allow to assess the damage in an indirect way, to examine its origins at a microscopic level and to determine its occurrence in temperature at the global scale of the sample. The first axis consists in the evaluation of the mechanical properties in temperatures emphasizing the incidences of cracking. The description of subcritical cracking, the evolution of the elastic properties as well as the determination of the fracture properties bring elements which enable to enrich the fractographic study. The second axis aims, after an interrogation as for the simultaneous presence of monoclinic and tetragonal zirconia, to determine the cell parameters and the thermal expansion coefficients of both structures for the different materials. The modeling of the corresponding cells then appears of great interest for the analysis of EBSD maps.

Lastly, the validation and the application of an innovative process for the treatment of the acoustic emission data integrating a genetic algorithm enable to quantify the damage and to bring precise details as for its action in temperature. These observations are consolidated by acousto-ultrasounds follow-ups.

*Nous sommes de bien petites mécaniques,  
égarées par les infinis.*

**Blaise Pascal**



Les devises Shadok



EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT  
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:  
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A  
DE CHANCES QUE ÇA MARCHÉ.

Les devises Shadok



AVEC UN ESCALIER PRÉVU  
POUR LA MONTÉE ON RÉUSSIT  
SOUVENT À MONTER PLUS BAS  
QU'ON NE SERAIT DESCENDU AVEC UN  
ESCALIER PRÉVU POUR LA DESCENTE.

## - Remerciements -

Cette thèse aura tout d'abord constitué une aventure scientifique passionnante. A ce titre, je tiens à remercier M. Joël COURBON, Directeur du Laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon et M. Jérôme CHEVALIER, Responsable du Groupe Céramiques et Composites, de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse. J'adresse également une pensée particulière à mes encadrants, M. Gilbert FANTOZZI, Mme Nathalie GODIN et M. Mohamed R'MILI qui m'ont accordé leur confiance. C'est à leur contact que j'ai pu parfaire mes compétences, par le jeu de confrontations d'idées lors de discussions parfois très animées. Je tiens aussi à saluer respectueusement les acteurs du programme de recherche NOREV, et en premier lieu M. Michel GAUBIL qui en a assuré le pilotage. Enfin, je remercie les membres de mon jury de soutenance avec une pensée émue pour les rapporteurs, MM. Christian GAULT et Thierry CUTARD, à qui la longueur de ce manuscrit n'aura pas échappé.

Parce qu'une thèse ne saurait être un travail strictement individuel, je tiens également à faire part de ma reconnaissance à ceux qui, dans un domaine ou un autre, ont partagé avec moi leur savoir faire et m'ont consacré à de nombreuses reprises un peu de leur temps si précieux : Mme Sandrine CARDINAL, M. Sylvain MEILLE et M. Eric MAIRE pour ne citer qu'eux. Enfin, je ne saurais oublier ceux qui ont pris part à ces travaux en m'honorant de leur collaboration : MM. Thierry DOUILLARD et Cyril CAYRON (pour la partie consacrée à l'EBS), M. Jean-Pierre ERAUW (propriétés élastiques en température) et M. David MARLOT (émission acoustique). Qu'ils en soient remerciés...

Cette thèse aura également été une formidable aventure humaine. Dresser ici une liste exhaustive de ceux qui m'ont apporté leur soutien et leur affectation durant ces années de thèse serait délicat, d'autant que j'ai eu la chance qu'ils soient nombreux. Aussi, et de manière non limitative, j'adresse une pensée chaleureuse à mes parents (qui m'ont tellement donné), à mon frère Flopitou (parce qu'il aime être VIP), à Dominique et Valérie (qui ont énormément cru en moi et m'ont encouragé dans mes projets), à Katia et Ewen (pour tout ce qu'on a partagé ensemble et tout ce qu'on partagera encore...), à Concetta (parce qu'elle le mérite mille fois) ainsi qu'à Pascal, Martin, Romain, Fab', Lolotte, Juju, Nadège, Flo, ...

Enfin, cette thèse aura été l'occasion d'une réflexion personnelle. Les conditions offertes pendant et après la thèse sont-elles à la hauteur de l'investissement fourni ? Un avenir dans le monde de la recherche universitaire est-il enthousiasmant ? Faut-il se plier à toutes les règles pour espérer se voir attribuer un poste, post-doc après post-doc, ATER après ATER ? Et qu'en est-il vraiment des opportunités dans l'industrie ? A ces questions souvent taboues, j'ai répondu à ma manière, en faisant le choix mesuré et conscient d'aller explorer d'autres horizons. Que le lecteur me pardonne ici ces quelques lignes qu'il jugera peut-être subversives mais par lesquelles j'entends uniquement me faire l'écho de la vision partagée du fonctionnement de ce microcosme qu'est la Recherche. Sans rien regretter, je nourris l'espoir que chacun puisse, après moi, tirer de cette expérience des enseignements bénéfiques et en conserver un souvenir agréable...



## SOMMAIRE

- <i>Résumé</i> -.....	<i>i</i>
- <i>Abstract</i> -.....	<i>ii</i>
- <i>Remerciements</i> -.....	<i>v</i>
- <i>Nomenclature et abréviations</i> -.....	<i>xi</i>
- <i>Introduction générale</i> -.....	<i>1</i>
- <i>Chapitre 1 - Synthèse bibliographique</i> .....	<i>7</i>
<b>1. Les réfractaires électrofondus</b> .....	<b>7</b>
1.1. Présentation des THTZ.....	8
1.1.1. Composition des nuances étudiées et microstructure.....	9
1.1.2. Intérêt au regard de l'application.....	9
1.1.3. Cycle de vie et sollicitations.....	10
1.2. Comportement thermomécanique et endommagement.....	12
1.2.1. Evolution des propriétés mécaniques en température.....	13
1.2.2. Comportement en fluage à haute température.....	16
1.2.3. Endommagement par fissuration.....	18
1.3. Transformations de phase de la zirconne.....	20
1.3.1. Cristallographie de la zirconne.....	21
1.3.2. Transformation t→m et variantes cristallographiques.....	24
<b>2. Emission acoustique</b> .....	<b>26</b>
2.1. Généralités.....	26
2.1.1. Définition.....	26
2.1.2. Capteurs et chaîne d'acquisition.....	27
2.1.3. Signaux et formes d'ondes.....	28
2.1.4. Analyses conventionnelles des données.....	30
2.2. Analyse statistique multi-variable.....	32
2.2.1. Description des données.....	32
2.2.2. Mesures de similarités / dissimilarités.....	33
2.2.3. Classification non supervisée.....	33
2.2.4. Critère de validation.....	38
2.3. Algorithmes génétiques.....	39
2.3.1. Apport de ces algorithmes et limitations.....	40
2.3.2. Terminologie et fonctionnement.....	41
2.3.3. Applications.....	44
<b>3. Interactions rayonnement – matière</b> .....	<b>50</b>
3.1. Diffraction des rayons X.....	51
3.1.1. Identification de phase.....	52
3.1.2. Quantification de phase.....	54
3.1.3. Méthode d'affinement de Rietveld.....	56
3.2. Electron BackScatter Diffraction (E.B.S.D.).....	58
3.2.1. Principes de bases.....	59
3.2.2. Cartographie et indexation.....	60
3.2.3. Orientations cristallines.....	63
- <i>Chapitre 2 - Techniques et procédures expérimentales</i> .....	<i>67</i>
<b>1. Caractérisation des propriétés mécaniques et physiques</b> .....	<b>67</b>
1.1. Essais mécaniques.....	67
1.1.1. Compression.....	67
1.1.2. Flexion quatre points.....	70

1.1.3. Mesure du module élastique par résonance de barreau.....	71
1.1.4. Protocole de mise en évidence de la fissuration sous-critique .....	73
1.2. Diffraction des rayons X en température .....	74
1.2.1. Méthode des poudres .....	74
1.2.2. Configuration du diffractomètre .....	75
1.2.3. Exploitation des diffractogrammes .....	76
1.3. Microtomographie à l'European Synchrotron Radiaton Facility .....	78
1.3.1. Echantillons .....	79
1.3.2. Acquisition de scans en température .....	80
1.3.3. Limites de la technique .....	81
<b>2. Electron BackScatter Diffraction (EBSD) .....</b>	<b>82</b>
2.1. Préparation des échantillons .....	83
2.1.1. Découpe .....	83
2.1.2. Polissage .....	84
2.2. Dispositif d'acquisition.....	85
2.2.1. Géométrie et calibration du système .....	85
2.2.2. Détecteur EBSD .....	87
2.2.3. Paramètres d'acquisition et résolution .....	88
2.3. Exploitation des données .....	89
2.3.1. Modélisation des mailles de zircons .....	90
2.3.2. Indexation .....	91
2.3.3. Visualisation des cartographies et tracé des figures de pôles.....	92
<b>3. Emission acoustique.....</b>	<b>94</b>
3.1. Dispositifs d'acquisition .....	94
3.1.1. Configuration de la chaîne d'acquisition .....	94
3.1.2. Monitoring à l'ambiante.....	96
3.1.3. Monitoring par E.A. et acousto-ultrasons en température.....	96
3.2. Prétraitements des données d'émission acoustique .....	98
3.2.1. Descripteurs de formes d'ondes .....	98
3.2.2. Filtrage des signaux par localisation .....	99
3.2.3. Réduction de l'espace de description des données.....	100
3.3. Algorithmes utilisés .....	103
3.3.1. Mesures de similarités et critères de validation utilisés .....	103
3.3.2. Algorithme initial.....	104
3.3.3. Algorithme génétique développé .....	104
<b>- Chapitre 3 - Propriétés thermomécaniques des réfractaires électrofondus .....</b>	<b>111</b>
<b>1. Evolution des propriétés élastiques en température et après retour à l'ambiante .....</b>	<b>112</b>
1.1. Mise en évidence la fissuration sous-critique à l'ambiante .....	115
1.2. Impact de sollicitations thermiques .....	116
1.2.1. Comparaison de deux matériaux .....	117
1.2.2. Formation de zircon au sein du matériau ZB .....	118
1.2.3. Restauration des propriétés d'élasticité.....	120
<b>2. Caractérisation de la rupture de l'ambiante à 1200°C.....</b>	<b>122</b>
2.1. Etude en compression .....	122
2.1.1. Matériau ZB .....	123
2.1.2. Matériau ZBY1 .....	126
2.2. Etude en flexion quatre points .....	129
2.2.1. Matériau ZB .....	129
2.2.2. Matériau ZBY1 .....	130
<b>3. Etude fractographique.....</b>	<b>133</b>
3.1. Matériau ZB.....	133
3.1.1. Rupture fragile .....	134
3.1.2. Ductilité à haute température .....	136
3.2. Matériau ZBY1 .....	137

3.2.1. Rupture fragile .....	138
3.2.2. Ductilité à haute température .....	139
<b>4. Conclusion sur le comportement thermomécanique des réfractaires électrofondus.....</b>	<b>142</b>
<b>- Chapitre 4 - Etude de la microfissuration par EBSD et DRX – Corrélation entre l'endommagement et l'arrangement des domaines cristallographiques. ....</b>	<b>147</b>
<b>1. Mise en évidence de l'impact de la microstructure sur l'endommagement .....</b>	<b>147</b>
1.1. Imagerie des électrons rétrodiffusés .....	147
1.2. Coexistence ou non des deux phases cristallines .....	148
1.3. Effet d'un cycle thermique sur la microstructure.....	150
<b>2. Détermination des structures cristallines des matériaux .....</b>	<b>152</b>
2.1. Reconstruction des structures cristallines des matériaux .....	152
2.1.1. Structure monoclinique .....	152
2.1.2. Structure quadratique .....	153
2.2. Mesure des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline .....	155
2.2.1. Structure monoclinique .....	156
2.2.2. Structure quadratique .....	157
2.3. Variation de volume lors de la transformation.....	160
2.3.1. Matériau ZB .....	160
2.3.2. Matériau yttré à 1% (ZBY1).....	161
<b>3. Analyse de cartographies EBSD.....</b>	<b>163</b>
3.1. Cartographie sur le matériau ZB.....	164
3.1.1. Reconstruction des grains parents.....	165
3.1.2. Vérification par l'analyse des figures de pôles .....	169
3.1.3. Regroupement des variantes cristallographiques .....	172
3.2. Interprétation matériau.....	173
3.2.1. Domaines monocliniques .....	174
3.2.2. Domaines quadratiques et cubiques .....	174
3.3. Autres matériaux.....	175
3.3.1. Matériau ZBY1 .....	175
3.3.2. Matériau ZBY7 .....	176
<b>4. Conclusion sur le mécanisme de microfissuration au sein de la zircones.....</b>	<b>178</b>
<b>- Chapitre 5 - Manifestation de l'endommagement en température. Apports du monitoring par émission acoustique et acousto-ultrasons. ....</b>	<b>181</b>
<b>1. Optimisation de l'algorithme de traitement sur données modèles .....</b>	<b>182</b>
1.1. Variation de la taille des populations et recouvrement de classes .....	182
1.1.1. Populations équilibrées .....	183
1.1.2. Variation de population d'une classe .....	184
1.1.3. Recouvrement de classes .....	186
1.2. Classe dont les descripteurs présentent des valeurs extrêmes.....	187
1.2.1. Segmentation des données .....	188
1.2.2. Amélioration par les silhouettes.....	190
<b>2. Application à un essai thermique – couplage avec la microtomographie X .....</b>	<b>191</b>
2.1. Cinétique de transformation de la zircones .....	191
2.1.1. Matériau ZB .....	192
2.1.2. Matériau ZBY1 .....	192
2.2. Acquisition et analyse de l'activité acoustique .....	192
2.2.1. Filtrage du bruit environnant par segmentation .....	194
2.2.2. Activité E.A. du matériau ZB .....	196
2.3. Observations tomographiques.....	198
2.3.1. Fissuration.....	199
2.3.2. Cavitation.....	200

---

<b>3. Sollicitation thermique et endommagement des matériaux .....</b>	<b>202</b>
3.1. Matériau ZB.....	202
3.1.1. Suivi par émission acoustique.....	203
3.1.2. Monitoring par acousto-ultrasons .....	208
3.2. Matériau ZBY1.....	210
3.2.1. Suivi par émission acoustique.....	210
3.2.2. Monitoring par acousto-ultrasons .....	213
3.3. Matériau ZBY7.....	214
3.3.1. Suivi par émission acoustique.....	215
3.3.2. Monitoring par acousto-ultrasons .....	216
<b>4. Conclusion sur la manifestation de l'endommagement en température.....</b>	<b>218</b>
<b>- Conclusion générale -.....</b>	<b>221</b>
<b>- Perspectives -.....</b>	<b>225</b>
<b>- Annexe 1 - Construction d'une figure de pôle .....</b>	<b>227</b>
<b>- Annexe 2 - Paramètres d'acquisition d'une cartographie EBSD.....</b>	<b>229</b>
<b>- Annexe 3 - Optimisation de la procédure expérimentale d'acquisition des données d'émission acoustique.....</b>	<b>231</b>
1. Positionnement des capteurs.....	231
2. Choix des capteurs .....	233
3. Suivi de la rupture des matériaux à l'ambiante.....	234
<b>- Annexe 4 - Présentation de la spectroscopie Raman .....</b>	<b>237</b>
<b>- Annexe 5 - Présentation de la microscopie à force atomique (AFM) .....</b>	<b>239</b>
<b>- Annexe 6 - Caractéristiques des jeux de données modèles utilisés pour la validation de la stratégie génétique de segmentation.....</b>	<b>241</b>
<b>- Références bibliographiques -.....</b>	<b>243</b>
<b>- Liste des figures -.....</b>	<b>255</b>
<b>- Liste des tables -.....</b>	<b>262</b>

**- Nomenclature et abréviations -**

(X,Y,Z)	Repère échantillon dans la chambre du microscope
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine
am, bm, cm	Axes cristallographiques de la structure monoclinique
aq, bq, cq	Axes cristallographiques de la structure quadratique
b	Largeur des échantillons de flexion (mm)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde de bore
DB	Coefficient de Davis et Bouldin
E	Module d'Young (GPa)
Eext, Eint	Entraxe des points d'appui inférieurs, supérieurs, des essais de flexion (mm)
H	Hauteur des éprouvettes de compression (mm)
HF	Acide fluorhydrique
Na <sub>2</sub> O	Oxyde de sodium
Ø	Diamètre des échantillons de compression (mm)
P	Charge à rupture (N)
Re	Raideur de l'échantillon de compression (mm/N)
Si	Silhouette d'un signal
SiO <sub>2</sub>	Silice
w, h	Epaisseur des éprouvettes de flexion
ZB	Matériau réfractaire - phase vitreuse au bore
ZBY1	Matériau réfractaire contenant 1 % d'yttrine Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZBY7	Matériau réfractaire contenant 7 % d'yttrine Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZrO <sub>2</sub> c	Zircone cubique
ZrO <sub>2</sub> m	Zircone monoclinique
ZrO <sub>2</sub> t	Zircone quadratique
ZrSiO <sub>4</sub>	Zircon
ZS	Matériau réfractaire - phase vitreuse sans bore
β	Paramètre angulaire de la maille monoclinique, entre les axes a et c (°)
Δle	Allongement de l'échantillon (mm)
εl	Déformation ultime (UI)
εr	Allongement à rupture (UI)
σr	Contrainte à rupture (MPa)
φ1, Φ, φ2	Angles d'Euler (°)



AFM	Microscopie à force atomique ( <b>A</b> tom <b>i</b> c <b>F</b> orce <b>M</b> icroscop <b>y</b> )
AG	<b>A</b> lgorithme <b>G</b> énétique
ARPGE	Programme de reconstruction de grains parents développé par C. Cayron
AST	<b>A</b> utomatic <b>S</b> ensor <b>T</b> est : méthode de vérification du couple des capteur d'EA.
ASTM	<b>A</b> merican <b>S</b> ociety for <b>T</b> esting and <b>M</b> aterial :organisme de normalisation
ATD	<b>A</b> nalyse <b>T</b> hermique <b>D</b> ifférentielle
AU	<b>A</b> cousto- <b>U</b> ltrasons
AZS	Système ternaire <b>A</b> lumine- <b>Z</b> ircone- <b>S</b> ilice
BSE	Imagerie des électrons rétrodiffusés en MEB ( <b>B</b> ack <b>S</b> catter <b>E</b> lectron)
CCD	<b>C</b> harge- <b>C</b> oupled <b>D</b> evice : type de capteur
DRX	<b>D</b> iffraction des <b>R</b> ayons <b>X</b>
DRX-HT	<b>D</b> iffraction des <b>R</b> ayons <b>X</b> à <b>H</b> aute <b>T</b> empérature
DWT	Transformée en ondelette discrète ( <b>D</b> iscrete <b>W</b> avelet <b>T</b> ransform)
EA	<b>E</b> mission <b>A</b> coustique
EBS	Diffraction de électrons rétrodiffusés ( <b>E</b> lectron <b>B</b> ack <b>S</b> catter <b>D</b> iffraction)
ESEM	MEB environnemental ( <b>E</b> nvironnement <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscop <b>y</b> )
ESRF	<b>E</b> uropean <b>S</b> ynchrotron <b>R</b> adiation <b>F</b> acility, Grenoble
FEG	Canon à émission de champ ( <b>F</b> ield <b>E</b> mission <b>G</b> un)
FIB	Faisceau d'ions focalisé ( <b>F</b> ocused <b>I</b> on <b>B</b> eam)
HDT	<b>H</b> it <b>D</b> efinition <b>T</b> ime
HLT	<b>H</b> it <b>L</b> ockout <b>T</b> ime
IET	Technique de résonance de barreau ( <b>I</b> mpulse <b>E</b> xitation <b>T</b> echnique)
LV-SEM	MEB en vide dégradé ( <b>L</b> ow <b>V</b> acuum <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscop <b>y</b> )
MEB	<b>M</b> icroscop(i)e <b>E</b> lectronique à <b>B</b> alayage
MET	<b>M</b> icroscop(i)e <b>E</b> lectronique à <b>T</b> ransmission
PDT	<b>P</b> eak <b>D</b> efinition <b>T</b> ime
PTFE	<b>P</b> oly <b>T</b> étra <b>F</b> luor <b>E</b> thylène (Téflon®)
RE	<b>R</b> éfractaire <b>E</b> lectro <b>F</b> ondu
THTZ	Réfractaire à <b>T</b> rès <b>H</b> aute <b>T</b> eneur en <b>Z</b> ircone
WD	Distance de travail en microscopie ( <b>W</b> orking <b>D</b> istance)

# *Introduction générale*



---

## - Introduction générale -

### Contexte

Cette thèse, réalisée au sein du Laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon, s'inscrit dans une démarche d'investigation des mécanismes d'endommagement de réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon, matériaux composés d'un squelette de dendrites de zircon entourées par une phase vitreuse intergranulaire. Afin de répondre à une attente précise des industriels, l'accent est en particulier mis sur la compréhension du phénomène de microfissuration qui semble être le mécanisme de dégradation le plus dommageable pour ces matériaux. S'opérant au refroidissement lors du processus de fabrication, il peut en effet conduire, dans les cas les plus défavorables, à la désintégration des blocs électrofondus.

Réalisés dans le cadre du programme NOREV (NOuveau REfractaires Verriers) soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche, les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'une collaboration avec Saint Gobain CREE (Centre de Recherche et d'Etudes Européennes), le Centre des Matériaux P.M. FOURT de l'Ecole des Mines de Paris, le laboratoire GEMH de l'ENSCI de Limoges (Ecole Nationale Supérieure de la Céramique Industrielle), ICAR (Innovation Conseil Assistance Réfractaire) et Euro Physical Acoustics. Ils font suite aux travaux conduits lors du programme de recherche PROMETHEREF (2002-2005) bénéficiant également du soutien de l'ANR.

### Orientations de l'étude

Les hypothèses de travail profitent des résultats de ce précédent programme de recherche. Apportant des indications quant aux causes de l'endommagement constaté, ce dernier a permis d'améliorer la connaissance des matériaux (percolation de la phase vitreuse et des dendrites de zircon) mais également d'identifier les principaux paramètres matériaux influençant la fissuration tels :

- le différentiel de dilatation entre la zircon et la phase vitreuse. Il convient dès lors de formuler quelques réserves. Si l'affrontement de ces deux phases est indéniablement responsable du développement de décohésions, il ne peut à lui seul expliquer les fissures observées au sein des dendrites. Il s'agit donc de s'interroger sur les origines de cette fissuration, en privilégiant un mécanisme interne à la phase de zircon. Il est par ailleurs à noter que les matériaux de cette étude contiennent une phase vitreuse dont le coefficient de dilatation a été optimisé.
- la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Les capacités d'accommodation de la phase vitreuse, à l'état visqueux, ont été mises en évidence. L'abaissement de cette température doit donc permettre, en plus d'accompagner la variation de volume intrinsèque de la zircon lors de sa transformation de phase, de préserver le matériau lors du refroidissement.
- la température de transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique de la zircon. Son augmentation permet à la zircon de bénéficier d'un environnement de transformation plus favorable (viscosité de la phase vitreuse plus faible). A l'inverse, l'abaissement de cette température réduit la gamme de température balayée au refroidissement par la zircon à l'état monoclinique. La stratégie optimale devra être déterminée.

Aussi, des expériences préliminaires ont permis d'affiner les orientations de l'étude. Prenant en considération l'anisotropie de dilatation de la zircone monoclinique et quadratique décrite dans la littérature, l'imagerie des électrons rétrodiffusés a notamment permis de révéler un lien entre la présence de domaines cristallographiques et la fissuration observée. D'autres expérimentations conduites dans le domaine de l'émission acoustique ont mis en lumière son applicabilité et ses apports pour notre problématique ainsi que la nécessité de développer un algorithme de traitement adapté.

### **Philosophie de la thèse**

Dans le cadre de cette étude, trois axes de recherche ont été développés. Ils visent, par leur complémentarité, à permettre une analyse à plusieurs échelles de l'endommagement des matériaux de l'étude tout en s'appuyant sur leur comparaison. Ils permettent respectivement :

- par l'évaluation des propriétés mécaniques, d'apprécier les incidences de l'endommagement en température ;
- par l'analyse de l'orientation des domaines cristallographiques, d'examiner les origines de la fissuration à l'échelle microscopique et à en déterminer les mécanismes ;
- par un suivi par émission acoustique et acousto-ultrasons, de quantifier l'endommagement et à évaluer ses manifestations en température à l'échelle globale de l'échantillon.

### **Développement d'un algorithme de segmentation des données d'émission acoustique**

Reprenant la stratégie de classification de données d'émission acoustique développée au laboratoire MATEIS (thèses de S. Huguet (2002), F. Thummen (2004), M. Shaira (2006), M. Moevus (2007) et S. Momon (2008)), cette thèse a été l'occasion de développer un algorithme de segmentation novateur, intégrant un algorithme génétique en cœur de processus. Les opérations de conditionnement des signaux (localisation, filtrage, mise à l'échelle), de sélection des paramètres pertinents (dendrogramme) et de réduction de l'espace de travail (analyse en composantes principales) sont conservées.

La programmation, réalisée sous MatLab, logiciel pour lequel son éditeur MathWorks propose de nombreuses boites à outils utiles au traitement des données (Genetic Algorithm & Direct Search Toolboxes, Neural Network Toolbox, Signal Processing Toolbox, Wavelet Toolbox) s'est focalisée sur trois axes de développement :

- la définition d'une stratégie fréquentielle de traitement des données, reposant sur une transformée en ondelettes discrète. Les résultats obtenus ne seront pas discutés dans ce manuscrit ;
- l'intégration d'un algorithme génétique, tendant à rendre la méthode des k-moyennes plus robuste. En plus de l'obtention de classifications de meilleure qualité (critères de validation optimisés) et d'une plus grande reproductibilité, cette intégration présente l'avantage de permettre l'arrêt du processus selon un niveau de convergence et non selon un nombre d'itérations prédéfini.

- incorporation d'un autre critère d'évaluation : les Silhouettes. Calculées de manière concomitante au coefficient de Davies et Bouldin, elles se révèlent plus pertinentes pour la résolution des problèmes de segmentation des données d'émission acoustique.

### Plan du manuscrit

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres. Dans une première partie sont regroupées les bases de connaissances théoriques, bibliographiques et matériaux nécessaires à la compréhension du sujet. On y retrouve une présentation des réfractaires électrofondus, de leur process de fabrication et de leurs comportements en température. Cette partie permet également de décrire la technique d'émission acoustique ainsi que les concepts physiques régissant l'interaction rayonnement – matière, appliqués ici à la diffraction des rayons X et à celle des électrons rétrodiffusés.

La deuxième partie de ce manuscrit est dédiée aux techniques et procédures expérimentales. Elle permet d'apporter les repères indispensables à la discussion des résultats dans les chapitres suivants. Les essais de caractérisation mécanique sont exposés, de même que les techniques d'investigation de la microstructure ou les modalités de mise en œuvre des suivis par émission acoustique. L'algorithme de traitement des signaux développé est également détaillé.

Enfin, les trois chapitres suivants se font échos des trois axes de recherche développés. Le premier consiste en une évaluation des propriétés mécaniques en température soulignant les incidences de la fissuration. La mise en évidence de la fissuration sous-critique, l'évolution des propriétés élastiques ainsi que la détermination des propriétés à la rupture apportent autant d'éléments qui permettent ensuite d'enrichir l'étude fractographique. Le deuxième s'attache, après une interrogation quant à la présence simultanée de zircon monoclinaire et quadratique, à déterminer les paramètres de maille et les coefficients de dilatation de ces deux structures pour les différents matériaux. La modélisation des mailles correspondantes se révèle alors d'un grand intérêt pour l'analyse de cartographies EBSD. Enfin, la validation et l'application d'un process de traitement novateur des données d'émission acoustique intégrant un algorithme génétique permet de quantifier l'endommagement et d'apporter des précisions quant à ses manifestations en température. Ces constatations sont confortées par des suivis par acousto-ultrasons.

Le manuscrit s'achève par une conclusion où sont mises en lumière de nouvelles perspectives.



# *Chapitre 1*

## *Synthèse bibliographique*





---

## - Chapitre 1 -

### Synthèse bibliographique

#### 1. Les réfractaires électrofondus.

Les premières études menées sur des matériaux réfractaires ont répondu aux besoins des fondeurs et aux spécialistes des arts céramiques, en particulier les faïenciers et fabricants de porcelaine [LAR 21]. Au temps de l'acier et de la brique, culminant en 1880, la définition de la haute température définit le matériau réfractaire, qui résiste à 1 000 °C. Cette température ne va cesser d'augmenter au cours du 20<sup>ème</sup> siècle. De l'ordre de 1 200 °C pour les céramistes en 1900, cette limite dépasse 1400°C en 1920 avant de s'établir à 1500°C en 1950. Outre la métallurgie et la sidérurgie, l'industrie des verres et des ciments, les industries mécaniques et la fabrication des matériaux réfractaires pour moteurs et fours sortent transformées de cette évolution séculaire.

De nos jours, les matériaux réfractaires sont décrits comme des produits qui conservent leurs caractéristiques physico-chimiques jusqu'à des valeurs élevées de températures. Il répondent à la norme ISO 1927 de 1986 [AFN 87]. Cette dernière précise que « les matériaux réfractaires sont des matières et produits autres que des métaux et alliages (sans que soient exclus ceux contenant un constituant métallique), dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C au minimum ». En plus de cette exigence, les applications des réfractaires impliquent également qu'ils présentent une bonne résistance au choc thermique, une bonne résistance à la corrosion ainsi qu'une résistance mécanique suffisante à haute température. Utilisés fréquemment en tant qu'isolants, ils se doivent alors de présenter une faible conductivité thermique. Dans la pratique, il n'existe pas de matériau doté simultanément de toutes ces caractéristiques. Ce fait explique la grande diversité de matériaux réfractaires disponibles sur le marché, chacun étant réservé à une utilisation particulière. Dans de nombreux cas, plusieurs réfractaires sont combinés pour obtenir les propriétés souhaitées. C'est le cas des fours dont le garnissage est composé de plusieurs couches de matériaux, généralement adossées à une paroi métallique.

Les premiers réfractaires électrofondus furent produits vers 1925 et étaient composés de mullite [BUS 91]. Un an plus tard apparaissait le premier réfractaire électrofondu reposant sur un système ternaire alumine-zircone-silice noté AZS. Les réfractaires de cette famille ont présenté une avancée technologique sans précédent en réalisant un très bon compromis entre résistance à la corrosion et résistance à l'endommagement. Ils ont marqué un avantage certain sur les réfractaires frittés de l'époque. Ils ont notamment permis une augmentation de la durée de vie des fours verriers de 8-10 ans à 12 ans en même temps qu'une augmentation des températures accessibles. L'apparition des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone, dénommés THTZ, est plus tardive. Ces matériaux ont eu du mal à s'imposer, malgré une évidente meilleure résistance à la corrosion, en raison de la plus faible quantité de phase vitreuse entrant dans leur composition [BUS 91]. Ils sont depuis majoritairement utilisés dans la construction de fours verriers relayant les matériaux frittés à des zones sélectives.

### 1.1. Présentation des THTZ.

Les THTZ se caractérisent comme leur nom l'indique par une « Très Haute Teneur en Zircone », supérieure à 90% en masse. Leur développement a été annoncé en 1978 par Toshiba Monofrax (Monofrax Z) et en 1983 par Rulevskii et al. (B-90) [END 90]. Ils ont dès lors répondu à une attente des verriers qui était d'éliminer l'alumine dans les réfractaires [ZAN 91]. Or, procédant à partir d'un AZS, la seule possibilité offerte pour réduire la quantité d'alumine est d'augmenter non pas la phase vitreuse (silice) mais la quantité de zircone composant les réfractaires.

La phase vitreuse silicatée joue cependant un rôle prépondérant dans la faisabilité de ces matériaux et ne doit donc pas être totalement supprimée. En effet, s'il est communément reconnu que la zircone pure, présentant un point de fusion élevé (2700°C), possède de ce fait une excellente résistance à la chaleur, elle ne peut pas être utilisée seule comme matériau réfractaire du fait du changement de volume important (environ 4%) qui accompagne sa transformation de phase quadratique → monoclinique au refroidissement. Cette transformation entraînerait la ruine du matériau se matérialisant par la fissuration à l'échelle macroscopique des blocs de réfractaires. A l'inverse, l'utilisation de blocs de zircone stabilisée (zircone maintenue à l'état quadratique) quel que soit le dopant utilisé (cérium, yttrium, ...) n'est pas adaptée car elle conduirait à une dissolution majeure d'oxydes stabilisés dans le flux de verre. Une étude a néanmoins relevé ce défi de fabrication en montrant la faisabilité de blocs de plusieurs centaines de kilogrammes en zircone non stabilisée [ZAN 91]. Les verriers se sont en effet rendus compte qu'il était possible d'obtenir un matériau intègre par l'ajout d'une faible quantité de phase vitreuse capable d'accommoder l'augmentation de volume de la zircone lors de la transformation quadratique → monoclinique aux alentours de 1000°C. Les avantages des THTZ par rapport aux AZS ont alors été mis en avant par plusieurs études commerciales et compétitives durant les années 80 afin d'en promouvoir la fabrication [END 90].

Il subsistait néanmoins un problème de taille, celui de la stabilité cristallographique de la zircone aux conditions d'utilisation. Les contraintes internes développées en service en raison de gradients thermiques aboutissant à la création de fissures microscopiques, les matériaux subissaient une augmentation de volume par propagation de ces fissures (phénomène de renforcement par transformation en front de fissure) pouvant aboutir à la désintégration des blocs. Une optimisation des process de fabrication et des compositions a permis de remédier à ce problème de stabilité structurale en livrant de nos jours des produits avec un faible taux de fissures après élaboration [ZAN 91]. Les THTZ ont ainsi pu trouver leur place dans les applications « très hautes températures » en raison de leur grande refractarité. Ils ont permis une amélioration significative de la qualité des verres produits tout en permettant une augmentation de la durée de vie des fours les utilisant [NEL 97].

Les matériaux de notre étude sont réalisés par Saint Gobain. La production de THTZ a été introduite à la SEPR (Société Européenne de Produits Réfractaires, site français du Pontet) au début des années 90 [DUV 93]. Ces nouveaux matériaux ont eu la tâche de remplacer certains AZS pour des applications particulières. En effet, les températures d'utilisation ne cessant d'augmenter, la qualité des verres produits se mit à se dégrader par l'introduction d'un trop grand nombre de défauts. Le développement de blocs en zircon pur ( $ZrSiO_4$ ), dénués d'alumine mais possédant une grande quantité de zircone a d'abord été envisagé. Cependant, ce matériau a été immédiatement déclassé en raison de sa faible résistance à la corrosion [DUV 93]. Quoi qu'il en soit, l'utilisation des THTZ s'est avérée économiquement avantageuse.

### 1.1.1. Composition des nuances étudiées et microstructure.

Dans le cadre de ce projet, quatre matériaux ont été étudiés. Leurs compositions varient de par la formulation de la phase vitreuse (sodocalcique ou borosilicatée par ajout d'oxyde de bore  $B_2O_3$ ) et par la présence ou l'absence d'yttrine  $Y_2O_3$  comme l'indique le tableau 1-1. Ces variations, dans des proportions très faibles, assurent deux objectifs :

- un ajustement du coefficient de dilatation de la phase vitreuse au regard de la dilatation de la zirconie dans le but de minimiser les différentiels de dilatation à leur interface.
- un abaissement de la température de transformation de la zirconie (1 %  $Y_2O_3$ ) voire une stabilisation de la zirconie dans sa phase quadratique (7 %  $Y_2O_3$ ) afin de permettre une meilleure accommodation de la dilatation de la zirconie lors de sa transformation ou de se soustraire à ce problème.

% massiques	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZS	4,0	94,2	1,2	0,3	-	0,0
ZB	4,0	>92	1,0	0-0,04	0,3-1	0,0
ZBY1	4,0	>92	1,0	0-0,04	0,3-1	1,0
ZBY7	4,0	>92	1,0	0-0,04	0,3-1	7,0

Tableau 1- 1. Composition en masse des différents matériaux de l'étude.

### 1.1.2. Intérêt au regard de l'application.

Le choix des réfractaires est l'un des facteurs essentiels de l'industrie verrière [BUS 85]. Il conditionne l'obtention de verre avec un minimum de défauts, de grandes vitesses d'élaboration et de plus longues campagnes de production [DUV 99], permettant ainsi de mieux contrôler les coûts de production. Les matériaux de notre étude sont principalement utilisés dans la construction de fours verriers. Leur affectation à des zones données se fait en prenant en considération leurs propriétés physiques, chimiques et thermomécaniques [LAP 84]. Ils sont ainsi disposés en niches d'enfournement, en blocs palissades, soles, gorges, canaux de distributions, feeders, superstructures de feeders immergés, porte-électrodes ou encore banquettes d'électrodes.

En ce qui concerne les matériaux commerciaux étudiés dans le cadre de ce projet (ZS et ZBY1), leurs compositions ont été optimisées de manière à répondre à des applications très exigeantes :

- en termes de résistance à la corrosion élevée au contact de verres vitrocérames, borosilicatés, opales au fluor ou autres verres spéciaux ;
- en termes de très grande qualité des verres produits, notamment pour les verres TV ou le cristal au plomb [DAV 01]. Les AZS conduisent en effet à l'introduction d'un certain nombre de défauts rédhibitoires (pierres, cordes).

Ces matériaux ne sont donc pas l'unique solution au problème complexe de la fabrication du verre. Dans le cas d'environnements très oxydants (four oxy-fuel), on leur préférera l'emploi d'électrofondus à très haute teneur en alumine, mieux adaptés en termes de corrosion [GUP 02, GUP 96, RAT 99] et présentant une dilatation thermique moins chahutée que les THTZ. A l'orée des années 2000, bien que largement utilisés et optimisés, les matériaux réfractaires électrofondus pour application verrière continuaient de faire l'objet de nombreuses recherches [MIL 02, POM 99]. Aujourd'hui on estime que la durée de vie d'un four équipé de réfractaires de type THTZ dépasse quinze années.

## 1.1.3. Cycle de vie et sollicitations.

Les réfractaires verriers ont pour mission de tenir en service pendant toute la durée de campagne des fours dont ils composent la structure. Soumis à un environnement corrosif, ils évoluent tout en subissant des chocs thermiques ainsi qu'une usure physique et mécanique à des températures élevées (environ 1500°C pour un four de verre plat). Les fours de fusion (figure 1-1) des verres sodocalciques (float, verre d'emballage et verrerie de table traditionnelle), qui représentent plus de 80% de la capacité de fusion de l'industrie verrière, sont garnis de réfractaires électrofondus résistant à la corrosion.

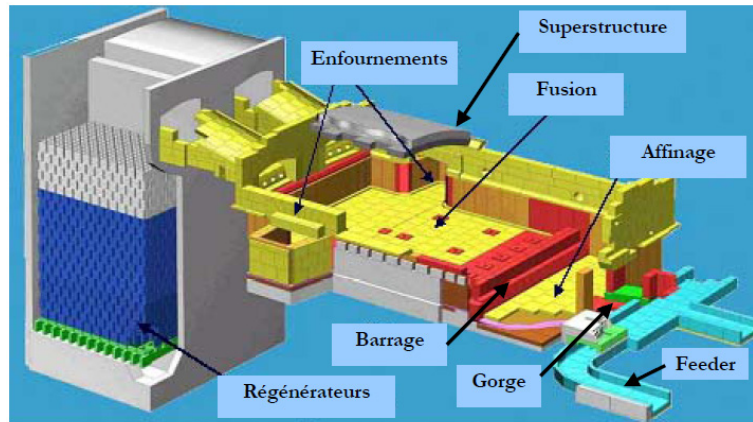


Figure 1- 1. Four à boucle pour verre creux [MAS 05].

Sur le plan de l'usure, la fin de vie du matériau est contrôlée par l'apparition de défauts dans les verres produits. D'un point de vue thermomécanique, la problématique principale reste l'accumulation de contraintes internes que ce soit lors du refroidissement de leur process de fabrication (appelé recuisson), lors de leur unique réchauffage au sein d'un four (appelé attrempage) ou encore en service (figure 1-2.).

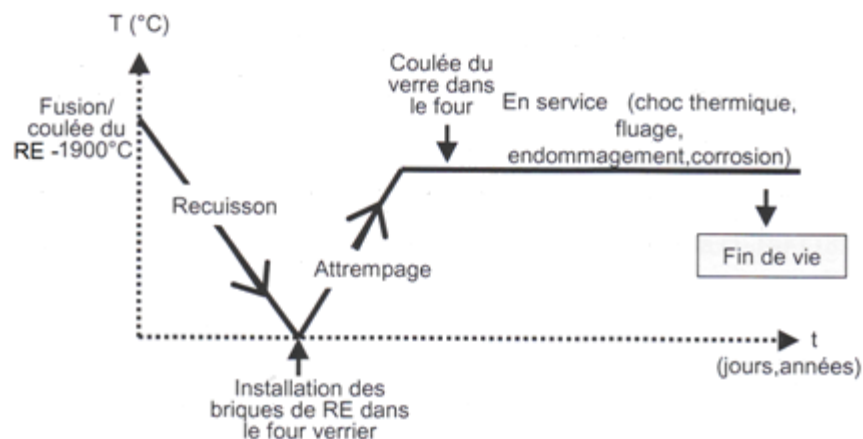


Figure 1- 2. Cycle de vie d'un réfractaire électrofondu (RE) [LAT 05].

Les produits de type THZ sont élaborés à une température d'environ 2700°C. La recuisson correspond donc au refroidissement de cette température jusqu'à l'ambiante. Cette étape est une étape particulièrement critique pour les réfractaires électrofondus. En effet, les gradients thermiques qui se développent lors de ce refroidissement génèrent d'importantes contraintes entre les phases en cours de solidification. Le mode particulier d'élaboration, par coulage de blocs massifs, conduit inévitablement

à la formation de contraintes internes entraînant un phénomène plus ou moins important de fissuration suivant les différents matériaux.

L'une des premières études portant sur l'analyse des contraintes thermiques développées lors du refroidissement des réfractaires électrofondus dans leur moule après coulée a été menée par Cockcroft en 1994 [COC 94a, COC 94b]. Elle a montré l'influence de la quantité de zircone sur la fissuration mais a également révélé la formation de quatre types différents de fissures lors d'une recuisson. Le développement d'un modèle thermoélastique 3D a permis de révéler les régions de fortes contraintes dans les fours et les températures critiques telles que celle de la transformation tétragonale-monoclinique de la zircone. Quatre ans plus tard, le modèle d'Evans [LU 98] a permis d'identifier les paramètres critiques qui affectent les déformations inélastiques, les contraintes et la fissuration qui se développent dans les blocs subissant un refroidissement de surface. Les écarts de dilatation thermique entre le cœur et la surface, ajoutés à l'expansion due à la transformation de phase, qui commence quand la température diminue en dessous de 1000°C, cause une dilatation inélastique près du centre. Ces déformations, essentiellement dues à de la cavitation, peuvent excéder la déformation de rupture, qui est particulièrement petite aux plus hautes températures qui existent au centre. Les fissures alors formées ont de larges ouvertures, du fait du flux visqueux. Ces déformations plastiques et donc cet endommagement dépendent de la taille du bloc, de la déformation dilatationnelle due à la transformation de phase de la zircone et du profil de refroidissement. Les modèles de Wang [WAN 00, WAN 99a, WAN 99b] et Takatani [TAK 01] ont par la suite servi à déterminer les gradients de températures et la distribution des contraintes thermiques lors du refroidissement de blocs, ainsi que la prévention de la fissuration [AU 02].

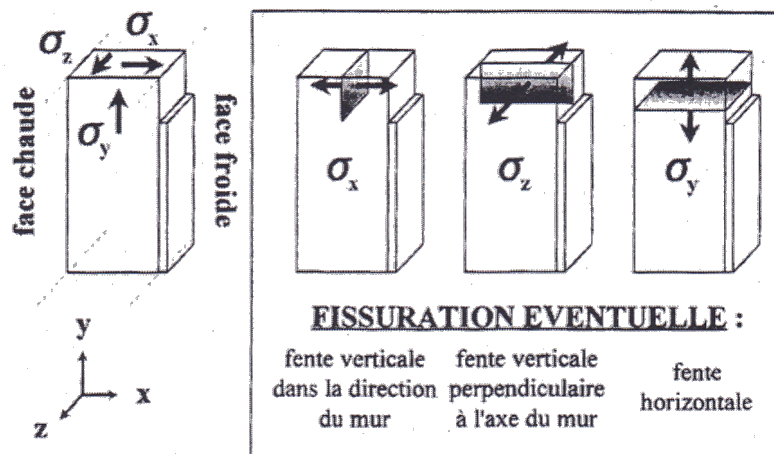


Figure 1- 3. Contraintes de traction et modes de fissuration dans un bloc [TRI 95].

Au même titre que la recuisson, l'attrempage est une étape critique pour les réfractaires électrofondus qui équipent les bassins, compte tenu des gradients thermiques développés et de l'importante contraction de volume (environ 4%) de la zircone lors de sa transformation de phase. Plus que n'importe quel autre procédé de fabrication du verre, l'attrempage relève le plus souvent de l'empirisme. Une étude menée par Tribollet et al. dans les années 90 [TRI 95, TRI 96] concernant les contraintes développées dans les briques durant cette opération ont permis de l'optimiser. Cette étude porte sur quatre blocs choisis en raison de leur position centrale dans chacun des murs du bassin. Leurs calculs thermodynamiques montrent qu'il existe une zone de contraintes maximales de traction localisée à proximité de la surface externe des blocs, dans leur partie haute, à hauteur de la surface libre du verre en fusion figure 1-3.

Un cycle d'attrempage d'un four verrier (figure 1-4) suit des rampes suffisamment faibles pour accommoder les composantes de dilatation des différents matériaux du four. La méthode pour procéder au chauffage d'un four verrier, ou attrempage, consiste à utiliser des brûleurs « haute vitesse » (gaz ou fiouls légers) disposés judicieusement dans les parois supérieures du four [HOT 02]. Au passage de la transformation monoclinique – quadratique de la zircone notamment, la rampe est diminuée. Un tel cycle conduit à une montée en température progressive du four sur une période d'environ un mois. En parallèle de ce chauffage et afin de garantir un bon état du four en production après attrempage, il est crucial que tous les réglages et ajustements d'armatures métalliques, par le biais de tirants et de vis poussoirs, soient réalisés de manière continue et progressive. Dans le cas contraire, nous aboutirions à une configuration irrégulière de la voute et des joints apparents dans les murs du four. Ceci explique les faibles valeurs de rampes préconisées, jusqu'à 1°C/h [HOT 02].

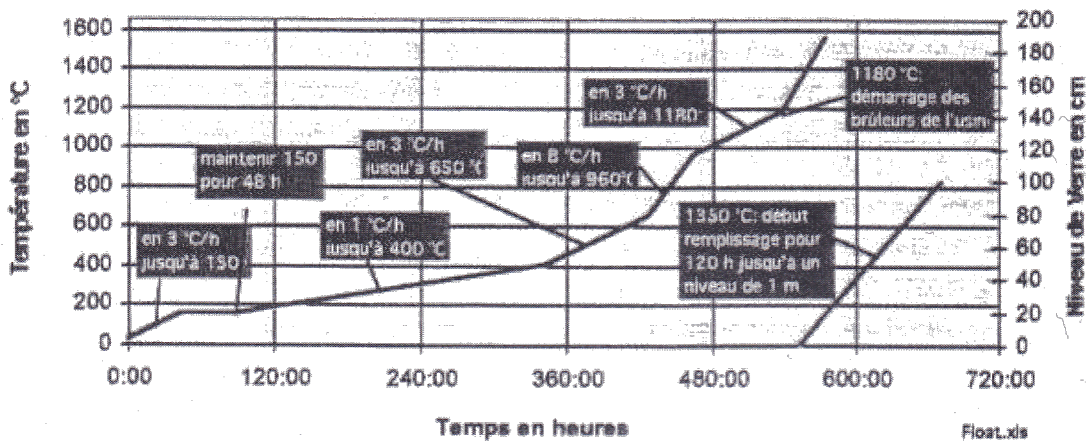


Figure 1- 4. Cycle typique d'attrempage pour les fours float [HOT 02].

## 1.2. Comportement thermomécanique et endommagement.

Sous sollicitation thermomécanique, les THTZ subissent de fortes chutes de leurs propriétés mécaniques, chute associée à la création ou l'évolution de défauts dans leur microstructure. Ces défauts, de types fissures et décohésions, sont essentiellement dus aux écarts de dilatation entre les phases et aux variations de volume de la zircone lors de sa transformation à haute température. En effet, les matériaux THTZ, du fait de leur très haute teneur en zircone, sont particulièrement affectés à haute température par la transformation de phase qui s'accompagne d'une variation de volume de 4%. Cette transition induit de fortes modifications mécaniques et microstructurales, dont les conséquences agissent encore plusieurs jours après la sollicitation thermique. Peuvent également apparaître à haute température des cavités du fait de la mobilité de la phase intergranulaire, dont la viscosité décroît entre  $T_g$  et 1500°C.

D'un point de vue microstructural, l'endommagement généré au moment de la transformation de phase est souvent le siège de fissures et décohésions prononcées dans la zircone, du fait de la soudaineté de la transition. De même, la fissuration due aux écarts de dilatation thermique s'exprime durant le refroidissement dans les deux phases.

Les THTZ présentent, dans la même gamme de température que les AZS, des changements de volume analogues associés à la transformation allotropique de la zircone dont l'importance est

directement dépendante de la teneur en zircone. Logiquement, les THTZ présentent une amplitude de crochets supérieure à celle de l'AZS (figure 1-5).

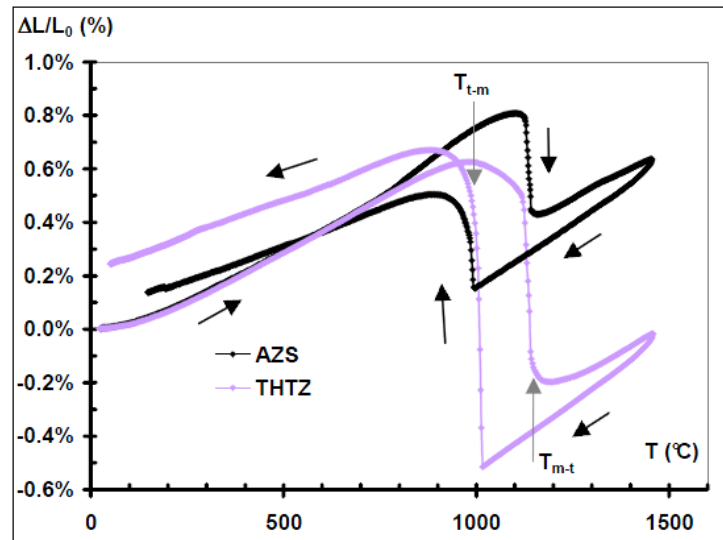


Figure 1- 5. Courbes de dilatation linéaire d'un AZS et d'un THTZ (ZS) [YEU 06].

Deux types d'effets ont jusque là été évoqués pour expliquer l'influence de la zircone sur le comportement du matériau :

- un effet intrinsèque qualifié de "direct", lié à la différence de module d'élasticité entre les deux phases lors de la transition ;
- un effet extrinsèque dit "indirect", induit par les changements de volume qui peuvent entraîner la création d'un endommagement.

En ce qui concerne les travaux réalisés sur le matériau THTZ (ZS) dans le cadre de programme PROMETHEREF, travaux qui servent de support à la description du comportement thermomécanique des THTZ conduite dans ce chapitre, le domaine d'étude a été défini entre 1500°C et la température ambiante, en se basant sur les traitements thermiques de ces matériaux pendant les étapes de recuisson et d'attrempage.

### 1.2.1. Evolution des propriétés mécaniques en température.

Des essais de compression monotone ont été menés sur des barreaux parallélépipédiques de THTZ. Le chargement a été maintenu au-delà de la contrainte à rupture afin de générer un endommagement suffisant. Les courbes contrainte - déformation (figure 1-6a) révèlent une non-linéarité dès 1200°C. Des mesures de la limite d'élasticité effectuées à 0,2 % de déformation par la SEPR montrent une importante chute de ce paramètre dès 1100°C (figure 1-6b) et une valeur très basse vers 1400°C. En outre, au-delà de la contrainte à rupture, les courbes contrainte - déformation chutent assez rapidement, ce comportement se rapprochant de celui d'une céramique classique. Or le matériau possédant 12 % en volume de phase vitreuse intergranulaire et la viscosité de cette dernière étant relativement faible dans le domaine de température des essais, on aurait pu s'attendre à une déformation qui se prolonge de manière plus significative au-delà de la contrainte à rupture. L'endommagement et / ou l'enchevêtrement des grains de zircone sont probablement à l'origine de ce phénomène. Il est important de remarquer que la courbe à 1400°C présente des niveaux de contraintes



supérieurs ou de même ordre que celle à 1200°C. Bien que les propriétés des éprouvettes de départ sont assez variables, ce résultat est significatif (reproduit plusieurs fois). Il existe donc une discontinuité de comportement des THTZ contraints en compression.

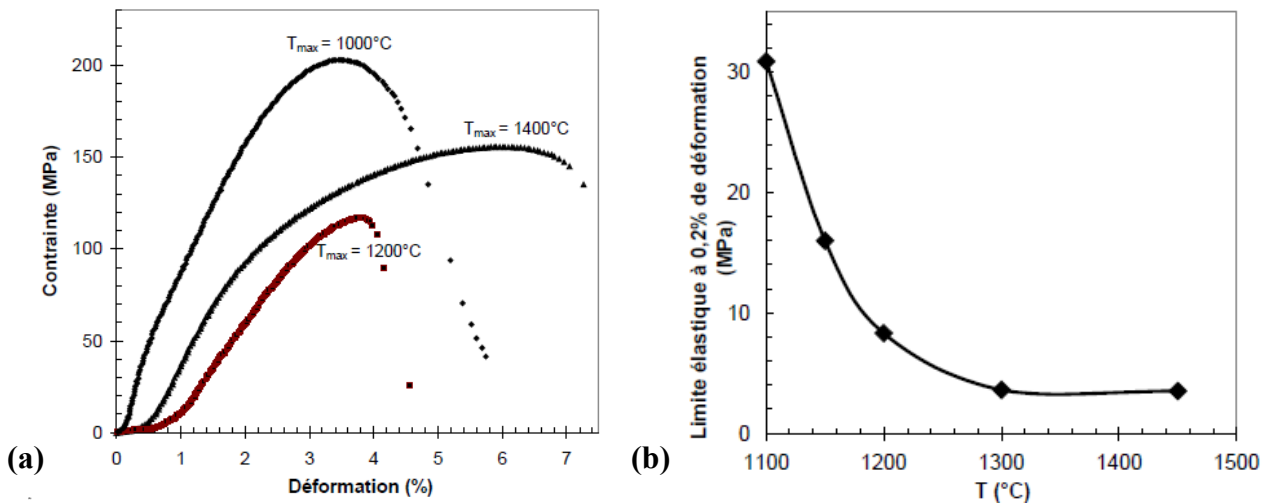


Figure 1- 6. (a) Essai de compression à hautes températures sur un THTZ [LAT 05]; (b) limite d'élasticité de ce THTZ à 0,2 % de déformation .

Macroscopiquement, l'observation des éprouvettes testées en compression à 1000°C, 1200°C et 1400°C (figure 1-7) montre un endommagement important avec des fissures très ouvertes, se propageant par cisaillement.



Figure 1- 7. Eprouvettes de THTZ après essais de compressions respectivement à 1000°C, 1200°C et 1400°C [LAT 05].

L'évolution du module d'Young en température apporte également de nombreuses indications quant au comportement des THTZ. Son suivi, réalisé par ultrasons sur le matériau ZS est présenté sur la figure 1-8. La courbe décrit un cycle d'hystérésis caractéristique d'un mécanisme de fermeture (au chauffage) et d'ouverture (au refroidissement) de décohésions et de fissures. Ceci prouve l'existence d'un endommagement initial des matériaux lors de l'élaboration. Cinq étapes peuvent être distinguées sur la courbe :

- dans un premier temps (étape 1), le module reste pratiquement constant jusqu'à 500°C, puis une croissance est observée jusqu'aux environs de 800°C ;
- au cours de l'étape 2, le module reste sensiblement constant avant de chuter brutalement lors de la transition m-t de la zircone. Une légère croissance est ensuite observée ;
- à partir de 1300°C (étape 3), le module d'Young décroît de manière réversible. L'importante atténuation des ondes ultrasonores rend les mesures difficiles ;

- au début du refroidissement, dans l'étape 4, le module augmente à nouveau ;
- la transformation t-m de la zircone vers 1000°C ( $T_{t-m}$ ) dans la cinquième étape est accompagnée d'une légère croissance de module. Ce dernier connaît ensuite une croissance régulière avant la chute importante qui intervient au-dessous de 200°C.

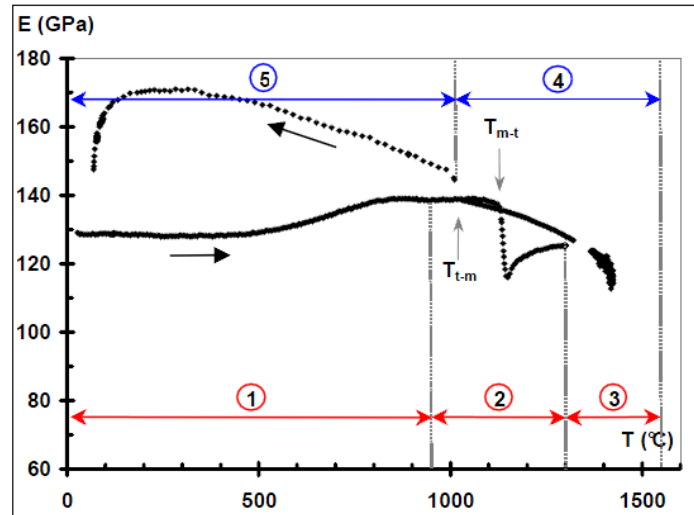


Figure 1- 8. Variation de module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1550°C pour un THTZ [YEU 06].

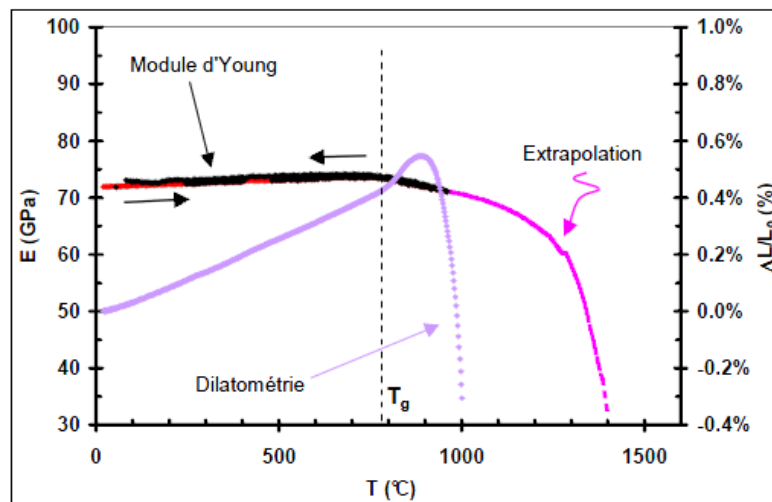


Figure 1- 9. Variation du module d'Young et analyse dilatométrique de la phase vitreuse de synthèse [YEU 06].

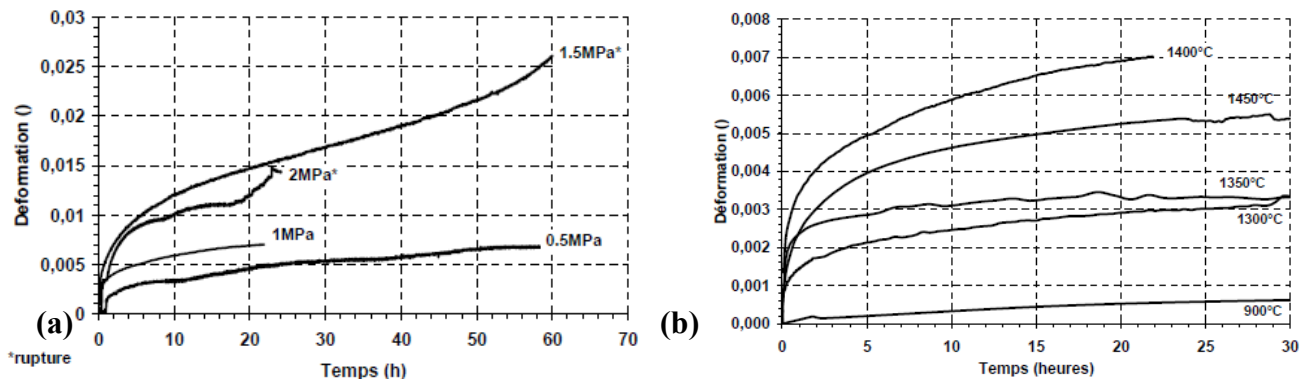
Une analyse similaire a été menée sur des échantillons de verre dont la composition chimique est proche de celle de la phase vitreuse silico-alumineuse de ces électrofondus. La figure 1-9 présente, en fonction de la température, les courbes d'expansion linéaire et de variation du module d'Young d'échantillons de cette phase vitreuse de synthèse. Les variations du module sont issues de résultats obtenus sur les échantillons de verre, de la température ambiante jusqu'à 1000°C environ, la température maximale ayant été volontairement limitée afin de conserver l'intégrité de l'éprouvette au refroidissement. L'extrapolation jusqu'à 1400°C provient de calculs inverses à partir de données expérimentales concernant les variations du module d'Young dans un matériau spécial à composition simplifiée. La température de transition vitreuse est repérée au premier changement de pente sur l'une

et l'autre courbe autour de 800°C (780°C). Dans l'intervalle de température 25-800°C, Le coefficient d'expansion linéaire de ce verre de synthèse est d'environ  $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

### 1.2.2. Comportement en fluage à haute température

Le comportement en fluage d'un matériau de type THTZ a été évalué selon trois modes de sollicitation : traction, compression et flexion. Les résultats présentés ci-dessous sont issus d'essais de fluage isotherme.

En traction, on note une augmentation « logique » de la déformation et de la vitesse de déformation avec la contrainte. Les niveaux de contraintes à appliquer pour atteindre la rupture du matériau décroissent également avec la température. En effet, pour des températures supérieures à celle de la transformation de la zircone, une contrainte de 1.5 MPa suffit pour casser l'éprouvette, tandis que pour les températures comprises entre la température de transition vitreuse du verre et celle de transformation de la zircone, l'application d'une contrainte de 3 MPa voire de 4 MPa, ne provoque pas la rupture. Un stade de fluage tertiaire est observé pour une température de 1400°C. La différence des niveaux de contrainte peut être en partie expliquée par un probable endommagement créé par la transformation de la zircone, combiné à la baisse de résistance mécanique de la phase vitreuse intergranulaire en fonction de la température.



**Figure 1- 10. (a) Courbes de fluage isotherme en traction 1400°C sur THTZ à 0.5, 1.5 et 2 MPa; (b) courbes de fluage en traction sur THTZ à 1 MPa à diverses températures. Selon [MAS 05].**

Les résultats d'essais sont représentés sur la figure 1-10, qui illustre l'évolution temporelle de la déformation. On note une forte dispersion dans le fluage primaire. En effet, il n'y a pas de corrélation claire entre la température et la déformation associée au fluage primaire. Ceci est le cas notamment pour l'essai à 1400°C, pour lequel on observe un fluage primaire plus important qu'à 1450°C. Ce phénomène peut sans doute être expliqué par une variabilité dans la composition et/ou la microstructure d'une éprouvette à l'autre, malgré les précautions prises lors de leur prélèvement dans les blocs pour assurer une reproductibilité maximale. Au contraire des AZS, le squelette percolant de zircone garantit la bonne tenue mécanique en traction du THTZ et permet d'atteindre, grâce à un développement plus homogène de l'endommagement, des déformations à rupture plus importantes.

Une première approximation de la vitesse de déformation stationnaire en traction peut être faite par une loi moyenne de type :

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

**Equation 1- 1.**

dont les paramètres pour chaque matériau sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

	A (MPa.s <sup>-1</sup> )	n	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
THTZ	2.25 10 <sup>-5</sup>	2.30	103560
AZS	4.13 10 <sup>-8</sup>	2.93	37060

Tableau 1- 2. Paramètres pour une approximation de la loi de fluage [MAS 05].

Par comparaison avec les essais de traction, les faibles déformations mesurées en compression obligent à appliquer des contraintes plus élevées. A la vue des différentes courbes de fluage isotherme en compression (figure 1-11), la contrainte de 10 MPa semble marquer une transition de comportement. Le domaine des faibles contraintes est caractérisé par un fluage primaire, suivi d'un stade secondaire qui semblerait tendre vers une valeur limite de déformation (saturation de la déformation vers  $\varepsilon \sim 0.5\%$ ). Les fortes contraintes, quant à elles, provoquent très probablement l'activation d'un autre mécanisme de fluage et/ou d'un mécanisme d'endommagement qui autorise la poursuite de la déformation en fluage. Pour les faibles contraintes, le comportement observé est analogue à celui d'un milieu granulaire : la contrainte de compression provoque un tassement des grains jusqu'à provoquer un nombre de contacts suffisants entre eux pour ôter tout degré de liberté au système et aboutir à un comportement élastique et rigide.

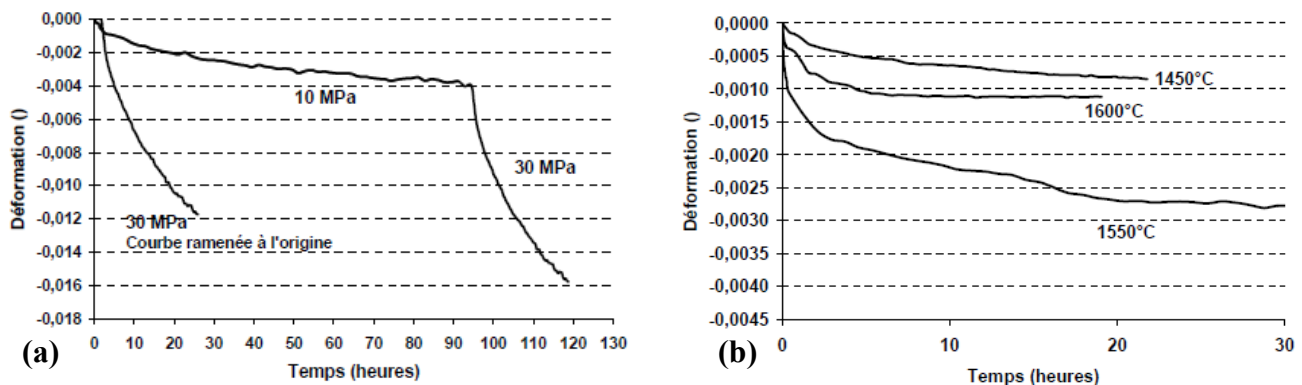


Figure 1- 11. (a) Courbes de fluage en compression à 1400°C sur un THTZ ; (b) courbes de fluages à 1 MPa à différentes températures. Selon [MAS 05].

Comme pour la traction, on note pour ces essais (particulièrement à 1 MPa) une dispersion dans le fluage primaire. De plus, on retrouve cet effet de saturation de la déformation par verrouillage microstructural, phénomène atteint d'autant plus rapidement que la température est élevée. Cette observation est très probablement à associer à la diminution de la viscosité de la phase vitreuse qui facilite la réorganisation microstructurale.

Avant d'aborder le comportement en flexion, une comparaison des comportements au fluage en traction et compression est intéressante à mener. La figure 1-12a représente une comparaison de quelques courbes de fluage isotherme obtenues avec ces deux modes de sollicitations pour le matériau ZS. Le réfractaire THTZ est marqué en flexion (figure 1-12b) par une forte dissymétrie de comportement en compression et en traction. On note, aussi bien sur les vitesses de déformations en fluage stationnaire, sur les énergies d'activation, ou sur les déformations finales, une grande différence entre la traction et la compression : cela se caractérise parfois par des vitesses de déformation 10 fois supérieures en traction par rapport à la compression.

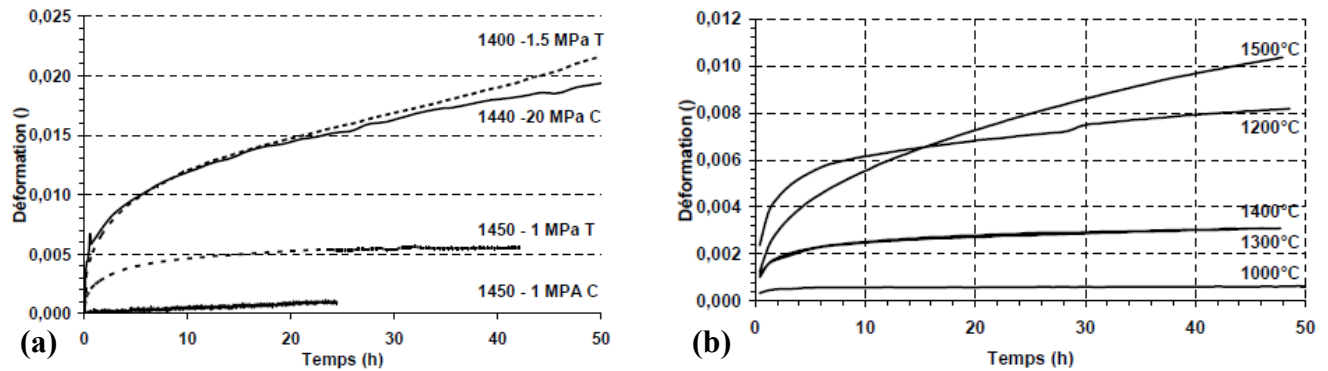


Figure 1- 12. (a) Comparaison des courbes de fluages sur THTZ en compression et en traction ; (b) influence de la température sur les courbes de fluage isotherme en flexion. Selon [MAS 05].

### 1.2.3. Endommagement par fissuration

Les principaux défauts présents, responsables de l'endommagement, sont des fissures, des décohésions et des cavités. Des fissures ont notamment été observées en surface après traitement thermique (figure 1-13). Ces fissures sont peu nombreuses, relativement bien distribuées en surface, présentes à la fois dans les grains de zircon et la phase vitreuse. D'une part, les fissures présentes dans les grains de zircon ne se propagent pas linéairement : elles semblent contourner des obstacles que l'on peut supposer être les plans du cristal de zircon. D'autre part, il existe une très bonne cohésion entre la phase vitreuse et les grains de zircon, si bien qu'une fissure peut se propager indépendamment dans les deux phases sans créer de décohésion.

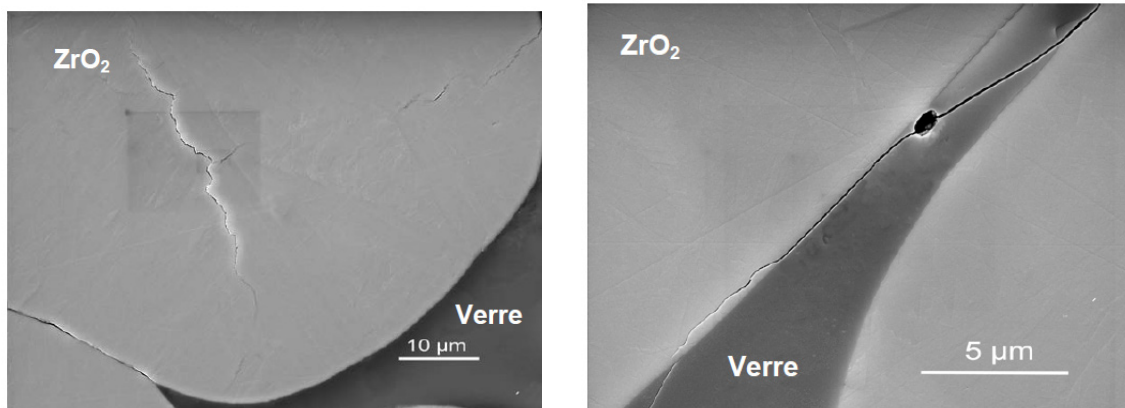


Figure 1- 13. Fissuration d'un grain de zircon après traitement thermique à 1000°C [LAT 05].

Lorsque le traitement thermique est conduit à une température au moins égale à celle de la transformation monoclinique – quadratique, on voit apparaître en surface des échantillons un relief marquant les plans cristallins dans les grains de zircon. Ce phénomène a d'ailleurs été analysé avec précision ces dernières années sur des cristaux de zircon monoclinique partiellement stabilisée [DEV 04a, DEV 04b]. Dans le cas de l'échantillon présenté sur la figure 1-14, les fissures suivent les plans intercrystallins.

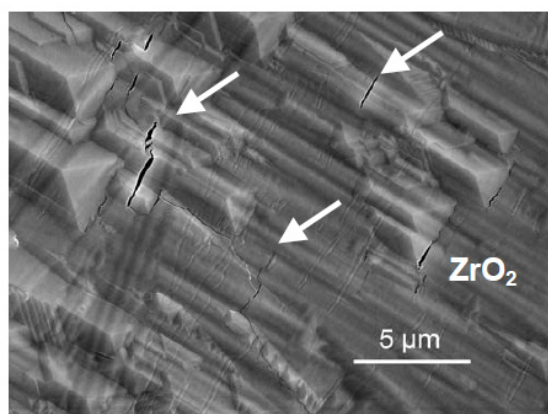


Figure 1- 14. Surface de la zircone d'un échantillon de THTZ après un traitement thermique à 1300°C. Plans intercrystallins de la zircons révélés lors de la transformation de la zircone.

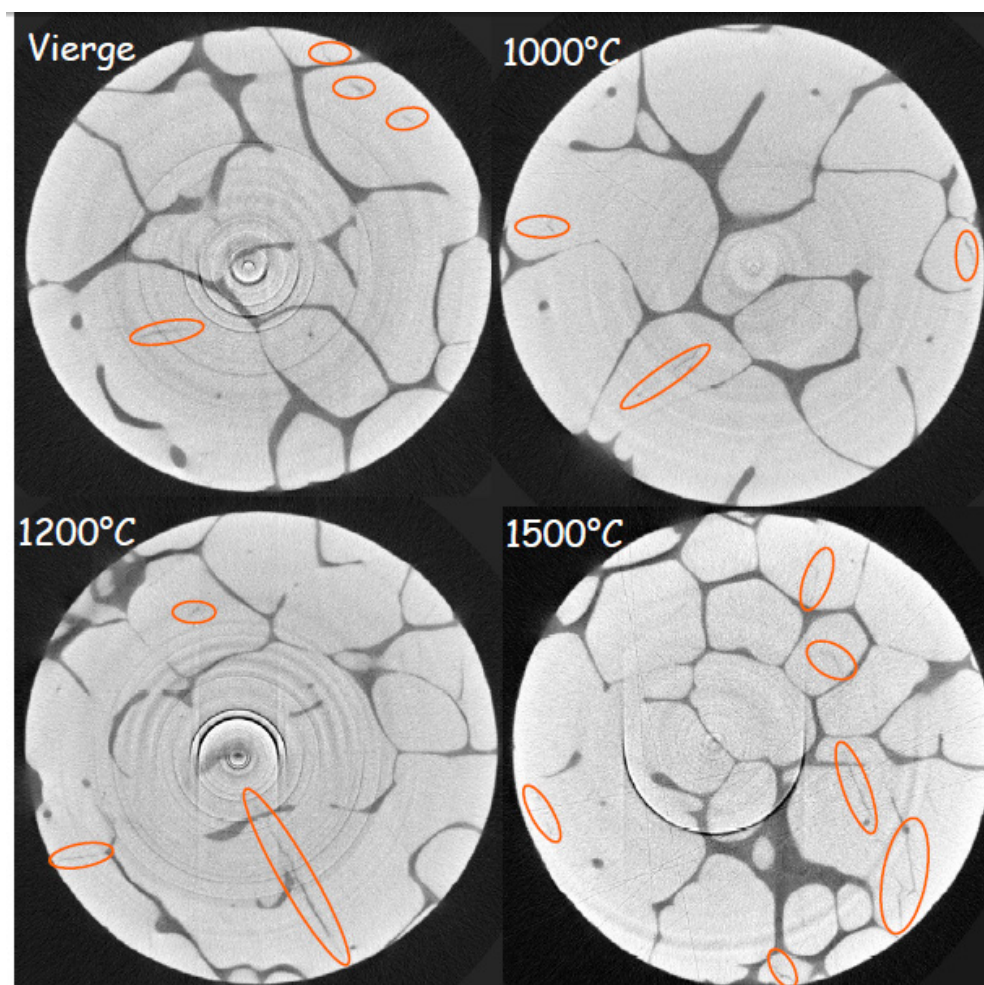
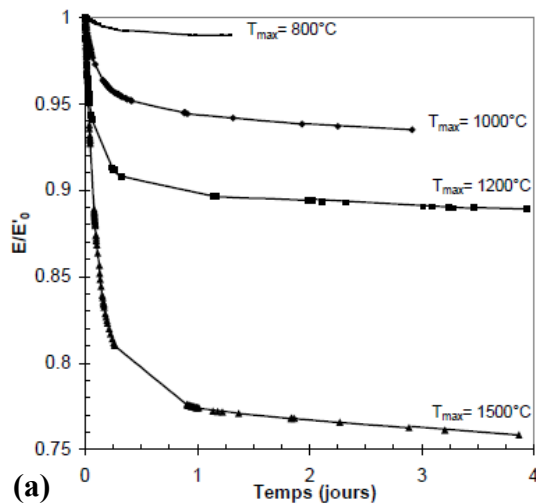


Figure 1- 15. Sections transversales prise au hasard dans des carottes de THTZ (matériau ZS) [LAT 05].

La microtomographie X en transmission permet également un suivi de l'évolution de l'endommagement en température. Des observations (figure 1-15) ont ainsi été menées sur des cylindres ( $d = 500 \mu\text{m}$ ,  $h = 10 \text{ mm}$ ) carotées au cœur d'éprouvettes traitées thermiquement.

Comme attendu, l'échantillon vierge présente quelques fissures à cœur, issu de l'étape d'élaboration. Les sections tirées d'échantillons traités thermiquement affichent un taux de fissures supérieur en fonction de la température maximale du cycle thermique,  $T_{max}$ . Afin de mieux comprendre l'importance de cette valeur  $T_{max}$ , et de mettre en évidence la poursuite d'un endommagement après cycle thermique et retour à l'ambiante, le module d'Young de différents échantillons a été enregistré de manière continue depuis la fin du cycle ( $t'0$ ) et durant quelques jours (figure 1-16). Le module est normalisé par rapport à la valeur initiale  $E'0$  à  $t'0$ . De manière évidente et quelle que soit la valeur de  $T_{max}$ , le module chute fortement les 10 premières heures ( $(E/E'0)_{80\%}$ ), puis tend vers une valeur limite,  $((E/E'0)_{lim})$  au bout d'un temps donné  $t_{lim}$ . Pour une question de représentation, la figure est limitée à 4 jours. Il apparaît clairement que  $((E/E'0)_{lim})$  et  $t_{lim}$  sont fonction de  $T_{max}$ . Le temps de stabilisation mécanique est proportionnel à  $T_{max}$ .



$T_{max}$ (°C)	$(E/E'0)_{lim}$	$t_{lim}$	$(E/E'0)_{80\%}$	$t_{80\%}$
800	0.990	30h30	0.992	10h
1000	0.935	70h	0.948	15h
1200	0.885	143h	0.908	8h
1500	0.749	190h	0.800	10h

Figure 1- 16. (a) Décroissance du module d'élasticité d'un THTZ à température ambiante après traitement thermique à haute température. (b) Valeur des paramètres de décroissance du module en fonction de la température maximale  $T_{max}$  du cycle thermique. Selon [LAT 05].

Les variations du module d'Young au cours des différents cycles thermiques font état d'un endommagement à la fin du refroidissement, quelle que soit la température maximale atteinte. Une diminution supplémentaire de module est constatée à température ambiante, lorsque la mesure de module est réalisée quelque temps après le traitement thermique. Le matériau continue donc de se fissurer. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer la dégradation des électrofondus à température ambiante après cyclage thermique. Nous retiendrons la possibilité d'un phénomène de corrosion sous contraintes, hypothèse qui sera discutée au chapitre 3.

### 1.3. Transformations de phase de la zirconne.

La zirconne est un matériau qui existe principalement sous trois formes cristallographiques. A l'ambiante, la zirconne pure est stable sous sa forme monoclinique. On la retrouve notamment dans certains minéraux naturels comme la baddeleyite (présence d'oxyde de Hafnium  $HfO_2$ ). Cette phase est stable jusqu'à 1170°C puis se transforme en une autre phase stable, la zirconne quadratique qui laisse place à son tour à 2370°C à la zirconne cubique. Le tableau 1-3 présente les principales caractéristiques de ces trois phases.

Structure cristalline	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	P4 <sub>2</sub> /nmc	Fm3m
Paramètres	a=5,156 Å	a=3,602 Å	a=5,124 Å
	b=5,191 Å		
	c=5,304 Å	b=5,177 Å	
	β=98,9°		
Densité	5830 kg.m <sup>-3</sup>	6100 kg.m <sup>-3</sup>	6090 kg.m <sup>-3</sup>

Tableau 1- 3. Caractéristiques des trois principales structures cristallines de la zircon.

Sa température de fusion est d'environ 2680°C, ce qui explique les températures employées dans la fabrication des électrofondus qui font l'objet de cette étude. Il est à noter que la zircon peut également exister sous une autre forme, en phase orthorhombique, mais cela dans des conditions très particulières (notamment fortes pressions) qui ne sont pas rencontrées par nos matériaux que ce soit au cours de leur élaboration ou durant leur cycle de vie.

### 1.3.1. Cristallographie de la zircon.

Il s'agit ici de décrire les structures cristallines de la zircon dans l'ordre où elles vont être rencontrées lors de la fabrication des matériaux de l'étude, au refroidissement. A l'exception du matériau yttrié à 7%, les THTZ vont présenter la succession zircon cubique → zircon quadratique → zircon monoclinique. Pour ce matériau, la zircon est stabilisée en phase quadratique, phase sous laquelle elle se présente à l'ambiante.

#### ▪ Zircon cubique

La zircon cubique (groupe d'espace Fm3m) a une structure de type fluorite. La maille élémentaire contient un ion zirconium Zr<sup>4+</sup> positionné en (0,0,0) en coordination avec huit atomes d'oxygène O<sup>2-</sup>. Les deux ions oxygène qui permettent de décrire la maille sont positionnés en (1/4, 1/4, 1/4) et en (3/4, 3/4, 3/4), chacun s'inscrivant dans un tétraèdre en coordination avec quatre ions zirconium. L'arrangement face centrée non primitif est illustré à la figure 1-17 qui contient quatre ions zirconium en (0,0,0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) et (0, 1/2, 1/2). Les huit ions oxygènes sont alors positionnés en (1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 1/4, 3/4), (1/4, 3/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 1/4), (3/4, 1/4, 3/4), (1/4, 3/4, 3/4) et (3/4, 3/4, 3/4).

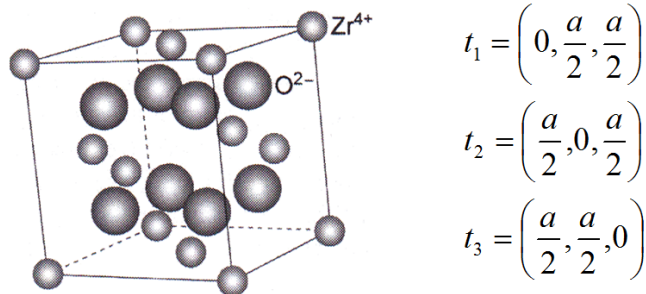


Figure 1- 17. Structure cristalline de la zircon cubique [SHA 08a] et vecteurs de translation de la structure.

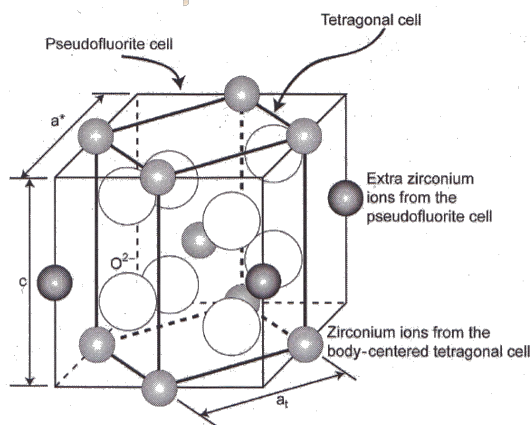
Des mesures expérimentales du paramètre de maille, a, ont été réalisées à 2,683, 2,388 et 2,503 K. Il en résulte respectivement des paramètres de maille de 5,269, 5,244 et 5,247 Å. La mesure à 2,683 K a été réalisée sous atmosphère neutre alors que les deux autres ont été conduites en



atmosphère réductrice [ALD 85]. A des pressions plus élevées, la maille évolue en se comprimant, ce qui se traduit par une diminution du paramètre de mailles. Les mesures réalisées font état de valeurs de 4,947, 4,925, 4,916 Å pour  $a$  pour des valeurs croissantes de pression de 28,9, 33,8 et 37,3 GPa respectivement [BOU 00].

- Zircone quadratique

La zircone quadratique (figure 1-18) appartient au groupe d'espace  $P4_2/nmc$  (primitif) [IGA 01, TEU 62]. Sa structure dérive de la structure cubique par le mouvement des anions d'oxygènes le long d'un des axes de la structure cubique, ce qui aboutit à une distorsion quadratique le long de cet axe, comme par exemple l'axe  $c$ . Les deux ions de zirconium dans la structure primitive sont positionnés en  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  alors que les quatre ions oxygène sont positionnés en  $(0, \frac{1}{2}, z)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, -z)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z)$  et  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-z)$  avec  $z=0.185$ . Ceci aboutit à une structure tétragonale centrée (bct) qui est parfois décrite comme une structure pseudofluorite.



**Figure 1- 18. Maille de zircone quadratique décrite selon la maille quadratique centrée et la maille pseudofluorite [ALD 85].**

La transformation cubique à quadratique est displacive. Les quatre cations  $Zr^{4+}$  dans leurs quatre positions cubiques se séparent en deux groupes pour occuper les deux positions décrites ici pour la zircone quadratique. De même, les huit anions  $O^{2-}$  de la phase cubique se séparent en deux groupes dont un vient occuper les quatre positions de la phase quadratique. Les directions des axes  $a$  et  $b$  de la maille primitive de zircone quadratique sont orientées dans cette description à  $45^\circ$  par rapport aux axes de la structure cubique. L'axe  $c$  reste inchangé.

- Zircone monoclinique

Dans cette structure, plus complexe que les deux précédentes, les ions zirconium sont coordonnés par 7 ions  $O^{2-}$  comme le montre des études menées par EXAFS [LI 93, WIN 00]. En fait, la structure consiste en couches de polyèdres de coordinations pyramidaux composés alternativement de trois liaisons OI-Zr et de quatre liaisons OII-Zr comme le montre la figure 1-19a.

La figure 1-19b permet la visualisation de la zircone monoclinique par la représentation de trois mailles. La structure peut également être décrite par une maille portant en ces sommets les ions zirconium. Cette maille est représentée en pointillée. Les sept ions oxygène d'un polyèdre de coordination d'un ion zirconium sont numérotés.

L'utilisation en pratique de la zircone pure est restreinte par la transformation de phase quadratique à monoclinique, étant donné que cette transformation peut être à l'origine d'une fissuration allant parfois

jusqu'à la désintégration de l'échantillon. Selon l'orientation du grain qui est en train de se transformer, la déformation peut atteindre localement des valeurs d'environ 4 %, ce qui est très significatif et qui initie la rupture de l'échantillon lorsque celui-ci subit des cycles de chauffage et de refroidissement.

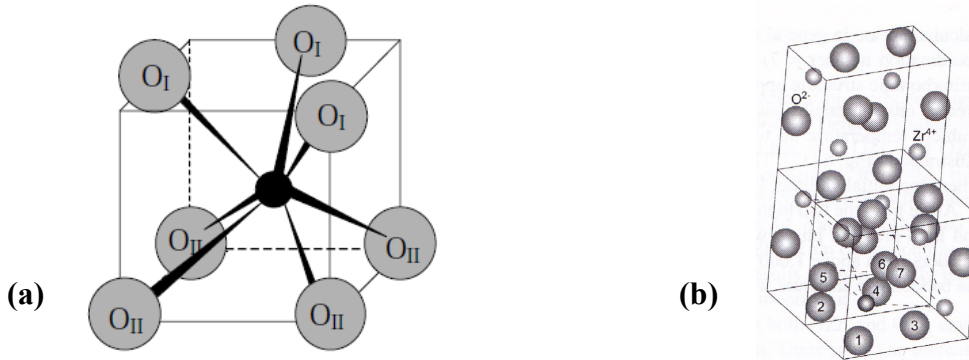


Figure 1- 19. (a) Polyèdre de coordination du zirconium dans la zircone monoclinique [GRE 02] ; (b) Structure cristallographique de la zircone monoclinique [SHA 08a] vue de la direction [131].

Pour éviter les effets destructeurs de cette transformation, la stabilisation des structures quadratique ou cubique peut être opérée à température ambiante par l'addition d'ions dopants tels que des ions trivalents ( $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ) ou plus rarement divalent ( $Ca^{2+}$ ). Les stabilisations des structures quadratique ou cubique requièrent des quantités différentes de dopants. La phase quadratique sera stabilisée à des concentrations plus faibles, alors que la conservation de la phase cubique nécessitera un ajout beaucoup plus important de l'agent dopant. Ce fait est illustré sur le diagramme de phase zircone – yttrine de la figure 1-20. Au regard de la composition de nos matériaux, les trajectoires de refroidissement ont été ajoutées. Trois des matériaux présenteront un structure monoclinique à l'ambiante (matériaux ZS, ZB et ZBY1), un matériau présentera une structure quadratique (ZBY7).

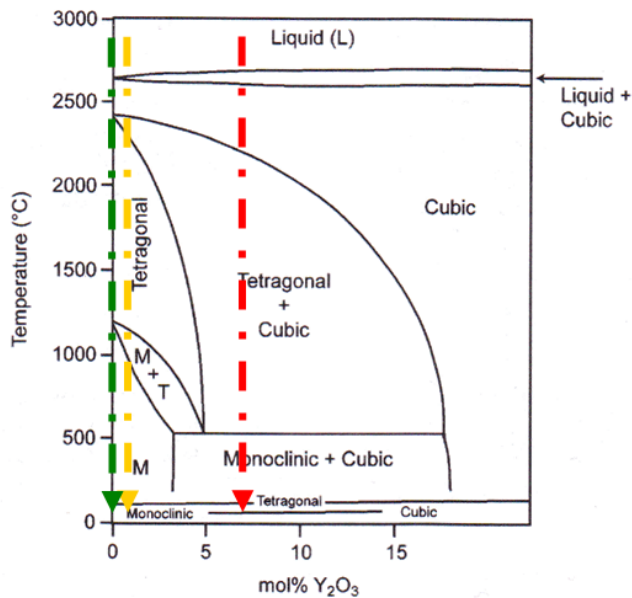


Figure 1- 20. Diagramme de phase de la zircone yttriée [HUA 95]. En vert, refroidissement des matériaux ZS et ZB. En jaune, matériau ZBY1. En rouge, matériau ZBY7.

1.3.2. Transformation t→m et variantes cristallographiques.

La transformation quadratique – monoclinique de la zircone est une transformation de type martensitique. Ce terme de transformation martensitique a, à son origine, été associé à la transformation dans les aciers : l’austénite formée à haute température se transforme en martensite lors d’un refroidissement rapide. Cependant, de nombreuses études [BAN 72, BAN 74, SUB 74] concernant cet aspect ont été conduites pour la zircone dans les années 70, avec la découverte notamment par Garvie et al. du phénomène de renforcement par transformation de phase, la nature martensitique de la transformation quadratique – monoclinique de la zircone faisant aujourd’hui l’objet d’un consensus.

La transformation martensitique est, selon sa définition, une transition structurale displacive du premier ordre présentant une déformation homogène du réseau cristallin, constituée essentiellement par un cisaillement. Par « displacive du premier ordre », il est précisé que les déplacements atomiques se produisant sont petits (de l’ordre du dixième de la distance interatomique) et parfaitement corrélés pour un très grand nombre d’atomes. Il n’existe donc aucune diffusion d’atomes lors de cette transformation qui peut se produire à toute température rapidement sans changer ni l’ordre des atomes ni la composition chimique. Les déplacements conduisent alors à une déformation homogène de la maille cristalline avec un changement de volume faible vis-à-vis des composantes de cisaillement (environ 4 % pour la zircone).

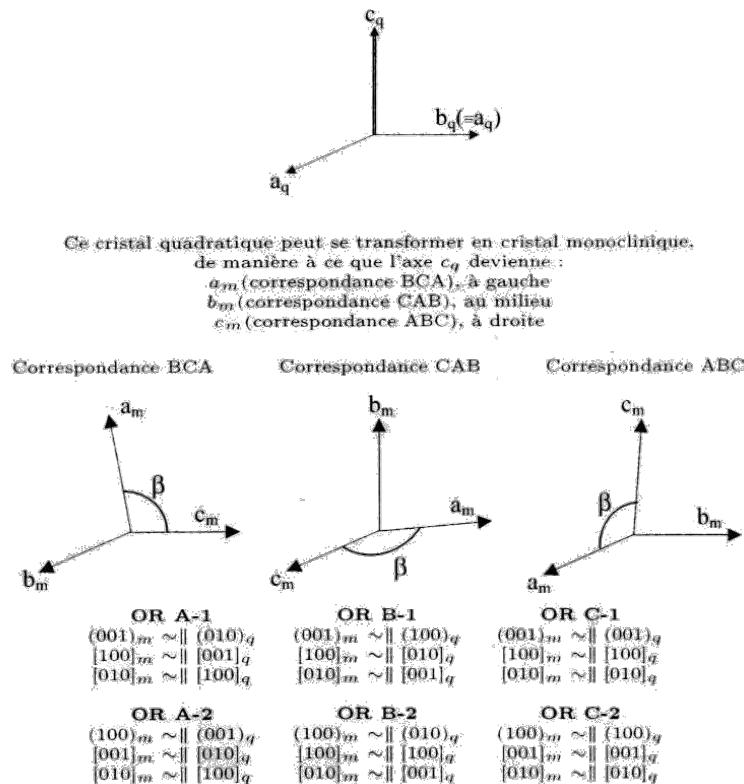


Figure 1- 21. Les trois correspondances de la transformations quadratique – monoclinique la zircone et ses six relations d’orientation associées selon [KRI 90].

Les considérations cristallographiques de la transformation quadratique – monoclinique de la zircone reposent sur l’application de la théorie phénoménologique de la cristallographie de la martensite. Celle-ci est reportée par quelques auteurs [HAY 90, HUG 93, KRI 81]. En particulier, la

correspondance entre les deux structures, quadratique (mère) et monoclinique (fille) est déterminante car elle conditionne la microstructure obtenue au refroidissement et influe donc sur les propriétés des matériaux.

Dans le cas de la zircone, il existe trois correspondances possibles (énergétiquement favorables). L'axe  $c_q$  de la structure quadratique peut conduire à chacun des axes  $a_m$ ,  $b_m$  et  $c_m$  de la structure monoclinique. Il est à noter que les notations simples A, B ou C tout d'abord introduite par Kriven [KRI 81] ne suffisent pas à distinguer les différents variantes. Le système introduit par Hayakawa [HAY 90] permet de remédier à ce problème. Elle suppose simplement que les deux axes a de la structure quadratique sont identifiables et séparables ; ils seront ainsi nommés  $a_q$  et  $b_q$ , bien que cristallographiquement équivalents. Dans la suite du manuscrit, il sera fait référence à cette notation.

De plus, du fait de la présence d'un angle non droit dans la structure monoclinique ( $\beta \approx 99,2^\circ$ ), chaque correspondance A, B ou C va conduire à plusieurs relations d'orientation possibles (figure 1-21), en fonction des axes de la structure monoclinique qui seront alignés sur les axes de la structure quadratique. A titre d'exemple, pour la correspondance C ( $c_q \rightarrow c_m$ ), il est possible d'obtenir deux relations d'orientations possibles :  $c_m \sim \parallel c_q$  ou  $a_m \sim \parallel a_q$ . Au total, six relations d'orientations sont ainsi obtenues. La théorie précise néanmoins que, des trois correspondances, la correspondance C est plus favorable énergétiquement (en particulier C-2). Les variantes issues de cette correspondances sont donc les plus fréquemment rencontrées comme en témoignent certaines études [DEV 04a].

## 2. Emission acoustique.

L'émission acoustique désigne, par abus de langage en référence au phénomène physique du même nom, une technique non destructive qui permet de détecter en temps réel l'endommagement de matériaux sous sollicitation. Cette technique présente l'avantage d'être totalement passive et donc de n'avoir aucune influence sur l'endommagement observé. L'analyse des données recueillies pendant les essais, quelle qu'en soit la nature, peut être utilisée pour discriminer les sources d'endommagement (fissures, ruptures, ...) et mesurer les cinétiques des mécanismes de dégradation. Certains auteurs proposent même d'estimer la durée de vie des matériaux en s'appuyant sur un suivi en temps réel [ANI 95, DES 06, DES 09b, MOM 09a, NEC 05] .

### 2.1. Généralités.

L'émission acoustique est connue depuis plus d'un siècle. Les premiers phénomènes d'émissions acoustiques constatés sont d'abord audibles. Un exemple récurrent de la littérature scientifique est le « cri » de l'étain, phénomène relié au maclage de l'étain en 1917. Les travaux ayant pour objet les mécanismes d'émissions acoustiques ont véritablement pris de l'ampleur en 1950 grâce aux travaux de Kaiser. Les fréquences ultrasonores sont alors investiguées ainsi que l'effet irréversible des phénomènes émissifs (appelé effet Kaiser). Une décennie plus tard, l'une des premières applications de l'émission acoustique à la détection d'endommagement fut le contrôle des enveloppes de propulseur des fusées polaris en 1964. Quant à la localisation des sources d'émission, elle fut rendue opérationnelle dès 1968 grâce à Parry.

La technique s'étend ainsi à de nombreux domaines et à de nombreux types de matériaux [ROG 88a] :

- investigation physique des matériaux ;
- surveillance en service [LAC 08] de réservoirs et d'appareils sous pression ;
- surveillance de fabrication et usinage [KEK 08] ;
- surveillance de machines tournantes ;
- contrôle et évaluation de matériaux composites [SKA 08].

#### 2.1.1. Définition.

Selon l'AFNOR, l'émission acoustique correspond à « un phénomène de libération d'énergie sous formes d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau ayant des processus dynamiques de déformation » [NF A 09-350]. La norme ASTM E610-82 complète cette définition en précisant que l'émission acoustique est « l'ensemble des phénomènes dans lesquels des ondes élastiques transitoires sont générées par dissipation d'énergie provenant de sources localisées à l'intérieur d'un matériau » [AST 82]. L'ensemble des fréquences des ondes concernées s'étend dans le domaine ultrasonore, soit entre 50 KHz et 1,5 MHz. Un matériau soumis à une déformation dissipe de l'énergie en créant des micro-déplacements de matière (par fissuration par exemple) dont une fraction se trouve sous la forme d'ondes élastiques [BEA 83, EIT 84]. Les ondes ainsi libérées, de natures et de fréquences diverses, se propagent dans le matériau et subissent éventuellement des modifications avant d'atteindre la surface de l'échantillon étudié. La vibration de surface est détectée par un capteur piézoélectrique qui la traduit sous la forme d'un signal électrique.

De cette définition, découlent les principales caractéristiques de la méthode :

- c'est une méthode passive d'enregistrement de la réponse acoustique d'un matériau face à une sollicitation mécanique ou thermique. L'ensemble du volume de l'échantillon est concerné ;
- la technique est non directionnelle, les sources émissives irradient leur énergie dans toutes les directions ;
- l'émission acoustique est sensible à la croissance et à la multiplication des défauts et aux changements dans le matériau plutôt qu'à la présence de défauts statiques.

La technique de l'émission acoustique consiste à détecter ces ondes pour en extraire des informations en temps réel sur le comportement du matériau. On distingue communément l'émission acoustique continue de l'émission acoustique discrète par salves (ou pulses). L'émission discrète est constituée de signaux transitoires. L'émission continue est formée de signaux qui, issus d'une grande quantité de sources actives en même temps, se trouvent très rapprochés les uns des autres (mouvements des dislocations dans un métal). Il devient dans ce cas impossible de dissocier les différentes sources dont l'activité forme une sorte de bruit de fond.

### 2.1.2. Capteurs et chaîne d'acquisition

Selon la norme NF A 09-350, le capteur est défini comme le dispositif convertissant une grandeur vibratoire caractéristique de l'onde en signal électrique. Le ou les capteurs sont donc positionnés à la surface du matériau pour détecter le mouvement dynamique résultant des événements d'émission acoustique et pour convertir le mouvement détecté en signal tension-temps.

Les capteurs utilisés en EA sont généralement de type piézoélectrique (norme NF A 09-355) en céramique PZT ; ils permettent la détection de déplacement inférieurs à quelques  $10^{-10}$  m [ROG 88b]. La figure 1-22a donne une représentation schématique d'un capteur typique d'EA [MIL 87]. Il existe deux familles de capteurs piézoélectriques pour l'émission acoustique : les capteurs résonnants et les capteurs large-bande (norme NF A 09-354). Ces derniers ont l'avantage de ne pas modifier la forme réelle du signal, mais possèdent une faible sensibilité. Les capteurs résonnants ont une bande passante moins large autour d'une fréquence de résonance. Cela entraîne une atténuation des composantes fréquentielles situées hors de la bande passante, ce qui modifie l'allure des signaux.

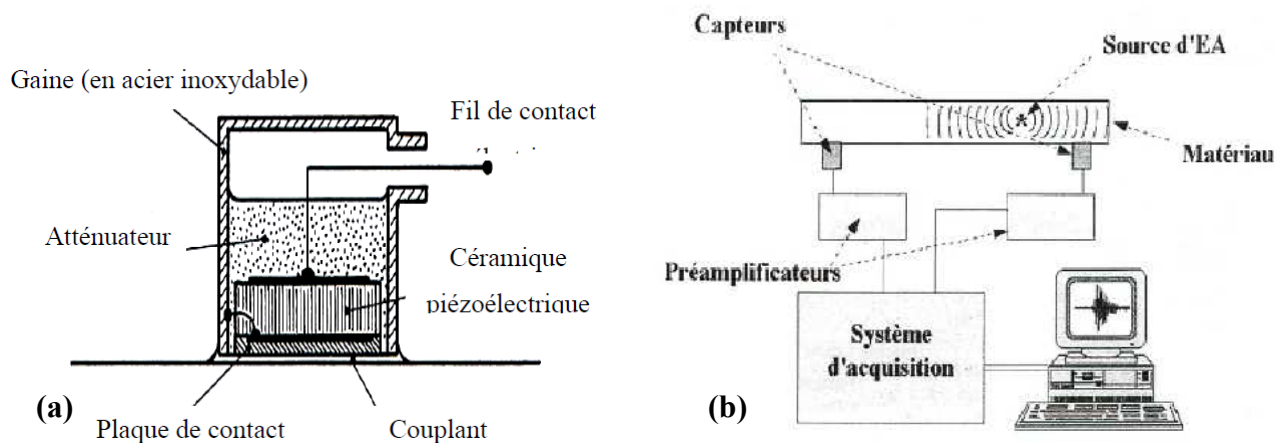


Figure 1- 22. (a) Capteur typique d'émission acoustique [MIL 87] ; (b) Schéma d'une chaîne d'acquisition de signaux d'émission acoustique.

Le choix du type de capteurs peut être conditionné par le type d'analyse recherchée. Si l'on veut caractériser le contenu fréquentiel des salves ou caractériser des modes de propagation (analyse modale), il est plus judicieux de choisir des capteurs large bande qui ne modifient pas l'allure du signal [EIT 84]. Si l'on met l'accent sur la sensibilité des capteurs à des sources d'émission acoustique variées, alors l'utilisation des capteurs résonnants est plus appropriée, mais l'analyse du contenu fréquentiel des ondes n'est plus très pertinente. Il sera plus judicieux de considérer des paramètres de formes comme l'amplitude ou la durée des signaux. Dans cette étude, nous utiliserons des capteurs résonnants. Nous avons donc privilégié une analyse des paramètres descriptifs des salves.

Le capteur est en réalité le premier maillon d'une chaîne d'acquisition d'émission acoustique (figure 1-22b). Cette chaîne, dont le rôle est de recueillir et de numériser les signaux, est généralement composée, en plus des capteurs, de :

- préamplificateurs. Reliés directement aux capteurs, ils permettent d'amplifier et de conditionner les signaux. Leur gain varie de 20, 40 à 60 dB et permet d'améliorer le rapport signal sur bruit d'une part et de filtrer les fréquences non souhaitées d'autre part ;
- un système d'acquisition. Ce dernier repose sur une carte analogique/numérique qui permet la gestion de la configuration des paramètres d'acquisition, la numérisation des signaux et la visualisation des graphes d'acquisition. Elle permet également l'analyse par extraction des caractéristiques de la salve. Le système d'acquisition permet enfin un stockage de l'ensemble de ces données.

Outre la caractérisation des salves, le système de traitement des données d'EA peut aussi être utilisé pour localiser la zone où s'est produit l'événement. En fonction de la position et du nombre de capteurs, la localisation peut se faire en une, deux ou trois dimensions.

### 2.1.3. Signaux et formes d'ondes.

Les ondes élastiques, créées par libération d'énergie au sein du matériau, se propagent à travers la structure endommagée. Une onde acoustique se propageant dans une structure s'atténue à cause des propriétés atténuantes des matériaux, donc l'énergie du signal diminue. Cette atténuation est principalement due à la structure des matériaux mais aussi aux conditions extérieures comme la température. En effet, la température modifie les conditions de propagation des ondes. Leur vitesse décroît avec la température alors que leur atténuation croît. D'autres phénomènes peuvent être à l'origine de l'atténuation des signaux acoustiques comme, par exemple, la géométrie des structures.

Quatre paramètres influent fortement sur les caractéristiques d'un signal d'EA, du fait des réflexions, conversions de mode et absorptions subies par les ondes au cours de leur propagation au sein de la structure [SCO 91] :

- les caractéristiques physiques et géométriques de la source, c'est-à-dire l'amplitude de l'endommagement, représenté par  $S(t)$  ;
- le milieu de propagation, de réponse impulsionnelle  $G(t)$ . L'épaisseur de la structure revêt en particulier une grande importance : dans une structure de faible épaisseur, seules les ondes de surfaces seront détectées loin de la source émissive ;
- le capteur utilisé pour la mesure, de fonction propre  $R(t)$  ;
- le système d'acquisition, de fonction propre  $H(t)$

Finalement, le signal traité  $V(t)$  est un signal complexe résultant du produit de convolution :

$$V(t) = S(t) * G(t) * R(t) * H(t) \quad \text{Equation 1- 2.}$$

Dans le cas d'une émission discrète, selon la norme française NF A 09-350, une salve d'EA (figure 1-23) se caractérise par :

- sa durée  $d$  ( $\mu\text{s}$ ) : temps écoulé entre le premier dépassement de seuil et le dernier dépassement de seuil d'une salve.
- son amplitude maximale exprimée en décibels : c'est l'amplitude maximale atteinte lors d'une salve. La distribution d'amplitude couvre la plage 0 – 100 dB telle que  $A(\text{dB}) = 20 \log_{10}(V_s / V_{ref})$  avec  $V_{ref} = 1 \mu\text{V}$
- son temps de montée  $t_m$  ( $\mu\text{s}$ ) : intervalle de temps entre le premier dépassement de seuil et l'instant où l'amplitude maximale est atteinte.

On peut également définir d'autres paramètres utilisés en EA :

- le nombre de coups  $n$ , nombre de fois où l'amplitude du signal excède le seuil prédéfini ;
- le nombre de coups au pic  $n_p$ , nombre de coups entre le premier dépassement de seuil et l'amplitude maximale ;
- la fréquence moyenne, rapport du nombre de coup sur la durée du signal ;
- l'énergie, intégrale du carré de l'amplitude de la salve sur sa durée,  $E = \int V^2(t) dt$ , où  $V(t)$  est la tension de sortie du capteur en fonction du temps ;
- la tension efficace moyenne (notée RMS), exprimée en volts ;
- la fréquence à la montée (Hz), rapport du nombre de coups au pic sur le temps de montée ;
- la fréquence à la descente (Hz), telle que  $f_D = \frac{n - n_p}{d - t_m}$ .

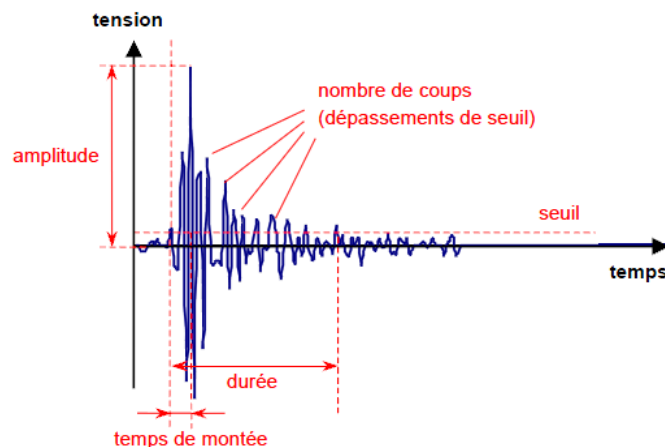


Figure 1- 23. Principaux paramètres d'une salve d'émission acoustique.



#### 2.1.4. Analyses conventionnelles des données.

De nombreuses études ont tenté de différencier les mécanismes sources d'émission acoustique par l'emploi d'un seul paramètre descripteur, en général l'amplitude des signaux ou l'énergie. Une synthèse bibliographique détaillée a été faite par S. Huguet à propos des composites à matrice polymère [HUG 02a]. On peut notamment citer les travaux de Benzeggagh et Barré sur les composites à fibres de verre et matrice polymère [BAR 74, BEN 92]. Ces auteurs ont identifié quatre domaines d'amplitude : de 40 à 55 db pour la fissuration matricielle, de 60 à 65 dB pour les décohésions, de 65 à 85 dB pour le déchaussement des fibres et de 85 à 95 dB pour les ruptures de fibres.

Les analyses conventionnelles de données peuvent schématiquement se regrouper en trois types d'analyse :

- l'analyse temporelle permet d'observer l'évolution d'un des paramètres caractérisant les salves en fonction du temps ou des paramètres d'essai (température, déformation, ...)
- l'analyse statistique consiste à tracer les histogrammes de paramètres EA tel l'amplitude. Elle permet de séparer les différents mécanismes physiques à l'origine des signaux acoustiques émis [BOI 04]
- l'analyse de corrélation. Il s'agit de tracer un paramètre en fonction d'un autre et de déterminer plusieurs groupes de signaux, chacun pouvant être issu d'un mécanisme particulier.

Ces approches conventionnelles ont été menées pour des réfractaires électrofondus de type THTZ (figure 1-24) par E. Lataste dans le cadre du programme PROMETHEREF [LAT 05] et par C. Patapy dans le cadre du programme NOREV [PAT 09, PAT 10]. Elles ont permis entre autre de mettre en évidence, lors d'un essai de chauffage jusqu'à 1500°C, la transformation de phase et de prouver qu'elle pouvait être à l'origine de l'endommagement, l'autre partie observée provenant essentiellement des différentiels de dilatation. Au chauffage, peu d'activité acoustique est enregistrée, seules quelques fissures se développent. On assiste alors à une soudaine et intense activité lors de la transformation de phase monoclinique → quadratique vers 1130°C. La reprise de l'activité ne se fait que lors de la transformation inverse au refroidissement. En dessous de  $T_g$ , le verre ne peut plus accommoder les contraintes internes ; l'activité acoustique et la fissuration s'accroissent. Enfin, en dessous de 200°C, la fissuration est très importante comme en témoigne l'explosion de l'activité acoustique.

Ces approches présentent plusieurs limites. D'abord, les valeurs absolues des paramètres comme l'amplitude, la durée et l'énergie, varient d'un essai à l'autre en fonction du matériau, des capteurs utilisés, de leur couplage, et du système d'acquisition. Les résultats de ces études ne peuvent donc pas être transposés directement à d'autres travaux. Ensuite, une approche de discrimination sur un seul paramètre se justifie pleinement si les histogrammes des paramètres ont des allures clairement multimodales, ce qui est rarement le cas. Dans la plupart des études, les zones d'amplitudes, même bien identifiées par rapport à l'endommagement correspondant, présentent des recouvrements. Cela rend l'attribution d'un signal à un mécanisme d'endommagement très incertaine.

Une possibilité pour contourner ce problème est l'analyse simultanée de plusieurs paramètres, qui est rendue possible et efficace grâce à l'utilisation d'outils de classification statistique. Ces techniques sont présentées ci-après. Il existe d'autres possibilités pour exploiter les signaux d'EA, notamment en analysant le contenu fréquentiel des salves par une transformée de Fourier, ou à partir d'une

décomposition en ondelettes du signal [DIN 04b, GAL 07, LOU 06, QI 00]. Ces analyses, non utilisées dans le cadre de cette étude, ne seront pas décrites.

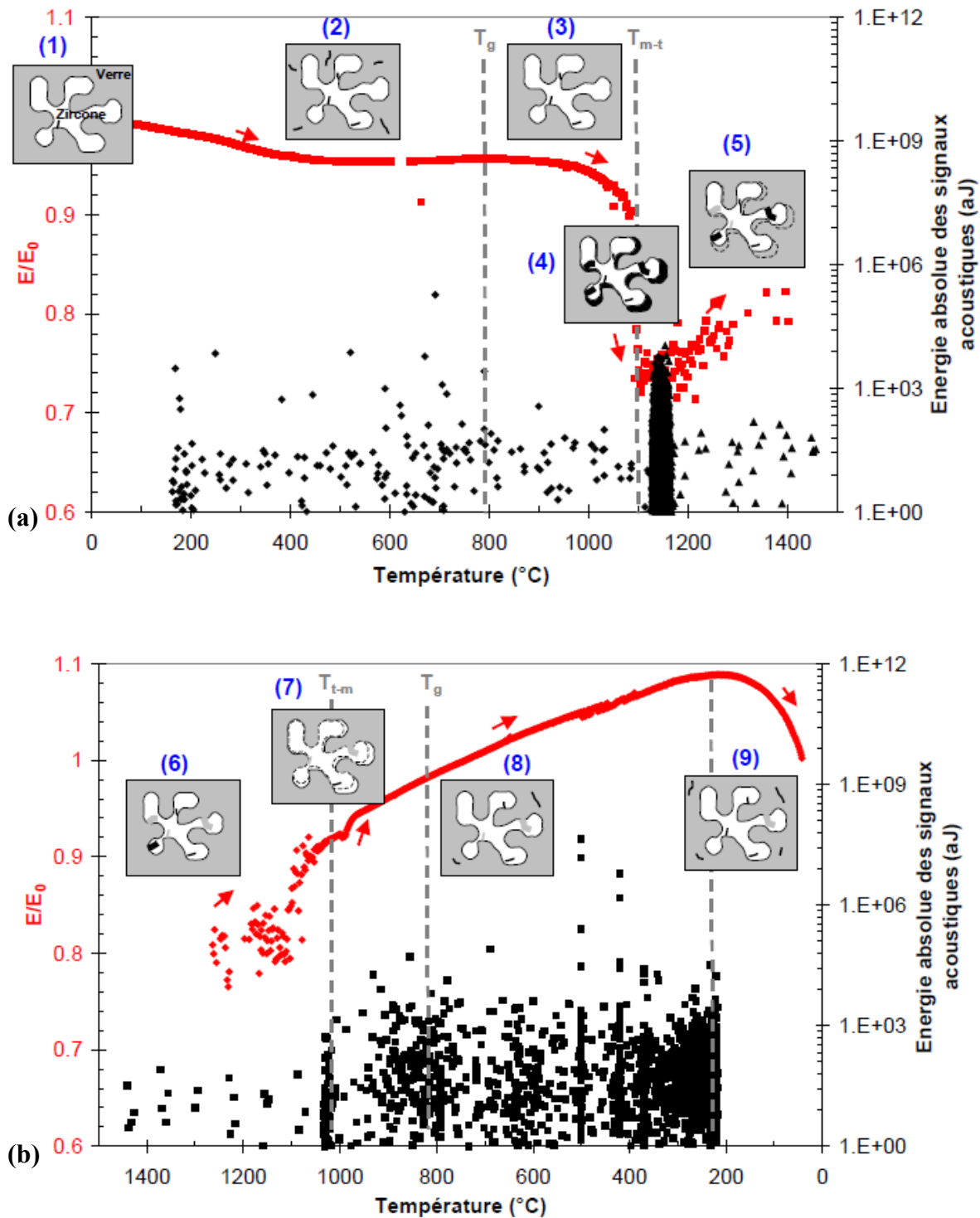


Figure 1- 24. Evolution mécanique, microstructurale et acoustique d'un matériau THTZ soumis à une sollicitation thermique durant (a) le chauffage et (b) le refroidissement [LAT 05].

## 2.2. Analyse statistique multi-variable.

En émission acoustique, les techniques d'analyse statistique multi-variable [JAI 00a, LIN 01, LIP 87, MAL 96] permettent de différencier et de classer des signaux en tenant compte simultanément de plusieurs descripteurs [HUG 02a, HUG 02b, MOE 08b, THU 04, THU 06]. L'utilisation de ces méthodes peut apporter des informations très importantes sur la signature acoustique des différents mécanismes sources dans les matériaux. Elles ont été souvent utilisées dans plusieurs classes de matériaux par de nombreux auteurs. Entre autres, Kostopoulos [KOS 03, KOS 07], Anastassopoulos [ANA 95, ANA 96], Philippidis [PHI 99], Marec [MAR 08] et De Oliveira [DEO 06] ont utilisé la technique de classification par k- moyennes sur des composites à matrice polymère, à matrice céramique, à renforts fibreux ou granulaires.

Quelle que soit l'application de cette technique, le choix de descripteurs pertinents pour la classification est primordial [GOD 04, GOD 09, JAI 00b, JAI 99]. Quels descripteurs sélectionner ? Combien en conserver ? Comment évaluer la ressemblance / dissemblance entre les données ? Tels sont les questions auxquelles nous tentons d'apporter des réponses dans les paragraphes qui suivent.

### 2.2.1. Description des données.

L'un des pré-requis les plus fondamentaux à toute procédure de classification (supervisée ou non) réside dans le fait d'utiliser une description adéquate des données à trier. Dans le cas de signaux d'émission acoustique, cela revient à choisir judicieusement les descripteurs à conserver parmi ceux disponibles à l'acquisition. Or, ces descripteurs ne sont, pour un essai donné et dans le cas d'une classification non-supervisée, à priori pas connus. Deux risques sont encourus :

- des signaux peuvent être considérés à tort comme similaires en raison de l'emploi d'un trop grand nombre de descripteurs ;
- des signaux peuvent être considérés à tort comme provenant de sources différentes en raison de l'emploi d'un nombre de descripteurs trop faible.

En règle générale, l'utilisateur souhaite conserver un nombre minimum de descripteurs, sans perdre cependant l'information essentielle des données. Pour réduire utilement le nombre de descripteurs, deux approches alternatives peuvent être employées :

- la sélection de descripteurs parmi tous les descripteurs calculés initialement. La sélection peut se baser par exemple sur un degré de corrélation entre les descripteurs : il est inutile et redondant d'utiliser deux descripteurs fortement corrélés ;
- l'extraction de descripteurs : il s'agit ici de calculer de nouveaux descripteurs mieux appropriés à partir des descripteurs initiaux. Il est possible dans cet objectif d'utiliser des transformations telles que l'analyse en composantes principales ou l'analyse factorielle [SAP 90].

L'analyse en composante principale permet de calculer des descripteurs qui décrivent une grande partie de la variance des données avec le moins de descripteurs possibles. Elle est souvent considérée comme une technique de classification en soi. En effet, le simple fait de transformer l'espace de représentation peut faire ressortir naturellement la structuration des données, et il est alors inutile d'utiliser un algorithme de classification pour déterminer les frontières entre les classes [JON 02].

Dans d'autres cas, la séparation en classes ne sera pas triviale et nécessitera l'utilisation d'un classificateur [DIN 04a, ZHA 02].

### 2.2.2. Mesures de similarités / dissimilarités.

Une grande majorité des techniques de classification fait appel à des mesures de distances entre les données à traiter, représentées par des vecteurs dans un espace à  $n$  dimensions. Jain [JAI 99] propose un tour d'horizon de ces mesures dont voici les plus communes.

La distance de Minkowski entre deux vecteurs  $X_i$  et  $X_j$  est définie comme suit :

$$d_p(X_i, X_j) = \left( \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - x_{j,k})^p \right)^{1/p} \quad \text{Equation 1- 3.}$$

Où  $x_{i,k}$  et  $x_{j,k}$  sont les composantes des vecteurs dans un espace à  $n$  dimensions.

La distance euclidienne correspond à la distance de Minkowski dans le cas particulier où  $p=2$  :

$$d_{\text{euc}}(X_i, X_j) = \left( \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - x_{j,k})^2 \right)^{1/2} \quad \text{Equation 1- 4.}$$

La distance de Mahalanobis donne différents poids aux descripteurs selon leur variance et leur corrélation linéaire :

$$d_M(X_i, X_j) = (X_i - X_j) \Sigma^{-1} (X_i - X_j)^T \quad \text{Equation 1- 5.}$$

### 2.2.3. Classification non supervisée.

L'objectif d'une classification non supervisée consiste à regrouper les signaux similaires et à séparer les signaux qui présentent des différences. Un schéma classique en est présenté sur la figure 1-25 [MOE 07]. Les regroupements opérés constituent ainsi des classes dont le nombre, à priori inconnu, ne peut permettre de valider la méthode. Le résultat, basé sur un critère mathématique (cf. § 2.2.4), ne peut se prévaloir d'aucune indication sur la pertinence de la classification ou sur sa validité physique. A ce stade, le lien entre les signaux et les mécanismes sources n'existe pas, il devra être établi lors d'une étape supplémentaire d'analyse et d'interprétation des résultats.

Dans les paragraphes qui suivent, deux exemples de classifications non supervisées, procédures utilisées dans le cadre de ce travail, sont présentés : les algorithmes de classification hiérarchique et les algorithmes de partition [HUG 02a].

Une approche de classification hiérarchique consiste à regrouper petit à petit les objets à classer, en commençant par regrouper les deux objets les plus similaires (selon un critère de similarité défini précédemment). Le groupe ainsi formé de deux objets devient à son tour un objet à classer dont les objets les plus proches sont recherchés. Le processus de regroupement continue jusqu'à ce que tous les objets forment un seul groupe. Le résultat est donné sous la forme d'un arbre ou d'un dendrogramme (figure 1-26), qui présente en ordonnée la distance entre les différents groupes. Il représente ainsi la hiérarchie des regroupement successifs [DAS 03]. Les classifications hiérarchiques ne sont

performantes que pour les jeux de données de petite taille. Pour les grandes bases de données, une approche de partition est mieux adaptée.

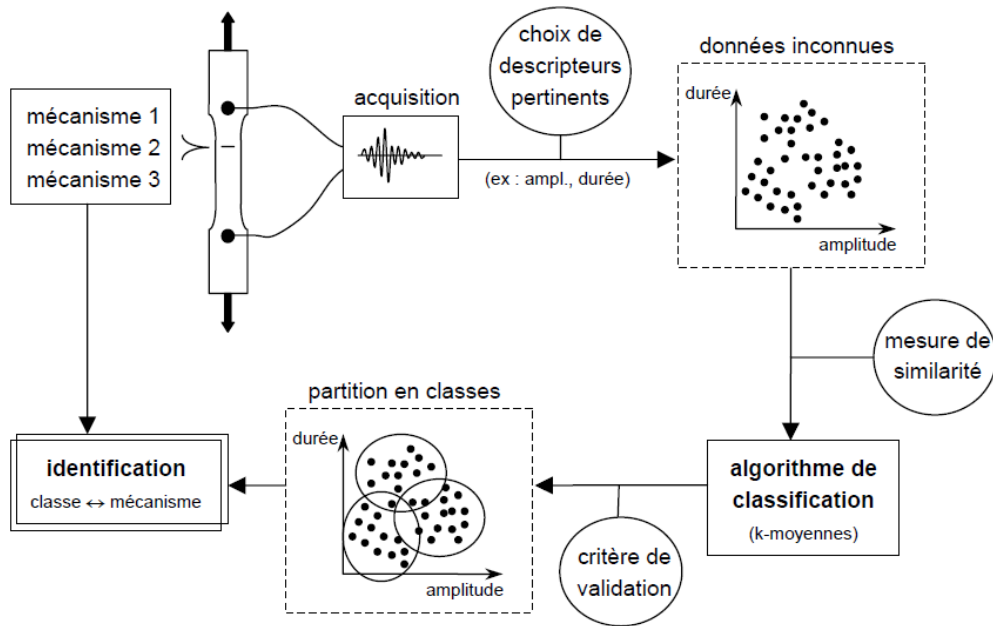


Figure 1- 25. Etapes d’une classification non supervisée appliqué aux données d’EA [MOE 07].

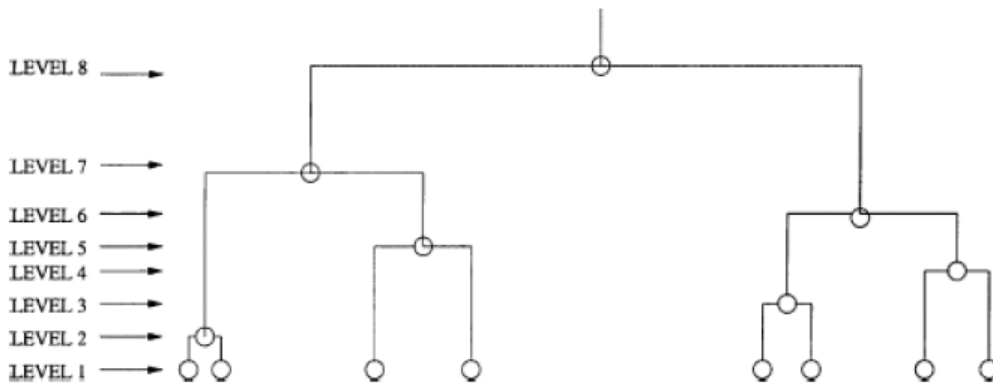


Figure 1- 26. Dendrogramme : résultat d’une classification hiérarchique [DAS 03].

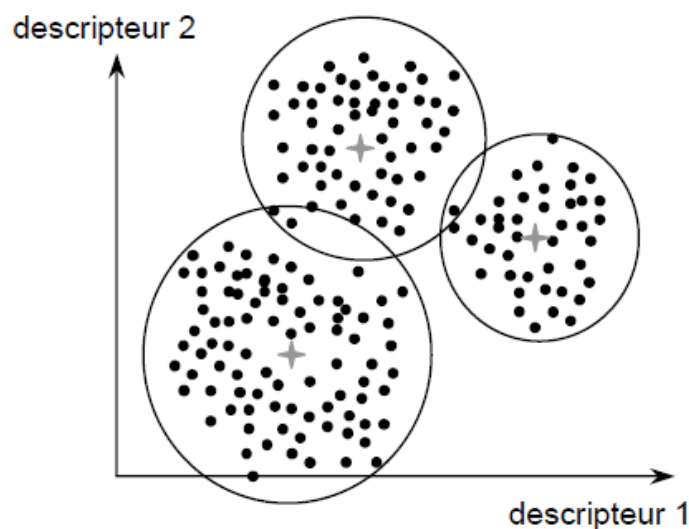
Une classification de partition consiste à minimiser un critère d’erreur, qui peut être par exemple la somme des carrés des distances de tous les signaux  $X_i$  aux centres des classes auxquelles ils sont affectés [JAI 00b] :

$$e^2 = \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^{n_j} \|X_i^{(j)} - C_j\|^2 \tag{Equation 1- 6.}$$

Le critère (équation 1-6) est celui utilisé par l’algorithme des k-moyennes. Cet algorithme est le plus répandu et le plus simple des algorithmes de classification non supervisée, utilisant une approche de partition (figure1-27). Le principe consiste donc à chercher la répartition optimale des signaux en classes, de façon à ce que les classes soient les plus compactes possibles. Le critère présenté ci-dessus

utilise une distance euclidienne, il est possible d'utiliser d'autres critères basés sur des mesures de similarité différentes.

La méthode des k-moyennes a été introduite par E. Forgy [FOR 65] et J. McQueen [MCQ 67] au cours des années 60. Le nombre de classes  $k$  est un paramètre d'entrée défini par l'utilisateur. L'algorithme commence par initialiser des centres de classes de façon aléatoire, puis il affecte chaque signal à la classe dont le centre est le plus proche. Une fois que tous les signaux sont affectés à une classe, les centres sont recalculés, puis les signaux sont de nouveau affectés à des classes. Le processus continue jusqu'à la convergence de l'algorithme, une fois que les centres des classes sont stables. Le principal problème est que cet algorithme peut converger vers un minimum local, le résultat dépend donc de l'étape d'initialisation. De nombreuses variantes se sont succédées afin d'améliorer ses performances. Notamment, de nombreuses méthodes d'initialisation ont été proposées [LIK 03, PEN 99] ainsi que des méthodes visant à optimiser le choix du nombre de classes [BAL 65].



**Figure 1- 27. Représentation schématique, dans un espace à deux dimensions, des signaux d'EA (•), des 3 classes formées (cercles) et des centres de classes (+).**

Dans l'approche des k-moyennes, chaque objet est attribué à une classe et une seule : les frontières entre classes sont donc bien définies. Il s'agit d'une partition « dure ». D'autres approches considèrent qu'un objet peut appartenir à plusieurs classes avec des degrés d'appartenance différents (fuzzy c-means [BEZ 84] de Bezdek, 1984). Ainsi les frontières entre les classes sont floues. L'expression « partition floue » est alors employée.

Un algorithme de classification non supervisé, résultant de la combinaison de différents classificateurs (dendrogramme + analyse en composantes principales + K-moyennes) [GOD 04, MOE 08b], a été employé par Momon [MOM 09b] pour l'analyse de l'endommagement d'un composites  $C_f$ /[Si-B-C] à matrice auto-cicatrisante à hautes températures ( $>600^\circ\text{C}$ ). L'objectif de cet algorithme est de différencier les signaux provenant de différents mécanismes sources, en regroupant ceux ayant des caractéristiques communes, avant de pouvoir les associer à un ou plusieurs des mécanismes d'endommagement et de rupture observés par analyses microstructurales (ruptures collectives ou individuelles de fibres, fissuration matricielle, décohésions fibre/matrice ou fil/fil, glissement interfacial).

Les données d'émission acoustique ont été recueillies lors d'essai de fatigue statique et de fatigue cyclique (fréquence 0,25 Hz) sous air. Les éprouvettes sollicitées ont été instrumentées par deux capteurs EA afin de conserver uniquement les signaux localisés avant de les soumettre à la procédure de segmentation. L'enjeu réside alors dans la représentation des signaux par un nombre de descripteurs pertinent. Ces derniers doivent en effet être peu corrélés et en nombre suffisant pour ne pas perdre d'information sur les signaux mais pas trop nombreux pour ne pas alourdir les calculs ou fausser l'importance relative de chaque paramètre. Dans cette optique, l'auteur propose d'évaluer la corrélation linéaire entre les descripteurs pour le calcul des coefficients de Pearson  $R(X,Y)$ , définis par (équation 1-7) :

$$R(X,Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i Y_i) \text{ et } R \in [-1;1] \quad \text{Equation 1- 7.}$$

Avec X et Y deux descripteurs définis par n mesures standardisées  $X_i$  et  $Y_i$ .

A partir de ces coefficients, les descripteurs sont classés hiérarchiquement par la construction d'un dendrogramme avec en ordonnée le niveau de non corrélation des différents groupes de descripteurs défini par  $1-R$  (figure 1-28). Un niveau de corrélation de  $R = 0,75$  ( $1-R = 0,25$ ) est préconisé par l'auteur, ce qui conduit à conserver huit des dix-huit descripteurs disponibles. L'analyse en composantes principales réalisée ensuite permet de réduire davantage l'espace de travail. Expliquant plus de 95% de la variance des jeux de données, les quatre premières composantes principales, non corrélés dans le nouvel espace orthogonal défini, sont conservées.

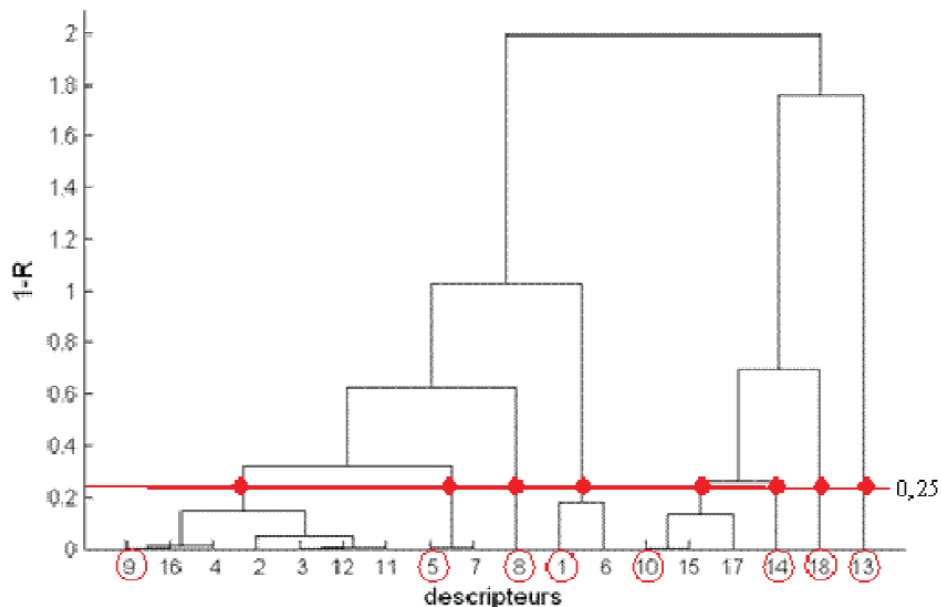


Figure 1- 28. Dendrogramme des descripteurs pour un essai de fatigue statique à 1200°C et 150 MPa [MOM 09b].

L'algorithme de classification des K-moyennes a alors été appliqué. La distance euclidienne pondérée par les valeurs propres a été retenue comme mesure de similarité. Des classifications successives ont été conduites pour un nombre de classes variant de 2 à 10 avec 30 itérations. Minimisant le coefficient de Davies et Bouldin (cf. § 2.2.4), critère de validation choisi par l'auteur, les classifications optimales comportent, de manière reproductible, 4 ou 5 classes de signaux selon les conditions d'essai. Les résultats sur des essais de fatigues statiques sont présentés sur la figure 1-29. Trois des classes identifiées sont par ailleurs retrouvées lors d'essais de fatigue cyclique (figure 1- 30).

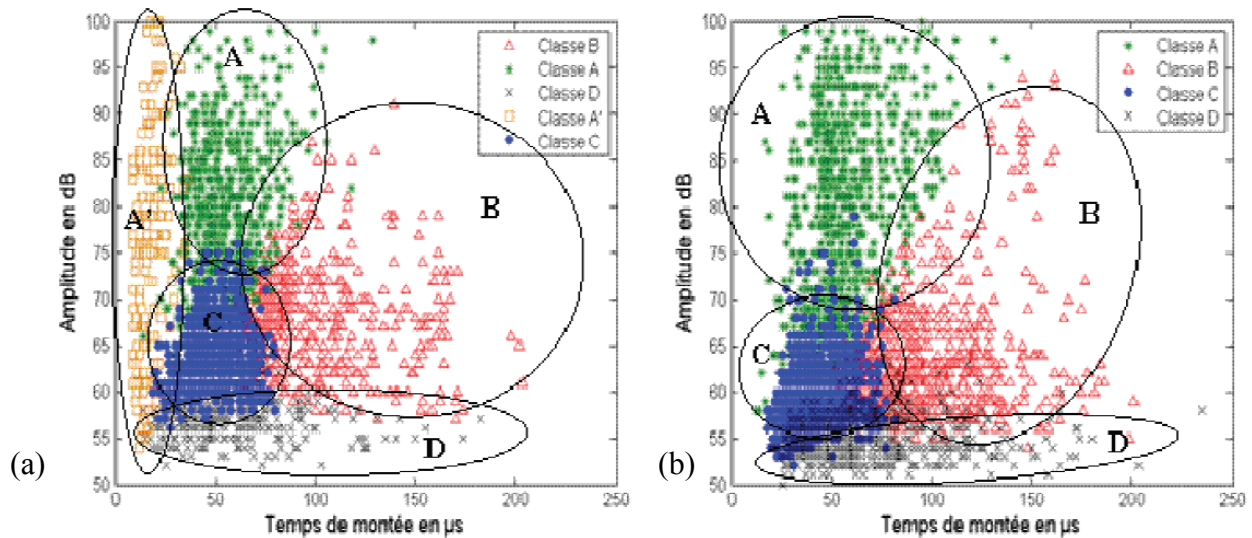


Figure 1- 29. Diagramme de corrélation entre le temps de montée et l'amplitude des signaux acquis lors d'essais de fatigue statique. (a) 1200°C – 150 MPa ; (b) 1200°C – 230 MPa [MOM 09b].

A partir des caractéristiques de chaque classe de signaux (temps de montée, amplitude, fréquence moyenne, énergie, ..), de leur activité en nombre d'évènements cumulés ou en énergie mais aussi de l'étude du comportement mécanique et des observations microscopiques, l'auteur propose une labellisation des signaux (association à un ou plusieurs mécanismes sources) :

- classe A : ruptures collectives de fibres ;
- classe A' : ruptures individuelles de fibres ;
- classe B : fissuration matricielle dans les fils longitudinaux et les fils transversaux ;
- classe C : décohésion fibre/matrice ;
- classe C' : décohésions fil/fil ;
- classe D : glissement aux interfaces et fermetures de fissures après décharge.

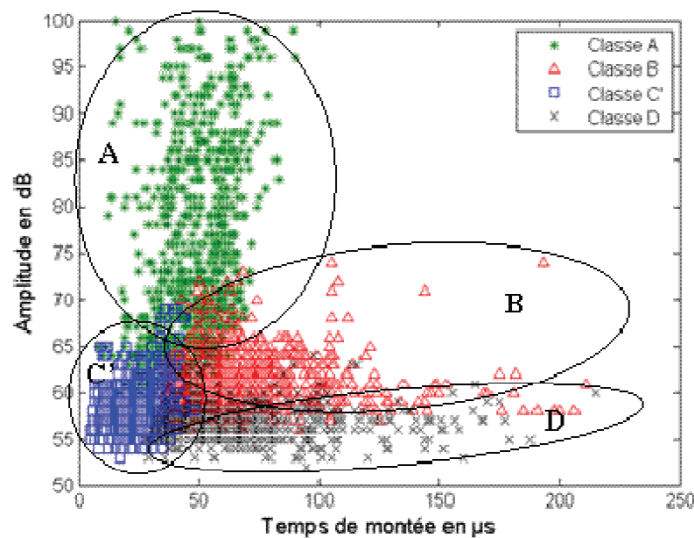


Figure 1- 30. Diagramme de corrélation entre le temps de montée et l'amplitude des signaux acquis lors d'un essai de fatigue statique (700°C – 0/130 MPa) [MOM 09b].



Les résultats précédents permettent à l'auteur de constituer, à partir des différents essais réalisés, une bibliothèque de signaux labellisés et de proposer une classification supervisée en temps réel des signaux acquis lors des essais, quels que soient la température, la contrainte appliquée et le mode de chargement (statique ou cyclique). Cette classification repose sur l'algorithme des K-plus proches voisins [HAT 99] et suppose la détermination du nombre optimal  $k$  de voisins à considérer. Celle-ci est réalisée par la méthode du « leave one out » : chaque signal de la bibliothèque est extrait individuellement et se voit affecter la classe majoritaire parmi ses K-plus proches voisins. Pour différentes valeurs de  $k$ , le taux d'erreur (nombre de signaux non correctement classés sur le nombre total de signaux de la bibliothèque) est calculé. Dans le cas présent, le nombre optimal est 13 (tableau 1-4).

$k$	9	11	13	15	17	19	21	23
Erreur (%)	3,1	2,8	2,5	2,7	2,9	3,2	3,5	4,3

Tableau 1- 4. Pourcentage d'erreur des valeurs pour des valeurs de  $k$  variant de 9 à 23.

Appliquée à l'ensemble des essais, la classification supervisée révèle pour chacun d'eux la présence de signaux de type A' et C' dans de faibles quantités (figure 1-31) alors que cela n'est pas systématiquement le cas avec la technique de classification non supervisée. L'auteur conclut que les phénomènes correspondants apparaissent dans certains essais en trop faible quantité pour être représentés par des classes spécifiques avec la technique de classification non supervisée.

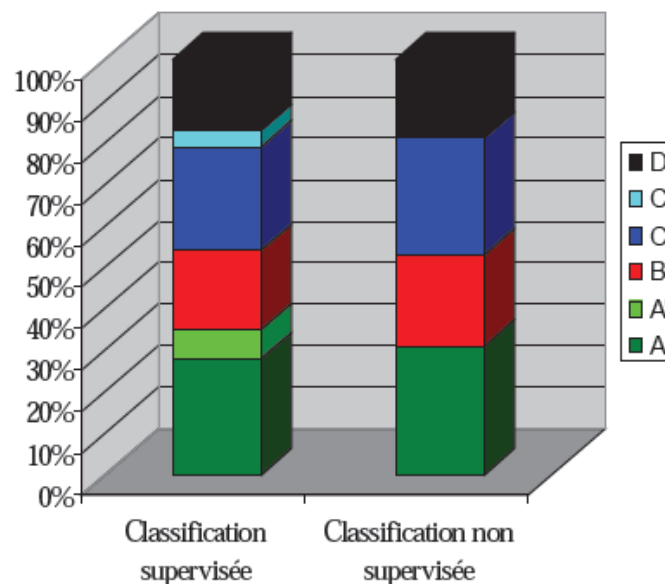


Figure 1- 31. Comparaison de la proportion de signaux obtenus pour chaque classe à partir des deux techniques de classification. Données EA d'un essai de fatigue statique – 700°C – 150 MPa [MOM 09b].

#### 2.2.4. Critère de validation.

Dans une approche de classification non supervisée, l'évaluation des différentes classifications obtenues est primordiale pour identifier la solution optimale. Cette étape s'effectue par le biais d'un critère objectif, le critère de validité. Il est fait référence dans la littérature à de nombreux critères, qui, basés sur des mesures de similarité, fonctionnent selon le même principe : la meilleure classification est celle qui minimise les distances intra-classes (similarité entre les signaux d'une même classe) et qui

maximise les distances inter-classes (les classes doivent être très différentes). Les critères les plus utilisés dans les démarches de partitions de données sont présentés ci-dessous.

L'indice de validité de Dunn est défini comme suit [DUN 74] :

$$D = \min_{1 \leq i \leq n} \left\{ \min_{\substack{1 \leq j \leq n \\ i \neq j}} \left\{ \frac{d_{ij}}{\max_{1 \leq k \leq n} \{d'_k\}} \right\} \right\} \quad \text{Equation 1- 8.}$$

où  $n$  est le nombre de classes,  $d'_k$  est la distance inter-classe moyenne de la classe  $k$  et  $d_{ij}$  est la distance entre deux classes  $i$  et  $j$ . La meilleure classification est celle qui aboutit à la valeur de  $D$  la plus élevée.

Le critère de Davies et Bouldin [DAV 79] (coefficient noté  $DB$ ) est un critère indépendant du nombre de classes  $k$  de la partition :

$$DB = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^n \max_{i \neq j} \left\{ \frac{d'_i + d'_j}{d_{ij}} \right\} ; \quad 0 \leq DB \leq 1 \quad \text{Equation 1- 9.}$$

où  $d'_i$  et  $d'_j$  sont les distances moyennes respectivement à l'intérieur de classes  $i$  et  $j$  et  $d_{ij}$  est la distance entre les classes  $i$  et  $j$ . La meilleure classification est celle qui minimise le critère.

Les silhouettes, proposées par Rosseeuw [ROS 87], ont la particularité de procéder à une évaluation individuelle de l'affectation de chaque donnée  $i$  à sa classe :

$$S(i) = \frac{b(i) - a(i)}{\max\{a(i), b(i)\}} ; \quad -1 \leq S(i) \leq 1 \quad \text{Equation 1- 10.}$$

où  $a(i)$  est la distance de la donnée  $i$  au centre de sa classe et  $b(i)$  est la distance entre cette donnée et le centre de la classe la plus proche. Ce critère constitue un indice de confiance quant à l'appartenance de la donnée à sa classe : si la donnée est bien classée ( $b(i) \gg a(i)$ ), alors la silhouette tend vers 1. Dans le cas d'une mauvaise classification, la silhouette prend des valeurs négatives. Si 0 constitue une frontière floue, certains auteurs préconisent de ne considérer comme correctement classées que les données présentant des silhouettes supérieures ou égale à 0,5 ( $b(i) = 2a(i)$ ).

D'autres critères sont également utilisés dans les critères de classification. Sans être exhaustif, il est possible de citer l'indice de Tou [TOU 79], l'indice  $C$  [HUB 76] et l'indice de Goodman-Kruskal [GOO 54]. Dans le cadre de ce travail, une comparaison des silhouettes et du critère de Davies et Bouldin sera conduite au chapitre 5.

### 2.3. Algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques appartiennent à la famille des méthodes d'optimisation stochastiques. S'appuyant sur des « opérations » dérivées de la génétique et de l'évolution naturelle (croisements, mutations, sélection), ces algorithmes sont aussi qualifiés d'évolutionnistes. En effet, ils utilisent la notion de sélection naturelle et l'appliquent à une population de solutions potentielles au problème donné. La solution est approchée par « bonds » successifs, génération après génération.

L'utilisation d'algorithmes génétiques, dans la résolution de problèmes, est à l'origine le fruit des travaux de recherche de John Holland et son équipe dès le début des années 60 [HOL 62]. La nouveauté introduite a alors été la prise en compte, dans la procédure de recherche de la solution, d'un opérateur de croisement (aussi appelé "enjambement"), en complément des mutations. C'est justement cet opérateur qui permet le plus fréquemment de se rapprocher de l'optimum d'une fonction en combinant les gènes contenus dans les différents individus de la population. Le premier aboutissement de ces recherches a été la publication en 1975 de « Adaptation in Natural and Artificial System » [HOL 75]. L'ouvrage de David Goldberg, publié en 1989 [GOL 89], a ensuite largement contribué à vulgariser ces algorithmes qui se retrouvent appliqués dans de nombreux domaines comme l'optimisation de matériaux composites [GIL 07].

### 2.3.1. Apport de ces algorithmes et limitations

De tels algorithmes peuvent permettre, en calcul scientifique comme dans bien d'autres domaines, de dépasser certaines limitations des méthodes d'optimisation classiques. Ce sont des méthodes particulièrement efficaces lorsque la fonction objectif possède de nombreux optima locaux qui pénalisent des méthodes classiques telles que les algorithmes de type gradient. Parmi leurs nombreux avantages, nous pouvons citer, de manière non exhaustive :

- **leur facilité d'implémentation** dans un code de calcul numérique avec la possibilité de les intégrer dans d'autres méthodes comme les réseaux de neurones afin d'en améliorer la structure et l'apprentissage. Dans le cadre de ce manuscrit, leur intégration au sein de l'algorithme de classification non supervisée des K-moyennes [KRI 99, MAL 07, ROY 10, WU 08] et leur application à des données d'émission acoustique sera présentée ;
- **l'absence de besoin de dérivabilité ou de continuité** dans le cas de la recherche d'optimum de fonctions analytiques ; Ces algorithmes ne nécessitent que la connaissance des valeurs prises par la fonction à optimiser.
- **leur efficacité lorsque la fonction à optimiser possède plusieurs optima locaux**, cas où les méthodes d'optimisation déterministes classiques sont défaillantes. Cette situation se présente pour les problèmes complexes (problèmes impliquant par exemple des non linéarités ou problèmes avec interaction entre variables de conception).
- **la capacité de ces algorithmes de travailler sur des espaces quelconques** : espaces continu, discret ou produit cartésien d'espaces continus ou discrets [OHS 95].

Cependant, ces algorithmes présentent également des inconvénients, qui, loin de remettre en cause les apports de leur usage, demandent de la part de l'utilisateur de la prise en compte des éléments suivants :

- **le temps de calcul**, plus élevé. Par rapport à d'autres méthodes, ils nécessitent de nombreux calculs, en particulier au niveau de la fonction d'évaluation;
- **la difficulté de mise en œuvre**. Des paramètres comme la taille de la population ou le taux de mutation sont parfois difficiles à déterminer. Or le succès de l'évolution en dépend et plusieurs essais sont donc nécessaires. De même, le choix de la fonction d'évaluation est un paramètre critique;
- **l'impossibilité d'être assuré, même après un nombre important de générations, que la solution trouvée soit la meilleure**. Nous pouvons seulement être sûr que nous nous

- sommes approchés de la solution optimale (pour les paramètres et la fonction d'évaluation choisie), sans la certitude de l'avoir atteinte;
- **le problème résiduel des optima locaux.** En effet, lorsque la population évolue, il se peut que certains individus qui à un instant occupent une place importante au sein de cette population deviennent majoritaires. À ce moment, la population risque éventuellement de converger vers cet individu et de s'écarter ainsi d'individus plus intéressants mais trop éloignés. Pour vaincre ce problème, il existe néanmoins différentes méthodes comme l'ajout de quelques individus générés aléatoirement à chaque génération ou encore l'emploi de méthodes de sélection alternatives.

### 2.3.2. Terminologie et fonctionnement

Les algorithmes génétiques se basent sur le principe d'évolution comme énoncé par Charles Darwin dans « De l'origine des espèces (1859) : In the struggle for survival, the fittest win out at the expense of their rivals because they succeed in adapting themselves best to their environment ». Le but de ces algorithmes est de combiner les points forts de chaque individu pour en créer de nouveaux, plus adaptés à répondre au problème d'optimisation posé.

Les algorithmes génétiques utilisent un langage spécifique qu'il convient ici d'explicitier. Le champ lexical rencontré est le suivant :

- **un individu** est un jeu de valeurs des paramètres du modèle. Il représente donc une solution potentielle ;
- **le génome** d'un individu est l'ensemble de ces paramètres ;
- **un gène** est un paramètre particulier d'un individu, c'est-à-dire une composante du génome ;
- **une population** est un ensemble d'individus et représente donc un ensemble de solutions possibles ;
- **une génération** est une population à un moment donné ;
- **un parent** est un individu choisi comme base pour créer un individu de la génération suivante ;
- **l'efficacité** d'un individu est sa capacité à répondre au problème posé ;
- **la fonction fitness** ou performance est la fonction qui permet l'évaluation des individus. Il convient généralement d'en minimiser la valeur. Elle est directement reliée à la fonction objectif (transcription du problème) La valeur calculée a pour but d'évaluer si un individu est mieux adapté (efficace) qu'un autre à son environnement.

Un algorithme génétique peut schématiquement se décomposer en une série d'opérations qui sont répétées génération après génération. Les étapes principales en sont présentées sur la figure 1-32. La recherche de la solution débute par l'initialisation d'une population. Les individus de cette population sont ensuite évalués, éventuellement classés, de manière à permettre la sélection des meilleurs individus qui serviront de parents aux individus de la génération suivante. Afin de réaliser la reproduction, des opérateurs de mutation et de croisement s'appliquent sur cette population intermédiaire d'individus sélectionnés. Une fois la nouvelle population créée, à priori plus performante

que la population précédente, une nouvelle évaluation est effectuée. Le critère d'arrêt, ou éventuellement le critère de convergence, est alors examiné. Il est peut être mis fin au processus de calcul, par la rencontre d'une des conditions d'arrêt suivante, définies par l'opérateur :

- nombre limite de génération atteint, nombre cependant délicat à fixer à priori;
- convergence de la solution : évolution de la valeur de la fonction fitness sur une ou plusieurs générations à un seuil qu'il convient d'ajuster.

Le meilleur individu apparait comme la solution du problème posé. Dans le cas contraire, le processus est reconduit : sélection, reproduction et évaluation jusqu'à satisfaire la condition d'arrêt.

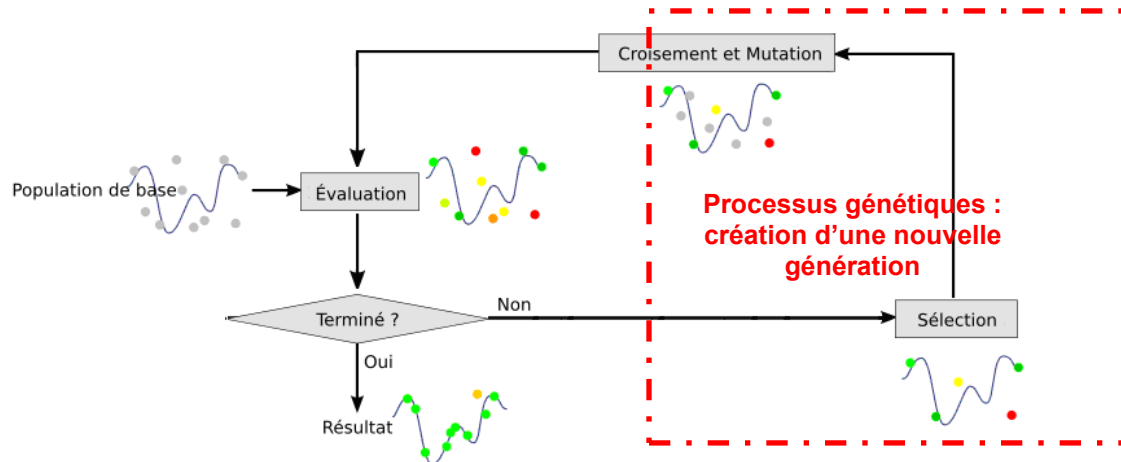


Figure 1- 32. Principales étapes d'un algorithme génétique.

La première étape d'optimisation par algorithme génétique consiste donc à initialiser une population avec, de façon générale, une méthode aléatoire. Cette population se compose d'un ensemble d'individus (points dans l'espace de recherche), solutions possibles du problème. Le choix de la population initiale d'individus conditionne fortement la rapidité de l'algorithme. Si la position de l'optimum dans l'espace considéré est totalement inconnue, il est naturel d'engendrer aléatoirement des individus en faisant des tirages uniformes dans chacun des domaines associés aux composantes de cet espace, en veillant à ce que les individus produits respectent les contraintes [MIC 91]. Si par contre, des informations a priori sur le problème sont disponibles, il paraît bien évidemment naturel d'engendrer les individus dans un sous-domaine particulier afin d'accélérer la convergence. Dans l'hypothèse où la gestion des contraintes ne peut se faire directement, les contraintes sont généralement incluses dans la fonction fitness à optimiser sous forme de pénalités.

Le codage des données au sein d'un individu est un des éléments essentiels de la méthode. Historiquement, le codage utilisé par les algorithmes génétiques était représenté sous forme de chaînes de bits contenant toute l'information nécessaire à la description d'un point dans l'espace à balayer. Ce type de codage a pour intérêt de permettre de créer des opérateurs de croisement et de mutation simples. C'est également en utilisant ce type de codage que les premiers résultats de convergence théorique ont été obtenus. Ce type de codage n'est cependant pas satisfaisant dans certains cas, comme dans les problèmes d'optimisation au sein d'espaces de grande dimension. Les algorithmes génétiques utilisant des vecteurs réels [GOL 91, WRI 91] évitent cette difficulté en conservant les variables du problème dans le codage de l'élément de population, sans passer par un codage binaire intermédiaire. Certains les appellent RCGA : *Real Coded Genetic Algorithms* [PAN 08, SRI 08].

La sélection permet d'identifier statistiquement les meilleurs individus d'une population et d'éliminer les mauvais. On trouve dans la littérature un nombre important de principes de sélection plus ou moins adaptés aux problèmes qu'ils traitent. Les principes de sélection suivants sont les plus couramment utilisés :

- roulette wheel selection [GOL 89] : la probabilité de sélection d'un individu est proportionnelle à sa performance. Le principe est le même que celui d'une roulette de casino qui comporterait des secteurs de tailles variables pour chaque individu (voir figure 1-33). Soit  $f(i)$  la performance de l'individu  $i$  alors la proportion de la roue occupée par cet individu est :

$$P(i) = \frac{f(i)}{\sum_{j=1}^n f(j)}$$

Equation 1- 11.

Cette méthode, de loin la plus utilisée, n'est pas sans faille. Si un individu occupe une large proportion de la roue, les autres individus auront une probabilité réduite d'être sélectionnés. La population se retrouve alors peu diversifiée ;

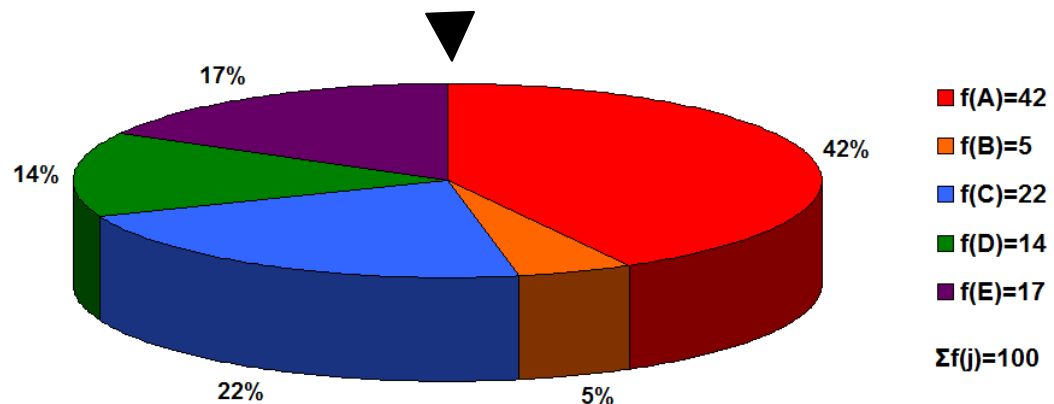


Figure 1- 33. Exemple de roulette wheel selection pour cinq individus (A, B, C, D et E).

- sélection élitiste : sélectionne les  $n$  meilleurs individus de la population après l'avoir triée de manière décroissante selon leurs fitness ;
- sélection par tournoi : choix aléatoire de deux individus. Les deux individus sont évalués et comparés (« combat ») ; le meilleur est sélectionné. Le processus est répété  $n$  fois pour obtenir  $n$  individus de  $p$  ;
- sélection stochastique uniforme : les individus forment une ligne au sein de laquelle ils occupent chacun un segment proportionnel à leur fitness. L'algorithme balaye la ligne selon un pas constant et sélectionne les individus sur lesquels il s'arrête successivement. Le premier incrément est une fraction aléatoire du pas.

Le croisement a pour but d'enrichir la diversité de la population en manipulant la structure des chromosomes. Classiquement, les croisements sont envisagés avec deux parents (P1 et P2) et génèrent deux enfants. Initialement, le croisement associé au codage par chaînes de bits est le croisement à découpage de chromosomes (slicing crossover). Pour effectuer ce type de croisement sur des chromosomes constitués de  $M$  gènes, on tire aléatoirement une position dans chacun des parents. On échange ensuite les deux sous-chaînes terminales de chacun des deux chromosomes, ce qui produit deux enfants C1 et C2. On peut étendre ce principe en découpant le chromosome non pas en 2

souschaînes mais en 3 (croisement à deux points, voir figure 1-34a) ou plus (croisement multipoint) [BRI 91].

L'opérateur de mutation apporte aux algorithmes génétiques la propriété d'ergodicité de parcours d'espace. Cette propriété indique que l'algorithme génétique sera susceptible d'atteindre tous les points de l'espace, sans pour autant les parcourir tous dans le processus de résolution. Ainsi en toute rigueur, l'algorithme génétique peut converger sans croisement, et certaines implémentations fonctionnent de cette manière [FOG 66]. Les propriétés de convergence des algorithmes génétiques sont donc fortement dépendantes de cet opérateur sur le plan théorique. Pour les problèmes discrets, l'opérateur de mutation consiste généralement à tirer aléatoirement un gène dans le chromosome et à le remplacer par une valeur aléatoire (voir figure 1-34b). Si la notion de distance existe, cette valeur peut être choisie dans le voisinage de la valeur initiale.

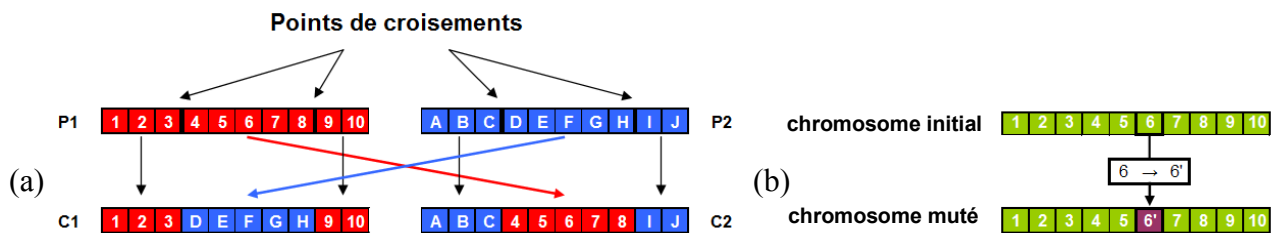


Figure 1- 34. (a) Croisement à deux points. (b) Principe de l'opérateur de mutation, le gène n°6 est ici affecté.

Enfin, différents critères d'arrêt de l'algorithme peuvent être choisis :

- le nombre maximal de générations peut être fixé a priori. C'est ce que l'utilisateur est tenté de faire lorsque il doit trouver une solution dans un temps limité.
- L'algorithme peut être arrêté lorsque la population n'évolue plus ou plus suffisamment rapidement : la valeur de la fonction « objectif » se stabilise.

### 2.3.3. Applications

Sans qu'un algorithme génétique n'ait été appliqué à ce jour à la segmentation de données d'émission acoustique, de nombreux auteurs rapportent son utilisation, couplée dans une large majorité des cas à l'algorithme des K-moyennes, pour la segmentation d'objets numériques ou le traitement d'images.

Maulik [MAU 00] propose une procédure intégrant un algorithme génétique pour la segmentation de jeux de données numériques et expérimentaux, avec ou sans recouvrement, constitués d'un nombre de classes variant de 2 à 9 dans un espace évoluant entre 2 et 10 dimensions. La procédure ne suppose aucune distribution particulière du jeu de données et permet de se soustraire au principal défaut de l'algorithme des K-moyennes, la convergence vers un minimum local de la fonction « objectif ». L'exemple présenté ici est celui d'un jeu de données comportant neuf classes de 100 signaux chacune, présentant des distributions triangulaires suivant les deux paramètres des signaux, X et Y (figure 1-35).

Les coordonnées des centres de classes sont encodées au sein des chromosomes des individus sous la forme de nombres flottants. Les mesures de similarité sont réalisées par le calcul des distances euclidiennes entre les points et les différents centres de classe. Les points sont ainsi affectés à la classe

dont le centre leur est le plus proche. La performance de chaque individu est ensuite investiguée par l'évaluation de la somme des distances euclidiennes des points aux centres de leur classe dont la minimisation est recherchée. La fonction « objectif » M qui doit être minimisée est donnée par l'équation 1-13 :

$$M(C_1, C_2, \dots, C_k) = \sum_{i=1}^k \sum_{x_j \in C_i} \|x_j - z_i\| \tag{Equation 1- 12.}$$

où  $C_1, C_2, \dots, C_k$  sont les chromosome de l'individu (centres des k classes),  $x_j$  un point appartenant à la classe i et  $z_i$  le centre de la classe i. L'arrêt de la procédure de segmentation intervention après un nombre prédéterminé de générations.

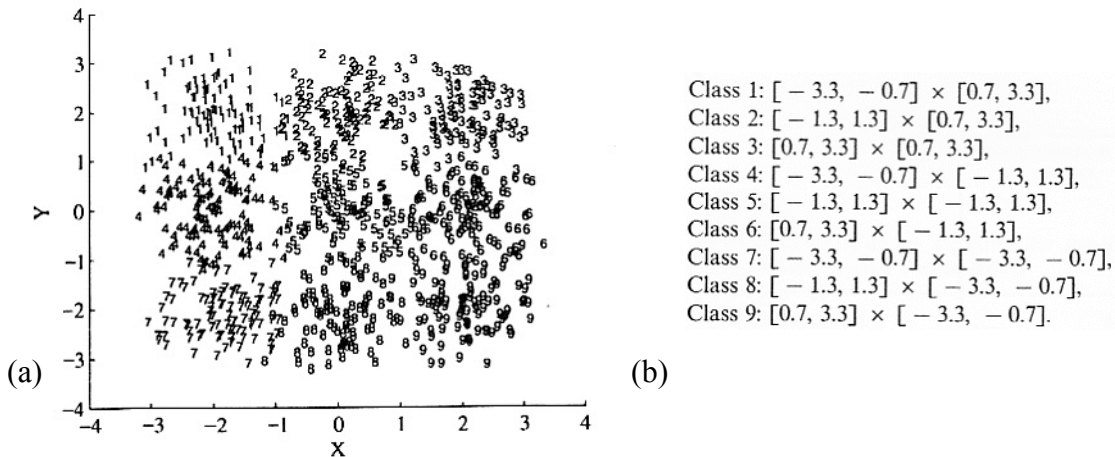


Figure 1- 35. (a) Jeu de données comportant 9 classes dont les distributions sont triangulaires ; (b) Domaines des différentes classes - [MAU 00].

La comparaison des résultats de segmentation obtenus avec l'algorithme des K-moyenne et avec la procédure intégrant un algorithme génétique montre une efficacité supérieure pour cette dernière. Les valeurs de la fonction « objectif » les plus élevées pour la procédure génétique restent dans tous les cas inférieures à celles résultant de la segmentation par les K-moyennes (tableau 1-5).

Initial configuration		K-means	Initial population		GA-clustering
(a)	1	976.235607	(b)	1	966.350481
	2	976.378990		2	966.381601
	3	976.378990		3	966.350485
	4	976.564189		4	966.312576
	5	976.378990		5	966.354085

Tableau 1- 5. Valeurs de M obtenues pour cinq essais successifs (a) avec l'algorithme des K-moyennes et (b) avec la stratégie génétique. [MAU 00]

Tseng s'est quant à lui intéressé à la segmentation des jeux de données contenant des classes non sphériques [TSE 00]. Il s'agit là d'un problème fréquemment rencontré. Le classificateur développé intègre un algorithme génétique et entend se démarquer des stratégies conventionnelles de classification en déterminant automatiquement le nombre optimal de classes. Cela évite à l'utilisateur de se retrouvé confronté à deux situations délicates :

- dans le cas d'une classification non supervisée, il doit indiquer le nombre de classes à obtenir alors que celui-ci est a priori inconnu ;



- dans le cas d'une classification supervisée, il lui faut fournir une distance seuil ou un nombre de signaux voisins à considérer. Ceci s'avère complexe, en particulier lorsque les différentes classes en présence montrent des densités de signaux très disparates.

Les paramètres de l'algorithme génétique sont fixés classiquement : les individus de la première génération sont initialisés aléatoirement, la méthode de croisement retenue est un croisement à deux points (déterminés aléatoirement), l'arrêt de la procédure s'opère après un nombre prédéfini de générations. L'originalité réside dans la fonction « objectif », à minimiser, qui permet de moduler, par l'introduction d'un terme « poids »  $w$ , l'importance relative des distances inter- et intra-classes. Cette fonction, permettant d'évaluer la performance d'un individu  $R_i$ , est définie par l'équation 1-13 :

$$SCORE(R_i) = D_{inter}(R_i) * w - D_{intra}(R_i) \tag{Equation 1- 13.}$$

où  $w$  est un poids,  $D_{inter}(R_i)$  est la distance minimale entre deux classes décrites par l'individu  $R_i$  et  $D_{intra}(R_i)$  est la distance intra-classe maximale. Ainsi, si  $w$  est faible, l'algorithme tendra vers une classification comportant un plus grand nombre de classes compactes. Dans le cas contraire, les classes seront moins nombreuses mais plus diffuses. Tseng préconise de faire varier  $w$  dans l'intervalle [1 ; 3] et indique une règle pour la sélection de la classification optimale (équation 1-14) :

$$N(w) = N(w') + 1 \text{ et } D_{intra}(w') / D_{intra}(w) \geq 2 \tag{Equation 1- 14.}$$

où  $N(w)$ ,  $D_{intra}(w)$ ,  $N(w')$  et  $D_{intra}(w')$  sont respectivement les nombres de classes et les distances intra-classes maximales obtenus avec un poids  $w$  et  $w'$ , avec  $w'$  supérieur à  $w$  et proche. Les essais menés sur des jeux de données modèles montrent de très bonne performance du classificateur (figure 1-36).

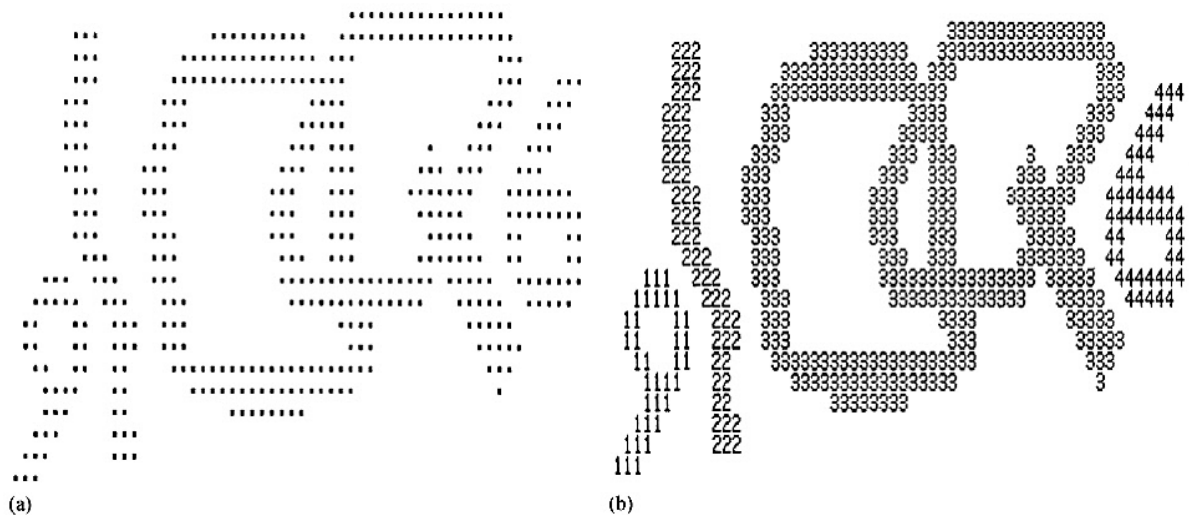


Figure 1- 36. (a) Jeu de données proposé par Tseng [TSE 00]; (b) Résultat de la classification (4 classes).

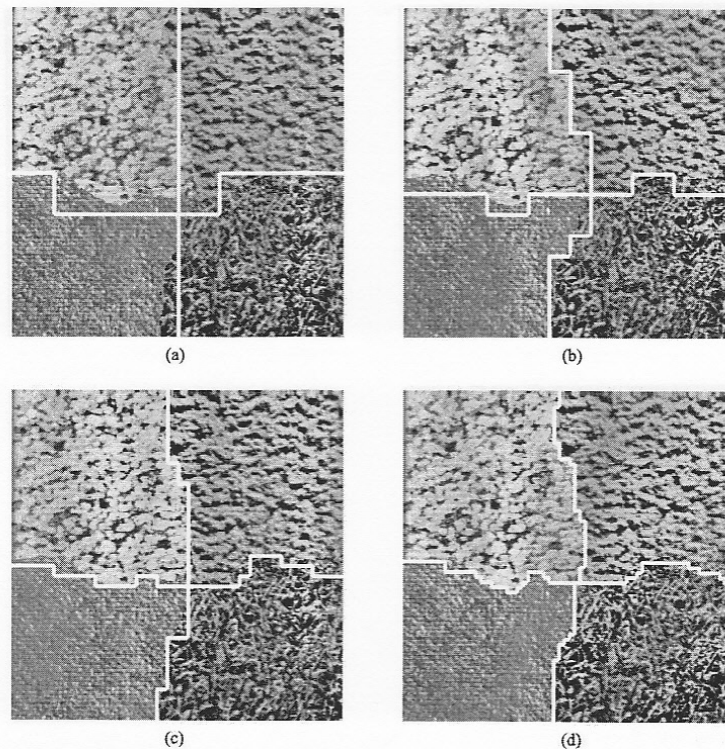
Dans le domaine du traitement d'images, Li a développé une stratégie de segmentation de texture multi-résolution [LI 03]. Cette stratégie repose sur l'association d'un algorithme génétique à la méthode des K-moyennes. Le besoin d'une structure de segmentation multi-résolution réside dans le constat suivant. Si la fenêtre d'analyse est large (basse résolution), les différentes parties de l'image sont affectées à une classe avec un bon indice de confiance mais les frontières sont incorrectement définies. Au contraire, si la fenêtre d'analyse est étroite, les positions des frontières sont déterminées précisément mais au prix de la certitude sur la classe à laquelle appartient la portion de l'image.

Ainsi, à chaque résolution, l'image est divisée en blocs décrits par leur niveau de gris moyen. Les individus sont représentés par une matrice de gènes, chaque gène correspondant à un de ces blocs. L'évaluation de la segmentation réalisée à chaque résolution repose sur l'assignation à chaque gène d'une « force attractive locale » : elle est d'autant plus importante que les différences entre le gène (portion de l'image) et ses voisins sont faibles. A la résolution la plus faible, le nombre de voisins considérés est 4. Ce nombre est progressivement augmenté avec la résolution. La fonction « objectif » utilisée peut être définie par l'équation 1-15 :

$$F(C_j) = e^{V_{C_j} - V_m} \quad \text{Equation 1- 15.}$$

où  $C_j$  représente l'individu  $j$ ,  $V_{C_j}$  la somme des forces attractives des gènes de l'individu  $j$  et  $V_m$  la force attractive la plus faible parmi celles des gènes des différents individus.

Les résultats obtenus à une résolution sont propagés à la résolution suivante par le calcul des similitudes entre les nouveaux blocs, leur bloc père et leurs nouveaux blocs voisins. La population diminue à chaque résolution afin d'éviter l'explosion des temps de calcul (les individus renferment de plus en plus de gènes). Le taux de mutation diminue également. La figure 1-37 montrent les segmentations d'une image réalisées à 4 niveaux. L'image, d'une dimension 256 x 256 pixel, est initialement divisée en 8x8 blocs de 64 pixels de côté (recouvrement de 50%). Les blocs sont ensuite réduits par dichotomie (chaque bloc de la résolution plus fine est quatre fois plus petit que le bloc initial) jusqu'à la dimension 8x8 pixels. Aussi, le taux d'erreur (rapport du nombre de gènes mal classés sur le nombre total de gènes de l'image) diminue à mesure que la résolution augmente : de 6,89 % à la résolution la plus grossière, il diminue jusqu'à atteindre 2,24 % à la résolution la plus fine.



**Figure 1- 37. Résultats de segmentation d'une image composée de quatre textures à différentes résolutions. Niveaux (a) 0 ; (b) 1 ; (c) 2 et (d) 3.**

Enfin, Lleti s'est attaché à étudier l'impact de la présence de variables non informatives [LLE 04] (descripteurs superflus) sur la qualité de la segmentation. L'auteur propose une méthode, couplant l'algorithme des K-moyennes à un algorithme génétique, qui vise à détecter et à soustraire ces variables. En premier lieu, la méthode est appliquée au jeu de données de Ruspini [KAU 90] qui comprend 75 objets décrits dans deux dimensions. En raison du caractère aléatoire de l'initialisation des K-moyennes, différentes segmentations (figure 1-38), comportant quatre à cinq classes, sont obtenues malgré la répétition des essais (conservation du meilleur résultat de cinq tentatives). Afin de guider le choix de la segmentation optimale, les diagrammes de silhouettes ont été tracés pour chaque classification et leur silhouette moyenne,  $\bar{s}(k)$ , a été calculée (figure 1-39). Ainsi, les quatre classes du jeu de Ruspini sont retrouvées avec des valeurs de silhouettes par classe indiquant une bonne séparation des classes (respectivement 0,95 ; 0,91 ; 0,92 ; 0,85).

	$\bar{s}(4)$	$k_{SC} (SC)$
Original data	0.91	4 (0.91)
+1 NIV	0.59	8 (0.72)
+2 NIV	0.48	22 (0.58)
+5 NIV	0.26	29 (0.38)
+10 NIV	0.18	15 (0.26)
+25 NIV	0.11	28 (0.17)
+50 NIV	0.07	30 (0.11)

Tableau 1- 6. Silhouettes moyennes pour une segmentation à quatre classes ( $\bar{s}(k)$ ) et nombres optimaux de classes indiqués par les silhouettes ( $k_{SC}$ ) [LLE 04].

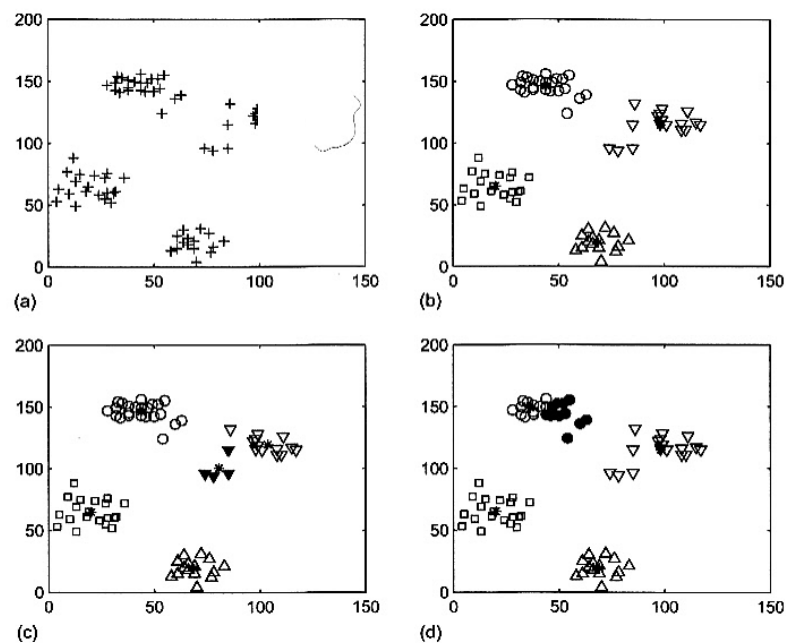


Figure 1- 38. Jeu de données de Ruspini. (a) Données sources ; (b) Segmentation à quatre classes ; (c) et (d) Segmentation à cinq classes. (\*) = centres des classes [LLE 04].

Afin de simuler la présence de bruit au sein du jeu de données de Ruspini, Lleti a affecté à chaque donnée une ou plusieurs (2 ; 5 ; 10 ; 25 ou 50) variables non informatives supplémentaires, prises aléatoirement dans le même intervalle que les deux variables d'origine. Les résultats des essais de segmentation montrent que la présence de variables non informatives complique la tâche de la

méthode qui ne parvient que difficilement à déterminer la structure du jeu de données (tableau 1-6). Dès l'ajout d'une variable supplémentaire, la silhouette moyenne  $\bar{s}(4)$  des segmentations à quatre classes chute. En dessous de  $\bar{s}(4) = 0.25$ , l'auteur considère qu'aucune structure ne peut plus être identifiée pour le jeu de données. Cela correspond à l'ajout de seulement cinq variables non informatives. Ce résultat revêt une grande importance puisqu'il souligne le soin que doit être apporté à la sélection de descripteurs pertinents.

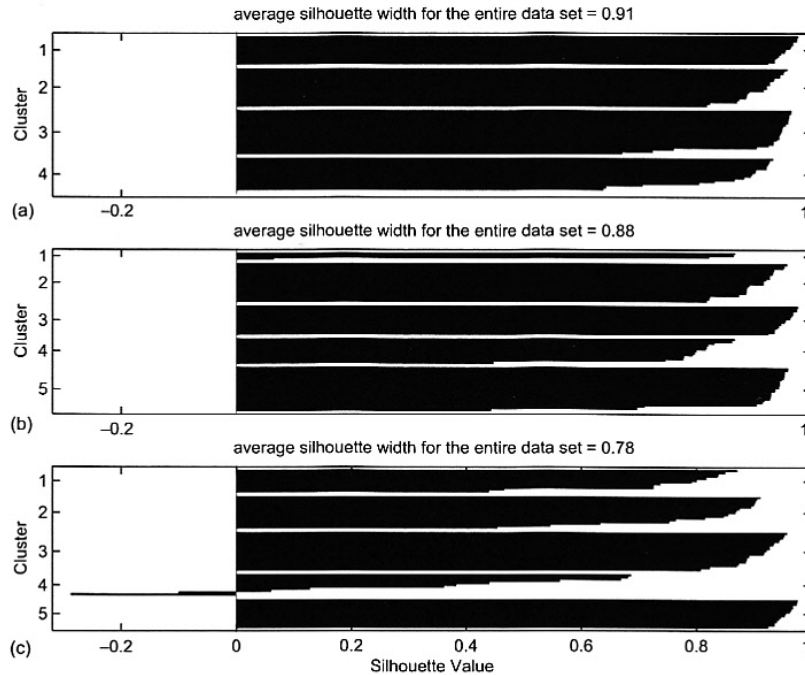


Figure 1- 39. Diagrammes de silhouettes pour les différentes segmentations. (a) pour la fig. 1-38b ; (b) pour la fig. 1-38c ; (c) pour la fig. 1-38d [LLE 04].

### 3. Interactions rayonnement – matière.

Les interactions rayonnement-matière décrivent les effets d'un rayonnement sur la matière constituée d'atomes. Le terme de « rayonnement » est à prendre dans son sens quantique :

- rayonnement électromagnétique (lumière, **rayon X**, rayon gamma) ;
- particule (**électron**, neutron, rayonnement alpha).

Ces rayonnements sont utilisés pour analyser la matière que ce soit d'un point de vue de sa chimie ou de son organisation lorsqu'elle se présente sous une forme cristalline. En effet, les atomes étant de taille très réduite (de l'ordre de l'angström,  $10^{-10}$  m), on ne peut donc les appréhender que de manière indirecte. C'est en observant la manière dont ils perturbent le rayonnement incident que l'on parvient à obtenir de nombreuses informations.

Dans le cadre de cette étude, deux types de rayonnement apportent des résultats complémentaires. La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines aux différentes températures, de déterminer les paramètres de mailles de la zirconne ainsi que les coefficients de dilatations de chacune des deux phases cristallines pour chacun des matériaux. De manière complémentaire, la diffraction des électrons rétrodiffusés permet d'investiguer les orientations des domaines monocliniques ou quadratiques à l'ambiante, produits de la recuisson.

Dans la suite de ce manuscrit, la description cristallographique des matériaux reposera sur les indices de Miller [MIL 38]. Ces indices permettent une distinction des plans dans un cristal. Des indices similaires sont utilisés pour désigner les directions. Afin de clarifier le propos, il paraît important d'opérer quelques rappels. Un cristal est un empilement ordonné d'atomes, d'ions ou de molécules, appelés « motifs ». La périodicité du motif est exprimée par un réseau constitué de nœuds qui représentent les sommets de la maille. Les plans sont qualifiés de « réticulaire ». Une direction réticulaire est dite rangée. Les arêtes de la maille conventionnelle définissent les vecteurs de la base. Un exemple d'utilisation de ces indices est présenté sur la figure 1-40.

#### *Repérage d'un plan*

Considérons le plan le plus proche de l'origine mais qui ne passe pas par l'origine. Si l'on prend l'intersection de ce plan avec les trois axes de la base, on obtient les trois coordonnées de trois points :

- $(P,0,0)$  l'intersection du plan avec l'axe des  $x$  ;
- $(0,Q,0)$  l'intersection du plan avec l'axe des  $y$  ;
- $(0,0,R)$  l'intersection du plan avec l'axe des  $z$  ;

Les indices de Miller sont alors définis comme les inverses des coordonnées de ce points d'intersection, avec la convention  $1/\infty = 0$  (l'indice est 0 si l'axe est parallèle au plan). Ces indices sont notés entre parenthèses :

- $h = 1 / P$  ;
- $k = 1 / Q$  ;
- $l = 1 / R$ .

### Repérage d'une direction

Une direction peut se représenter par un vecteur. On choisit pour cela un vecteur ayant des coordonnées entières : une direction contient au moins deux motifs pour que l'on puisse définir sa densité, et les motifs sont décalés d'une combinaison linéaire entière des vecteurs de la base. Cette direction est notée  $[uvw]$  où  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont les coordonnées entières. Les nombres négatifs sont notés avec un trait au-dessus ( $\bar{u}$  se lit « moins  $u$  ») :

- $[111]$  (ou le vecteur opposé  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ) désigne la grande diagonale de la maille ;
- $[110]$  (ou l'opposé  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ) désigne la diagonale dans le plan  $(\vec{x}, \vec{y})$  ;
- $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$  désignent les vecteurs de la base.

Si l'on note  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  les vecteurs de la base, alors les indices de direction  $[uvw]$  correspondent au vecteur :  $u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ .

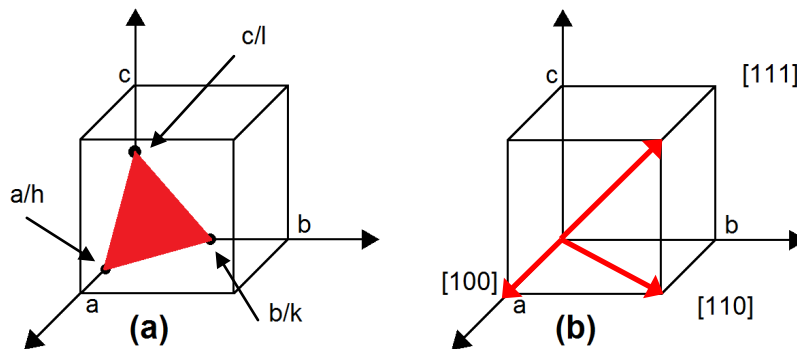


Figure 1- 40. Représentation (a) d'un plan  $(hkl)$  et (b) de plusieurs directions dans le cas d'une structure cubique.

Rappelons qu'il existe des plans équivalents au plan  $(hkl)$ , c'est-à-dire de même distance interréticulaire  $d$ . Ils seront notés  $\{hkl\}$ . De même, une direction particulière  $[uvw]$  s'inscrit dans une famille de direction  $\langle uvw \rangle$ .

### 3.1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX, ou encore XRD en anglais pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière ; on la classe dans les méthodes d'analyse physico-chimique. Elle est principalement utilisée pour caractériser l'organisation atomique de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) même si elle peut s'appliquer à des matériaux amorphes (liquides, polymères, verres) ou partiellement cristallisés, la matière amorphe diffusant les rayons X. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

Elle permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique brute mais une forme cristallographique différente comme les différentes formes de silice  $\text{SiO}_2$  (quartz, cristobalite, ...), les différents aciers (ferritique, austénitique, ...) ou encore les différentes alumines (corindon / alumine  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ...). L'échantillon est préparé sous la forme d'une poudre aplaniée dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une fine plaquette solide (massif). Des rayons X générés par une source sont dirigés sur la

surface incidente de cet échantillon ; un détecteur permet la mesure de l'intensité des rayons X selon la direction.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915). Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives (figure 1-41), appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg (équation 1-16) :

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad \text{Equation 1- 16.}$$

Avec :

- d, distance interréticulaire, c.-à-d. distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$ , demi-angle de déviation (angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n, ordre de réflexion (nombre entier) ;
- $\lambda$ , longueur d'onde des rayons X.

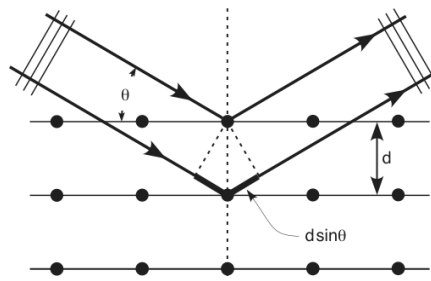


Figure 1- 41. Illustration de la loi de Bragg

### 3.1.1. Identification de phase

L'idée d'utiliser la diffraction des rayons X pour identifier une phase fut développée au début du XXe siècle de manière indépendante par Albert Hull en 1919 d'une part, et par Peter Debye et Paul Scherrer d'autre part. En raison de la guerre, la publication et la diffusion des journaux scientifiques étaient difficiles ; chronologiquement, c'est Hull qui publia le premier ses travaux, mais la méthode porte le nom de Debye et Scherrer.

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée conduit à des pics de diffraction dans certaines directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction, appelé diffractogramme, forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudres ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue, structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en  $2\theta$  est convertie en distance inter-réticulaire  $d$  (correspondant à une famille de plan  $\{hkl\}$ ) par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité  $I$  de chaque pic est exprimée en pourcent, 100 % étant la hauteur du pic le plus intense. Cette liste de pics est souvent désignée par le terme « liste de  $d-I$  ». On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle est la Powder Diffraction File (PDF) de l'International Centre of Diffraction Data (ex-JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ex-comité E4 de l'ASTM), avec plus de 150 000 fiches (dont cependant de nombreuses redondances).

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (search), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement (match) ; on parle donc fréquemment de search/match pour désigner cette procédure. Au final, c'est l'utilisateur qui statue sur la présence ou l'absence d'un composé : en raison des possibilités de confusion (plusieurs produits très différents pouvant avoir des signatures très proches), un algorithme automatisé ne peut pas prendre seul la décision. C'est en dernier ressort la compétence de l'utilisateur, son habileté et sa connaissance qui interviennent.

Dans certains domaines comme le suivi de la production pharmaceutique, il s'agit simplement de vérifier que seules les phases souhaitées ont été obtenues (problème des polymorphes). Dans ce contexte, il convient d'établir une liste de pics sur le diffractogramme du produit inconnu, que l'on compare à une liste de pics établie sur le diffractogramme d'un produit étalon (c'est-à-dire dont la composition chimique est maîtrisée).

Dans le cas plus complexe d'un produit totalement inconnu dont l'identification de toutes les phases est recherchée, l'expérimentateur est confronté principalement à trois problèmes :

- 1 - l'écart de la signature d'un produit par rapport à sa signature théorique ou idéale :
  - la position en  $2\theta$  des pics d'une phase peut être décalée : il peut s'agir d'un problème d'alignement du diffractomètre, un problème de hauteur de la surface de l'échantillon ou encore un problème de variation des paramètres de la maille cristalline en raison de contraintes internes ;
  - les hauteurs relatives des pics ne sont que rarement respectées : orientation préférentielle (texture), nombre de cristallites insuffisants pour obtenir une bonne statistique, superpositions de pics ;
- 2 - le mélange des pics est parfois complexe, avec des superpositions ;
- 3 - le diffractogramme est à comparer avec de nombreuses fiches de référence.

Les premiers programmes d'aide à l'identification de phases sont apparus au milieu des années 1960, avec des limitations inhérentes à la qualité des diffractogrammes et aux capacités de calcul des



ordinateurs : les programmes devaient considérer des possibilités d'erreur importantes sur les valeurs de  $d$  et de  $I$ .

M. C. Nichols [JEN 96, JON 65] adapte ainsi l'algorithme d'Hanawalt en 1966. G. G. Johnson Jr. et V. Vand adoptent quant à eux une approche résolument nouvelle en 1965 [JEN 96, NIC 66] : ils comparent de manière systématique toutes les fiches de la base de données avec la liste de  $d$ - $I$  extraite du diffractogramme, et donnent une note à la fiche (FOM, Figure Of Merit). Les fiches de la base de données sont donc classées par ordre de note de correspondance, puis les « meilleurs élèves » sont affichés (typiquement, on affiche les 50 premiers), classés selon le nombre de pics communs à la fiche et à la liste de  $d$ - $I$  extraite du diffractogramme, puis selon la note. En 1982, le fabricant Philips développe un algorithme propriétaire (non publié) construit sur la méthode des moindres carrés [SCH 82] : la note pour chaque fiche est calculée en fonction de l'écart entre les pics de la fiche de référence et la liste de  $d$ - $I$  extraite du diffractogramme.

L'amélioration récente la plus importante a eu lieu en 1986 [CAU 88, IAN 96, JEN 96], avec le programme commercial Eva (suite logicielle DIFFRAC-AT, puis DIFFRACplus) de la société Socabim, une PME française travaillant alors essentiellement pour le fabricant Siemens. Cet algorithme propriétaire (non publié) reprend la logique de Johnson et Vand ; cependant, il ne se contente pas d'extraire une liste de pics du diffractogramme, mais compare chaque fiche avec le diffractogramme lui-même pour donner une note à la fiche (plus la fiche correspond au diffractogramme, plus la note est basse). Les fiches de la base de données sont donc classées par ordre de correspondance, puis les « meilleurs élèves » sont affichés (typiquement, on affiche les 50 premiers) ; l'utilisateur superpose ensuite les fiches (représentées sous la forme de bâtons) au diffractogramme pour déterminer les fiches qu'il retient. Ainsi, l'algorithme utilise la totalité des points mesurés, et notamment la ligne de fond, au lieu de se contenter d'une liste restreinte de sommet de pics ; il prend en compte la superposition des pics (si le bâton d'une fiche se trouve dans une zone où le signal est au-dessus de la ligne de fond, peu importe qu'il soit seul ou qu'il y ait d'autres bâtons) et permet de détecter les phases minoritaires. D'autres sociétés ont par la suite développé des algorithmes similaires.

### 3.1.2. Quantification de phase

Deux méthodes sont principalement utilisées afin de déterminer la proportion des différents composants d'un matériau. La plus utilisée reste de loin la méthode des surfaces de pic, plus simple à mettre en œuvre que la méthode du rapport d'intensité de référence qui nécessite un étalonnage.

#### a - Méthode des surfaces de pic

La théorie de la diffraction sur un cristal indique que dans un mélange, la surface nette des pics d'une phase (dite aussi « intensité intégrale ») est proportionnelle à la concentration de la phase moyennant un terme d'absorption : les rayons X sont absorbés par la matière selon une loi de Beer-Lambert. On peut donc écrire une loi de la forme :

$$c_i = m_i \cdot I_i \cdot A \quad \text{Equation 1- 17.}$$

où :

- $c_i$  est la concentration de la phase  $i$  ;
- $I_i$  est l'intensité intégrale d'un pic donné de  $i$  ;
- $m_i$  est un coefficient d'étalonnage, une constante de du couple appareil/phase ;

- A est le terme d'absorption, qui est le même pour toutes les phases (puisque l'on travaille en rayonnement monochromatique).

Le coefficient d'étalonnage évolue avec l'âge de l'appareil, et notamment le vieillissement du tube à rayons X. On peut s'affranchir de l'absorption de deux manières (méthodes de Chung) :

- en introduisant un étalon interne : si l'échantillon est sous forme de poudre, on peut mélanger une quantité donnée et connue d'une phase stable r, et l'on travaille alors en rapport d'intensité et de concentration :

$$\frac{c_i}{c_r} = \frac{m_i \cdot I_i \cdot A}{m_r \cdot I_r \cdot A} = \frac{m_i}{m_r} \cdot \frac{I_i}{I_r}$$

Equation 1- 18.

- en utilisant une équation supplémentaire : si toutes les phases sont mesurables et mesurées, la somme des concentrations est égale à 100 %, on a alors autant d'équations que d'inconnues.

Ces deux méthodes permettent également de s'affranchir du vieillissement du tube.

Si les échantillons sont quasiment identiques, on peut considérer que le terme d'absorption est toujours le même et se contenter d'intégrer celui-ci dans le coefficient d'étalonnage. Cependant, cette méthode devient erronée si l'on sort d'une gamme de concentrations restreinte, et il faut refaire l'étalonnage régulièrement pour prendre en compte le vieillissement du tube, ou bien déterminer la variation d'intensité pour la corriger, méthode dite de « correction de dérive » (drift correction).

### b – Rapport d'intensité de référence

Si l'on choisit une méthode de préparation de référence avec un étalon interne donné, il est possible d'établir un coefficient d'étalonnage par défaut ; c'est la méthode dite RIR, pour « rapport d'intensité de référence » (ou « *reference intensity ratio* » en anglais).

La méthode qui fait référence est la suivante :

- l'échantillon est préparé sous forme de poudre ;
- il est mélangé avec 50 % en volume de corindon avant mesure ;
- il est procédé au rapport entre le pic le plus grand de la phase de l'échantillon et le pic le plus grand de corindon.

Ce rapport d'intensité est noté  $I/I_{cor}$ , et constitue le coefficient d'étalonnage de référence. Si maintenant on considère les équations ci-dessus, on a, comme  $c_i = c_{cor}$  :

$$\frac{c_i}{c_{cor}} = 1 = \frac{m_i}{m_{cor}} \cdot \frac{I_i}{I_{cor}}$$

Equation 1- 19.

Soit

$$\frac{m_i}{m_{cor}} = \frac{1}{(I/I_{cor})_i}$$

Equation 1- 20.

Dans le cas général  $c_i \neq c_{cor}$ , on a donc :

$$\frac{c_i}{c_{cor}} = \frac{1}{(I/I_{cor})_i} \cdot \frac{I_i}{I_{cor}} \quad \text{Equation 1- 21.}$$

En faisant le rapport pour deux phases  $i$  et  $j$ , on obtient :

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{(I/I_{cor})_j}{(I/I_{cor})_i} \cdot \frac{I_i}{I_j} \quad \text{Equation 1- 22.}$$

On voit alors que la concentration et l'intensité du corindon disparaissent des équations. On peut donc mesurer l'échantillon inconnu sans ajouter de corindon et utiliser tout de même les coefficients d'étalonnage établis avec le corindon.

Cette méthode est dite « semi-quantitative » car il n'est pas possible de définir l'erreur commise sur la mesure. En effet, comme les échantillons de référence n'ont pas la même nature que l'échantillon inconnu et n'ont pas subi la même préparation, il n'est pas possible d'utiliser l'écart type obtenu sur l'étalonnage pour avoir une estimation de l'erreur. Par ailleurs, l'écart type sur l'étalonnage n'est en général pas fourni.

### 3.1.3. Méthode d'affinement de Rietveld

La méthode de Rietveld [RIE 69] peut également permettre une quantification de phase mais apporte de nombreuses autres informations. Méthode sans étalon, elle nécessite cependant d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire avec une bonne précision (la mesure est donc couteuse en temps), contrairement à la méthode de l'intensité intégrale qui permet de ne mesurer que des plages de quelques degrés autour des pics intéressants. La méthode de Rietveld reste cependant la seule exploitable dans le cas où l'utilisation de pics isolés est impossible ou délicate (problèmes de superposition de pics).

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X sur poudre. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe.

La base de la méthode est la théorie de la diffraction sur un cristal. A partir de la connaissance de la structure du cristal, de la nature et la position des atomes au sein de la maille, des facteurs de diffusion atomique (coefficient de diffusion de Rayleigh des rayons X sur les atomes) et des coefficients d'absorption, elle permet la détermination de la position des pics de diffraction ainsi que leur surface à un facteur près (facteur dépendant de la source de rayonnement, du rendement du détecteur ...). Une possible orientation préférentielle (texture) est également à prendre en compte.

Pour obtenir informatiquement le spectre théorique voulu, l'expérimentateur peut affiner plusieurs paramètres :

- les paramètres de maille ;
- le taux de cristallinité ;
- la forme des pics (Gaussien ou Lorentzien) ;
- la forme du pied des pics (Coefficients de Caglioti) ;
- le bruit de fond (polynôme de degré 5 en général) ;
- le décalage d'origine ;
- le facteur d'échelle.

Pour simuler la forme de chaque pic, il est possible de recourir à une fonction mathématique a priori, sans signification particulière, par exemple une fonction gaussienne, ou mieux encore une pseudo fonction de Voigt ou une fonction de Pearson VII, et d'affiner sa largeur H. Il convient en fait d'affiner la largeur de chacun des pics du diffractogramme. Cependant, cette largeur suit une loi dépendant de la position  $2\theta$  du pic ; les largeurs des pics appartenant à une même phase répondent donc à une même loi dont il s'agit d'affiner les paramètres. La loi typique pour la diffractométrie X est :

$$H(2\theta) = H_0 + \frac{H_1}{\cos \theta} + H_2 \cdot \tan \theta \quad \text{Equation 1- 23.}$$

Ainsi, seuls trois paramètres de largeurs sont à déterminer par phase, quel que soit le nombre de pics. Dans la pratique, on tente de faire correspondre le diffractogramme simulé vers un diffractogramme théorique étendu ( $2\theta$  typiquement compris entre 0 et 90 - 120°). L'algorithme d'ajustement de paramètres utilisé, appelé fitting en anglais, est un algorithme visant à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale ; on parle d'algorithme de minimisation de l'erreur.

On utilise en général le facteur de fiabilité pondérée (weighted reliability factor)  $R_{wp}$  :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{cal}})^2}{\sum_i w_i \cdot I_i^{\text{exp}2}}} \quad \text{Equation 1- 24.}$$

où  $w_i = 1/I_i^{\text{exp}}$  est le poids attribué au point i.

Si la simulation était parfaite, le facteur de fiabilité aurait une valeur dépendant du rapport signal sur bruit. Si la source de rayonnement est un générateur de rayons X, on sait que le bruit suit une loi de Poisson : son écart type est égal à la racine carrée du nombre de coups cumulé à chaque point. On peut ainsi définir un facteur de fiabilité minimal  $R_0$ . La fonction  $R_{wp}/R_0$  doit normalement tendre vers 1.

Avec cette méthode, il est possible de simuler un mélange de plusieurs phases. La proportion de chaque phase étant un des paramètres à affiner, la méthode de Rietveld permet donc de faire de la quantification. Cette méthode est dite « sans étalon » car, contrairement aux méthodes quantitatives classiques, il est inutile d'étalonner l'appareil en passant des échantillons de composition connue. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque les phases ont des pics proches avec de nombreuses superpositions. Par contre, contrairement à une méthode quantitative classique (basée sur la surface ou

la hauteur de quelques pics par phase), la méthode de Rietveld impose une mesure sur une grande plage angulaire et avec un bon rapport signal sur bruit, donc un temps d'acquisition relativement long (plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures selon le rapport signal sur bruit).

La méthode de Rietveld peut être utilisée pour déterminer la structure d'un cristal ; c'est une méthode alternative aux clichés de Laue sur des monocristaux. La première étape consiste à déterminer la symétrie du cristal à partir de la position des pics : le réseau de Bravais puis le groupe d'espace. Il existe des programmes dédiés qui procèdent en général par essai-erreur : le programme passe en revue les différents groupes d'espace possible et détermine le groupe d'espace qui correspond le mieux. Les paramètres de maille sont alors déterminés. Cette étape est appelée indexation, chaque pic du diffractogramme étant alors associé à un plan cristallographique d'indices de Miller (hkl). La méthode de Rietveld est ensuite utilisée pour déterminer la position de chaque atome au sein de la maille. Pour aider le programme à converger, il convient éventuellement d'indiquer des contraintes :

- en forçant la position de certains atomes, avec une tolérance ;
- en forçant des atomes à rester groupés comme des sortes de molécules, on parle de « corps rigides » (rigid body).

Enfin, dans la méthode dite du recuit simulé (simulated annealing), les atomes sont placés au hasard, le processus de traitement est lancé et s'arrête à la convergence de l'algorithme ; cette opération est répétée plusieurs fois, la solution retenue est celle aboutissant au plus faible facteur de fiabilité.

### 3.2. Electron BackScatter Diffraction (E.B.S.D.)

L'analyse E.B.S.D. est une méthode d'analyse cristallographique locale reposant sur l'exploitation de diagrammes de diffractions des électrons rétrodiffusés. Classiquement, c'est dans un microscope électronique à balayage (MEB) que cette technique est mise en œuvre, bien que depuis le début des années 2000 elle commence à se développer aussi dans le domaine de la microscopie électronique en transmission (MET) [EDP 04].

Les applications de l'analyse E.B.S.D. peuvent schématiquement dans la pratique être séparées en deux grandes catégories :

- celles qui relèvent de l'analyse de phase, et qui reposent sur une étude attentive et détaillée des diagrammes de diffraction électronique, dont on cherche à obtenir la meilleure qualité possible. Ces études ne font pas nécessairement appel à la cartographie E.B.S.D. et peuvent se satisfaire d'un mode ponctuel d'acquisition des diagrammes de diffractions.
- celles qui reposent essentiellement sur la cartographie, et dans lesquelles on se préoccupe en premier lieu de l'orientation cristalline des constituants de l'échantillon, mais aussi de leur morphologie. Dans ces méthodes de cartographie qui représentent la majorité des applications, un facteur important à prendre en considération est le temps d'acquisition. D'un point de vue expérimental, on aura souvent à trouver un compromis acceptable entre la dimension du champ exploré, le nombre de points analysés sur ce champ (donc la résolution de balayage) et le temps d'acquisition en chaque point. Ce dernier doit être suffisant pour que la qualité des diagrammes de diffraction soit acceptable mais il ne doit toutefois pas conduire un temps d'expérience prohibitif. Dans cette recherche de compromis, le courant du faisceau est un paramètre essentiel : un fort courant permet de

diminuer le temps d'acquisition mais cela se fait au détriment de la résolution (augmentation de la taille de sonde avec le courant).

La technique EBSD a pris véritablement son essor au début des années 90. Cependant, elle avait déjà été mise en œuvre dans les années 1970 pour des applications matériaux. A cette époque néanmoins, le seul moyen d'enregistrement des diagrammes de diffraction était la plaque photographique, ce qui limitait évidemment les possibilités en termes de cartographie. Au début des années 90, les travaux menés en particulier par Dingley [DIN 92] pour acquérir, numériser et exploiter automatiquement les diagrammes ont amené l'analyse E.B.S.D. à un niveau de maturité et de performance qui justifie qu'elle se répande aujourd'hui dans un nombre croissant de laboratoires.

Sur un plan matériel, les principaux éléments nécessaires à la mise en œuvre de l'analyse EBSD dans un MEB sont :

- un faisceau focalisé d'énergie suffisante (15 à 30 keV) ;
- un échantillon cristallin ayant une surface plane convenablement préparée (qu'il soit mono- ou polycristallin, mono- ou polyphasé) ;
- un détecteur EBSD spécifique, constitué d'un écran fluorescent sensible aux électrons diffusés qui vont y former une image, ainsi qu'une caméra à bas niveau de lumière qui prend en temps réel l'image de ces diagrammes.

### 3.2.1. Principes de bases

Sous l'effet des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de l'échantillon analysé, les électrons incidents sont diffusés et ralentis dans celui-ci. Une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée hors de la cible, cette fraction étant d'autant plus importante que le numéro atomique de l'élément sous le faisceau est élevé et que l'angle d'inclinaison est grand. Avant de ressortir de l'échantillon, une partie minoritaire de ces électrons peuvent avoir subi la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallins, ce qui donne lieu aux diagrammes d'EBSD. Pour une longueur d'onde  $\lambda$  et une distance inter-réticulaire  $d$  fixés, la diffraction s'effectue suivant deux cônes de diffraction, comme indiqué sur la figure 1-42 :

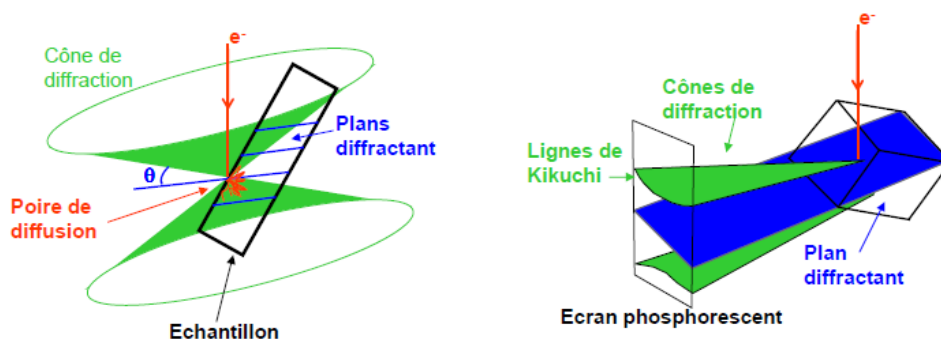


Figure 1- 42. Principe de la formation des diagrammes d'EBSD. (a) Poire de diffusion et cônes de diffraction des électrons. (b) Formation de bandes sur l'écran interceptant les cônes de diffraction [EDP 04].

En adoptant des valeurs typiques telles que  $\lambda \approx 0,6 \text{ \AA}$  et  $d \approx 3 \text{ \AA}$ , on obtient comme valeur de l'angle de Bragg  $\theta \approx 10^\circ$ . Donc, les cônes de diffraction correspondant à des électrons de haute énergie dans le MEB sont fortement ouverts, et leur intersection avec l'écran placé face à l'échantillon donne lieu à

deux lignes (appelées aussi lignes de Kikuchi) qui apparaissent presque droites et qui délimitent une bande. Les bandes observées sont donc la trace sur l'écran des plans diffractants.

Le contraste dans ces bandes est un phénomène complexe qui ne peut s'expliquer que par la théorie dynamique qui ne sera pas développée ici. Le point important pour l'utilisateur est que la largeur de bande varie approximativement avec  $\theta$ , c'est-à-dire, à  $\lambda$  constant, comme l'inverse de la distance interréticulaire. En d'autres termes, les bandes de diffraction sont d'autant plus étroites (et aisément détectables) qu'elles correspondent à des plans de bas indices. Toutefois, pour espérer pouvoir observer des bandes de diffraction nettes, il est indispensable, comme le montre la relation de Bragg, que les électrons qui diffractent puissent être caractérisés par une longueur d'onde bien définie et non pas sur une large distribution de longueurs d'onde.

### 3.2.2. Cartographie et indexation

Au début des années 90, les logiciels EBSD proposaient une indexation semi-automatique des diagrammes : la symétrie cristalline de la phase analysée et éventuellement (dans le cas d'une structure non cubique) les paramètres cristallins ayant été déclarés, l'opérateur définissait à l'aide de la souris trois bandes de diffraction intenses non concourantes, à partir desquelles le logiciel déterminait l'orientation cristalline locale, en recherchant la solution donnant les trois angles inter-bandes les plus proches des angles expérimentaux.

Aujourd'hui, ce travail se fait automatiquement grâce à des algorithmes de détection automatiques des bandes sur le diagramme numérisé (figure 1-43). La gestion entièrement informatisée de cette opération permet de l'aborder de façon statistique, c'est-à-dire qu'il est possible de déterminer l'orientation à partir de toutes les combinaisons de  $n$  bandes parmi  $N$  (par exemple  $n=3$  et  $N=7$ ), et ceci avec plusieurs hypothèses sur la structure cristallographique, de telle sorte qu'il devient possible d'analyser automatiquement un échantillon polyphasé à partir du moment où toutes les structures cristallines correspondantes ont été déclarées.

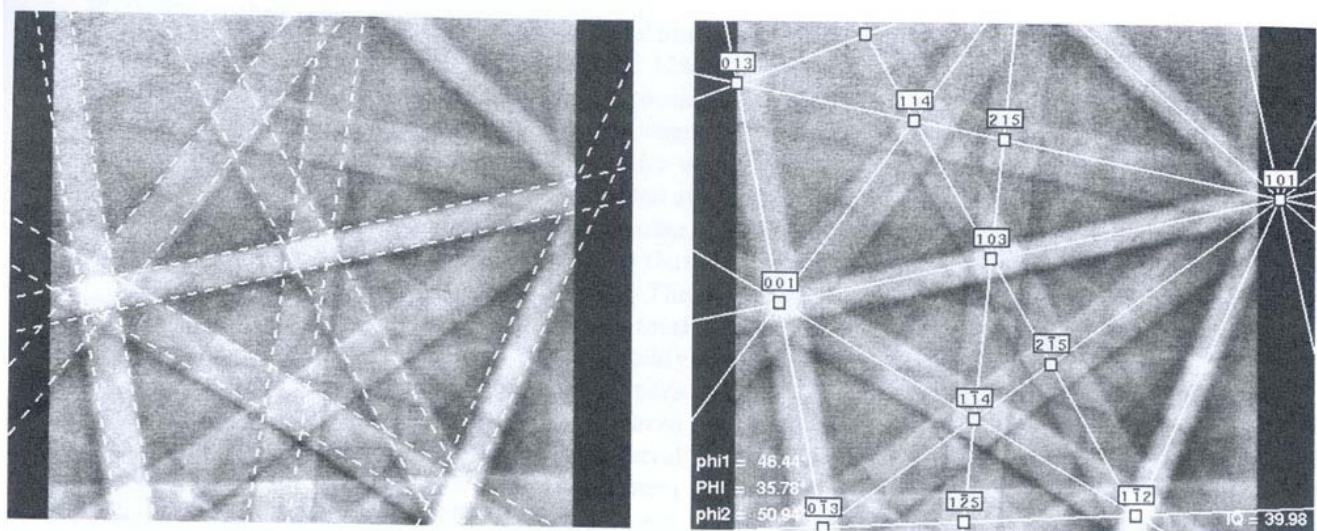


Figure 1- 43. Lignes de Kikuchi (a) cliché brut et (b) cliché indexé d'après S.I. Wright [KAU 89].

Après soustraction du fond continu (soit par l'intermédiaire d'un processeur d'images dans les systèmes à caméras analogiques, soit par voie logicielle dans les systèmes à caméras numériques), le

diagramme subit certaines adaptations par le biais de filtres numériques. En général, au cours de ces opérations de filtrage, la résolution du diagramme (en pixel) est réduite de façon à diminuer la durée du processus de traitement. La détection des bandes peut s'effectuer par différents algorithmes, mais c'est aujourd'hui la transformée de Hough qui apparaît comme l'approche la plus efficace [TAR 07]. En pratique, les principaux paramètres que l'opérateur doit fournir au logiciel d'indexation automatique sont :

- la (ou les) structure(s) cristalline(s) possible(s) ;
- le nombre de bandes à utiliser pour la détermination de l'orientation (n parmi N) ;
- la tolérance angulaire sur la valeur des angles inter-bandes ;
- la prise en compte ou non de la largeur des bandes dans l'indexation.

En ce qui concerne les bandes de diffraction correspondant à une structure cristalline donnée, il convient de rappeler que les interférences entre faisceaux diffractés font que toutes les bandes ne sont pas d'égale intensité. Le calcul du facteur de structure montre que certaines bandes peuvent même être totalement éteintes. Ce facteur donne une information sur l'intensité de la diffraction des électrons dans une direction (pour une famille de plans cristallins). En effet, la diffraction est à considérer comme la somme des contributions de diffusion des différents atomes de la maille cristalline.

Si on se place à l'échelle d'une maille cristalline, l'onde  $\psi'$  diffractée par la maille est la somme des ondes diffusées par chacun de ses  $n$  atomes (figure 1-44) :

$$\psi' = \sum_{j=1}^n \psi_j = \psi_0 e^{i(\omega t - 2\pi \cdot \vec{k}' \cdot \vec{x})} \times \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i(2\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}_j)} \quad \text{Equation 1- 25.}$$

où :

- $\psi_0 e^{i(\omega t - 2\pi \cdot \vec{k}' \cdot \vec{x})}$  est la description de l'onde incidente ;
- $f_j$  le facteur de diffusion atomique (de l'atome  $j$  de la maille) qui dépend de la densité du nuage électronique de l'atome (donc de sa nature chimique) ;
- $\vec{K}$  le vecteur de diffraction,  $\vec{k}'$  le vecteur de diffusion ;
- $\vec{x}$  le point origine (centre de la maille) ;
- $\vec{r}_j$  la position de l'atome  $j$ .

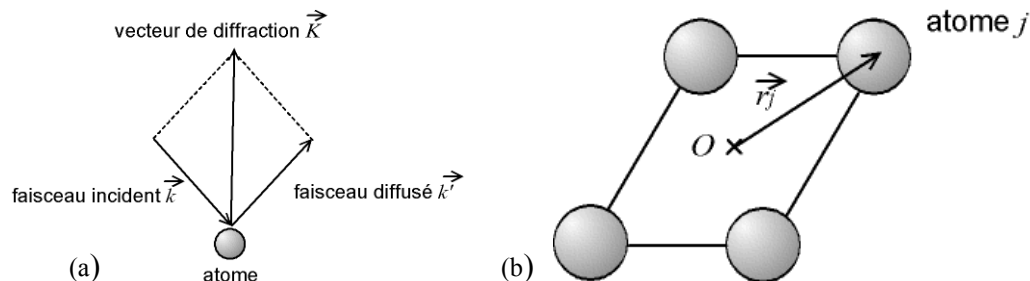


Figure 1- 44. (a) Vecteur de diffraction : différence entre le vecteur de l'onde diffusée et celui de l'onde incidente. (b) Interférence des ondes prise en compte dans le calcul du facteur de structure.



Le facteur de structure  $F(\vec{K})$  correspond au second terme de l'équation 1-26 soit :

$$\psi'(\vec{x}, t) = \psi_0 e^{i(\omega t - 2\pi \cdot \vec{k}' \cdot \vec{x})} F(\vec{K}) \quad \text{Equation 1- 26.}$$

$$\text{Soit } F(K) = \sum_{j=1}^n f_j e^{(i2\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r}_j)} \quad \text{Equation 1- 27.}$$

On a considéré ici que l'onde était diffusée par un atome ponctuel. En toute rigueur, l'onde est diffusée par le nuage électronique, qui est une fonction continue de l'espace. Il faut donc définir en chaque point  $\vec{r}$  de la maille un facteur de diffusion local  $f(\vec{r})$ , le facteur de structure s'écrivant alors :

$$F(\vec{K}) = \iiint_{\text{maille}} f(\vec{r}) \cdot e^{(i2\pi \cdot \vec{K} \cdot \vec{r})} dv \quad \text{Equation 1- 28.}$$

$dv$  étant l'élément de volume considéré autour de la position  $\vec{r}$ .

Un des exemples fréquemment présentés est le système cubique à face centrées où seules sont visibles les bandes diffractées correspondant aux plans dont les indices de Miller (h,k,l) sont de même parité.

La cartographie d'orientation est l'approche expérimentale qui confère à l'analyse EBSD l'essentiel de sa puissance. Selon les problèmes posés, elle peut être pratiquée soit par balayage du faisceau électronique, soit par déplacement du mouvement-objet. Un mode mixte est également envisageable pour caractériser des champs de grande dimension [EDP 04]. Quel que soit le mode d'acquisition utilisé, le résultat final d'une cartographie est un fichier comportant autant d'enregistrements que de points analysés, et où chaque enregistrement contient principalement les coordonnées du point analysé, les angles d'Euler reflétant l'orientation locale, la nature de la phase détectée, ainsi que d'autres informations annexes telles que l'indice de qualité du diagramme ou l'indice de confiance sur l'indexation.

Dans le cadre de cette étude, la cartographie par balayage du faisceau a été retenue. Elle présente certains avantages :

- rapidité de positionnement du faisceau en des points successifs, qui permet des acquisitions relativement rapides ;
- possibilité de choisir un pas de déplacement (step) très petit, éventuellement inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$ , permettant de profiter de la résolution ultime de la méthode.

Certains inconvénients sont cependant à regretter :

- la dimension maximale du champ est en tout état de cause limitée par le grandissement minimal du microscope accessible en mode de balayage externe ;
- la dimension du champ effectivement utilisable est limitée par la possibilité de maintenir sur tout ce champ une focalisation acceptable du faisceau ;
- enfin il convient, lors de l'exploitation des diagrammes de compenser le déplacement du point source afin d'éviter d'induire des biais dans la détermination de l'orientation.

## 3.2.3. Orientations cristallines

Pour décrire une orientation cristallographique, il convient de relier le référentiel échantillon  $(\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z})$  au référentiel de la maille cristallographique  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . On définit alors une relation matricielle qui lie ces deux repères par l'intermédiaire d'une matrice de rotation. Cette matrice peut être décrite de différentes manières en utilisant les indices de Miller, les angles d'Euler ou encore le vecteur de Rodrigues [RAN 01]. Les angles d'Euler décrivent les trois rotations qui permettent le passage du référentiel échantillon au référentiel du cristal (figure 1-45). Différentes notations ont été proposées, dont les plus utilisées sont les notations de Bunge  $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  et de Roe  $(\psi, \theta, \varphi)$ . Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons la première notation sachant qu'il existe des relations simples entre les différents angles [BUN 92].

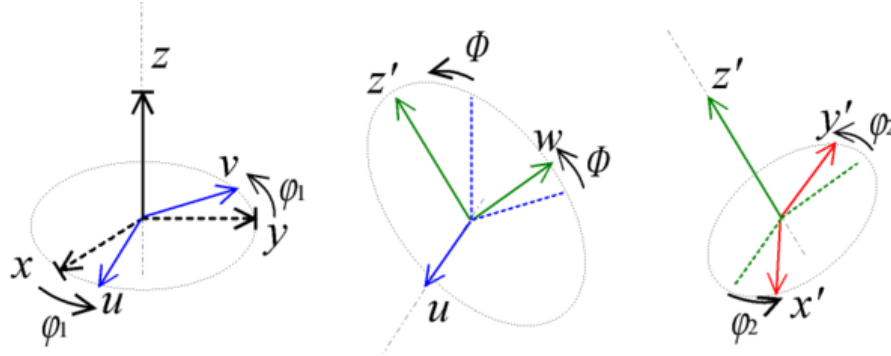


Figure 1- 45. Rotations suivant les angles d'Euler avec la notation de Bunge.

Une première rotation  $\varphi_1$  est effectuée autour de Z. La seconde rotation  $\phi$  autour du nouvel axe  $\vec{x}$ ,  $\vec{u}$ , permet de définir un nouveau repère. Pour finir, une troisième rotation  $\varphi_2$  est réalisée autour de l'axe  $\vec{z}'$ . Pour chaque rotation, il est possible d'écrire la matrice de rotation :

$$R_z(\varphi_1) = \begin{bmatrix} \cos(\varphi_1) & -\sin(\varphi_1) & 0 \\ \sin(\varphi_1) & \cos(\varphi_1) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; R_x(\phi) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ 0 & \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{bmatrix}; R_z(\varphi_2) = \begin{bmatrix} \cos(\varphi_2) & -\sin(\varphi_2) & 0 \\ \sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Equation 1- 29. Rotation suivant  $\varphi_1$ .      Equation 1- 30. Rotation suivant  $\phi$ .      Equation 1- 31. Rotation suivant  $\varphi_2$ .

La combinaison de ces trois rotations aboutit à la matrice de rotation R suivante :

$$R = \begin{bmatrix} \cos(\varphi_1) \cdot \cos(\varphi_2) - \sin(\varphi_1) \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\varphi_2) & \sin(\varphi_1) \cdot \cos(\varphi_2) + \cos(\varphi_1) \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\varphi_2) & \sin(\phi) \cdot \sin(\varphi_2) \\ -\cos(\varphi_1) \cdot \sin(\varphi_2) - \sin(\varphi_1) \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\varphi_2) & -\sin(\varphi_1) \cdot \sin(\varphi_2) + \cos(\varphi_1) \cdot \cos(\phi) \cdot \cos(\varphi_2) & \sin(\phi) \cdot \cos(\varphi_2) \\ \sin(\varphi_1) \cdot \sin(\phi) & -\cos(\varphi_1) \cdot \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{bmatrix}$$

Equation 1- 32. Matrice de rotation globale.

Les indices de Miller sont par ailleurs d'une importance cruciale puisqu'ils sont étroitement liés à une représentation graphique des orientations qu'est la figure de pôle directe aussi dénommée projection stéréographique (cf. annexe 1). Dans un objectif de simplification, l'explication de la construction d'une telle projection peut être menée en s'appuyant sur le cas particulier d'une structure cubique.

Dans le cadre de cette thèse, l'étude de l'endommagement des réfractaires électrofondus a été conduite selon trois axes de recherche complémentaires (figure 1-46). Les techniques et procédures expérimentales associées sont décrites au chapitre 2. Permettant une analyse à plusieurs échelles des matériaux tout en s'appuyant sur leur comparaison, ces axes visent respectivement :

- à évaluer les propriétés mécaniques en température et à apprécier l'impact de l'endommagement sur le comportement macroscopique des réfractaires (chapitre 3) ;
- à investiguer, par l'analyse de l'arrangement des domaines cristallographiques, les origines de la microfissuration et à déterminer les mécanismes à l'échelle microscopique (chapitre 4) ;
- à quantifier l'endommagement et à en évaluer les manifestations en température, par le biais d'une étude par émission acoustique et acousto-ultrasons (chapitre 5).

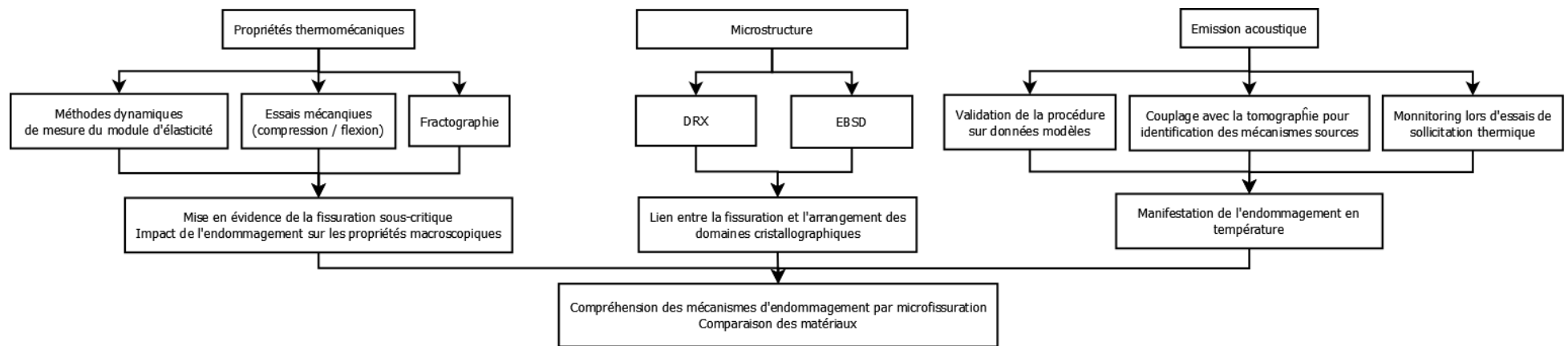


Figure 1- 46. Axes de recherche développés dans le cadre de l'étude de l'endommagement des réfractaires électrofondus.

# *Chapitre 2*

## *Techniques et procédures expérimentales*



## - Chapitre 2 -

### Techniques et procédures expérimentales

#### 1. Caractérisation des propriétés mécaniques et physiques

##### 1.1. Essais mécaniques

Des essais mécaniques en compression et en flexion sous condition de chargement monotone ont été réalisés. La dissymétrie de comportement en traction / compression a été évaluée par le biais de l'essai de flexion quatre points, permettant de s'affranchir des difficultés inhérentes aux essais de traction, en particulier à haute température :

- usinage fastidieux et délicat des éprouvettes céramiques ;
- fixation de l'éprouvette et mauvais alignement des mors de la machine d'essai pouvant aboutir à des concentrations de contraintes ou au développement de contraintes de cisaillement, minorant les propriétés mécaniques investiguées.

Ces essais ont été conduits à température ambiante pour investiguer le niveau d'endommagement initial ou après sollicitation thermique ainsi qu'en température afin d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques de chaque matériau. Notons que les valeurs en compression sont beaucoup plus importantes qu'en flexion, ce premier type de sollicitation ayant tendance à refermer les fissures.

D'autre part, des essais dynamiques, sous faible sollicitation, ont été réalisés en continu, apportant des données plus précises quant à l'évolution de l'endommagement et des propriétés élastiques en température.

##### 1.1.1. Compression

L'essai de compression est un essai relativement simple à mettre en œuvre. Deux pistons rigides viennent comprimer les échantillons cylindriques. Aucun intercalaire n'a été utilisé entre les faces des pistons, conformément aux préconisations de la norme ISO 10059-1 [ISO 92]. Cet essai permet d'obtenir la caractéristique complète contrainte-déformation en compression, la valeur de contrainte à rupture et le module élastique apparent en compression. La valeur de contrainte à rupture conventionnelle est déterminée par la relation suivante :

$$\sigma_r (MPa) = \frac{P(N)}{S_o (mm^2)} \quad \text{Equation 2- 1.}$$

où P est la charge à rupture et  $S_o$  la section initiale de l'éprouvette.

La détermination de la courbe réelle contrainte-déformation est plus délicate à réaliser. En effet, compte tenu des forces appliquées (jusqu'à 150 kN), la déformation de la machine n'est pas négligeable par rapport à la déformation totale enregistrée (elle est même supérieure dans notre cas à l'ambiante à celle d'un échantillon de diamètre 10 mm). Il faut donc en tenir compte dans la détermination de la courbe contrainte-déformation et dans le calcul du module d'élasticité, donné par la pente de cette courbe.

Des essais ont été réalisés en plaçant entre les deux pistons un cylindre de même nature que les pistons (module élastique connu) et de mêmes dimensions que les échantillons. L'écrasement total  $\Delta L_t$ , somme de l'écrasement de la machine  $\Delta L_m$  et de l'écrasement de l'échantillon  $\Delta L_e$ , est mesuré en fonction de la charge appliquée. Après calcul de l'écrasement de l'échantillon connu ainsi que sa raideur, la relation liant le déplacement de la machine à la force imposée ainsi que la raideur  $R_m$  de la machine peuvent être déduites :

$$\Delta L_m = \Delta L_t - \Delta L_e \quad \text{Equation 2- 2.}$$

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_e} \quad \text{Equation 2- 3.}$$

avec  $R_t$  raideur total et  $R_e$  raideur de l'échantillon

Dans la suite, pour exploiter un essai avec échantillon, il conviendra de retrancher le déplacement de la machine au déplacement total enregistré pour obtenir l'allongement de l'échantillon. Un exemple est présenté en compression et flexion à l'ambiante sur la figure 2-1. On peut ainsi obtenir la caractéristique contrainte-déformation en compression, après avoir calculé la déformation de l'échantillon suivant la relation :

$$\varepsilon(\%) = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad \text{Equation 2- 4.}$$

où  $l$  est la longueur de l'échantillon à l'instant  $t$  et  $l_0$  sa longueur initiale.

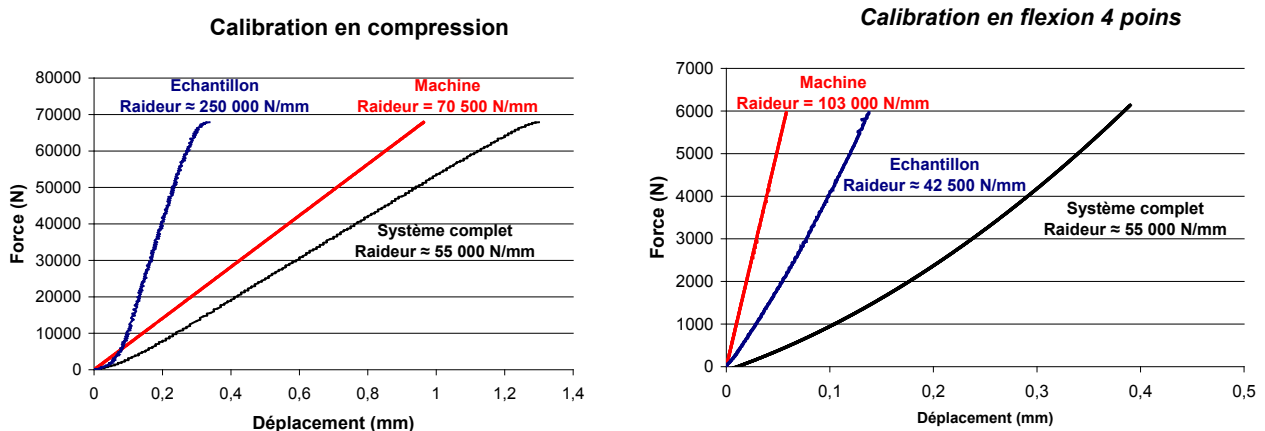


Figure 2- 1. Evaluation de la raideur de la machine en compression et en flexion 4 points à l'ambiante; cas d'un échantillon du matériau ZB.

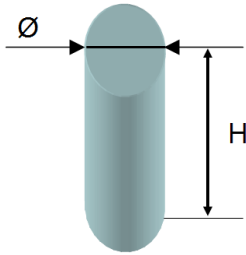
Dans le cadre de cette thèse, des essais de compression entre la température ambiante et 1500°C ont été réalisés, à partir desquels le module d'élasticité  $E$  et la contrainte à rupture  $\sigma_{max}$  ont été déterminés. Les éprouvettes utilisées sont des cylindres, testés dans le sens de leur longueur. Leurs dimensions ont du être adaptées aux différentes températures pour ne pas dépasser la capacité de la cellule de charge (figure 2-2). Les deux faces au contact des pistons sont préalablement rectifiées pour les rendre

parfaitement parallèles entre elles et orthogonales à l'axe de compression, ceci dans le but de répondre à deux objectifs :

- éviter d'introduire des contraintes de cisaillement qui affecteraient les résultats ;
- pour supprimer tout défaut de surface qui pourrait amorcer des fissures.

L'échantillon est posé directement sur le piston inférieur. Une pré-charge de 100 N (50N à partir de 1000°C) est appliquée à une vitesse de 1mm/min. L'essai est ensuite conduit à une vitesse de déplacement imposée constante de 0,05 mm /min. On enregistre la charge en fonction du déplacement du piston mobile.

A l'ambiante, l'échantillon est placé entre deux plateaux de compression en acier cémenté afin de réduire les risques d'indentation (figure 2-3a). En température, les deux pistons en alumine haute pureté (99,7 %), matériau choisi pour limiter le fluage aux températures élevées, sont insérés dans un four (sole et paroi en mousse d'alumine) permettant d'atteindre 1500°C (figure 2-3b). Le chauffage est assuré par des aiguilles de superkanthal (MoSi<sub>2</sub>). Le temps de maintien en température (1000°C et 1200°C) est de 30 minutes avant le début du test. Un thermocouple de régulation de la température du four est placé au regard de l'échantillon, permettant ainsi de contrôler la température de celui-ci.



	Amb. - 300 °C.	500°C - 1500 °C
Diamètre Ø	10 mm	16 mm
Hauteur H	30 mm	40 mm

Figure 2- 2. Géométrie et dimensions des échantillons de compression.

Il aurait été préférable, à l'ambiante comme en température, de mesurer le déplacement via un capteur LVDT directement entre les deux pistons. Cependant il est impossible d'utiliser le LVDT pour déterminer l'allure complète de la courbe force-déformation, le capteur devant être démonté avant la rupture pour ne pas risquer de le dégrader.

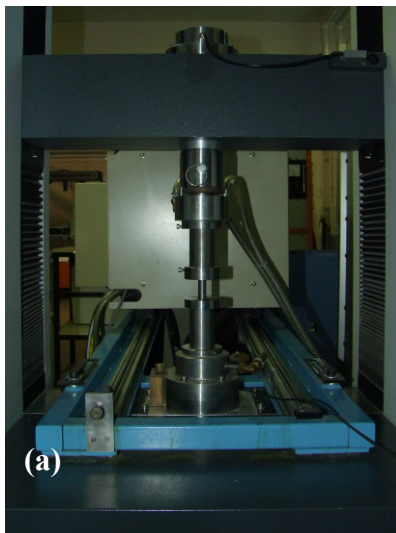


Figure 2- 3. Dispositifs de compression : (a) à l'ambiante ; (b) en température.



## 1.1.2. Flexion quatre points

L'essai de flexion est généralement réalisé pour pallier la difficulté d'effectuer un essai de traction uniaxial. C'est le montage de flexion 4 points (figure 2-4) qui a été choisi car il permet d'obtenir un moment fléchissant constant entre les points d'application de la charge. La rupture de l'éprouvette est due à la présence du défaut le plus critique dans cet intervalle. Tout au long de l'essai, la contrainte dans la zone utile est donnée par :

$$\sigma^{\text{élastique}} = \frac{3P(E_{\text{ext}} - E_{\text{int}})}{2bw^2} \quad \text{Equation 2- 5.}$$

avec P, charge appliquée (N) ; b, largeur de l'éprouvette (mm) ; w, épaisseur de l'éprouvette (mm) ;  $E_{\text{int}}$  et  $E_{\text{ext}}$  respectivement petit et grand entraxe.

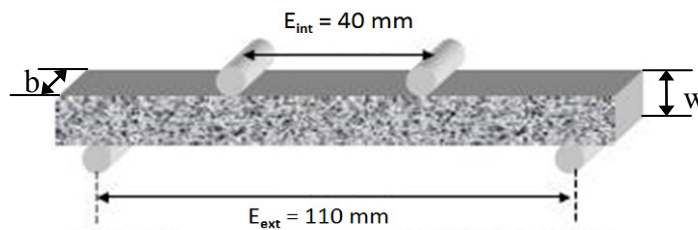


Figure 2- 4. Configuration de l'essai de flexion 4 points.

La courbe contrainte-déplacement de l'échantillon est obtenue en mesurant la flèche au centre de l'éprouvette (LVDT de résolution 1  $\mu\text{m}$  couplé à une tige en alumine). A partir de cette mesure, la déformation est calculé en utilisant la relation suivante :

$$\varepsilon^{\text{élastique}} = \frac{12wf}{3E_{\text{int}}^2 - (E_{\text{ext}} - E_{\text{int}})^2} \quad , \text{ avec } f \text{ flèche à l'instant } t \quad \text{Equation 2- 6.}$$

Il est à noter que ces deux dernières relations, reposent sur des hypothèses de la théorie de l'élasticité. En particulier, la symétrie de comportement en traction et compression, induisant une position de la ligne neutre au centre de la hauteur de l'éprouvette, n'est pas respectée. L'attention du lecteur est donc portée sur le fait que les résultats qui seront présentés (cf. chapitre 3) sont de l'ordre du qualitatif et non du quantitatif.

Les essais s'effectuent à vitesse de traverse imposée et non en vitesse de charge, comme le préconisent généralement les normes. Les conditions de déplacement imposées permettent d'obtenir toute la courbe contrainte-déformation du matériau, contrairement à celles de vitesse de charge imposée où l'on ne peut obtenir que la branche ascendante de la courbe. Les essais normalisés n'ont pour objectif que de déterminer la contrainte à rupture et le module d'Young des matériaux. Il nous a semblé plus intéressant d'utiliser une vitesse de déplacement imposé, d'autant plus que dans les essais effectués à chaud, les courbes contrainte-déformation peuvent en dépendre (effet visco-élasto-plastique).

Pour tous les essais, une vitesse de déplacement de la traverse de 0,05 mm/min a été retenue. Les éprouvettes testées sont de dimensions normalisées (ISO 5013 [ISO 85] et ISO 5014 [ISO 97]) : 150 x 25 x 15 mm<sup>3</sup>. A l'instar de la compression, l'équipage est en acier cémenté à l'ambiante et en alumine haute pureté en température (figure 2-5).

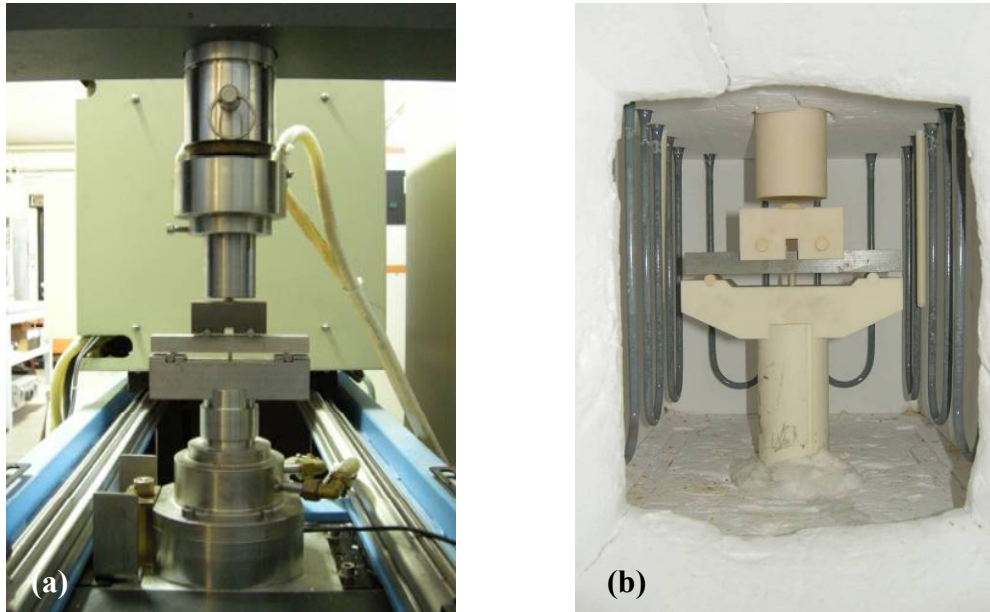


Figure 2- 5. Dispositifs de flexions 4 points : (a) à température ambiante ; (b) en température.

### 1.1.3. Mesure du module élastique par résonance de barreau

D'autres méthodes, dites dynamiques, permettent également de mesurer le module d'Young des matériaux. Leur principale différence se situe au niveau du taux de déformation engendré pendant l'essai. Il est important de rappeler que le module élastique d'un matériau est théoriquement unique mais que l'utilisation de méthodes de mesures différentes peut conduire à des valeurs distinctes.

La méthode utilisée ici est la détermination du module d'Young par excitation de vibration par impulsion [ISO 07] (Impulse Excitation Technique). Elle consiste à déterminer la fréquence propre de résonance d'une éprouvette soumise à un choc. Que ce soit à l'ambiante ou en température, c'est la fréquence de vibration transversale (mode fondamental) qui est enregistrée. Le module d'Young  $E$  peut ainsi être déterminé en utilisant la relation suivante, valable pour les barreaux rectangulaires [ISO 07]:

$$E(\text{GPa}) = 0,94642 \frac{m}{b} \left( \frac{L}{w} \right)^3 f^2 T(\nu) \quad \text{Equation 2- 7.}$$

avec  $m$ , masse de l'éprouvette (g) ;  $b$ , largeur de l'éprouvette (mm) ;  $w$ , hauteur de l'éprouvette (mm) ;  $L$ , longueur de l'éprouvette (mm) ;  $f$ , fréquence de résonance (Hz) et  $T(\nu)$ , facteur de correction, fonction de  $\nu$  (coefficient de poisson) et du rapport  $w/L$  donné par :

$$T(\nu) = 1 + 6,585(1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \left( \frac{w}{L} \right)^2 - 0,868 \left( \frac{w}{L} \right)^2 - \frac{8,34(1 + 0,2023\nu + 2,173\nu^2) \left( \frac{w}{L} \right)^4}{1 + 6,338(1 + 0,1408\nu + 1,536\nu^2) \left( \frac{w}{L} \right)^4} \quad \text{Equation 2- 8.}$$

Cette méthode présente l'avantage de mesurer le module élastique à un faible niveau de déplacement qui n'engendre pas de dégradation du matériau. Cet essai, non destructif, permet donc un suivi du module élastique dans le temps sans endommager l'éprouvette.

La géométrie des éprouvettes testées est présentée sur la figure 2-6a. Il s'agit de barreaux prismatiques de dimensions  $6 \times 8 \times 80 \text{ mm}^3$ . Les points d'appui sont placés sous les nœuds de manière à ne pas perturber la vibration, comme préconisé par la norme ASTM C 1259-96 [AST 96]. La localisation de ces points est primordiale pour évaluer la fréquence de résonance de l'éprouvette. De plus, elle influe sur l'amortissement : si les points d'appui ne sont pas situés sur les nœuds de vibration, ils augmenteront l'amortissement existant. Ce dernier est alors déterminé par le test lui-même et non par le matériau.

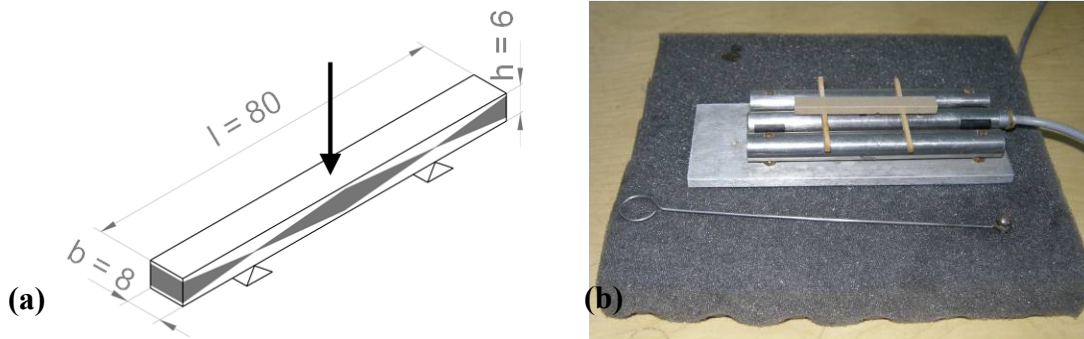


Figure 2- 6. (a) Géométrie et mode de sollicitation des éprouvettes IET (mm) ; (b) Dispositif à l'ambiante.

Des mesures de l'évolution du module élastique à température ambiante, après traitements thermiques, ont été réalisées au Laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Le dispositif est un appareil de type Grindo-Sonic. L'impact est déclenché manuellement à l'aide d'une bille métallique. L'éprouvette est placée sur un support tubulaire, posé sur une plaque en mousse (figure 2-6b) qui permet d'isoler l'ensemble des vibrations extérieures. Les points d'appui sont constitués de tiges en bois. Un micro ponctuel est placé sous la face inférieure de l'éprouvette, en son centre, au droit du ventre de la vibration engendrée. Il enregistre et transmet le signal à l'appareil. Celui-ci enregistre la fréquence de l'onde dont l'amplitude est la plus grande.

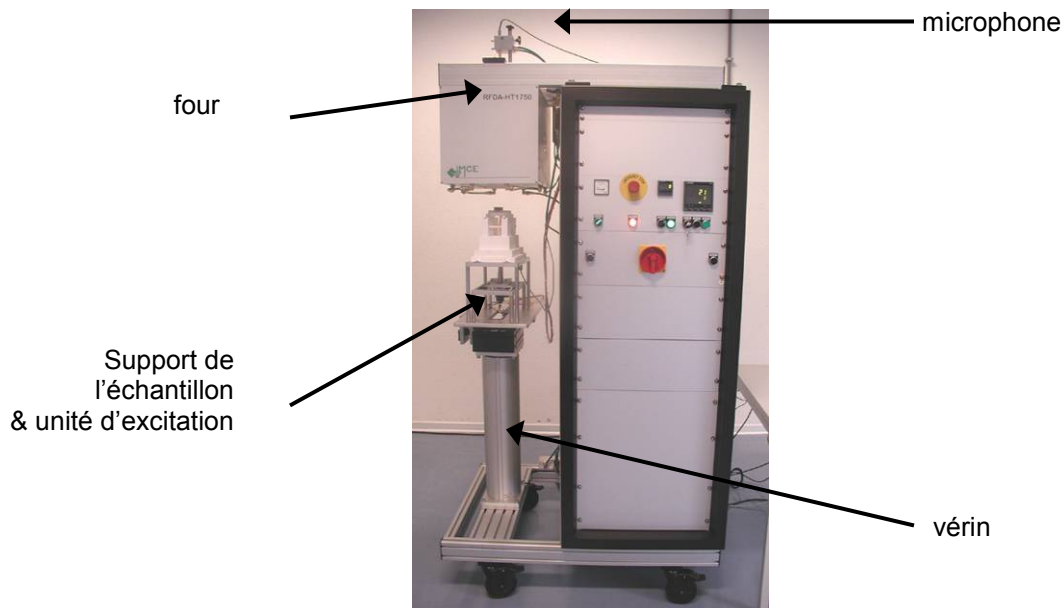


Figure 2- 7. Mesures IET -système hautes températures IMCE.

A haute température, les mesures ont été conduites au CRIBC [SIB 09] (Centre de Recherche de l'Industrie Belge de la Céramique, Mons, Belgique) à l'aide d'un dispositif de marque IMCE (figure 2-7). Les impacts sont générés par le déplacement d'une tige en alumine dont le déclenchement, automatique, suit une fréquence définie, permettant ainsi un suivi régulier de l'évolution du module élastique lors d'un cycle thermique.

#### 1.1.4. Protocole de mise en évidence de la fissuration sous-critique

Le protocole établi vise à mettre en évidence la fissuration sous critique et à en évaluer les incidences sur le module élastique des matériaux, à l'échelle macroscopique de l'échantillon.

A l'heure des expérimentations, deux matériaux étaient disponibles : ZS et ZB. Des échantillons parallélépipédiques de dimensions 80 mm x 8 mm x 6 mm ont été découpés à l'aide d'une meule diamantée avant d'être rectifiés pour garantir un parallélisme correct entre leurs faces. Ils ont été soumis à des cycles thermiques (figure 2-8), culminant à 1500°C pour le matériau ZS et 1700°C pour le matériau ZB. Cette dernière température a été adoptée afin d'éviter, au sein du matériau ZB, la formation de zircon ( $ZrSiO_4$ ) dont l'impact fera néanmoins l'objet d'une discussion au chapitre 3. Les rampes de températures employées (300°C/h au chauffage, 100°C/h au refroidissement) sont volontairement plus fortes que celles observées lors de la recuisson ou de l'attrempage à la fois pour des questions évidentes de temps d'expérimentations mais aussi pour découpler les effets de l'endommagement et ainsi mieux différencier les matériaux.

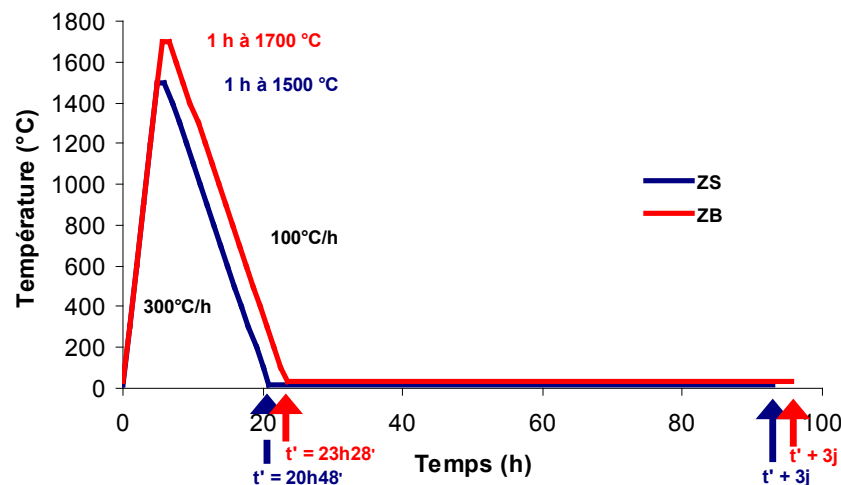


Figure 2- 8. Cycles thermiques appliqués aux matériaux.

Le protocole expérimental est résumé sur la figure 2-9. A la fin du cycle thermique simulant l'étape de recuisson, à une température de 100°C au refroidissement, les échantillons sont extraits du four ( $t = t'$  sur la figure 2-8), séparés et introduits dans différents médias où ils seront maintenus pendant toute la durée de l'expérimentation : air, eau et huile. L'air constitue l'environnement de référence ; il se caractérise par une hygrométrie de 36 %. L'eau a été purifiée par permutation (les ions calcium et magnésium sont remplacés par des ions sodium). Des études ayant montré des résultats similaires, une huile d'olive a été sélectionnée à défaut d'une huile de silicone ; ce milieu permet de mesurer l'évolution des matériaux en absence d'eau. Les mesures de modules d'Young à température ambiante ont été réalisées par résonance de barreau (IET) via un dispositif GrindoSonic<sup>®</sup>. La sollicitation de l'échantillon a été obtenue manuellement par le choc d'une bille métallique. L'évaluation du module d'Young a été réalisée en mode flexion de manière périodique : une fois par heure à compter de

l'introduction des échantillons dans les différents média et ce pendant trois jours puis une évaluation finale à un horizon de 10 jours. A chaque mesure, les échantillons placés dans l'huile ont été soigneusement nettoyés à l'éthanol sans quoi aucune résonance n'est enregistrée, l'amortissement étant trop important.

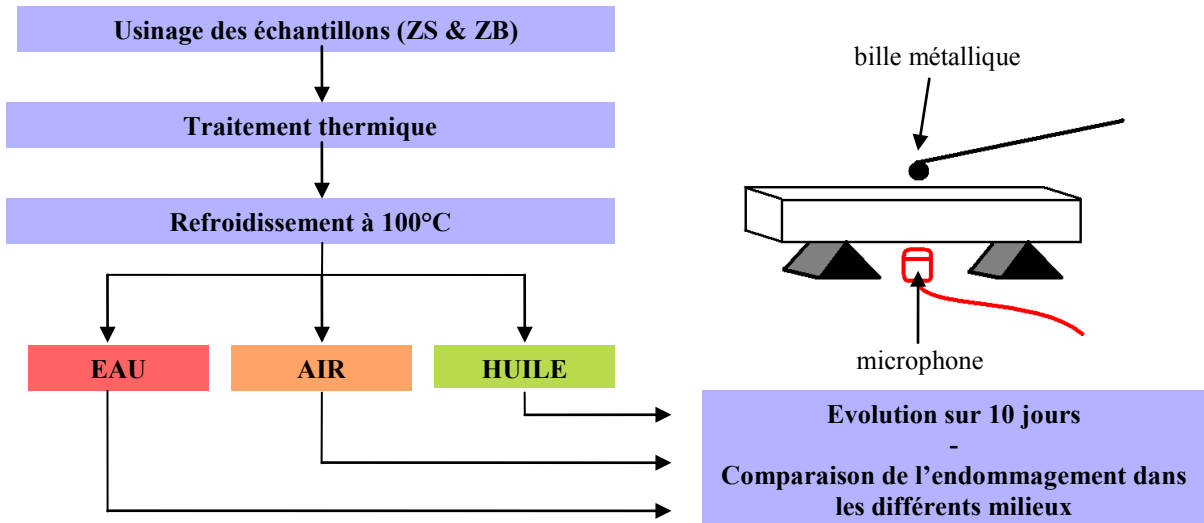


Figure 2- 9. Protocole de mise en évidence du phénomène de fissuration sous-critique.

## 1.2. Diffraction des rayons X en température

Les études par diffraction des rayons X ont été réalisées au laboratoire MATEIS sur un diffractomètre D8 Discover de Bruker AXS (figure 2-10). il s'agit d'un diffractomètre de Bragg – Brentano (montage  $\theta$ - $\theta$ ) : la source et le détecteur sont en rotation symétrique, à la même vitesse, autour de l'échantillon. Par ailleurs le porte échantillon peut effectuer une rotation perpendiculairement à son plan (autour de la verticale) : cela conduit à une meilleure distribution statistique des grains face au faisceau X.

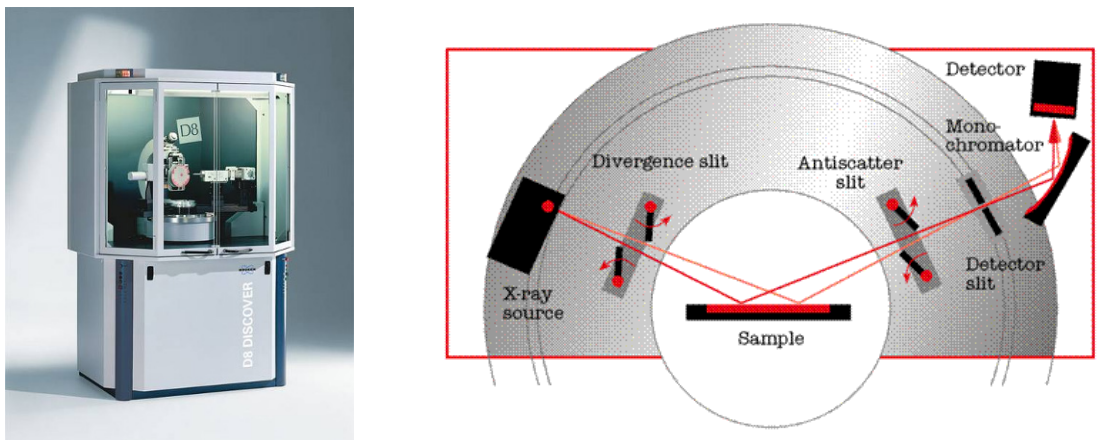


Figure 2- 10. Géométrie du diffractomètre D8 Discover – Documentation Bruker.

### 1.2.1. Méthode des poudres

La diffraction des rayons X sur poudre part du principe que l'échantillon contient un très grand nombre de cristallites d'orientations parfaitement aléatoires, si bien que toutes les familles de plans se

trouvent sous incidence dite de Bragg. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatique, et à mesurer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace.

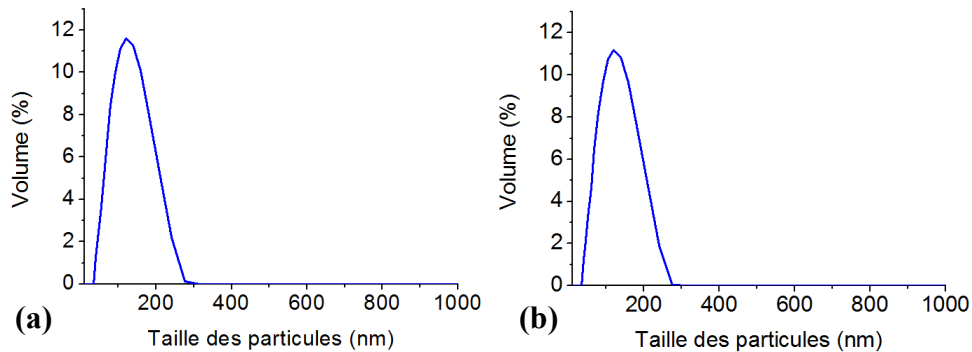


Figure 2- 11. Granulométrie des poudres (a) du matériau ZB et (b) du matériau ZBY1.

Pour chacun des matériaux étudiés, une poudre a été élaborée à partir d'échantillons massifs. La première étape consiste à découper un volume de  $15 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$  par l'utilisation d'une meule diamantée. La phase vitreuse est ensuite éliminée par une attaque chimique. L'échantillon est immergé dans une solution d'acide fluorhydrique, diluée à 10 % mol, pendant une période de 7 jours. L'élimination de la phase vitreuse est cruciale car sa présence peut, au refroidissement, entraîner le développement de contraintes internes dans l'échantillon de poudre et donc perturber les mesures de paramètres de maille. La dernière étape consiste à réaliser le broyage des massifs en céramique. Le recours au broyage planétaire, très énergétique, permet l'obtention de granulométries submicroniques (figure 2-11). Ces résultats ont été obtenus après broyage à sec à une vitesse de rotation de 300 tr / min pendant 60 min et inversion du sens de rotation toutes les 2 minutes.

### 1.2.2. Configuration du diffractomètre

Le rayonnement est produit par un tube scellé de rayons X (figure 2-12a) à anticathode en cuivre. Le rayonnement sortant de la source n'est pas monochromatique : il est composé des raies  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  et  $K\beta$ . La tension utilisée est de 40 kV et le courant de 40 mA. La détection est effectuée par un détecteur linéaire à pistes (LYNXEYE<sup>®</sup>, diode p-i-n avec une résolution énergétique moyenne  $\Delta E \approx 300\text{-}350 \text{ eV}$ , figure 2-12b). Ce dernier permet une acquisition simultanée sur un large domaine angulaire ( $2\theta = 3^\circ$ ). Il est constitué de 192 canaux qui agissent comme des détecteurs individuels. Il est de plus équipé d'un filtre nickel qui élimine le rayonnement  $K\beta$ .

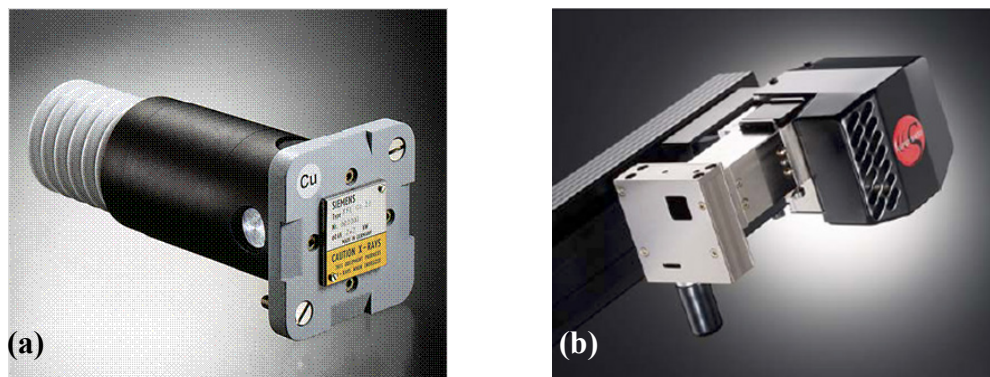


Figure 2- 12. (a) Tube à rayons X ; (b) Détecteur linéaire – Documentation Bruker.

D'autres éléments, principalement des fentes sont nécessaires pour garantir une géométrie correcte du faisceau. Intercalés entre le générateur et l'échantillon ou entre l'échantillon et le détecteur, ils composent respectivement les optiques primaires et secondaires (figure 2-13). Les fentes de Soller limitent la divergence axiale. La fente de divergence définit la zone irradiée de l'échantillon. Le filtre nickel élimine la raie  $K\beta$  et supprime environ 50% du faisceau.

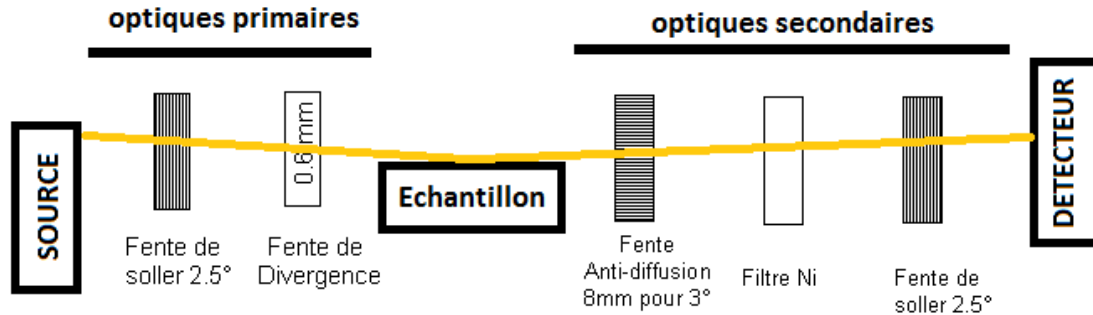


Figure 2- 13. Compositions des optiques primaires et secondaires.

Une partie des essais a été conduite à température ambiante (figure 2-14a). D'autres diffractogrammes ont été acquis en température, sous atmosphère oxydante, lors de cycles thermiques de l'ambiante à 1200 °C. Le four utilisé (figure 2-14b) est équipé d'un élément chauffant en Kanthal, d'une fenêtre en graphite / Kapton et d'un thermocouple Pt / Pt-10%Rh. Il accueille en son centre un support échantillon de diamètre 20 mm et de profondeur 0,5 mm en alumine haute pureté (99,7 %). L'alignement de la surface du porte échantillon est réalisé à l'ambiante, de manière préalable à toute mesure. Pour chaque température, la dilatation du support est corrigée par une translation verticale commandée par un moteur pas-à-pas permettant une précision de 0,001 mm. Les paramètres de mesures à l'ambiante sont conservés.

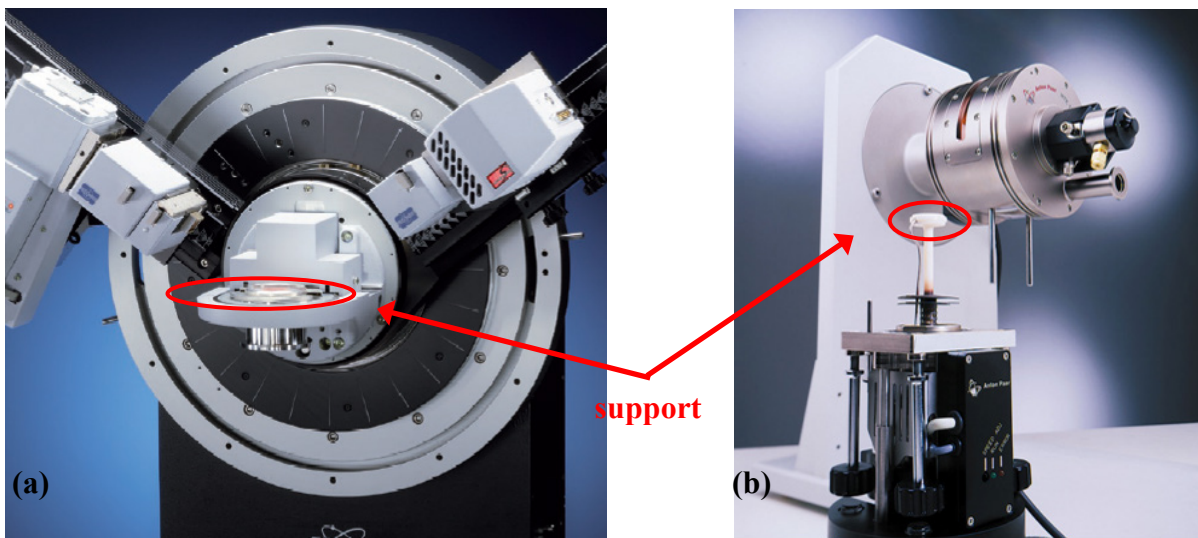


Figure 2- 14. (a) Configuration du diffractomètre à l'ambiante ; (b) four haute température et support – Documentation Bruker.

### 1.2.3. Exploitation des diffractogrammes

La première étape de l'interprétation est de rechercher sur le diffractogramme la présence des différentes phases. Le logiciel EVA (figure 2-15a) permet de positionner les pics de composés présents

dans sa base de données sur le diffractogramme mesuré. Une recherche par élément chimique permet d'établir une liste de composés potentiels. Pour affirmer la présence de l'un d'entre eux il faut retrouver sur notre diffractogramme expérimental la totalité de ses pics.

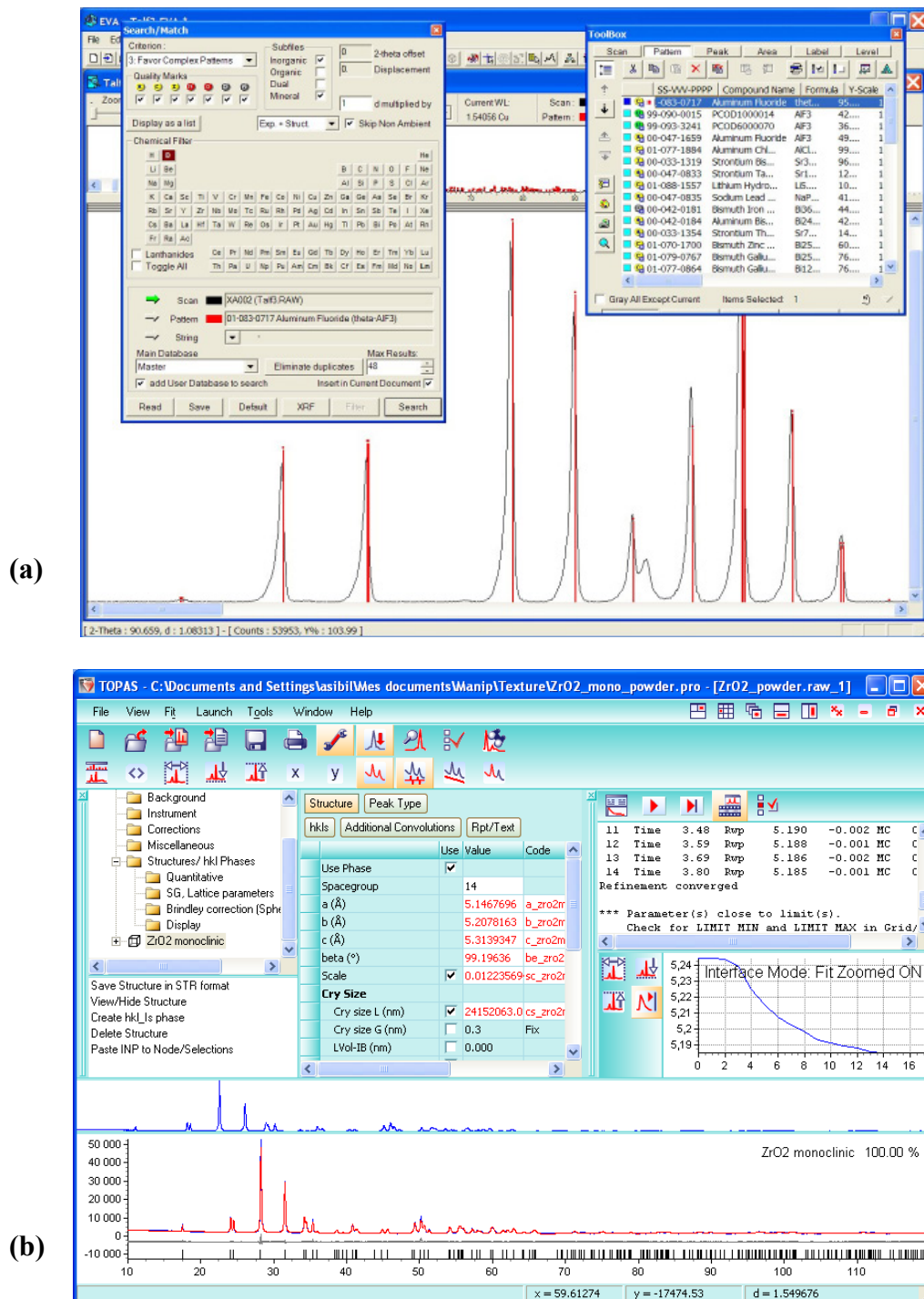


Figure 2- 15. (a) Identification de phase et indexation des pics d'un diffractogramme avec le logiciel EVA ; (b) Affinement de structure selon la méthode de Rietveld avec le logiciel TOPAS.

Il est en pratique également possible de déterminer les paramètres de mailles des structures monocliniques (a,b,c et  $\beta$ ) et quadratiques (a et c) de la zirone en utilisant respectivement les



équations suivantes, reliant les distances interréticulaires correspondants à certains pics et donc à certains indices de Miller à ces paramètres :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equation 2- 9.}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad \text{Equation 2- 10.}$$

Cependant, ces équations sont en pratiques difficilement exploitables en raison des superpositions de pics qui induisent une évaluation de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  peu précise.

Afin de pallier cette difficulté, les paramètres de mailles ont été déterminés par affinement de structure selon la méthode décrite par Rietveld (cf. chap. 1) par le biais du logiciel TOPAS (figure 2-15b). A partir de ces paramètres, il est alors possible de déterminer les volumes de maille pour les deux structures, monoclinique et quadratique, respectivement par :

$$V_m = abc \sin \beta \quad \text{Equation 2- 11.}$$

$$V_q = a^2c \quad \text{Equation 2- 12.}$$

Ces volumes ne sont pas directement comparables. En effet, il conviendra de multiplier par deux le volume quadratique, le motif de la maille monoclinique comportant le double d'atomes.

### 1.3 Microtomographie à l'European Synchrotron Radiaton Facility

Dans un synchrotron, des champs magnétiques intenses accélèrent un faisceau d'électrons relativistes et lui imposent une trajectoire circulaire. Le mouvement étant non uniforme, on aura donc émission d'un rayonnement électromagnétique que l'on peut faire varier de l'infrarouge aux rayons X. Le faisceau est en outre très stable, focalisé, intense et possède de nombreuses caractéristiques physiques particulièrement intéressantes.



Figure 2- 16. L'anneau du synchrotron de l'ESRF à Grenoble

Les données tomographiques ont été acquises à l'aide du rayonnement synchrotron de l'ESRF (figure 2-16) à Grenoble [ESR 10] sur la ligne ID 19 sous une énergie de 20 keV et une résolution de 0,7  $\mu\text{m}$ .

Les mesures ont été conduites en collaboration avec le Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'ENSMP (Evry). Permettant une visualisation tridimensionnelle de nos matériaux sous sollicitation thermique (observation à cœur des échantillons), cette technique a été couplée à un suivi par émission acoustique afin de pouvoir relier les signaux émis à leurs mécanismes sources respectifs. Ce couplage a été mis en œuvre avec l'objectif de caractériser l'endommagement tridimensionnel sous sollicitation thermique et d'en suivre l'évolution.

Lors de l'acquisition, des artefacts en forme d'anneaux sont apparus dans nos volumes. En effet, le détecteur de rayon X est constitué d'un écran fluorescent qui transforme le rayonnement X en rayonnement visible et derrière cet écran se trouvent des capteurs CCD qui vont recueillir le profil d'absorption. Certains défauts dans l'écran fluo peuvent donner naissance à des anneaux (rings) dans le volume reconstruit qui vont rendre difficile le traitement des données. Néanmoins, l'ESRF met à disposition des algorithmes de post-traitement atténuant ces artefacts. Après acquisition des coupes tomographiques, le traitement d'image a été mené à l'aide du logiciel d'imagerie Image J.

### 1.3.1. Echantillons

Malgré leur capacité à traverser les corps opaques, les rayons X sont toujours plus ou moins absorbés par la matière. D'une manière générale, l'absorption croît avec le numéro atomique de la substance absorbante. C'est ainsi que les organes du corps humain, constitués de tissus différents, absorbent différemment les rayons X, et ils apparaissent de manière plus ou moins sombre sur une radiographie. L'absorption varie aussi suivant la longueur d'onde utilisée. Les rayons de courte longueur d'onde sont les plus énergétiques et sont donc très pénétrants.

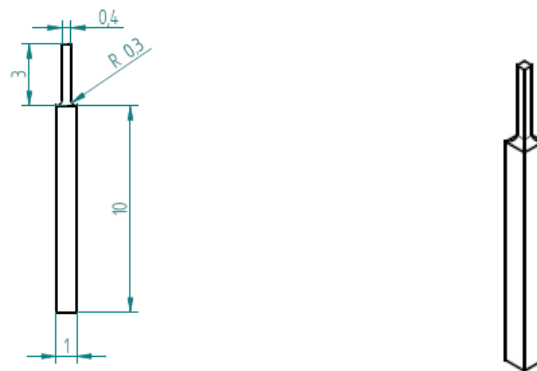


Figure 2- 17. Géométrie des échantillons (dimensions en mm)

Ainsi, la zircone, composant majeur de nos électrofondus, présente un fort taux d'absorption du rayonnement X [TRU 95]. Un compromis a donc été trouvé entre une énergie suffisante pour traverser le matériau et une résolution assez élevée compte tenu des détails à observer (épaisseur de la phase vitreuse et de certaines fissures de l'ordre du micron). Des calculs d'atténuation ( $I/I_0 \approx 10\%$ ) prenant en compte à la fois les taux d'absorption des différentes phases, la résolution désirée ( $0,7 \mu\text{m}$  par voxel) et le caractère représentatif de la structure ( $\emptyset$  moyen des grains =  $50 \mu\text{m}$ ) conduit à une épaisseur maximale de  $600 \mu\text{m}$ .

Des échantillons de section utile carrée de  $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$  (figure 2-17) ont été usinés par micro-rectification. Afin d'en faciliter le positionnement vertical et d'en prévoir la dilatation, la hauteur utile a été fixée à 3 mm.

## 1.3.2. Acquisition de scans en température

La ligne de lumière ID 19 de l'ESRF est équipée d'une salle de contrôle et d'une salle (figure 2-18), étanche au rayonnement X, où se déroulent les expérimentations. L'échantillon est placé sur une platine qui permet son alignement vertical avec le faisceau et son mouvement de rotation par incrément lors des scans. Le rayonnement X transmis est enregistré par une caméra, malheureusement peu sensible au niveau d'énergie utilisée (20 keV).

L'aspect novateur des expérimentations qui ont été menées réside dans le couplage en température de la microtomographie avec l'émission acoustique (voir partie 3). Dans cette optique, un four à lampes (figure 2-19a), permettant un échauffement très localisé de l'échantillon, a été développé. Le four, intégralement en aluminium avec une surface intérieure polie miroir, prend la forme d'une double ellipse. L'échantillon est placé en son centre, sur le foyer commun aux deux ellipses. Deux lampes halogènes d'une puissance de 1000 W sont placées aux deux autres foyers ; leur rayonnement se retrouve focalisé sur le foyer échantillon. Le centrage du four autour de ce foyer et son alignement avec le faisceau de rayons X sont assurés par un bâti, également développé, qui permet à la fois une translation verticale et une translation transversale de l'ensemble.

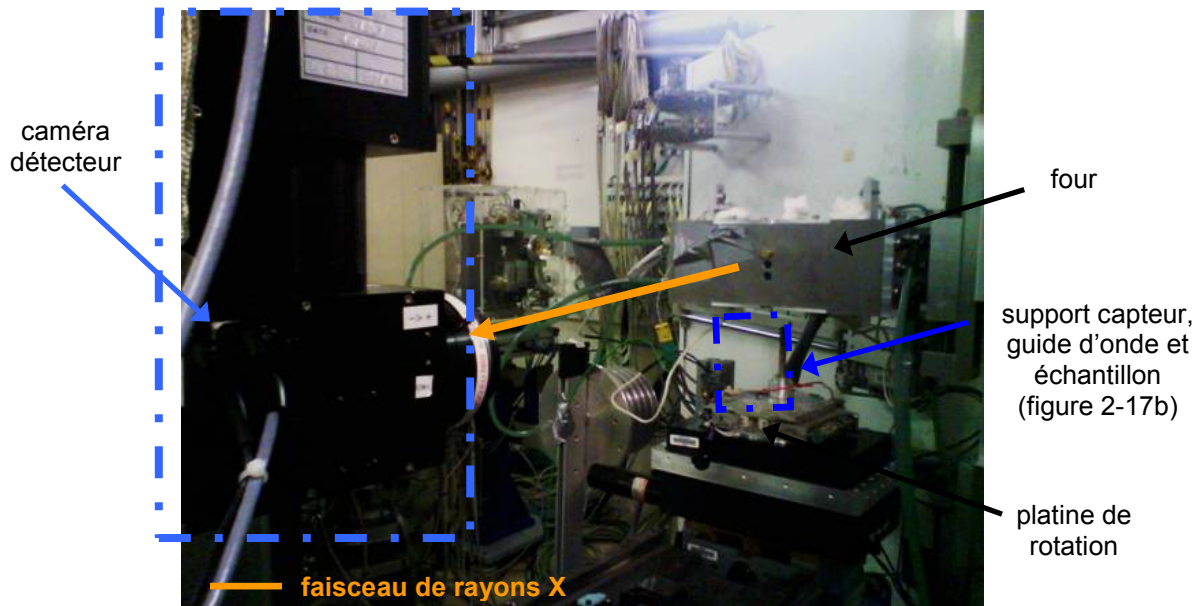


Figure 2- 18. Principaux éléments utilisés dans l'enceinte de manipulation.

Il en résulte certains avantages : conduction de chaleur faible limitant la température du capteur d'émission acoustique ( $<45^{\circ}\text{C}$ ) et niveau de bruit électromagnétique réduit. Un support particulier (figure 2-19b) a également été conçu. Il permet d'accueillir un capteur R15 (E.P.A.) maintenu par un ressort en contact avec le guide d'onde en acier réfractaire de dimensions  $L\ 80\ \text{mm} \times \varnothing\ 10\ \text{mm}$ .

Malgré toutes les précautions prises, l'environnement d'acquisition reste très contraignant en raison des nombreux bruits électromagnétiques, aléatoire, et des bruits mécaniques liés à la rotation de la platine porte-échantillon. Aussi, afin de ne pas saturer le dispositif d'émission acoustique, un filtrage sévère, tant au niveau des fréquences que du seuil d'acquisition, a été nécessaire. Par ailleurs, la température maximale pour ce four reste limitée à  $800^{\circ}\text{C}$ .

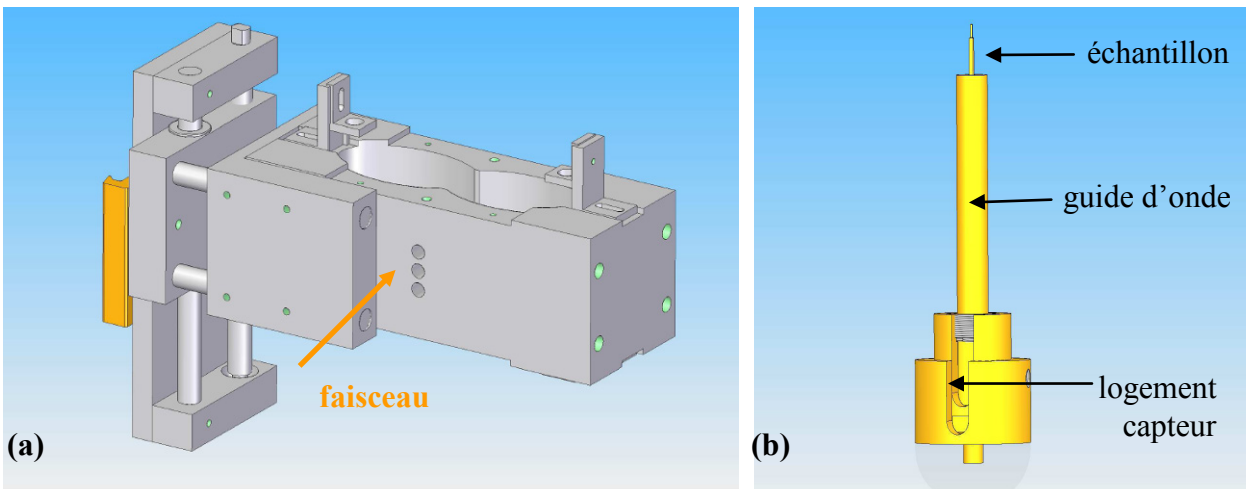


Figure 2- 19. (a) Four à lampe dédié ; (b) Support capteur, guide d'onde et échantillon

### 1.3.3. Limites de la technique

La technique présente néanmoins des limites. La résolution obtenue ( $0,7\mu\text{m}$ ) reste bien inférieure à ce qui peut être obtenu par microscopie électronique à balayage (jusqu'au nanomètre dans les conditions d'imagerie de nos électrofondus). Un comparatif des deux méthodes a été mené en ce sens par E. Lataste dans le cadre du programme PROMETHEREF (figure 2-20). Il révèle en particulier que les films de phase vitreuse d'une épaisseur inférieure à 3 voxel ( $<2,1\ \mu\text{m}$ ) révélés par microscopie électronique à balayage sont difficilement distinguables sur les images de microtomographie X. Cela conduit à des problèmes d'analyse. Tout d'abord certains films de phase vitreuse ne sont pas identifiés, ce qui fausse l'évaluation de la taille et de la forme de grains. Le problème s'impose lorsque l'on veut faire de l'analyse d'image plus poussée, et en particulier lorsque l'on veut sélectionner les phases.

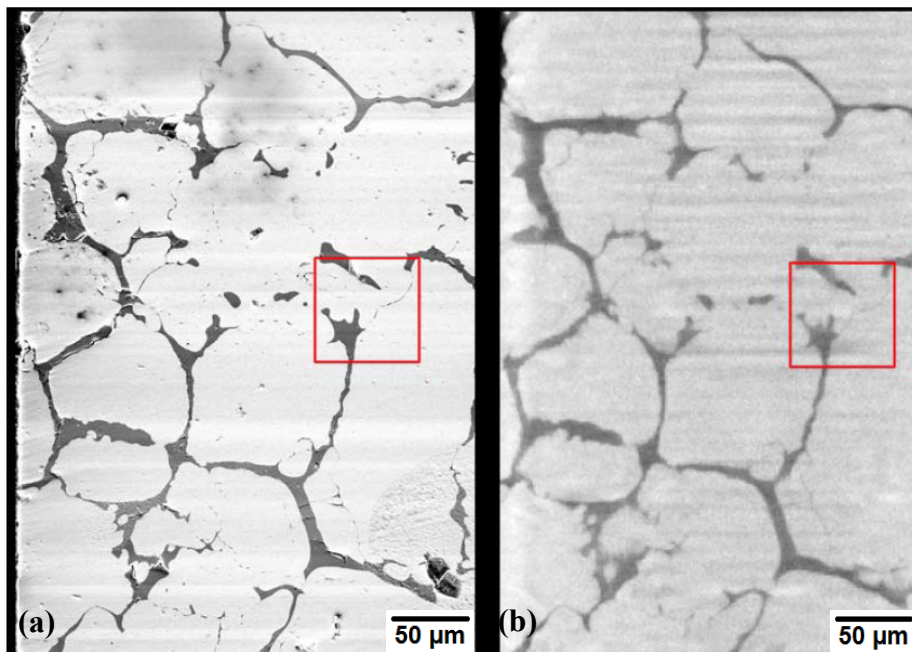


Figure 2- 20. Comparaison de micrographies d'un même échantillon de THTZ obtenues par (a) MEB et (b) microtomographie X. D'après [LAT 05].

## 2. Electron BackScatter Diffraction (EBSD)

Alors que l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux de cette étude met en évidence le développement d'un endommagement à l'échelle macroscopique, il nous a semblé primordial d'investiguer les mécanismes de cet endommagement à une échelle plus fine, celle de la dendrite de zircon. Dans cette optique, nous avons employé la technique d'EBSD ou diffraction des électrons rétrodiffusés qui permet la détermination de l'orientation cristallographique locale. Cette technique de surface, intermédiaire entre la diffraction des rayons X et la diffraction des électrons en microscopie électronique en transmission (MET), s'opère à une échelle pertinente. En effet, les textures déterminées par diffraction des rayons X ont une excellente base statistique (très grand nombre de grains) mais n'apportent aucune information locale ou de voisinage. A l'inverse, dans le cas de la diffraction des électrons en MET, l'information locale ou de voisinage est très précise mais la statistique trop faible. L'EBSD se présente ici comme un compromis adapté.

La diffraction des électrons rétrodiffusés répond, à l'instar des autres rayonnements, à la loi de Bragg. La longueur d'onde  $\lambda$  (Å) du rayonnement électronique est reliée à l'énergie  $E$  (eV) du faisceau par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_0 \cdot e \cdot E}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{e \cdot E}{2 \cdot m_0 \cdot c^2}}} \longrightarrow \lambda \approx \frac{12,26}{\sqrt{E(1 + 0,979 \cdot 10^{-6} E)}} \quad \text{Equation 2- 13.}$$

Dans nos conditions d'imagerie, l'énergie fixée à  $E = 20$  KeV se traduit par une longueur d'onde  $\lambda \approx 0,09$  Å. L'application de la loi de Bragg permet de vérifier que les angles de diffraction  $2\theta$  sont compris entre  $1^\circ$  et  $3^\circ$  pour des valeurs usuelles de distances interréticulaires.

D'un point de vue pratique, ces faibles valeurs prises par les angles de diffraction participent à la formation des diagrammes de diffraction dans un espace réduit. Les électrons du faisceau qui rencontrent les plans cristallins en condition de Bragg sont, dans un MEB, diffractés en une paire de cônes qui intersectent l'écran du détecteur en formant les pseudo-bandes de Kikuchi du diagramme de diffraction (figure 2-21).

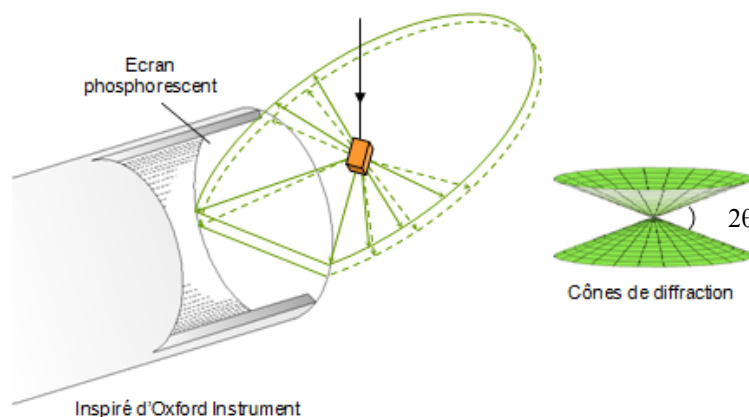


Figure 2- 21. Diffraction des électrons rétrodiffusés et formation des pseudo-bandes de Kikuchi.

## 2.1. Préparation des échantillons

Les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse ne sont composés que d'une seule phase cristalline susceptible de conduire à la diffraction des électrons : la zircon. Cette dernière présente une difficulté de taille, elle se comporte en isolant électrique.

Ce constat suppose d'adopter une stratégie de préparation permettant d'éviter les phénomènes d'accumulation de charges et d'assurer une réception correcte des électrons rétrodiffusés sur l'écran phosphorescent. Parmi les solutions technologiques actuellement disponibles, nous pouvons citer [ISO 09] :

- la métallisation au carbone : un filament de carbone est vaporisé par passage d'un courant. Nous ne disposions malheureusement pas d'un dispositif nous permettant de réaliser un dépôt régulier et d'épaisseur bien contrôlée. De plus, ce type de dépôt a tendance à dégrader les fissures ;
- la métallisation à l'or : des ions Argon sont projetés sur une cible en or dans une enceinte sous vide secondaire ; un nuage vient alors se déposer sur l'échantillon. Cependant, ce revêtement en or absorbe une grande partie des électrons rétrodiffusés quittant la cible, réduisant de manière drastique la qualité des clichés de diffraction (figure 2-22);
- l'imagerie en vide dégradé (LV-SEM) ou en mode environnemental (ESEM). Après essai, notre choix s'est arrêté sur cette première technique.

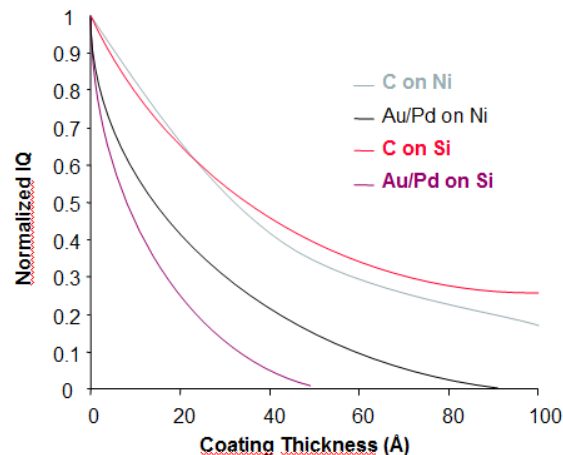


Figure 2- 22. Evolution de la qualité de diffraction en fonction du type et de l'épaisseur du dépôt.

### 2.1.1. Découpe

La première étape de préparation consiste à découper une lame de dimensions  $10 \times 10 \times 0,8 \text{ mm}^3$  à partir d'échantillons de flexion bien plus massifs ( $150 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$ ). Cette opération est effectuée par tronçonnage à l'aide d'une meule diamantée (liant métal, dimensions  $\varnothing 150 \text{ mm}$  ep.  $0,8 \text{ mm}$ ). Afin d'éviter les battements pendant la rotation, la meule est maintenue par des flasques de renfort de diamètre plus faible. Un lubrifiant est utilisé de manière à faciliter la coupe, éviter un éventuel blocage mécanique et une température de coupe trop importante.

Pour tous les échantillons, les paramètres de tronçonnage ont été fixés comme suit :

- vitesse de rotation de la meule : 3 000 tr / min ;
- vitesse d'avance : 2,5 mm / min.

### 2.1.2. Polissage

L'objectif de cette étape est non seulement d'obtenir une surface plane de rugosité inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  mais aussi une surface significative de la structure, c'est à dire la moins possible altérée par la préparation. En effet, rappelant que le signal en EBSD provient des 50 nm en dessous de la surface de l'échantillon, il peut être perturbé par :

- la création de contraintes internes ou le développement de déformations plastiques ;
- la formation en surface d'une couche d'oxyde ;
- la présence d'un dépôt de pollution.

Aussi, il s'agit donc d'apporter un soin particulier à cette étape, car d'elle dépendra ensuite la qualité des clichés de diffractions qui pourront être enregistrés.

La gamme de polissage complète est présentée dans le tableau 2-1. Entre chaque étape de polissage, un nettoyage scrupuleux de l'échantillon est effectué dans un bac à ultrasons. Cette gamme débute par un pré-polissage mécanique sous eau à l'aide d'un plateau revêtu d'un film de résine maintenant des îlots de particules de diamants. Ce type de plateau est particulièrement adapté à des matériaux de dureté élevée (jusqu'à 2000 HV) et convient donc parfaitement à notre problématique (dureté zircon > 1000 HV). L'utilisation des trois granulométries de particules de diamant en suspension permet ensuite d'obtenir un poli miroir au micron. Enfin, la préparation de l'échantillon est achevée par un polissage mécano-chimique à la silice colloïdale ; il s'agit de la solution optimale, la zircon n'étant pas éligible à un polissage chimique ou électrochimique et l'usinage par bombardement ionique (FIB) s'avérant très coûteux

	Granulométrie	Support	Abrasif	Lubrifiant	Temps
Pré-polissage	15 $\mu\text{m}$	MD PIANO 1200 (STRUERS)	diamant incorporé	eau	3'
Polissage fin	6 $\mu\text{m}$	feutre tissé (RAM, PRESI)	diamant (REFLEX LDP, PRESI)	spécial (GH, PRESI)	10'
	3 $\mu\text{m}$	feutre tissé (TOP, PRESI)	diamant (REFLEX LDP, PRESI)	spécial (GH, PRESI)	10'
	1 $\mu\text{m}$	feutre flocké (HS-V, PRESI)	diamant (REFLEX LDP, PRESI)	spécial (GH, PRESI)	10'
Polissage de super finition	0,1 $\mu\text{m}$	feutre flocké (TFR, PRESI)	SiO <sub>2</sub> (BUEHLER, MasterMet)	/	12 h

Tableau 2- 1. Gamme de polissage des matériaux de l'étude.

Cette dernière étape de polissage limite l'érouissage de la surface. Les échantillons sont polis simultanément par vibrations à une fréquence d'environ 7000 cycles par seconde durant un temps relativement long, de plusieurs heures. Des poids sont ajoutés au dos des échantillons de manière à assurer une force de contact suffisante et à permettre le mouvement des échantillons dans la cuve de polissage.

## 2.2. Dispositif d'acquisition

L'acquisition de cartographies EBSD a été réalisée au laboratoire PECM (Plasticité, Endommagement et Corrosion des Matériaux) de l'Ecole des Mines de Saint Etienne avec la collaboration de S. SAO-JAO. Le dispositif utilisé est un MEB haute résolution SUPRA™ 55 VP de ZEISS équipé d'un canon à effet de champ et d'un système EBSD Oxford / HKL (figure 2-23). La possibilité de conduire des expérimentations dans des conditions de vide dégradé (quelques Pa) permet l'examen d'échantillons non conducteurs sans préparation de surface spécifique.

Afin de garantir la qualité des clichés de diffraction et de réduire au maximum le temps nécessaire à l'imagerie des échantillons, plusieurs éléments doivent être attentivement examinés :

- la géométrie de diffraction dans la chambre du microscope. Une procédure de calibration du détecteur EBSD, décrite dans le paragraphe suivant, doit être scrupuleusement et régulièrement conduite ;
- la technologie du détecteur EBSD dont nous présentons ci-après un rapide état de l'art des dernières avancées technologiques ;
- l'ajustement des paramètres d'acquisition.

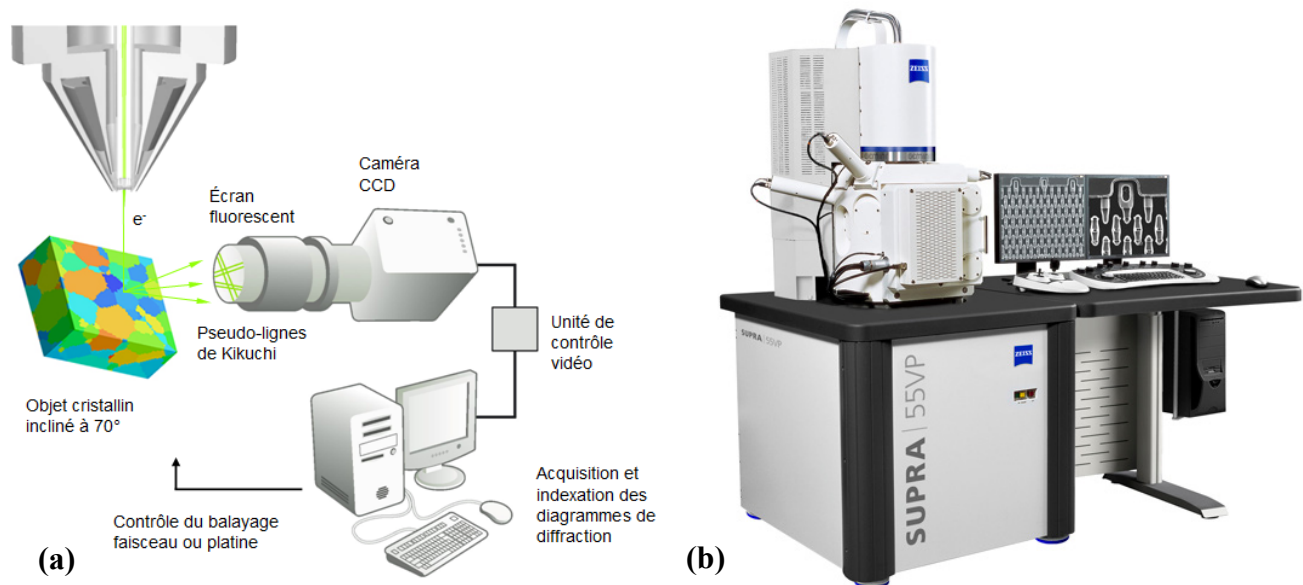


Figure 2- 23. (a) Schéma de principe du dispositif ; (b) Microscope utilisée.

### 2.2.1. Géométrie et calibration du système

La calibration de la géométrie du système EBSD (figure 2-24), préalable à toute expérimentation, est indispensable pour déterminer avec exactitude la relation entre le repère de l'échantillon et les axes de la structure cristalline, c'est-à-dire les orientations cristallographiques. Pour cela, il est nécessaire d'être capable de mesurer la position ( $x, y$ ) du centre du cliché (PC) sur l'écran phosphorescent ainsi que la distance entre l'échantillon et l'écran (SSD, figure 2-25a). Précisons ici que le centre du cliché correspond à la projection du point source de l'échantillon perpendiculairement à l'écran phosphorescent. Ses coordonnées sont exprimées suivant les deux axes du détecteur sur une échelle de 0 à 1 et prennent des valeurs typiques  $PC_x = 0,5$  et  $PC_y = 0,7$  (soit environ  $20^\circ$  au dessus du centre de l'écran).



L'étalonnage ne vaut que pour un angle d'inclinaison donné de l'échantillon, pour une position de l'écran et de la caméra précise et à une distance de travail fixe sur le microscope. Une quelconque modification de l'un de ces paramètres peut affecter le résultat de l'indexation du cliché et doit conduire à un réétalonnage. Les études et simulations menées montrent que l'inclinaison optimale de l'échantillon est obtenue pour un angle de  $70^\circ$  (cf. annexe 2)

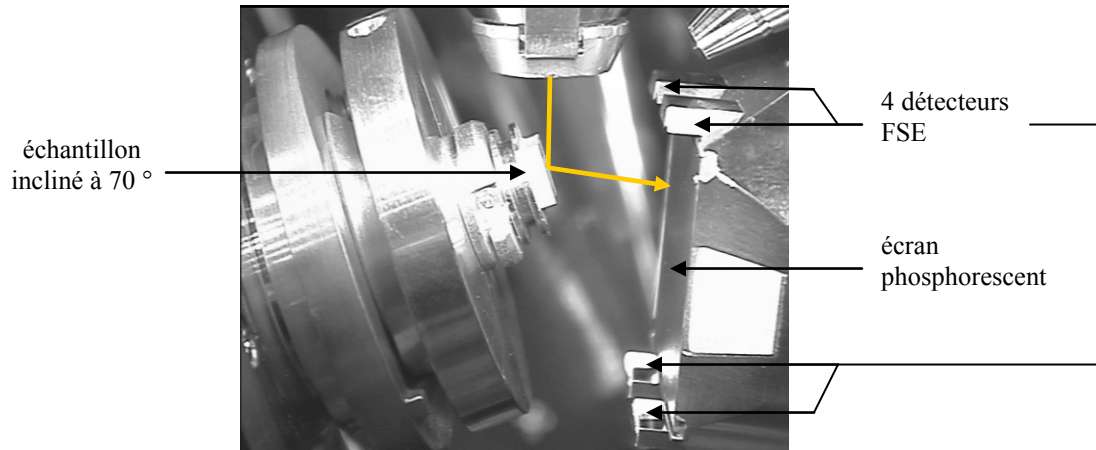


Figure 2- 24. Vue de la chambre du microscope.

Le cliché de diffraction est une projection gnomonique de la sphère de diffraction sur l'écran du détecteur ; les droites les plus éloignées du centre du cliché sont les plus distordues. Si le centre du cliché est déplacé, alors le centre de la sphère de diffraction sera également déplacé de la même quantité. Pour de petits déplacements, cela se traduira, dans certaines parties du cliché, par une rotation entraînant des erreurs dans la détermination de l'orientation cristallographique.

Il existe principalement quatre méthodes de calibration permettant de déterminer le centre du cliché et la distance entre l'échantillon et l'écran :

- ajustement itératif du cliché. Dans cette méthode, les coordonnées du centre du cliché et la distance échantillon – écran sont déterminés par ajustement de leurs valeurs afin de faire correspondre les positions des pseudo-lignes de Kikuchi d'un cliché de diffraction expérimental d'un matériau connu avec celles des pseudo-lignes de Kikuchi d'un cliché simulé pour une orientation donnée. Ce procédé suppose que la phase connue soit définie avec exactitude.
- techniques des ombres projetées, actuellement peu utilisées ;
- grandissement du cliché (figure 2-25b). Deux clichés de diffraction sont acquis successivement, l'un avec le détecteur en position normale, le second avec le détecteur partiellement rétracté. Les coordonnées du centre du cliché peuvent être déterminées par comparaison des caractéristiques similaires dans les deux clichés ;
- utilisation d'un cristal de phase et d'orientation cristalline connues, méthode retenue dans le cadre de ce travail.

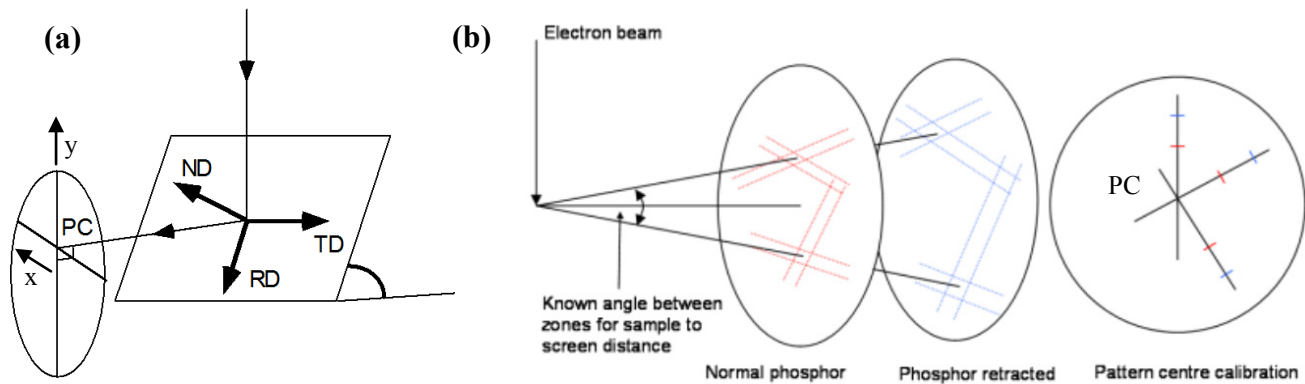


Figure 2- 25. (a) Projection du point source et détermination du centre du cliché; (b) Calibration du détecteur par la méthode de grandissement du cliché. D'après [OXF 10].

Un matériau habituellement utilisé comme étalon est le silicium poli, sous forme de wafer, coupé selon une section (001), avec un bord du cristal coupé selon la zone  $\langle 110 \rangle$ , qui doit être aligné avec exactitude avec l'axe d'inclinaison de la platine. Pour un détecteur avec un écran vertical et un échantillon de silicium incliné à  $70,53^\circ$  [ISO 09], le centre du cliché se trouve dans la zone  $[114]$ , et la distance entre l'échantillon et l'écran peut être déterminée en mesurant la distance entre deux axes de zone connus, par exemple  $[011]$  et  $[101]$ , et en reliant la distance en pixels à l'angle connu entre deux axes de zone, qui est de  $60^\circ$  dans le cas cité. Ceci permet de déterminer la distance entre l'échantillon et l'écran et le centre du cliché. Cette procédure permet d'obtenir, après indexation, une résolution angulaire à  $0,5^\circ$  près en relatif et  $2^\circ$  en absolu.

### 2.2.2. Détecteur EBSD

Le détecteur (figure 2-26) est utilisé pour collecter les clichés de diffraction et les convertir en images numériques sur lesquelles s'effectuera le travail d'indexation. Il est principalement composé d'une caméra vidéo, qui est généralement un dispositif à couplage de charge (CCD) à forte sensibilité (ne nécessitant qu'un faible niveau de lumière), et d'un écran phosphorescent. Ce dernier a pour vocation de transformer le signal électronique en un signal lumineux visible. La grande majorité des écrans sont actuellement constitués d'une couche mince de particules de phosphore d'environ 4 à  $10\ \mu\text{m}$  maintenues par un liant par une métallisation finale d'aluminium, qui à la fois dissipe les charges et agit comme un miroir pour augmenter le signal EBSD et reste suffisamment mince pour être relativement transparent aux électrons.

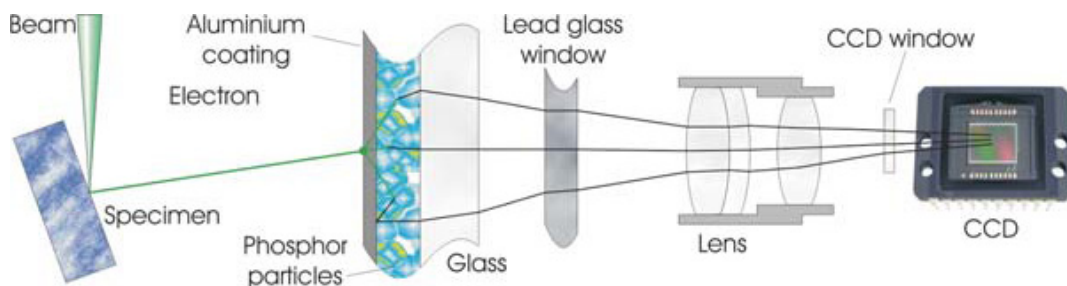


Figure 2- 26. Constitution d'un détecteur EBSD. D'après [DAY 08].

Il est aujourd'hui possible, sur la grande majorité des caméras CCD, de contrôler la durée pendant laquelle leurs pixels sont exposés à la lumière. Ce paramètre, inversement proportionnel à la fréquence d'acquisition, est désigné par le terme de « temps d'intégration » ou « temps d'exposition ». Cette

durée doit être ajustée de manière à obtenir des clichés de diffraction exploitables. Si l'augmentation du temps d'exposition permet généralement une meilleure qualité des clichés en améliorant le rapport signal sur bruit, une valeur excessive aboutit à une saturation d'une partie du cliché (zones complètement blanches).

Le temps d'exposition est à optimiser pour chaque expérience afin d'utiliser pleinement la gamme dynamique des capteurs CCD. En effet, ce temps est impacté par de nombreux paramètres : il sera plus court si la quantité d'électrons rétrodiffusés émis est plus importante ; ceci est vérifié en pratique avec une phase de nombre atomique plus élevé, une tension d'accélération plus élevée, un courant de sonde plus élevé, une distance du détecteur plus faible, une résolution de la caméra plus faible (regroupement de pixels). Une méthode de vérification commune du temps d'exposition repose sur l'examen de l'histogramme de niveaux de gris du cliché de diffraction brut, non corrigé ; le temps d'exposition est alors ajusté de telle sorte qu'approximativement 75 % de la gamme soient utilisés.

### 2.2.3. Paramètres d'acquisition et résolution

Les valeurs typiques des paramètres d'acquisition ainsi que les valeurs retenues pour imager nos matériaux sont récapitulées dans le tableau 2-2. Ces dernières, non indépendantes, résultent d'ajustement prenant en compte les considérations développées ci-après quant à leur impact sur la résolution accessible et la géométrie des clichés de diffraction.

		Gamme typique	Valeur utilisée
Tension d'accélération	KV	5 à 30	20
Courant de sonde	nA	1 à 15	10
Distance de travail	mm	18 à 20	20
Fréquence d'acquisition	Hz	1 - 600	17

**Tableau 2- 2. Paramètres d'acquisition retenus pour l'imagerie des réfractaires électrofondus**

Une tension d'accélération généralement comprise entre 15 kV et 30 kV est recommandée pour la plupart des applications. Une augmentation de la tension d'accélération réduit la longueur d'onde des électrons et, par conséquent, réduit la largeur des bandes EBSD dans le cliché de diffraction, ce qui rend plus difficile son indexation. A l'inverse, les détecteurs EBSD ont une sensibilité plus faible (figure 2-27) à des énergies réduites (et donc des tensions d'accélération plus basses). La valeur de 20 KV se présente ici comme le compromis idéal pour notre application.

Le courant de sonde a un rôle primordial puisqu'il influe directement sur le temps d'exposition et la résolution spatiale. En effet, une augmentation de ce courant se traduit par une augmentation du nombre d'électrons contribuant au cliché de diffraction et permet ainsi de réduire le temps d'intégration de la caméra CCD, d'où une cartographie plus rapide. Néanmoins, cet intérêt est modéré par la perte de résolution spatiale associée : l'augmentation du courant de sonde conduit à l'investigation d'un plus grand volume dans l'échantillon. Rappelons que s'il est admis que la profondeur d'où sont émis les électrons rétrodiffusés varient de 30 à 40 nm sous la surface (en fonction de la tension d'accélération), la résolution spatiale dans le plan de l'échantillon (figure 2-28) est relié à la taille de sonde par :

$$\delta x = 2 \times \text{taille de sonde} \quad | \quad \delta y = 2,5 \text{ à } 3 \times \text{taille de sonde} \quad \text{Equation 2- 14.}$$

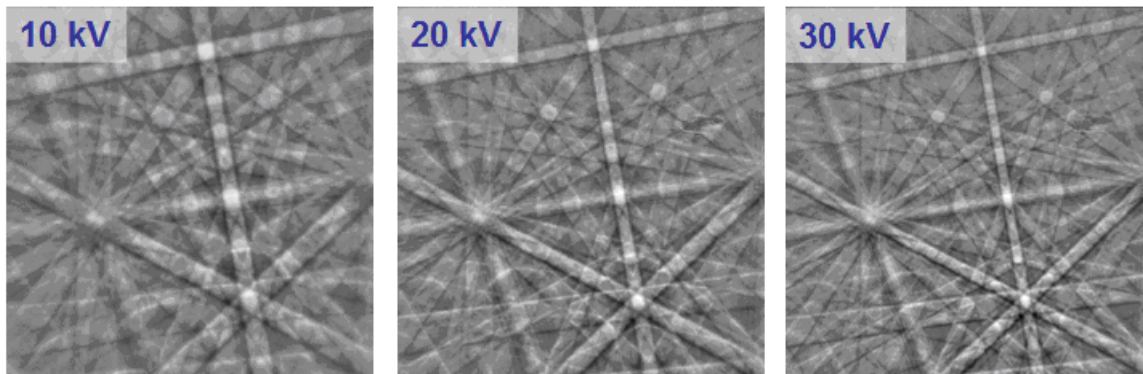


Figure 2- 27. Efficacité de l'écran phosphorescent en fonction de la tension d'accélération.

Les cartographies sont réalisées par balayage en mode point. Il s'agit donc également de définir l'incrément de déplacement latéral du faisceau (appelé STEP en anglais). Cet incrément peut être plus faible que la résolution latérale ; il y a alors superposition d'informations d'un cliché à son voisin. Ce phénomène est souvent constaté dans le cas de l'imagerie EBSD de plans de joint ou seuls les clichés de part et d'autre de ces plans sont nets. Dans le cadre de ce travail, le step a été fixé à 40 nm de manière à pouvoir résoudre les petits domaines cristallins observés (d'environ 100 nm de largeur).

L'échantillon est installé dans la chambre avec une inclinaison (tilt) usuel de  $70^\circ$ . Cet angle permet, en réduisant le cheminement des électrons rétrodiffusés du point source à l'écran du détecteur, d'obtenir un optimal en terme de signal et de limiter le volume d'émission (cf. chap. 1). Enfin, les expérimentations s'effectuent dans des conditions de vide dégradé, à une pression d'air de 20 Pa.

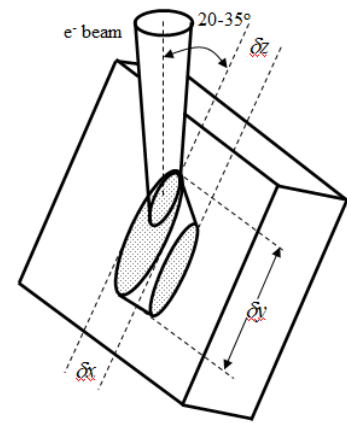


Figure 2- 28. Résolution d'imagerie.

### 2.3. Exploitation des données

L'observation des données d'EBS, que ce soit sous forme de cartographies ou de figures de pôles, n'est pas immédiate. Elle suppose plusieurs opérations préalables :

- la définition précise des paramètres de maille des structures cristallines sous le faisceau et leur modélisation. De la qualité de cette définition dépend la précision angulaire de l'indexation ;
- l'indexation des clichés de diffraction, généralement ultérieurement à l'acquisition, par l'identification des pseudo-lignes de Kikuchi et la comparaison entre les angles qui les séparent et une matrice de désorientations théorique ;
- l'utilisation de modules dédiés à l'affichage de ces données.

Par ailleurs, l'indexation ne s'opère pas sur les clichés de diffraction bruts. Lors de l'acquisition, le contraste de ces clichés est amélioré par soustraction du bruit de fond (figure 2-29).

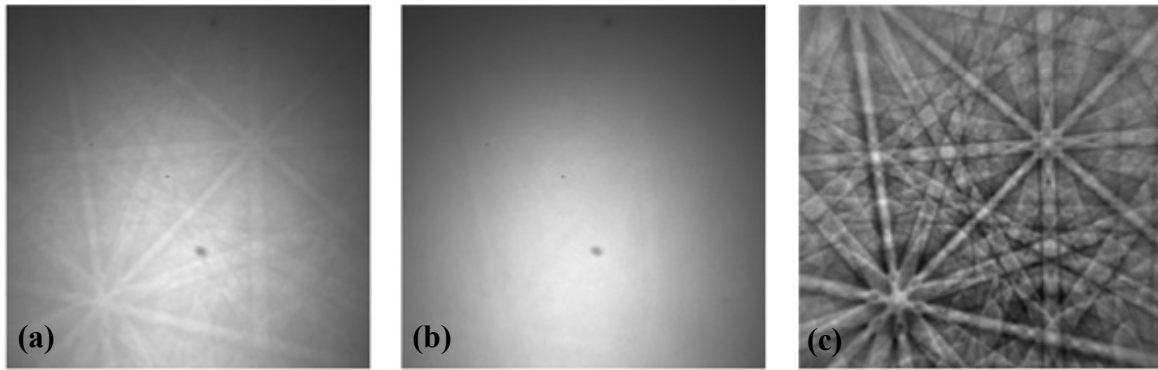


Figure 2- 29. Correction des clichés de diffraction par soustraction du bruit de fond. (a) Cliché original ; (b) Bruit de fond ; (c) Cliché corrigé.

### 2.3.1. Modélisation des mailles de zircones

A partir des diffractogrammes obtenus par diffractions des rayons X sur poudres, la méthode d'affinement de Rietveld conduit à la détermination des paramètres de mailles des phases monocliniques et quadratiques de zirconne présentes dans les matériaux de l'étude (voir § 1.2.3). La connaissance de ces paramètres permet alors la modélisation tridimensionnelle des mailles de zirconne, dans l'espace réel. Cette modélisation a été réalisée à l'aide du logiciel de cristallographie CaRine 3.1 (figure 2-30). Pour ce faire, il est nécessaire d'indiquer :

- le groupe d'espace :  $P2_1/c$  (14) pour la zirconne monoclinique,  $P4_2/nmc$  (137) pour la zirconne quadratique ;
- les paramètres de mailles :  $\{a,b,c,\beta\}$  pour la structure monoclinique,  $\{a,c\}$  pour la structure quadratique ;
- la position de tous les atomes du motif : deux atomes pour la maille monoclinique, deux atomes pour la maille quadratique.

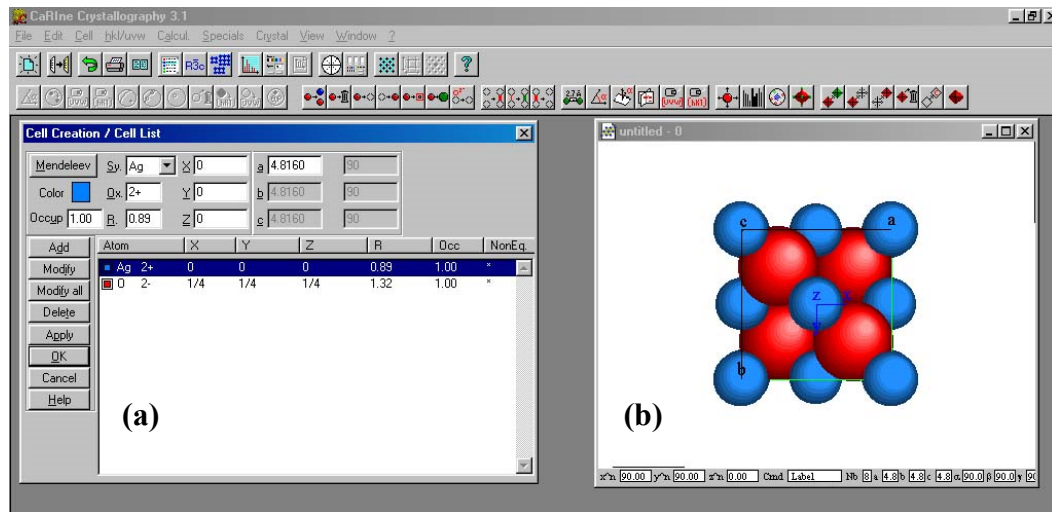


Figure 2- 30. Logiciel de cristallographie CaRine – exemple de l'oxyde d'argent. (a) Position des atomes du motif élémentaire ; (b) représentation tridimensionnelle de la maille cristalline.

L'intérêt de cette modélisation est qu'il est possible d'exporter les mailles créées ; les fichiers correspondants seront utilisés comme références lors de la procédure d'indexation. En outre, CaRine permet de calculer les diagrammes de diffraction de poudres, les réseaux réciproques et les projections stéréographiques associés à ces structures. Cela se révèle d'une grande utilité : l'indexation pourra être vérifiée par la modélisation des différentes variantes cristallographiques et le tracé de figures de pôles théoriques.

### 2.3.2. Indexation

Cette procédure repose sur une transformation mathématique permettant la détection et la localisation (position et orientation) des pseudo-bandes de Kikuchi : la transformée de Hough linéaire. Cette transformation assure le passage de l'espace réel du détecteur (X,Y) à l'espace de Hough, paramétré par les termes  $\rho$  et  $\theta$  qui représentent respectivement la distance entre chaque droite du plan et l'origine et l'inclinaison de cette droite par rapport à l'horizontale. La transformée s'écrit :

$$\rho = x \cos \theta + y \sin \theta \quad \text{Equation 2- 15.}$$

Ainsi, un point (x,y) du cliché de diffraction se transforme en une courbe sinusoïdale dans l'espace de Hough. A l'inverse, un point dans l'espace de Hough se transforme en une droite dans le cliché EBSD (figure 2-31).

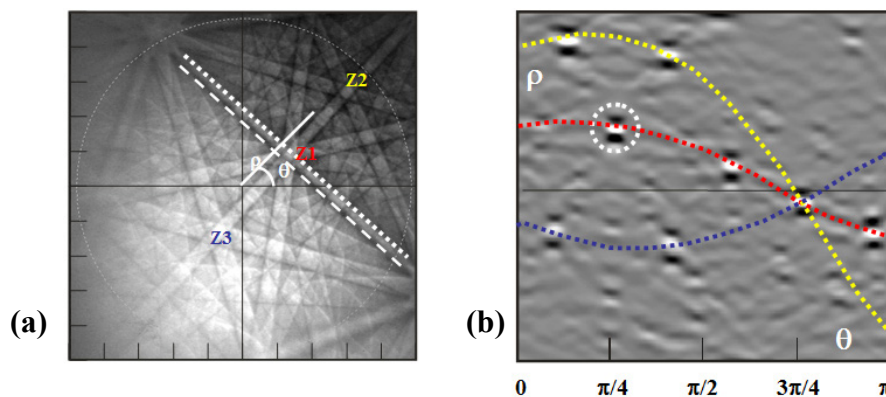


Figure 2- 31. (a) Cliché de diffraction ; (b) Transformée de Hough de ce cliché. Document Edax-TSL.

Une fois que la transformation dans l'espace de Hough a été effectuée, l'image est éventuellement normalisée avant d'être filtrée pour contraster les pics qui correspondent aux bandes de Kikuchi. Cela peut être effectué à l'aide d'un filtre appelé «papillon». Dans l'espace de Hough, chaque bande de Kikuchi apparaît alors sous forme d'un pic lumineux avec une paire de vallées plus foncées au-dessus et au-dessous. Le pic lumineux correspond au centre de la bande de Kikuchi, et les vallées foncées aux deux bords de la bande de Kikuchi.

Dans l'espace de Hough, les angles entre les différents plans produisant les bandes de Kikuchi sont calculés. Ils sont comparés à une liste des angles inter-plans de la structure cristalline considérée afin d'attribuer à chaque plan ses indices de Miller. La dernière étape consiste alors à calculer l'orientation de la maille au regard du repère de l'échantillon. L'intégralité du processus demande moins de quelques millisecondes avec les moyens informatiques actuels.

2.3.3. Visualisation des cartographies et tracé des figures de pôles

Les orientations cristallographiques locales sont décrites par les trois angles d'Euler ( $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$ ) par rapport au repère de l'échantillon. Ces angles décrivent trois rotations successives pour amener le repère de l'échantillon (X, Y, Z) en coïncidence avec le repère cristallographique ([100], [010], [001]) (figure 2-32a). Afin de simplifier l'affichage des orientations sur une cartographie, un code couleur relatif à ces trois angles est utilisé (figure 2-32b).

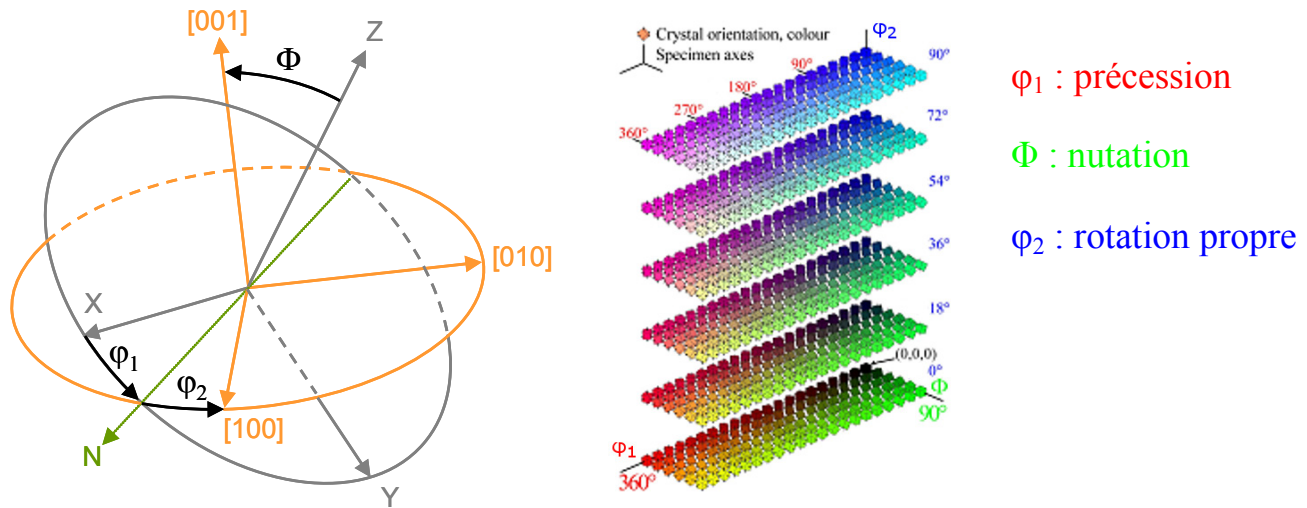


Figure 2- 32. (a) Rotations selon les angles d'Euler et (b) code couleur pour les orientations cristallographiques.

Afin de visualiser les résultats des expérimentations, deux modules de la suite logiciel Channel 5 (Oxford / HKL) ont été utilisés. Tango (figure 2-33) est un outil permettant de générer et d'afficher une large variété de cartographies (orientations, joints de grains, phases, qualité de la diffraction). Il propose également la mesure de certains éléments tels que la distribution des tailles de grain ou la distribution des désorientations entre grains.  $\varphi\Phi$

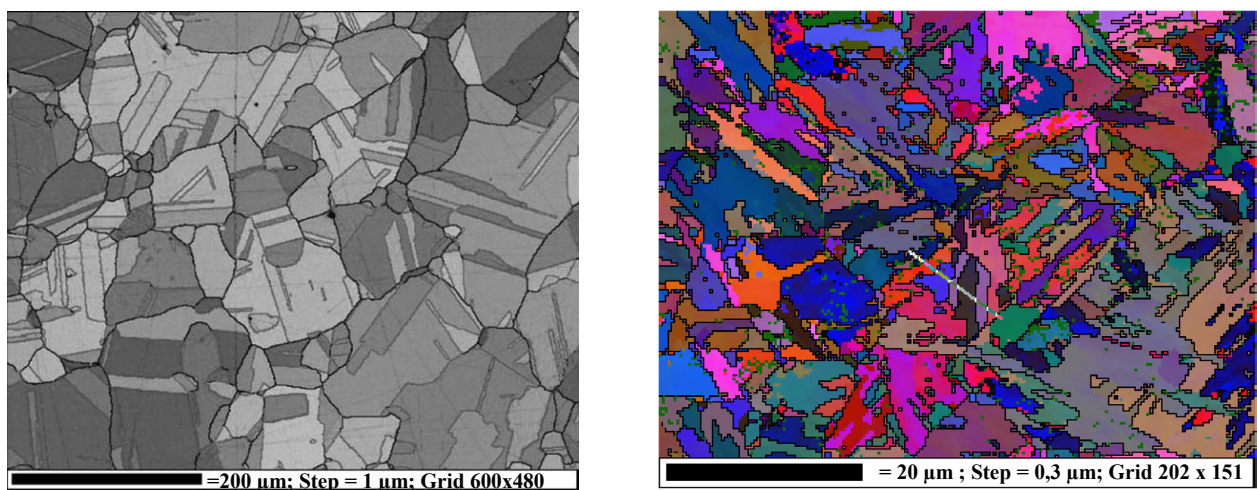


Figure 2- 33. (a) Cartographie d'un échantillon de laiton en niveau de gris, adapté de [ZHO 07] ; (b) Cartographie d'un acier martensitique, d'après [UNI 2010]

Mambo, second module, a pour vocation de générer des figures de pôles ou des figures de pôles inverses. L'affichage peut se faire en mode point ou en courbes de niveaux. Etant donné le nombre limité de domaines cristallographiques de nos acquisitions, le premier mode sera utilisé (figure 2-34). Les deux modules ne sont pas indépendants : il est possible d'isoler sur la figure de pôles dans Mambo les projections de la famille de plans d'un domaine sélectionné dans Tango.

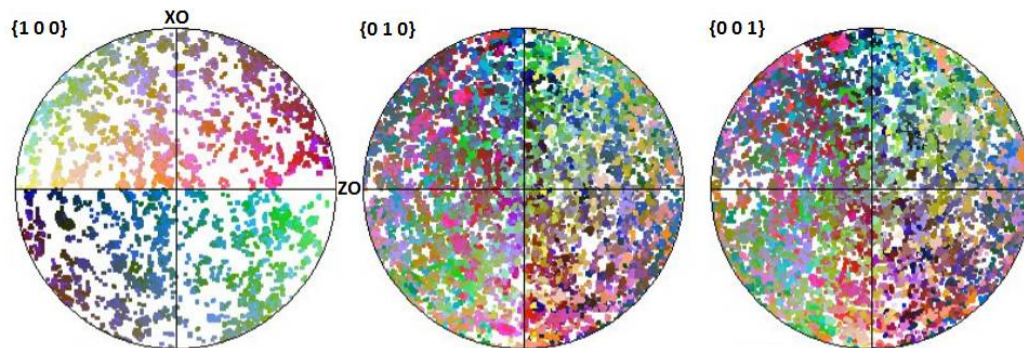


Figure 2- 34. Exemples de trois figures de pôles tracées en mode point à l'aide de l'utilitaire Tango pour un alliage de cuivre.



### 3. Emission acoustique

L'émission acoustique a été enregistrée lors de certains essais mécaniques ainsi que lors de sollicitations thermiques (cf. chap. 5). Dans cette partie, les dispositifs sont décrits ainsi que les procédures de calibration et de prétraitement des données, comme la localisation et le filtrage du bruit. Enfin, nous présenterons les algorithmes de traitement de données qui seront utilisés par la suite.

#### 3.1. Dispositifs d'acquisition

Éléments principaux de la chaîne d'acquisition, les capteurs utilisés pour tous les enregistrements de l'émission acoustique sont, après étude comparative (cf. annexe 3), des capteurs résonnants R15 (EPA, France). Ils présentent une sensibilité élevée, indispensable pour pouvoir détecter des sources peu émissives, et se caractérisent par une fréquence de résonance autour de 150 kHz (figure 2-35a). Ce capteur a été choisi après comparatif à l'ambiante avec un capteur large bande de référence WD.

En ce qui concerne l'utilisation des acousto-ultrasons, il paraît plus intéressant d'utiliser des capteurs large-bande (figure 2-35b), permettant une analyse fréquentielle des signaux recueillis en transmission. Afin de remplir cet objectif, un capteur WD a été sélectionné pour en assurer la réception.

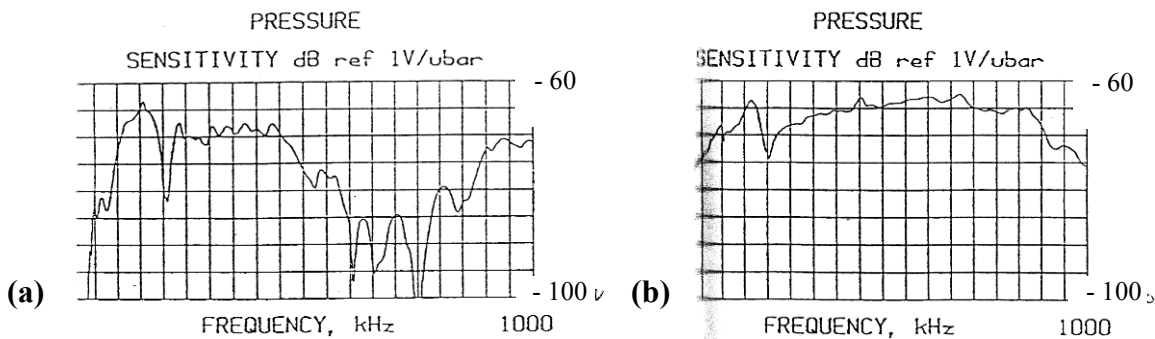


Figure 2- 35. Sensibilité aux ondes de pression selon la norme ASTM E976 des capteurs (a) R15 et (b) WD.

##### 3.1.1. Configuration de la chaîne d'acquisition

Afin de réaliser des enregistrements corrects des données acoustiques, il est nécessaire de régler au mieux les paramètres d'acquisition comme le gain du pré-amplificateur, la fréquence d'échantillonnage, les filtres fréquentiels, les fenêtres temporelles et le seuil d'acquisition.

Les préamplificateurs ont une bande passante de 20 kHz – 1,2 MHz et sont réglés sur un gain de 40 dB. Le logiciel d'acquisition utilisé est AE Win (Euro Physical Acoustics). Il calcule et enregistre en temps réels les descripteurs de la forme d'onde de chacun des signaux qui peut également être numérisée. Les données sont stockées sous la forme d'une matrice, chaque ligne correspondant à un signal d'émission acoustique et chaque colonne à un descripteur.

Afin de s'affranchir des bruits environnants qui correspondent le plus souvent à des bruits électromagnétiques, il est nécessaire d'appliquer un filtrage fréquentiel. Dans notre cas, nous avons noté qu'un filtrage des basses fréquences (<20 kHz) permet un gain notable en terme d'augmentation du seuil d'acquisition.

Le seuil d'acquisition est primordial pour éviter la saturation des capteurs lors de l'acquisition : il permet d'ignorer les signaux de faible amplitude, qui pourraient correspondre à du bruit. Le niveau de bruit ambiant est mesuré avant de lancer un essai, une fois que l'éprouvette et les capteurs sont positionnés sur la machine d'essai. La valeur du seuil est choisie juste au dessus (environ 1 dB) du niveau de bruit ambiant. Ce paramètre intervient ensuite dans le calcul des paramètres d'émission acoustique puisque l'on compte les alternances du signal qui dépassent le seuil d'acquisition. Ainsi, les caractéristiques moyennes des signaux, à l'exception de l'amplitude, ne peuvent être comparées d'un essai à l'autre que si le seuil d'acquisition était le même lors des deux essais. Les effets du seuil sur le calcul des descripteurs pourraient être amoindris par l'utilisation d'un seuil flottant, proportionnel à l'amplitude crête du signal.

En ce qui concerne la définition de la fenêtre temporelle à l'intérieur de laquelle se fait l'acquisition des signaux, trois paramètres sont à définir : « peak definition time » (PDT), « hit definition time » (HDT) et « hit lockout time » (HLT). Ces sont des fenêtres temporelles qui permettent de définir, lors de l'acquisition d'un signal, le pic de plus forte amplitude, la durée totale du signal et le temps d'aveuglement du système. Ces valeurs influencent le calcul des descripteurs des signaux, et dépendent en particulier des propriétés du matériau. Ils doivent être calibrés expérimentalement. Le réglage de ces paramètres est effectué à l'aide des sources d'EA stimulées par des ruptures de mines de crayon (diam. 0,5 mm, dureté HB) à la surface du matériau (méthode de Hsu-Nielsen [HSU 81]). Ces paramètres sont ajustés de manière à obtenir des valeurs reproductibles des descripteurs comme l'amplitude, le temps de montée et la durée du signal. Dans notre cas, ces valeurs sont pour le PDT, HDT et HLT respectivement fixées à 200  $\mu$ s, 400  $\mu$ s et 1000  $\mu$ s.

La qualité du couplage peut être vérifiée par un « Automotic Sensor Testing » : une brève excitation d'un capteur provoque une impulsion, et l'onde engendrée se propage jusqu'au deuxième capteur. Les caractéristiques du signal et l'intervalle de temps entre la génération de l'impulsion et la détection par le deuxième capteur sont alors recueillis. Ainsi, avant chaque essai, les intervalles de temps et les atténuations relatifs à chacun des capteurs sont comparés. Cela permet de vérifier la symétrie du montage et de détecter un problème éventuel au niveau du couplage des capteurs.

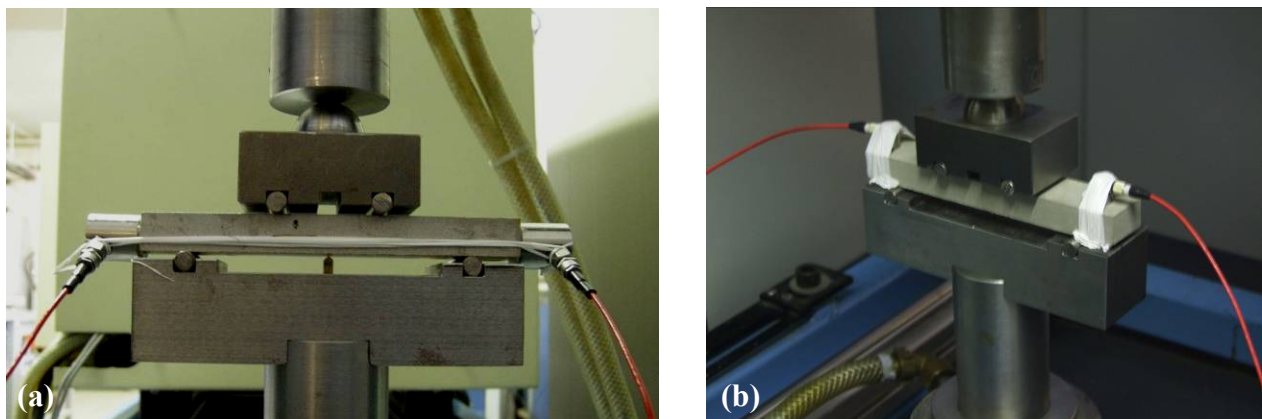


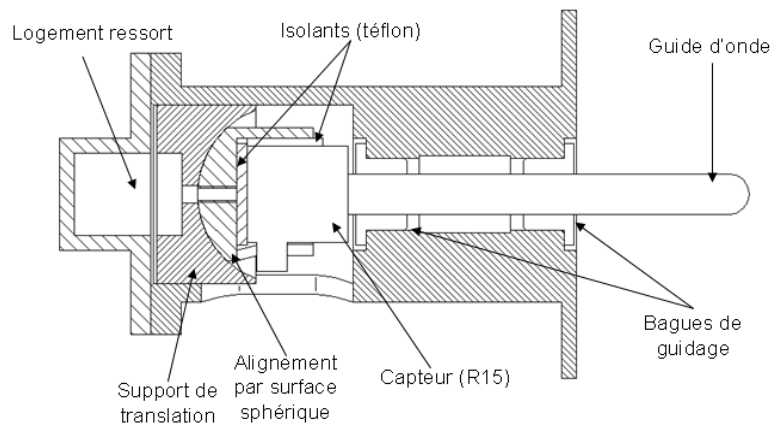
Figure 2- 36. Comparaison des deux configurations des capteurs. (a) Capteurs aux extrémités ; (b) Capteurs sur la face supérieure.

### 3.1.2. Monitoring à l'ambiante

Des essais de flexion quatre points ont bénéficié d'un suivi par émission acoustique. Deux configurations des capteurs ont été envisagées (figure 2-36) : capteurs placés aux extrémités de l'éprouvette ou capteurs placés sur la face supérieure. Dans les deux cas, le couplage éprouvette – capteur a été réalisé avec de la graisse à vide. Une étude comparative portant sur l'amplitude et la définition des signaux recueillis montre clairement que la première configuration est plus favorable (cf. annexe 3).

### 3.1.3. Monitoring par E.A. et acousto-ultrasons en température

Afin d'investiguer l'évolution de l'endommagement lors de cycles thermiques et notamment lors du refroidissement, étape correspondant à la cuisson du process de fabrication, un dispositif de monitoring par émission acoustique et acousto-ultrasons a été développé. Il se compose de deux boîtiers (figure 2-37), fixés de part et d'autre d'un four, qui assurent soit la collecte des signaux d'émission acoustique à chaque extrémité de l'échantillon étudié soit l'émission et la réception des ondes acousto-ultrasonores.



**Figure 2- 37. Boîtier développé pour le monitoring par E.A. et acousto-ultrasons.**

La mise en place de l'échantillon est assurée par le déplacement du vérin d'une machine d'essais hydraulique (figure 2-38a). En fonctionnement, l'échantillon est maintenu par les deux guides d'onde en alumine, sans autre contact parasite (figure 2-38b), grâce aux ressorts présents dans les deux boîtiers qui permettent également de compenser la dilatation de l'échantillon. Les capteurs utilisés (deux R15 pour les signaux d'E.A., un R50 et un WD pour les essais d'acousto-ultrasons) sont isolés par des pièces en PTFE. Les guides d'ondes sont quant à eux maintenus par des bagues en cuivre, matériau présentant des propriétés tribologiques intéressantes, assurant un déplacement fluide et limitant les risques d'absorption des signaux aux points de contact.

Alors que le monitoring par émission acoustique permet d'investiguer les manifestations de l'endommagement par l'enregistrement des signaux émis par les matériaux, le suivi par acousto-ultrasons apporte des informations complémentaires qui, liées aux changements dans le milieu de propagation (discontinuités, décohésions ou tout autre défaut de nature réflective), donne une image macroscopique de son endommagement. Deux paramètres sont enregistrés en temps réel :

- le temps de vol, correspondant au temps de propagation du signal entre le capteur émetteur et le capteur récepteur. Le développement de la microfissuration agit notamment sur ce

paramètre dans la mesure où les défauts créés, par les réflexions du signal à leurs interfaces, provoquent son augmentation ;

- l'amplitude du signal transmis, indiquée en pourcentage de l'amplitude du signal émis. Elle se trouve affectée par la présence de défauts mais également par les évolutions des propriétés mécaniques et rhéologiques du squelette de zircon et de la phase vitreuse. En particulier, elle diminue avec la rigidité du matériau.

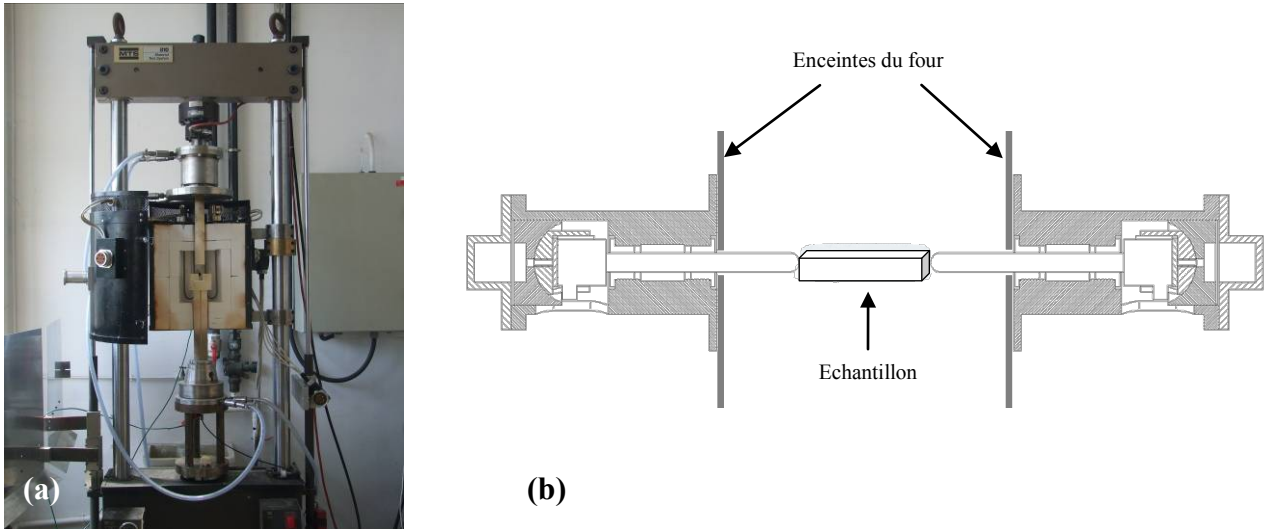


Figure 2- 38. (a) Machine d'essai hydraulique Instron utilisée. (b) Positionnement de l'échantillon dans l'enceinte du four.

Technique analogue au contrôle par ultrasons en transmission mais sur une gamme de fréquence différente, les suivis par acousto-ultrasons, menés en collaboration avec M. David MARLOT, ont également nécessité l'ajustement des paramètres expérimentaux suivants :

- émission : signal balayant progressivement la gamme de fréquence 100 kHz - 1 MHz (mode « sweep frequency ») ;
- positionnement et largeur de la fenêtre temporelle permettant la détection du signal transmis à travers l'échantillon, fixés respectivement à 38,5  $\mu$ s et 120,5  $\mu$ s. Les temps de vol constatés lors des différents essais (de 55 à 95  $\mu$ s) s'inscrivent bien dans cette fenêtre ;
- mode de calcul de l'amplitude transmise. A l'instar du calcul de l'amplitude des signaux d'émission acoustique, deux modes sont envisageables selon que l'on considère le premier pic ou le pic d'intensité maximale présent dans la fenêtre temporelle. Si le second mode paraît présenter des avantages dans le cas présent (meilleure stabilité de la valeur d'amplitude malgré un signal dont le début est parasité), il n'a pas été utilisé ici afin de ne pas générer de distorsions d'analyse entre les essais. En effet, deux des essais (ZB et ZBY7) présentent un signal saturé sur une partie du cycle thermique, ne permettant pas d'investiguer, par ce mode de calcul, les évolutions de l'amplitude du signal à ces températures.

Aussi, ne disposant pas de recul quant aux éventuels artefacts introduits par le nouveau dispositif expérimental spécifiquement développé, un blanc a été réalisé sur une éprouvette en alumine haute pureté (> 99,7 %) de mêmes dimensions que les matériaux de l'étude : 75 x 12,5 x 7,5 mm<sup>3</sup>. Ce matériau est connu pour ses propriétés mécaniques stables ainsi que l'absence de transformation de phase sur la gamme de température balayée. La figure 2-39 présente l'évolution de l'amplitude du

signal transmis (l'amplitude du signal émis constitue la référence) ainsi que de son temps de vol au cours d'un refroidissement depuis 1200°C jusqu'à l'ambiante. L'analyse des courbes est rendue difficile par la présence de parasites électriques.

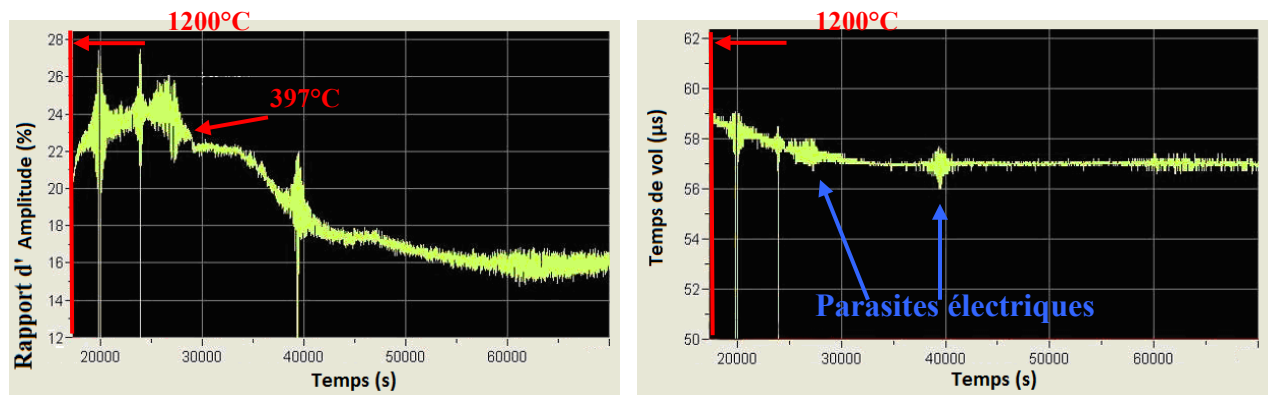


Figure 2- 39. Rapport d'amplitude et temps de propagation dans l'échantillon d'alumine au refroidissement.

La courbe de temps de propagation a une allure décroissante, accompagnant la contraction de l'échantillon et des guides d'ondes résultant de la baisse de température. L'évolution est contenue : le temps de vol diminue de 2 µs de 1200°C à l'ambiante. L'amplitude du signal subit également des variations faibles mais plus discontinues (à 397°C notamment). Rappelant que les contacts, entre les capteurs et les guides d'ondes d'une part et entre les guides d'ondes et l'échantillon d'autre part, sont maintenus par des ressorts, ces sauts d'amplitude s'expliquent par une détente faible mais brutale d'un ressort qui a rencontré une résistance dans son logement.

### 3.2 Prétraitements des données d'émission acoustique

Les données issues de l'acquisition, dites « brutes » ne sont que difficilement exploitables en l'état. En effet, plusieurs opérations sont nécessaires avant de soumettre ces données aux différents algorithmes de classification. Ces manipulations ont pour objectifs :

- d'extraire le maximum de l'information disponible, éventuellement en créant d'autres descripteurs par diverses compositions des descripteurs issus de l'acquisition ;
- de filtrer le jeu de données, de manière à être certain de ne conserver que les signaux provenant du matériau étudié ;
- de réduire la dimension du jeu de donnée, afin de ne conserver aucune information redondante et de diminuer les temps de traitement par les algorithmes.

#### 3.2.1. Descripteurs de formes d'ondes

Le logiciel d'acquisition calcule pour chaque signal neuf descripteurs (sélectionnés) pour les formes d'ondes. Dans le tableau 2-3, ces descripteurs sont numérotés de 1 à 9. Afin d'élargir au maximum les possibilités pour décrire les signaux et ainsi faire apparaître les corrélations qui les relient, le jeu initial de descripteurs est agrandi : de nouveaux descripteurs, rapports entre les descripteurs primaires, sont ajoutés. La liste des ces descripteurs supplémentaires est également reportée dans le tableau 2-3.

N°	Descripteur	Notation	Distribution
1	Temps de montée ( $\mu\text{s}$ )	M	Exponentielle
2	Nombre de coups	C	Exponentielle
3	Durée ( $\mu\text{s}$ )	D	Exponentielle
4	Amplitude (dB)	A	Normale
5	Fréquence moyenne (kHz)	F=C/D	Gaussienne
6	Nombre de coups au pic	P	Exponentielle
7	Fréquence de réverbération (kHz)	FR=(C-P)/(D-M)	Gaussienne
8	Fréquence de montée (kHz)	FM=P/M	Gaussienne
9	Energie (aJ)	E	Exponentielle
10	Temps de montée relatif	M/D	Exponentielle
11	Durée / amplitude ( $\mu\text{s}/\text{dB}$ )	D/A	Exponentielle
12	Temps de descente ( $\mu\text{s}$ )	D-M	Exponentielle
13	Angle de montée ( $\text{dB}/\mu\text{s}$ )	A/M	Exponentielle
14	Angle de descente ( $\text{dB}/\mu\text{s}$ )	A/(D-M)	Exponentielle
15	Temps de montée sur descente	M/(D-M)	Exponentielle
16	Energie relative (aJ/dB)	E/A	Exponentielle
17	Nombre de coups au pic relatif	P/C	Exponentielle
18	Amplitude sur fréquence (db/kHz)	A/F	Exponentielle

Tableau 2- 3. Liste des descripteurs des formes d'ondes [MOE 07]

La grande majorité des descripteurs ont une distribution exponentielle, ce qui les rend incomparables avec d'autres descripteurs comme l'amplitude ou la fréquence apparente, qui ont des distributions gaussiennes ou suivent une loi normale. Il a donc été choisi d'utiliser le logarithme népérien de ces descripteurs « exponentiels », de façon à ce que leur distribution se rapproche d'une loi gaussienne. Ensuite chaque descripteur X est normalisé de la façon suivante :

$$X \rightarrow \frac{X - \bar{X}}{\sigma} \quad \text{Equation 2- 16.}$$

où  $\bar{X}$  est la valeur moyenne et  $\sigma$  l'écart-type du descripteur X. Ainsi, tous les descripteurs sont ramenés à des échelles comparables. Les données d'émission acoustique sont ainsi décrites dans un espace à 18 dimensions, chaque descripteur représentant l'une des dimensions.

### 3.2.2. Filtrage des signaux par localisation

En utilisant deux capteurs, il est possible de calculer la position des sources d'émission acoustique selon une procédure de localisation linéaire. Cela nécessite de connaître la vitesse de propagation dans le matériau. La méthode de Hsu-Nielsen est là encore bien adaptée : en simulant des sources d'EA à des positions bien définies, on peut mesurer la différence entre les temps d'arrivée sur chaque capteur, et en déduire la vitesse de propagation C (figure 2-40) :

$$C[\text{mm}/\text{s}] = \frac{\Delta L[\text{mm}]}{\Delta t[\text{s}]} \quad \text{avec } \Delta L = L_2 - L_1 \text{ et } \Delta t = t_2 - t_1 \quad \text{Equation 2- 17.}$$

Pour les réfractaires électrofondus de l'étude, les vitesses de propagation sont de l'ordre de 5 600 m/s. Ainsi, après chaque essai, seuls les signaux localisés sont conservés : un signal est localisé s'il est reçu successivement par les deux capteurs, dans un intervalle de temps maximum défini par la distance entre capteurs et la vitesse de propagation. Une seule description de chaque source étant suffisante, le

signal reçu par le premier capteur, donc moins affecté par sa propagation, sera uniquement conservé. Pour les essais à l'ambiante, les signaux localisés à moins de 5 mm des capteurs seront éliminés (la maille de localisation est réduite).

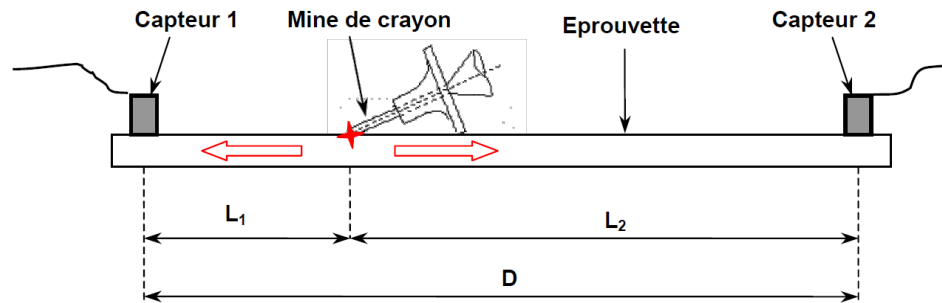


Figure 2- 40. Schéma de principe de la mesure de vitesse de propagation.

L'atténuation mesurée avant l'essai est très faible, de l'ordre de 1 dB seulement sur une longueur d'éprouvette de 150 mm. De ce fait, il ne sera pas nécessaire de corriger l'amplitude de chaque signal en fonction de sa distance aux capteurs. Différents filtres sont enfin appliqués de manière à éliminer les signaux susceptibles de correspondre à du bruit : les signaux de très faibles énergie et les signaux de très haute fréquence (>500 kHz).

### 3.2.3. Réduction de l'espace de description des données

Cette étape se décompose en deux opérations successives : la sélection de descripteurs par une classification hiérarchique ascendante puis l'extraction de descripteurs par une analyse en composante principale (ACP).

La méthode de sélection choisie est basée sur une analyse des corrélations entre les différents descripteurs : les descripteurs sont regroupés selon leur niveau de corrélation par un algorithme de classification hiérarchique. Nous nous inspirons ici de la méthode décrite par Anastassopoulos et Philippidis [ANA 95, ANA 96] et reprise par d'autres auteurs [KOS 03, KOS 07, MOE 08a, MOE 08b, PAP 98]. La matrice de corrélation linéaire  $R$  des descripteurs est une matrice symétrique qui contient les coefficients de corrélation de Pearson  $r$  entre tous les couples de descripteurs normalisés  $X$  et  $Y$  :

$$r(X, Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad r \in [-1; 1] \quad \text{Equation 2- 18.}$$

$r$  vaut zéro si  $X$  et  $Y$  sont totalement décorrélés. A partir de ce degré de corrélation entre tous les descripteurs, l'algorithme de classification hiérarchique regroupe les descripteurs les plus corrélés et réactualise la matrice de corrélation après chaque regroupement. Ainsi de 18 descripteurs (assimilables à 18 groupes de descripteurs), on passe à 17 groupes, puis 16, etc. jusqu'à ce qu'ils soient tous regroupés en un seul groupe. Chaque regroupement correspond à un niveau de corrélation précis. Le résultat est donné sous la forme d'un dendrogramme, dont un exemple est donné sur la figure 2-40.

Ce dendrogramme permet d'identifier des groupes de descripteurs les plus corrélés, et aide à en faire une sélection : suivant le niveau de corrélation maximum acceptable, on fixe un seuil, ce qui revient à fixer un nombre de groupes de descripteurs à considérer. Par exemple (figure 2-41a), pour un degré de corrélation égal à 0,5, on coupe le dendrogramme 7 fois, ce qui correspond à 7 groupes de

descripteurs. Dans chaque groupe, on choisira un seul descripteur. L'espace de description des données passe donc de 18 dimensions à 7 dimensions.

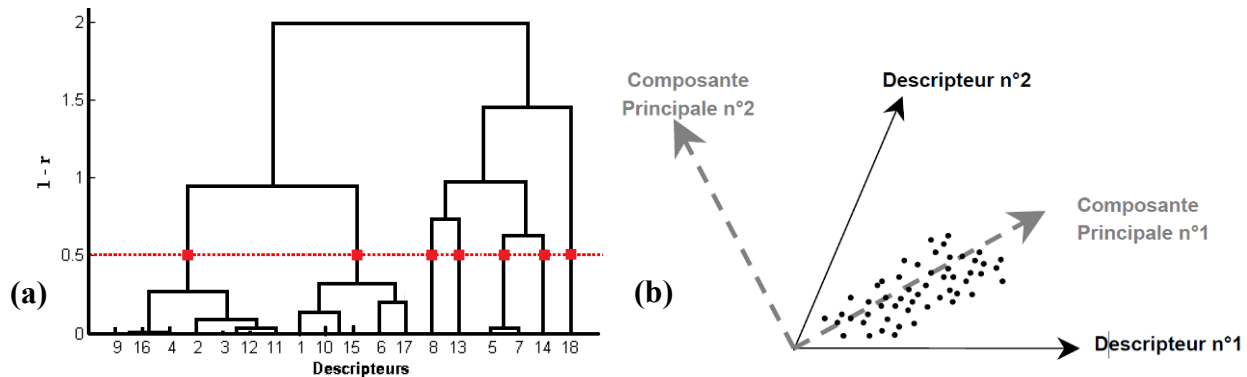


Figure 2- 41. (a) Exemple d'un dendrogramme de 18 descripteurs ; (b) Schéma représentant la transformation de l'espace de description. D'après [MOE 07].

L'analyse en composantes principales permet quant à elle d'extraire des descripteurs, c'est-à-dire de nouveaux descripteurs à partir des descripteurs initiaux. Ils auront la particularité d'être complètement décorrélés. Ces descripteurs seront classés d'après la quantité de variance qu'ils représentent. La variance des données pourrait en effet être un indicateur de la pertinence des descripteurs : ceux dont la variance est grande sont susceptibles de discriminer des formes d'ondes différentes. On utilisera donc ce critère pour optimiser le choix des descripteurs à utiliser.

Cette méthode permet, dans un premier temps, de transformer un espace de description non orthogonal en un espace orthogonal. A partir d'un nombre de vecteurs de base de l'espace non orthogonal (ici ce sont des descripteurs de la liste du tableau 2-3), on peut calculer  $n$  vecteurs propres qui sont des combinaisons linéaires des descripteurs, et qui ont la particularité d'être tous orthogonaux, c'est-à-dire décorrélés. Le premier vecteur propre correspond à la direction où la variance des données est la plus grande. Cela est schématisé sur la figure 2-41b, dans le cas d'un espace à deux dimensions. Chaque point représente un signal d'émission acoustique décrit par deux descripteurs dans un espace non orthogonal. Le deuxième vecteur propre est orthogonal au premier. Chaque vecteur propre est associé à une valeur propre qui traduit la quantité de variance décrite par chaque vecteur propre. Ainsi le vecteur propre n°1 a une valeur propre supérieure à celle du vecteur propre n°2.

Le calcul des vecteurs propres se fait à partir de la matrice de corrélation  $R_n$  des  $n$  descripteurs sélectionnés à l'étape précédente. Cette matrice est symétrique par définition et donc diagonalisable sous la forme :

$$R_n = UDU' \quad \text{Equation 2- 19.}$$

où  $D$  est la matrice diagonale des vecteurs propres  $\lambda_i$ ,  $U$  est la matrice des vecteurs propres, donnant leurs coordonnées dans l'espace non orthogonal des  $n$  descripteurs et  $U'$  est la matrice transposée de  $U$ .

Dans un deuxième temps, grâce à l'information apportée par les valeurs propres, il est possible de réduire la dimension de l'espace de description des données tout en conservant la majeure partie de l'information contenue dans les données. Cette information est ici quantifiée par la variance. La proportion  $P_v$  de la variance totale, expliquée par les  $k$  premiers vecteurs propres, est égale à la somme des  $k$  premières valeurs propres divisée par la somme de toutes les valeurs propres :



$$P_v = \frac{\sum_{i=1}^k \lambda_i}{\sum_{i=1}^n \lambda_i}$$

Equation 2- 20.

Il est ainsi possible de représenter la courbe de pourcentage de la variance en fonction du nombre de descripteurs comme sur la figure 2-42. Fixer un certain pourcentage (95 %) de variance permet de conserver un nombre réduit de descripteurs. Dans l'exemple, cela conduit à garder les 5 premières composantes principales.

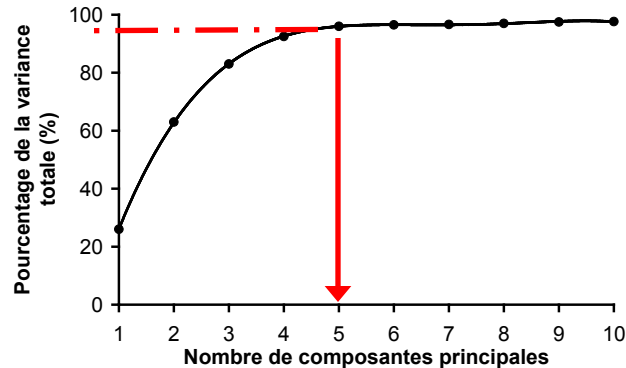


Figure 2- 42. Sélection du nombre adéquate de composantes principales.

A l'issue de cette étape, un dernier filtrage est réalisé. Il consiste en la sélection et l'extraction, par l'utilisateur, des « outliers ». Cette opération est importante puisque ces signaux, généralement peu nombreux mais présentant des caractéristiques extrêmes, peuvent perturber les algorithmes de segmentations employés par la suite. Ainsi, la procédure de prétraitement des données peut être synthétisée sur la figure 2-43.

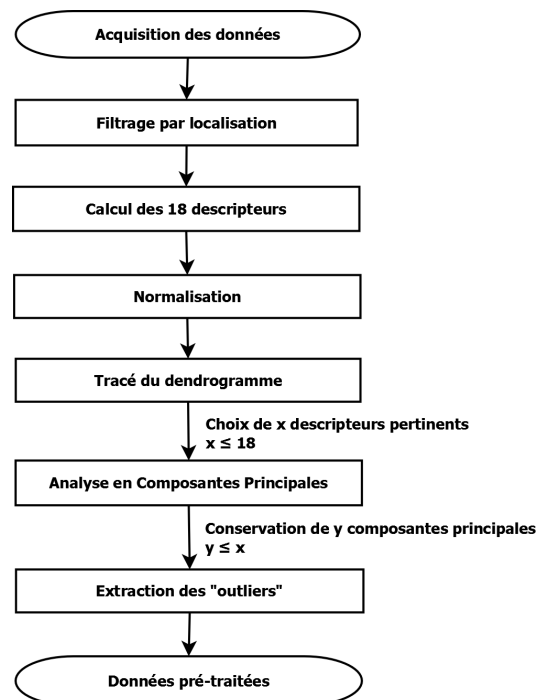


Figure 2- 43. Procédure de prétraitement des données d'émission acoustique.

### 3.3. Algorithmes utilisés

Le traitement des données consiste à classer les signaux selon leurs caractéristiques, de manière à regrouper ceux qui se ressemblent. Dans le cadre de cette thèse, le travail réalisé se décompose en deux étapes : assembler au sein d'un même algorithme les différents processus de traitement développés au laboratoire MATEIS [HUG 02a, MOE 07, MOM 08, SHA 06] puis dans un second temps programmer un nouvel algorithme qui propose certaines améliorations.

#### 3.3.1. Mesures de similarités et critères de validation utilisés

Dans les procédures de classification des données, nous utiliserons une unique mesure de similarité. Les distances euclidiennes entre les signaux, pondérées par les valeurs propres, seront évalués après analyse en composantes principales [MOE 07] par :

$$d_{pond}(A,B) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \lambda_i (a_i - b_i)^2} \quad \text{Equation 2- 21.}$$

Ce choix permet de donner plus de poids aux dimensions selon lesquelles la variance des données est la plus grande. Par ailleurs, le choix d'un critère de validité s'avère déterminant pour l'évaluation des classifications réalisées. Il convient en fait de sélectionner le critère le mieux adapté à la structure des données d'entrée. Aussi, deux critères de validité seront déterminés simultanément et comparés après segmentation de jeux de données modèles :

- le coefficient de Davies et Bouldin (voir chap. 1) : l'évaluation est globale et se traduit par une seule valeur pour l'ensemble de la classification.
- les silhouettes (voir chap. 1) : individuelles,  $s_i$ , elles apportent une indication quant au taux de confiance relatif à l'affectation d'un signal dans une classe. Elles permettent de tracer des diagrammes représentant la distribution de leurs valeurs au sein de chaque classe. C'est d'ailleurs de ces diagrammes (figure 2-44) que ce critère tire son nom. Ces derniers permettent une visualisation de la qualité de la segmentation ; pour apporter plus de précision à l'interprétation de la segmentation, il peut ainsi être envisagé de soustraire de l'analyse les signaux qui présentent des valeurs de silhouette faibles. La comparaison des segmentations est possible par le calcul de la silhouette globale,  $S$ , moyenne des silhouettes individuelles de l'ensemble des signaux du jeu de données.

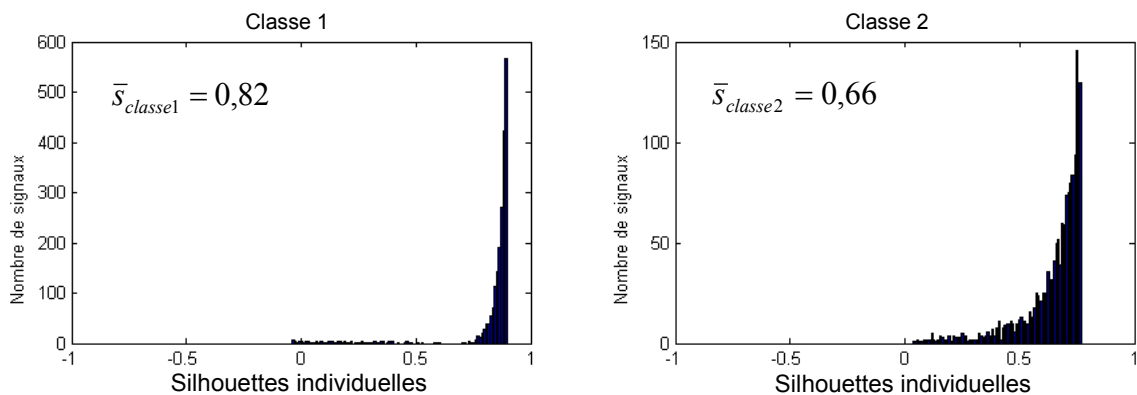


Figure 2- 44. Exemple de silhouettes d'un jeu de données composés de deux classes.

### 3.3.2. Algorithme initial

Cet algorithme est présenté sur la figure 2-45a. Il reprend la stratégie de classification développée au laboratoire MATEIS à l'occasion des thèses de S. Huguet (2002), M. Moevus (2007) et S. Momon (2008). Cet algorithme peut être divisé en plusieurs étages :

- **réduction.** Les données, éventuellement limitées aux données localisées, sont décrites par 18 descripteurs. Il s'agit par le biais d'un dendrogramme puis d'une analyse en composante principale de ne conserver qu'un nombre restreint de descripteurs ;
- **classification par la méthode des K-moyennes.** L'initialisation des centres de classes est aléatoire. L'arrêt de la méthode intervient après un nombre  $n$  d'itérations prédéfini, supposant la répétition de la procédure de segmentation afin de s'assurer de la convergence du résultat. Cette étape est par ailleurs répétée pour des classifications présentant des nombres de classes croissants ;
- **évaluation.** Chaque classification est évaluée selon le critère de Davis et Bouldin. La classification retenue est celle qui optimise ce critère.

### 3.3.3. Algorithme génétique développé

Cette thèse a été l'occasion d'apporter quelques améliorations à l'algorithme initial présenté ci-dessus. Notre démarche se révèle originale : à ce jour, aucune stratégie génétique n'a encore été employé pour la segmentation de données d'émission acoustique. La programmation d'une nouvelle procédure de traitement des données (figure 2-45b) a été réalisée sous MatLab, logiciel pour lequel son éditeur MathWorks propose de nombreuses boites à outils utiles au traitement des données (Genetic Algorithm & Direct Search Toolboxes, Neural Network Toolbox, Signal Processing Toolbox, Wavelet Toolbox).

Elle s'est focalisée sur trois axes de développement :

- la définition d'une stratégie fréquentielle de traitement des données. Une transformée en ondelettes discrète (DWT pour Discrete Wavelet Transform) [DAU 90, MAL 99] est appliquée aux formes d'onde des signaux. Ainsi, les descripteurs sont remplacés dans le processus de traitement par des coefficients d'ondelette. Il reste qu'un nombre important de paramètres doivent être ajustés de manière empirique : ondelette analysante, niveau de décomposition, prise en compte des coefficients de détail ou d'approximation. De plus, cette approche reste délicate et tributaire des conditions d'acquisition (obligation d'employer des capteurs large bande) ; les résultats obtenus ne seront pas discutés dans ce manuscrit.
- l'intégration d'un algorithme génétique, tendant à rendre la méthode des k-moyennes plus robuste. Contrairement à l'algorithme initial, l'initialisation consiste en la génération d'un ensemble de solutions possibles, constituant la génération de départ. Ces solutions évoluent non pas par calculs itératifs mais suivant les lois de la génétique (voir chap. 1), donnant naissance génération après génération à des solutions plus performantes. De plus, l'arrêt n'intervient plus après un nombre arbitraire d'itérations mais par convergence de la solution (l'amélioration de la solution entre deux générations successives est inférieur à un seuil défini par l'opérateur).

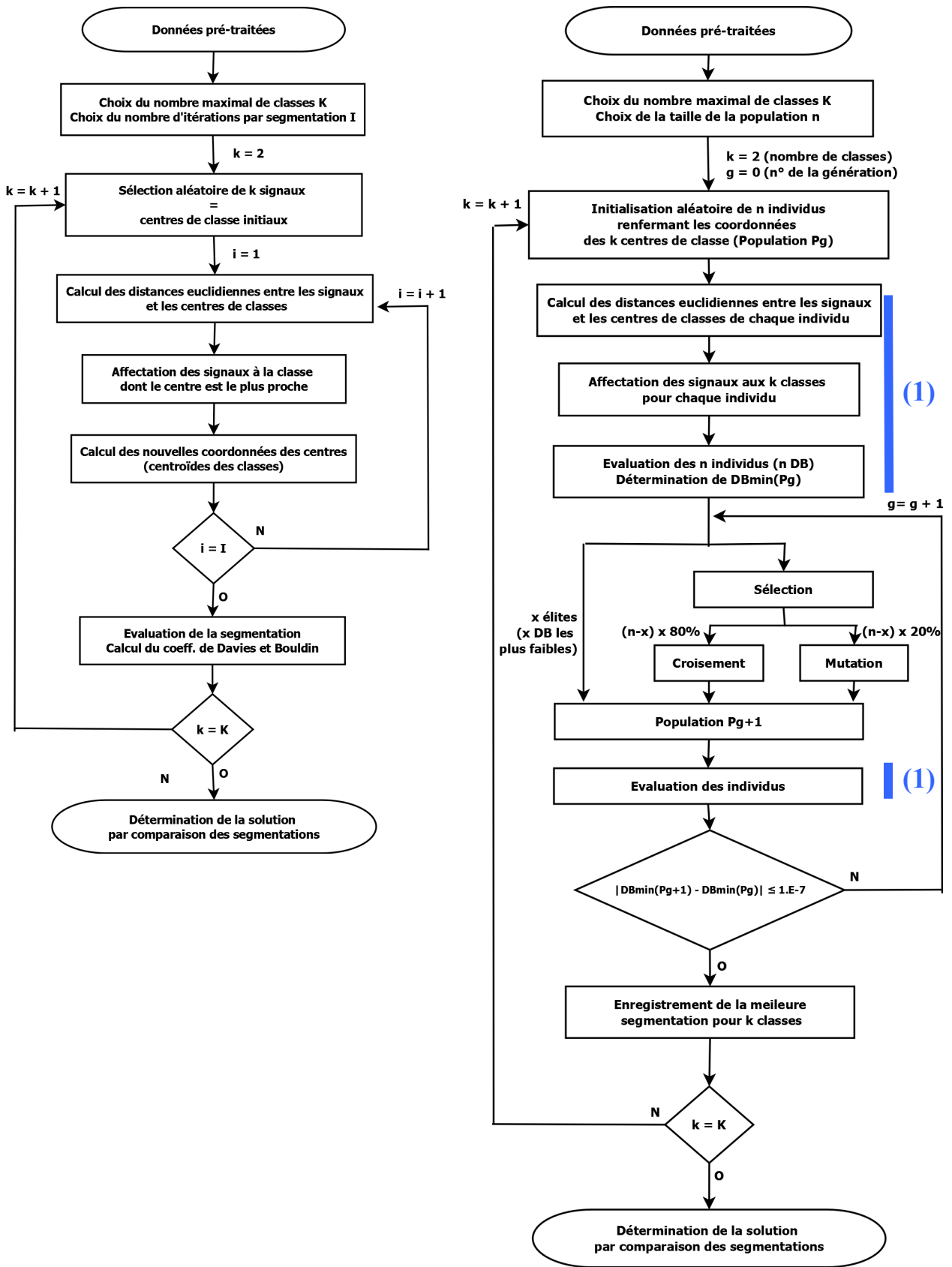


Figure 2- 45. (a) Algorithme de classification initial, d’après [HUG 02a] et [MOE 07] ; (b) Intégration d’un algorithme génétique dans l’algorithme initial.

- incorporation d'un autre critère d'évaluation. Les silhouettes sont calculées de manière concomitante au coefficient de Davies et Bouldin. Contrairement à ce dernier, elles apportent une prise en compte de la population de chaque classe et permettent une analyse individuelle de chaque signal (figure 2-46).

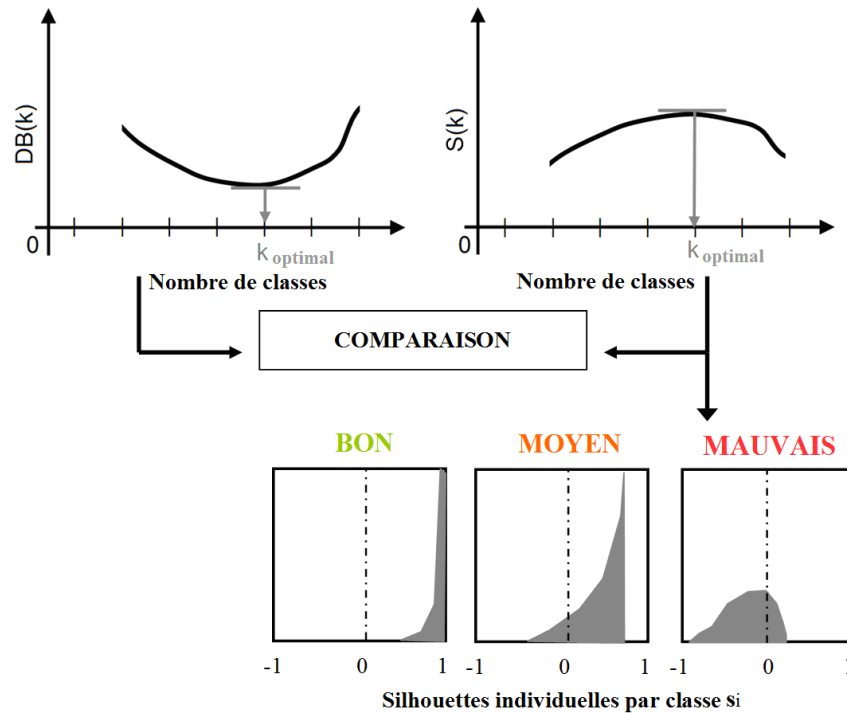


Figure 2- 46. Evaluation des segmentations par le calcul du coefficient de Davies et Bouldin (DB) et des silhouettes (si) .

Par l'intégration d'un algorithme génétique, l'optimisation de la segmentation de jeux de données d'émission acoustique est donc recherchée. Consistant en la détermination du nombre de classes optimal et des coordonnées des centres de ces classes, elle s'appuie sur le codage de solutions potentielles que sont les individus. Ceux-ci renferment des chromosomes composés d'une série de gènes représentant respectivement les centres de classes et leurs coordonnées. Par soucis de simplification, chaque individu prend la forme d'une matrice colonne. L'exemple d'un individu renfermant trois centres de classe décrits par trois coordonnées est donné sur la figure 2-47.

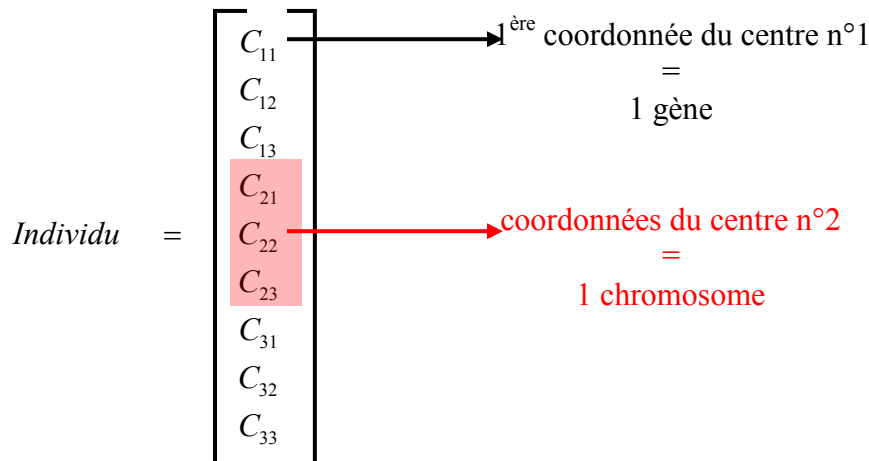


Figure 2- 47. Codage d'un individu renfermant trois centres de classes décrits par trois coordonnées.

La détermination des paramètres de l'algorithme génétique, conditionnant l'obtention de résultats optimaux dans des temps de calcul raisonnables, s'est révélée délicate dans la mesure où la littérature n'apporte que peu d'éléments permettant d'en guider le choix. Considérant les valeurs et méthodes usuelles reportées par certains auteurs, ils ont été fixés comme suit :

- **initialisation** : la population est générée aléatoirement [CHA 09, MAU 00, MUR 96, TSE 01] par sélection de chromosomes parmi les signaux constituant le jeu de données ;
- **taille de la population** : 100 individus [LAS 07], représentant autant de solutions potentielles. Leurs performances, évaluées à chaque génération par le biais de la fonction fitness, guide le processus d'évolution génétique ;
- **sélection des individus** : à chaque itération, après évaluation, les « parents » des individus de la génération suivante sont sélectionnés par **sélection stochastique uniforme** [COW 99] ;
- **nombre d'élites** : ces individus, représentant les meilleurs résultats, sont conservés sans modification d'une génération à la suivante. Leur nombre est fixé à **2** soit 2 % de la population totale ;
- **taux de croisement** : la valeur retenue est celle la plus fréquemment rencontrée dans la littérature soit **80 %** [LAS 07, MUR 96, TSE 00, TSE 01], même si d'autres auteurs préconisent des valeurs plus faibles [MIC 96] ou encore une adaptation du taux de croisement [CHA 09] selon les valeurs que revêt la fonction fitness. Cela signifie que 80 % des individus de la génération suivante, à l'exception des élites, sont le fruit du croisement des gènes de deux « parents » ;
- **règle de croisement** : afin de conserver l'aspect stochastique de cette procédure et d'éviter l'introduction de paramètres supplémentaires (nombre et positions des points de croisement), la méthode utilisée est le **croisement multipoints aléatoire** [MUR 96]. Pour chaque gène, la probabilité d'une transmission de chacun des parents est équivalente.
- **taux de mutation** : sont soumis aux mutations les individus qui ne sont pas générés par croisement, soit 20 % de la population à laquelle sont soustraites les élites. Ces individus subissent des mutations aléatoires affectant leur gènes avec une probabilité de 1 % [COW 99], les valeurs usitées s'échelonnant de 0,1 % [LAS 07] à 10 % [TSE 00] ;
- **convergence** : elle est atteinte si la variation de la valeur du critère de Davies et Bouldin entre deux générations reste inférieure à une valeur seuil fixée à  $1.10^{-7}$ .



# *Chapitre 3*

## *Propriétés thermomécaniques des réfractaires électrofondus*





## - Chapitre 3 -

### Propriétés thermomécaniques des réfractaires électrofondus

Les résultats présentés dans ce chapitre constituent le premier volet de l'étude. Ils conduisent, par leur analyse croisée, à l'élaboration de l'hypothèse qui sera soutenue, précisée et confirmée dans les chapitres suivants par l'ensemble des travaux s'inscrivant dans cette thèse : l'endommagement trouve son origine principale dans l'expression de différentiels de dilatation. Conduites en température, les expérimentations visent à investiguer, à l'échelle macroscopique de l'échantillon, l'impact de cet endommagement sur les propriétés mécaniques des réfractaires électrofondus. La comparaison systématique du comportement de plusieurs matériaux permet d'appréhender le rôle de paramètres matériau sur le niveau d'endommagement atteint : les températures des transformations quadratique → monoclinique et inverse de la zirconite et la température de transition vitreuse de la phase vitreuse, conditionnée par sa composition. Pour l'ensemble de l'étude, le matériau ZB, faisant l'objet d'une utilisation industrielle plus récente, est pris pour référence au détriment du matériau ZS (plus ancien) d'une part et des matériaux ZBY1 et ZBY7 (en phase de développement) d'autre part.

Prenant en considération les avancées du précédent programme de recherche, et les constatations des industriels quant à un endommagement des blocs électrofondus à l'ambiante après élaboration, l'existence d'un phénomène de fissuration sous critique a été examinée. Après détermination préliminaire des températures de transformation de la zirconite pour les différents matériaux par dilatométrie et analyse thermique différentielle, la mise en évidence de ce mécanisme a été réalisée par le suivi de l'évolution du module élastique d'échantillons placés dans différents environnements après sollicitation thermique selon le mode opératoire décrit. Le niveau de contraintes internes, énergie élastique motrice indispensable à la propagation lente des fissures, est discuté. Par ailleurs, le comportement élastique des matériaux est investigué en température par « impulse excitation technique » (IET). Les boucles d'hystérésis décrites par le module d'Young lors de cycles thermiques mettent en lumière les possibilités de recouvrement des propriétés au regard des températures maximales atteintes et confirment la prépondérance de l'endommagement au refroidissement.

Dans une seconde partie, les sollicitations thermiques laissent place à des sollicitations thermomécaniques. Les propriétés à la rupture des matériaux ZB et ZBY1 sont évaluées, en température, en compression ainsi qu'en flexion quatre points. La présence d'une porosité importante au sein de ce second matériau rend les analyses délicates. Si les réfractaires peuvent être considérés homogènes à l'échelle des échantillons employés, ils présentent néanmoins une importante dissymétrie en traction et en compression [MAS 05, POI 11, SER 08]. Les résultats des essais mécaniques font état d'une modification de comportement aux températures intermédiaires (800°C – 1000°C). Au delà, à des températures se rapprochant de celles rencontrées en application, les matériaux se distinguent par des propriétés et des sensibilités au fluage très différentes, marquant sans doute une influence de la formulation de la phase vitreuse. Au refroidissement à basse température, l'endommagement est à nouveau souligné.

Enfin, avant d'investiguer les mécanismes d'endommagement qui s'opèrent localement à l'échelle microscopique de la dendrite de zirconite (chap. 4), une étude fractographique a été conduite. Elle permet d'examiner les rôles respectifs du squelette de zirconite et de la phase vitreuse et apporte des indications quant à la résistance opposée par les matériaux à la rupture. Les deux comportements

thermomécaniques observés précédemment conduisent à deux modes de rupture distincts ; le passage de l'un à l'autre s'effectue à une température différant suivant les matériaux. Soulignant la forte influence de la formulation de la phase vitreuse induisant l'évolution de sa viscosité à haute température, la ductilité constatée à haute température permet d'assurer l'intégrité des blocs électrofondus en service. Au regard des résultats, la pertinence de matériaux ZB et ZBY1 est discutée.

## 1. Evolution des propriétés élastiques en température et après retour à l'ambiante

Au cours de leur cycle de vie, de leur élaboration à leur remplacement, les blocs constitués des réfractaires électrofondus de l'étude subissent essentiellement des sollicitations d'ordre thermique. En service, aux environs de 1500°C, la contrainte mécanique induite par le verre en fusion (densité  $\approx 2500 \text{ kg/m}^3$  ; hauteur  $\approx 1 \text{ m}$ ) sur les dalles pavant la sole du four ne dépasse pas les 25 kPa, contrainte a priori bien insuffisante pour générer un endommagement. En conditions d'application, à une température stabilisée, la résistance à la corrosion demeure donc aujourd'hui encore le principal objectif à atteindre. En revanche, les phases de recuisson et d'attrempage se révèlent critiques pour l'intégrité des matériaux, malgré les précautions prises :

- lors de la recuisson, un endommagement des blocs est observé, en dépit de la présence d'un agent de calage ayant pour vocation de limiter les gradients thermiques. Un refroidissement lent est obtenu, permettant une relaxation partielle des contraintes internes, notamment au dessus de la température de transition vitreuse ;
- à l'attrempage, des rampes de chauffage réduites sont adoptées afin de limiter l'évolution de l'endommagement généré lors de la recuisson. La confrontation des blocs est ménagée par un ajustement progressif de leurs positions.

Aussi, l'endommagement de ces matériaux en température peut être quantifié par l'évolution de leurs propriétés élastiques. Le module d'Young a ainsi été retenu comme critère, suivant la même démarche que celle proposée par certains auteurs et appliquée à une large variété de matériaux : réfractaires MgO/C [BAU 99] ou alumine [NON 99], super alliage à base nickel [KUM 11], aluminium renforcé par des particules céramiques [HAU 09] ou même ligament humain [THO 67].

Les matériaux de l'étude, en plus de se différencier par la forme allotropique de la zirconite à température ambiante (monoclinique ou quadratique) se distinguent par la composition de leur phase vitreuse, conditionnant leurs températures de transition vitreuse (tableau 3-1) ainsi que leurs coefficients de dilatation. Aussi, au regard des évolutions du squelette de zirconite (dilatations et transformations de phase), deux stratégies complémentaires sont envisageables pour accompagner son refroidissement lors de la recuisson et en limiter l'endommagement:

- ajuster le coefficient de dilatation de la phase vitreuse au coefficient isotrope équivalent de dilatation du squelette. Ceci permet de réduire les différentiels de dilatation qui s'opèrent entre les deux phases et génèrent des contraintes internes au sein de la zirconite. Cette stratégie a été employée pour le matériau ZB, par l'ajout d'oxyde de bore ;
- diminuer la température de transition vitreuse pour profiter, lors des transformations cristallographiques de la zirconite, d'une plus faible viscosité de la phase vitreuse et donc de meilleures capacités d'accommodation des variations volumiques du squelette. Ainsi, tout en conservant l'oxyde de bore, la formulation de la phase vitreuse des matériaux ZBY1 et ZBY7 a été revue.

Par ailleurs, l'anisotropie de dilatation thermique de la zirconite monoclinique étant plus importante que celle de la zirconite quadratique, il paraît intéressant, d'abaisser la température de transition quadratique → monoclinique, ne permettant ainsi aux différentiels de dilatation que de s'exprimer sur une gamme de température réduite. En ce sens, la comparaison des nuances est pertinente : transformation à 1000°C et 940°C respectivement pour les matériaux ZB et ZBY1, pas de transformation pour le matériau ZBY7.

Matériau	Tg (°C)
ZS	823
ZB	891
ZBY1-7	750

Tableau 3- 1. Températures de transition vitreuse de la phase vitreuse des matériaux de l'étude.

En raison des difficultés présentées par l'élaboration d'échantillons de phases vitreuses identiques à celles des matériaux de l'étude, il n'a pas été possible d'évaluer directement leurs propriétés, en particulier leurs coefficients de dilatation et températures de transition. Il est en effet envisageable que ces dernières se trouvent modifiées, notamment par la ségrégation d'yttrium à l'interface zirconite / phase vitreuse pour les matériaux ZBY1 et ZBY7. A l'instar de celle enregistrée sur un échantillon de poudre pour le matériau ZB (figure 3-1), les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD, normes ASTM E1953-07 [AST 10] et E1356-08 [AST 03]) n'apportent aucun élément relatif aux changements de comportement rhéologique des phases vitreuses ; seules les transformations de phase monoclinique → quadratique ( $T_{m \rightarrow q}$ ) et quadratique → monoclinique ( $T_{q \rightarrow m}$ ) sont retrouvées sur un cycle thermique complet.

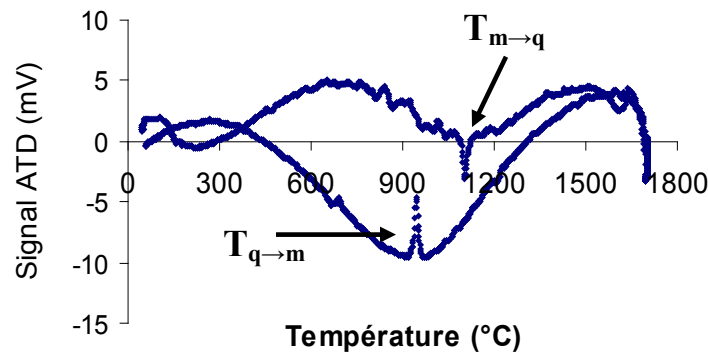


Figure 3- 1. Courbe ATD pour le matériau ZB.

Les premières expérimentations se sont focalisées sur la détermination des températures de transformation de la zirconite. Les courbes dilatométriques acquises pour les différents matériaux (figure 3-2), en plus de confirmer l'impact de la teneur en yttrine  $Y_2O_3$  sur ces températures, apportent des éléments quantitatifs de comparaison des niveaux d'endommagement atteints. Comme attendu, les températures de transformations subissent un abaissement avec l'augmentation de teneur en yttrine : s'opérant aux environs de 1130°C ( $T_{m \rightarrow q}$ ) et 1000°C ( $T_{q \rightarrow m}$ ) pour les matériaux ZS et ZB (0%  $Y_2O_3$ ), elles s'établissent à 1050°C et 940°C pour le matériau ZBY1 (1%  $Y_2O_3$ ). Une confirmation de la stabilisation de la zirconite au sein du matériau ZBY7 est également obtenue. Aussi, les évolutions des courbes dilatométriques décrivent des hystérésis marqués au refroidissement, révélateurs de l'endommagement. Une analyse comparative plus fine de ces courbes appelle aux constats suivants :

- à l'échelle macroscopique, la dilatation est déterminée par le comportement du squelette de zirconite. Aucune inflexion des courbes n'est en effet observée de part et d'autre des températures supposées de transition vitreuse, au chauffage comme au refroidissement ;

- au chauffage, les matériaux ne présentent pas les mêmes valeurs de dilatation moyenne. La teneur en yttrine entraîne une augmentation du coefficient de dilatation de l'échantillon, de la gamme  $[7,7 - 8,1].10^{-6}C^{-1}$  pour les matériaux ZS et ZB à  $8,6.10^{-6}C^{-1}$  pour le matériau ZBY1. Le matériau ZBY7, en raison de forme quadratique de la zircone, présente un coefficient de dilatation logiquement supérieur, de l'ordre de  $10,1.10^{-6}C^{-1}$  (propriétés dilatométriques intrinsèquement plus élevées pour la zircone quadratique que pour la zircone monoclinique) ;
- pour les trois matériaux connaissant des transformations de phase de la zircone, une résorption de l'endommagement est observée au dessus de la température de transformation monoclinique → quadratique. Ce phénomène est mis en évidence par une pente de déformation inférieure au chauffage par rapport au refroidissement. La faible viscosité de la phase vitreuse à ces hautes températures y participe sans doute. L'écart entre les pentes au chauffage et au refroidissement se réduit avec la teneur en yttrium, semblant indiquer un endommagement initial plus limité. En ce sens, les matériaux semblent moins affectés dans cet ordre : ZBY1 puis ZB et enfin ZS ;
- d'une manière analogue, au refroidissement, une ouverture des courbes en cycle d'hystérésis est observée. Apparaissant dès la transformation de phase quadratique → monoclinique pour les matériaux ZS, ZB et ZBY1, elle intervient dans une moindre mesure en dessous de  $600^{\circ}C$  pour le matériau ZBY7. Les déformations résiduelles à l'ambiante, sans doute issues de la création d'un ensemble de microfissures, indiquent un endommagement variable suivant le matériau. Tout comme au chauffage, les matériaux faisant l'objet d'un récent développement (ZBY7 et ZBY1) se montrent moins affectés ; les modifications opérées sur les réfractaires électrofondus vont donc bien dans le sens d'une optimisation des matériaux.

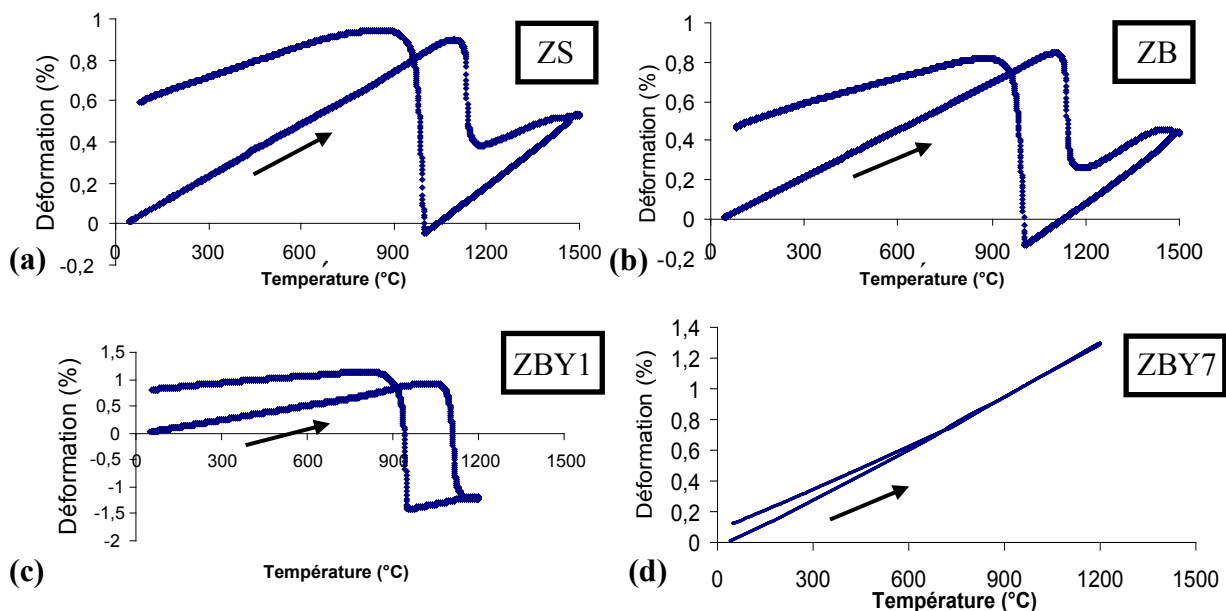


Figure 3- 2. Courbes dilatométriques des matériaux de l'étude ; (a) ZS ; (b) ZB ; (c) ZBY1 ; (d) ZBY7.

Dans cette première partie, profitant de ces éléments préliminaires, l'étude vise à préciser l'impact de l'endommagement sur les propriétés mécaniques élastiques des matériaux, en particulier lors de refroidissements simulant l'étape de recuisson.

### 1.1. Mise en évidence la fissuration sous-critique à l'ambiante

En production, un endommagement des blocs électrofondus est observé dès l'étape de cuisson. Ce dernier continue à progresser dans les jours voire les semaines qui suivent le retour à température ambiante, conduisant, dans les cas les plus défavorables, à la ruine du matériau. Aussi, afin d'apporter des éléments de compréhension quant à ce comportement, l'hypothèse de l'existence d'un phénomène de fissuration sous-critique a été examinée, la sensibilité relative des céramiques de types oxydes à ce phénomène restant actuellement une des limitations majeures de leur application.

Les courbes montrant l'évolution du module d'Young relatif  $E/E_0$  ( $E_0$  : module d'Young initial de l'échantillon, mesuré avant cycle thermique) des matériaux ZS et ZB au sein des différents médias, eau, air et huile, sont présentées sur la figure 3-3. Pour les deux matériaux, des tendances communes sont constatées :

- évolution quasi-nulle du module d'Young relatif dans l'huile. Une valeur supérieure à 1 est mesurée après retour à l'ambiante, traduisant une guérison partielle de l'endommagement que présentent les matériaux après cuisson ;
- diminution exponentielle du module d'Young relatif dans l'air, avec une stabilisation pour des temps relativement longs ;
- chute brutale du module dans l'heure suivant l'introduction des échantillons dans l'eau, une évolution suivant une exponentielle décroissante est ensuite également observée avant stabilisation ;
- au bout d'un temps caractéristique, de quelques dizaines d'heures, les cinétiques d'évolution dans l'eau et dans l'air sont identiques.

Ces observations mettent en évidence la sensibilité des matériaux à la fissuration sous-critique dans la mesure où la quantité d'eau en présence détermine le niveau d'endommagement atteint et son évolution.

Néanmoins, des différences notables sont constatées entre les deux matériaux. Après refroidissement, la hausse de module d'Young dans l'huile est plus importante pour le matériau ZS ; ceci est en corrélation avec l'endommagement initial plus sévère, observée par dilatométrie, qui conduit à une guérison plus importante en valeur relative. Les valeurs de module relatif quasi-stables dans ce média, 1,15 pour le matériau ZS et 1,04 pour le matériau ZB sont à considérer comme les valeurs initiales après cycle thermique. Dans l'air, la décroissance du module élastique des matériaux est comparable dans la première heure (- 3 %) mais est ensuite bien plus marquée pour le matériau ZB. A dix jours ( $t \approx 240$  h), la baisse se stabilise à - 18 % contre - 5% pour le matériau ZB. Enfin, dans l'eau, la diminution du module est, dès les premiers instants, plus forte pour le matériau ZS. Un saut de - 16 % est constaté entre la sortie du four et  $t = 1$  h ; la valeur de module se stabilisant à 0,95 soit une évolution de - 20% sur l'ensemble du suivi. Dans le même temps, le matériau ZB affiche des résultats supérieurs : -11 % au bout d'une heure et - 15 % en fin d'expérimentation.

Une différence éventuelle de sensibilité des phases vitreuses à la fissuration sous-critique ne peut pas expliquer à elle seule les écarts observés entre les deux matériaux, d'autant que ces phases ne représentent qu'environ 12 % du volume de ces matériaux et que très peu de fissuration y est observée. En revanche, le comportement des phases vitreuses conditionne incontestablement le niveau et la distribution des contraintes internes, énergie motrice indispensable à la propagation lente des fissures. Les courbes révéleraient ainsi un niveau de contraintes internes supérieures pour le matériau ZS qui

connait un endommagement plus marqué dans l'air et dans l'eau que le matériau ZB. Les évolutions en exponentielles décroissantes correspondraient à la relaxation progressive de ces contraintes internes sur les trois premiers jours après refroidissement. L'optimisation que représente la formulation de la phase vitreuse du matériau ZB est donc une fois de plus mise en avant.

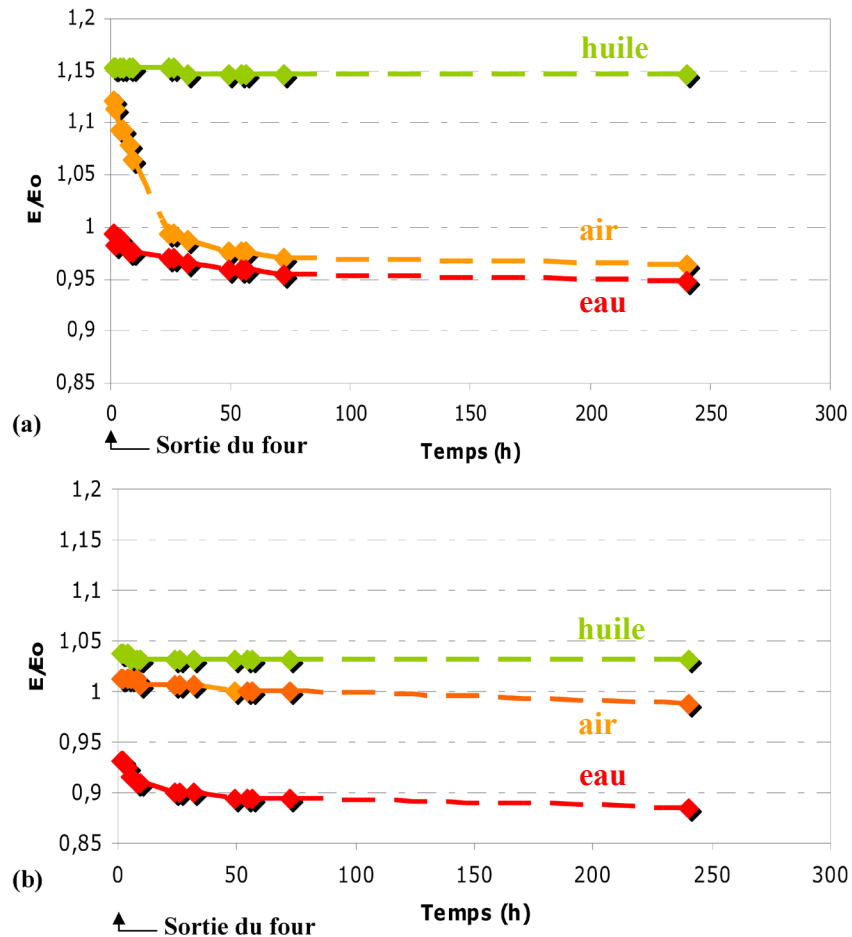


Figure 3-3. Evolution du module d'Young au sein de différents médias ; (a) ZS ; (b) ZB.

## 1.2. Impact de sollicitations thermiques

La connaissance de l'évolution des propriétés élastiques des matériaux à température ambiante après refroidissement n'est pas suffisante ; il convient également d'investiguer leur comportement en température afin de préciser l'apparition de l'endommagement et d'éventuelles phases de guérisons. Les mesures par IET (cf. chap. 2) ont été effectuées tout au long des cycles thermiques, jusqu'à 1700°C, dans des conditions similaires à celles réalisées à l'ambiante :

- échantillons parallélépipédiques rectifiés de dimensions 80 mm x 8 mm x 6 mm des matériaux ZS et ZB ;
- évaluation du module d'Young en mode flexion. La sollicitation est assurée périodiquement, à une fréquence de 1 Hz, par une tige en alumine commandée pneumatiquement ;
- rampes de chauffage et de refroidissement conservées, respectivement 300°C/h et 100°C/h.

Les résultats de telles mesures font l'objet de descriptions dans la littérature. De nombreux matériaux, à l'instar des bétons à base d'andalousite, des supports de cuisson de type cordièrite-mullite, les composites à matrice céramique [FAN 09] ou des réfractaires à base d'alumine et de carbone, présentent des évolutions de module d'Young en température formant une boucle d'hystérésis, caractéristique d'un endommagement. Plus récemment, ce phénomène a été observée pour des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon [LAT 09]. Ce comportement est donc attendu. Par ailleurs, en raison de la faible viscosité de la phase vitreuse à haute température ( $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ), un fort amortissement de la vibration de l'échantillon (taux d'amortissement  $> 10\%$ ) risque de rendre l'enregistrement du signal inexploitable.

Les résultats des deux matériaux, ZS et ZB, sont comparés avant que soit étudié l'impact de différents paramètres sur l'endommagement de ce second matériau. Le caractère néfaste que revêt la formation de zircon est notamment révélé. L'influence de la température maximale atteinte sur les capacités de guérison est également investiguée.

### 1.2.1. Comparaison de deux matériaux

Des échantillons des matériaux ZS et ZB ont été soumis à des cycles thermiques tels que décrits au chapitre 2. Les évolutions en température de leur module d'Young relatif ( $E/E_0$ ) sont présentées sur la figure 3-4. Le cycle d'hystérésis décrit par le matériau ZS est plus étendu que celui décrit par le matériau ZB, indiquant un endommagement plus important, sans doute dû à une moins bonne adéquation entre la phase vitreuse et le squelette de zircon (différentiel de dilatation plus élevé majorant les contraintes internes). Il en résulte une détérioration plus forte après retour à l'ambiante. L'évaluation des propriétés élastiques, poursuivie trois jours après sollicitation thermique, montre une chute de module relatif également plus marquée pour le matériau ZS (-17 % contre -11 % pour le matériau ZB). Ce constat est en accord avec les observations précédentes (cf. § 1.1.2).

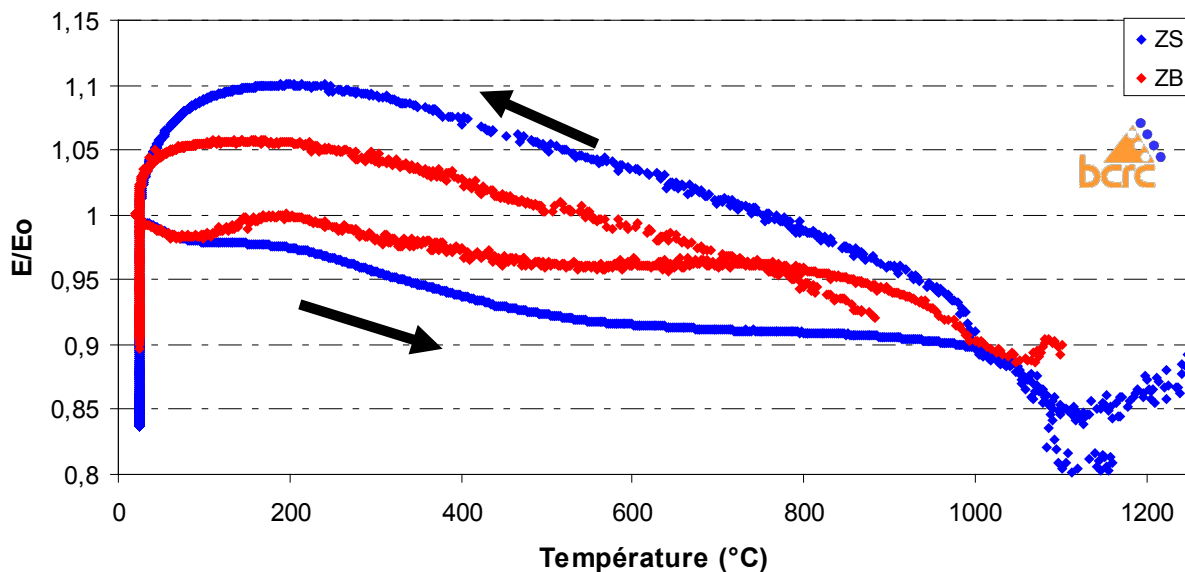


Figure 3- 4. Comparaison des matériaux ZS et ZB.

Les deux matériaux présentent un comportement particulier sur la plage de température [ambiante – 300°C] lors du chauffage. Il se caractérise par une croissance puis une décroissance du module



d'Young formant, pour le matériau ZB, une sorte de bosse centrée aux environs de 200°C. L'explication suivante peut être avancée : à partir de 80°C, les différentiels de dilatation referment certaines fissures existantes, contrecarrant la chute intrinsèque de module avec l'augmentation de température. Les deux phénomènes continuent de s'affronter à plus haute température comme en témoigne les tangentes des courbes qui tendent progressivement vers l'horizontale : une guérison s'opère tout au long du chauffage, conduisant à l'accommodation progressive des défauts de taille croissante. Le matériau ZB, moins endommagé initialement, profite davantage de ce mécanisme de guérison. Son ampleur peut être appréciée par l'évolution des courbes au refroidissement, linéaire sur la plage de température [200°C – 800°C], qui décrivent d'une manière plus fidèle l'évolution du module d'Young relatif avec la variation de température, les matériaux ayant bénéficié d'une restauration au cours du cycle thermique.

Au chauffage, une perte du signal enregistré est constatée, respectivement à 1250°C et 1100°C pour les matériaux ZS et ZB, ne permettant pas un suivi des échantillons durant l'intégralité du cycle thermique. Intervenant plus précocement pour le matériau ZB, elle est révélatrice de la plus faible viscosité de sa phase vitreuse à haute température.

### 1.2.2. Formation de zircon au sein du matériau ZB

L'influence de la température de palier du cycle thermique appliqué a été étudiée pour le matériau ZB, nuance de référence. La figure 3-5 montre les évolutions du module d'Young relatif pour deux températures particulières : 1080°C et 1500°C (temps de palier d'une heure comme précédemment). La première se positionne 50°C en dessous de la température de transformation de phase monoclinique → quadratique ; la seconde correspond approximativement à la température rencontrée en service.

Au cours du cycle thermique comportant un palier de température à 1080°C, une guérison importante est observée, comparable à celle qui s'opère sur un cycle culminant à 1700°C. Cela révèle que le dépassement de la température de transition vitreuse (890°C) joue un rôle prépondérant sur la restauration des propriétés élastiques des réfractaires électrofondus, contrairement aux transformations de phase monoclinique → quadratique et inverse qui ont un impact mineur. Le palier de stabilisation participe pour une partie importante à cette guérison ; les différences constatées avec les évolutions sur un cycle à 1700°C semblent davantage imputable à la durée de la sollicitation à haute température qu'à la température maximale atteinte elle-même.

A l'inverse, l'application d'un cycle culminant à 1500°C provoque une chute de plus de 30 % du module d'Young relatif après retour à l'ambiante, en dépit d'une plus faible viscosité de la phase vitreuse au palier de température qui aurait dû conduire à une résorption plus aisée de l'endommagement initial. Un phénomène perturbateur est donc à rechercher. Des éléments de réponses sont apportés par Matkovich [MAT 61]. La formation à haute température de zircon ( $ZrSiO_4$ ) à partir de zircone et de silice (composant principal de la phase vitreuse) est mise en évidence en présence de certains oxydes : pentoxyde de vanadium, de niobium ou encore de tantale. Elle se déroule en deux étapes : une réaction entre la zircone et ces oxydes a lieu à une température intermédiaire ; à plus haute température, le produit de cette réaction forme le zircon par combinaison avec la silice. Pour le matériau ZB, cette formation est précisément observée à 1500°C (figure 3-6). Il apparaît néanmoins qu'à l'équilibre le matériau ne renferme plus de zircon, les pentoxydes étant libérés après un chauffage prolongé (temps de 10 h à 1600°C ou de 1 h à 1700°C déterminés par DRX). Les rampes de refroidissement étant particulièrement faibles à l'attrempage, les réfractaires électrofondus ne se trouvent donc pas menacés par la présence de ce composé.

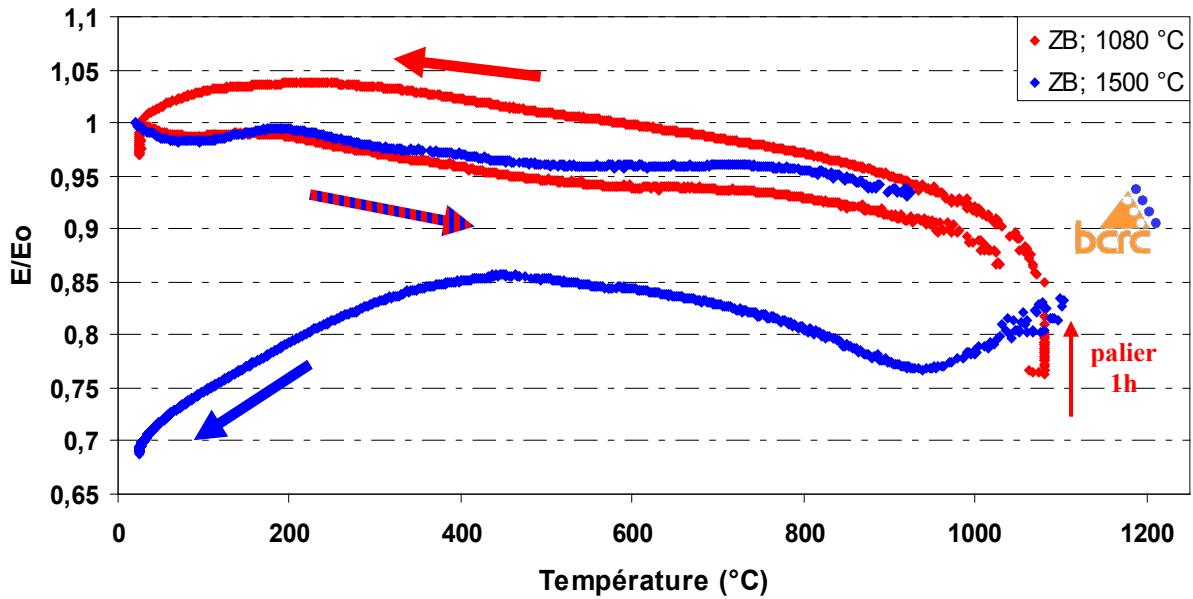


Figure 3- 5. Effet de la température de palier du cycle thermique sur l'évolution du module d'Young pour le matériau ZB.

Cet essai permet également de confirmer l'impact de l'endommagement initial sur le comportement du matériau au chauffage. L'hypothèse selon laquelle un endommagement plus conséquent se traduit par une baisse du module élastique plus importante avec l'augmentation de température est ici vérifiée. En effet, l'échantillon subissant le cycle thermique d'une température maximale de 1080°C voit une baisse de module d'Young relatif plus réduite alors qu'il présente un module d'Young initial plus élevé (160 GPa contre 152 GPa pour l'échantillon soumis au cycle thermique à 1500°C)

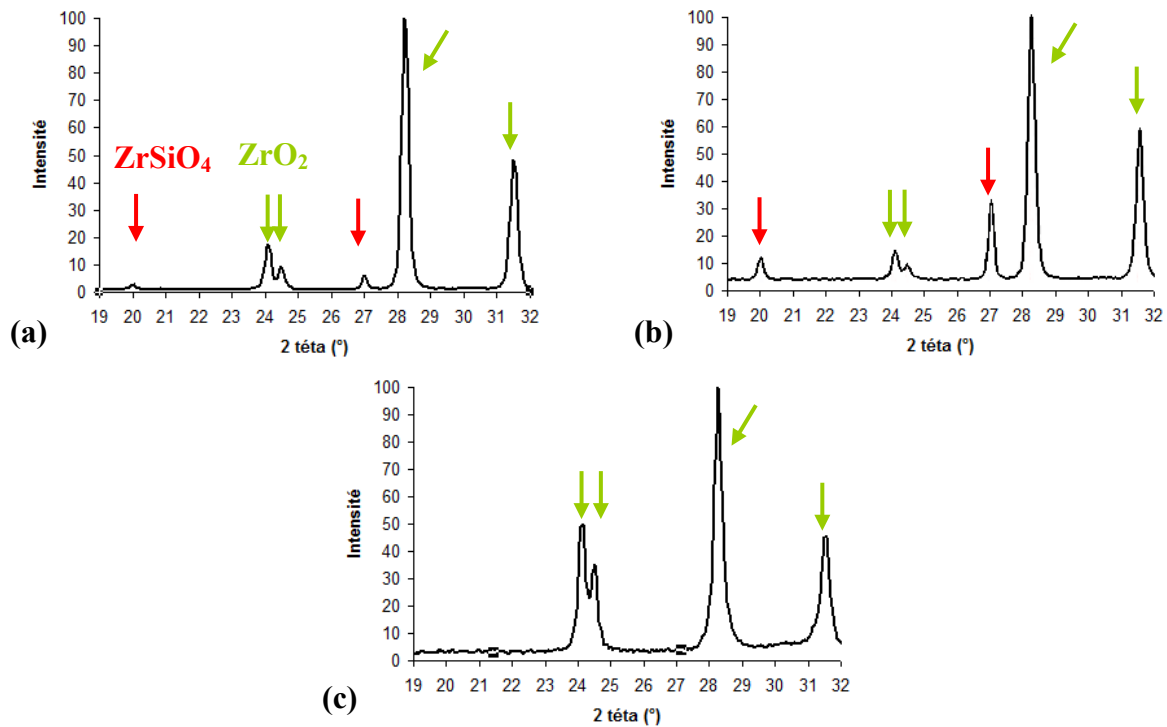


Figure 3- 6. Diffractogrammes réalisés sur un échantillon massif du matériau ZB après un palier d'une heure à différentes températures ; (a) 1500°C ; (b) 1600°C ; (c) 1700°C.

## 1.2.3. Restauration des propriétés d'élasticité

Les possibilités de recouvrement des propriétés élastiques après un endommagement sévère ont également été investiguées. Après un premier cycle thermique à 1500°C se soldant par une chute du module d'Young relatif de 30 %, l'échantillon du matériau ZB a été soumis à un second cycle culminant à 1700°C pendant une heure (figure 3-7). Les résultats montrent une complète restauration du module d'élasticité ; les valeurs obtenues à l'issue de ce second cycle sont proches de celles observées après un unique cycle à 1700°C. Leur légère supériorité n'est que transitoire, le matériau s'endommageant ensuite d'avantage à l'ambiante.

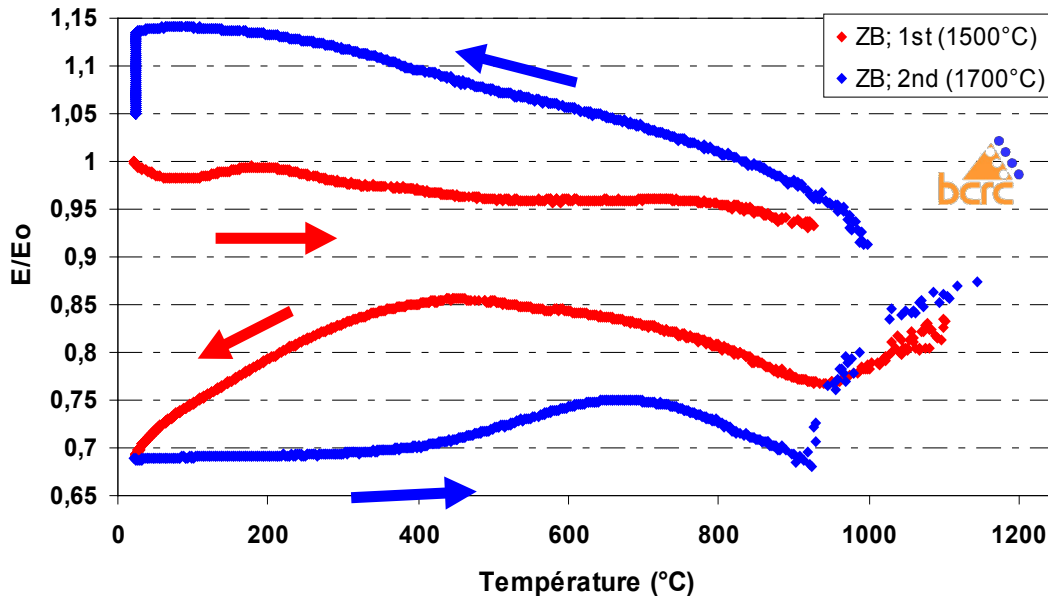


Figure 3- 7. Recouvrement des propriétés d'élasticité après un second cycle à 1700°C sur matériau ZB.

Un autre essai consistant en l'application d'un cycle thermique à 1700°C avec un temps de palier prolongé (durée = 5 h) a été réalisé pour le matériau ZB. L'évolution du module d'Young relatif sur ce cycle (figure 3-8) présente la même allure que celle observée lors d'un cycle « classique » à 1700°C (durée du palier = 1h) :

- au chauffage, les différences s'expliquent par le niveau d'endommagement initial des deux échantillons ( $E_0 = 156$  GPa pour celui soumis au palier d'une heure, en rouge ;  $E_0 = 149$  GPa pour celui soumis au palier de cinq heures, plus endommagé) ;
- le retour à l'ambiante, au refroidissement, s'opère suivant les mêmes pentes pour les deux échantillons entre 800°C et 200°C. Néanmoins, l'endommagement final observé trois jours après essai est, en relatif, moins important pour l'éprouvette plus dégradée initialement ( $E/E_0 \approx 0,925$  contre 0,912 pour l'autre éprouvette).

Ainsi, le maintien prolongé à haute température n'a en apparence aucune influence significatrice sur le comportement global du matériau. A l'instar de l'endommagement, la guérison semble être limitée par un niveau maximal.

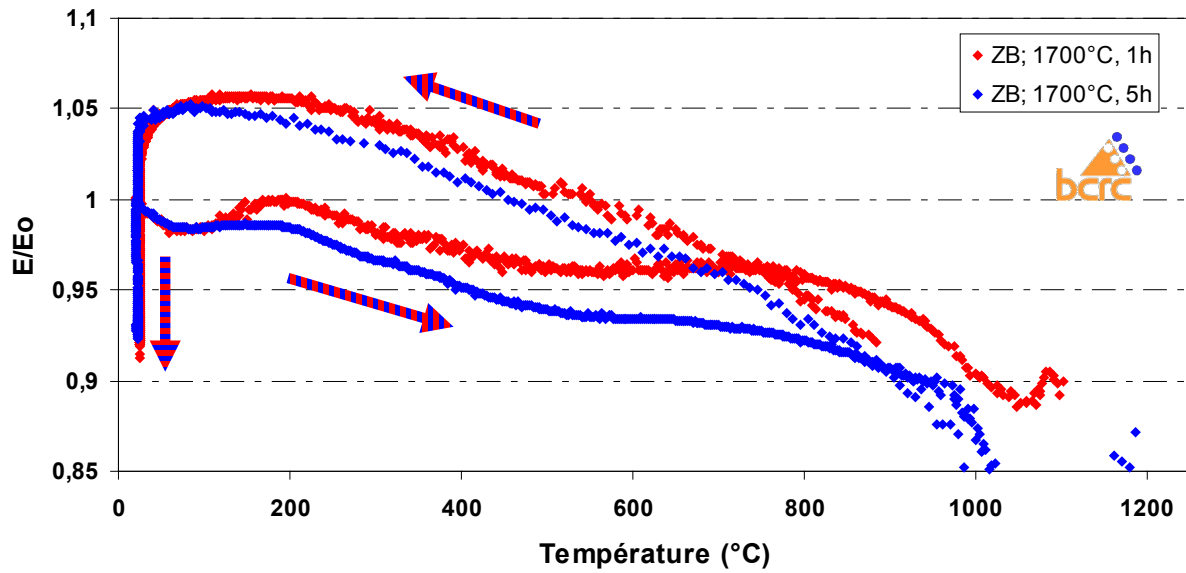


Figure 3- 8. Impact du temps de palier à 1700 $^{\circ}\text{C}$  – Matériau ZB.

## 2. Caractérisation de la rupture de l'ambiante à 1200°C

Afin de parfaire notre compréhension du comportement en température des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone, en complément des premiers enseignements développés dans la première partie, les propriétés mécaniques de deux des matériaux de l'étude, ZB et ZBY1, ont été évaluées. A des niveaux de sollicitation nettement supérieurs à ceux employés pour la résonance de barreau, la caractérisation de la rupture a été conduite par le biais de deux essais mécaniques : compression et flexion quatre points. Cette dernière configuration a été préférée à la traction uniaxiale qui induit une préparation des échantillons très délicate, en termes d'usinage et de mise en place notamment. Le choix de la gamme de température balayée, de l'ambiante à 1200°C, permet à la fois d'investiguer l'impact de la transition vitreuse de la phase silicatée ainsi que celle des transformations de phase monoclinique → quadratique et inverse.

S'agissant des essais de flexion quatre points, les résultats apportent des éléments de comparaison plus qualitatifs que quantitatifs. Les échantillons du matériau ZBY1 présentent, à réception, une forte porosité qui se traduit par des caractéristiques mécaniques plus faibles mais pas forcément représentatives de l'ensemble du bloc électrofondu. Les essais réalisés au refroidissement ne sont ici pas présentés, les éprouvettes souffrant d'une importante déformation plastique ( $\varepsilon \approx 0,6\%$ ) générée par fluage lors du palier à 1500°C, entachant les résultats.

Pour l'ensemble des essais mécaniques, les grandeurs caractéristiques suivantes ont été déterminées à partir des courbes contrainte – déformation (figure 3-9) :

- E : plus grand module apparent (GPa), pente maximale des courbes ;
- $\sigma_r$  : contrainte à rupture (MPa) ;
- $\varepsilon_r$  : allongement à rupture (%), observé pour une valeur de contrainte égale à  $\sigma_r$  ;
- $\varepsilon_l$  : allongement ultime (%), correspondant à la ruine de l'échantillon.

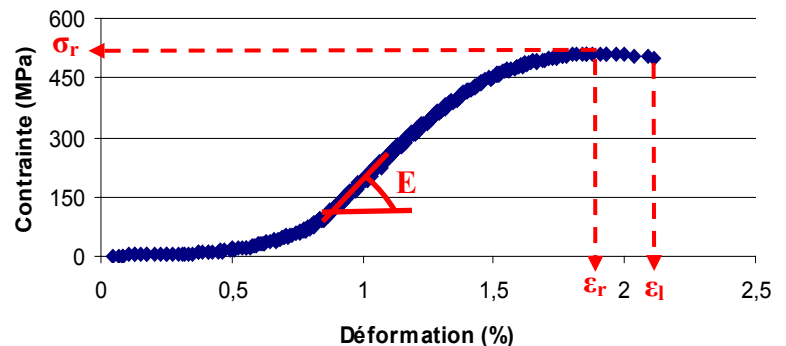


Figure 3- 9. Exploitation des courbes mécaniques enregistrées.

### 2.1. Etude en compression

Issus de zone de prélèvement différentes au sein de blocs électrofondus, les éprouvettes présentent avant essai un niveau d'endommagement initial variable et renferment éventuellement des défauts macroscopiques (porosités, fissures). Les sollicitations thermomécaniques conduisent donc dans certains cas à une rupture prématurée des matériaux. Aussi, la disponibilité des échantillons a permis la réalisation de trois essais pour chaque température. Les résultats présentés dans ce qui suit correspondent aux essais pour lesquels les éprouvettes présentent les propriétés mécaniques les plus élevées.

Les essais de compression uniaxiale se distinguent des essais réalisés par résonance de barreau à la fois par la nature de la sollicitation employé et par son intensité. La seconde technique induit en effet une excitation de l'éprouvette combinant la traction et la compression ; ainsi, les fissures participent à la résonance de l'éprouvette par la vibration de leurs lèvres. En compression uniaxiale en revanche, les fissures sont majoritairement refermées dans les premiers instants de l'essai comme en témoignent les pieds de courbes contrainte – déformation. Elles impactent donc peu l'évaluation des propriétés mécaniques macroscopiques.

### 2.1.1. Matériau ZB

La figure 3-10 présente les courbes de comportement mécanique caractéristiques obtenues pour le matériau ZB à différentes températures au chauffage ; les propriétés mécaniques correspondantes sont reportées dans le tableau 3-2. Si globalement une diminution de ces propriétés est constatée avec l'augmentation de la température, quatre points appellent des remarques particulières :

- entre 500°C et 800°C, une légère inversion de cette tendance est observée avec une restauration des propriétés. Ce comportement semble confirmer l'hypothèse formulée lors de l'analyse des essais réalisés par résonance de barreau : au chauffage, les différentiels de dilatation tendent à refermer les fissures préexistantes ;

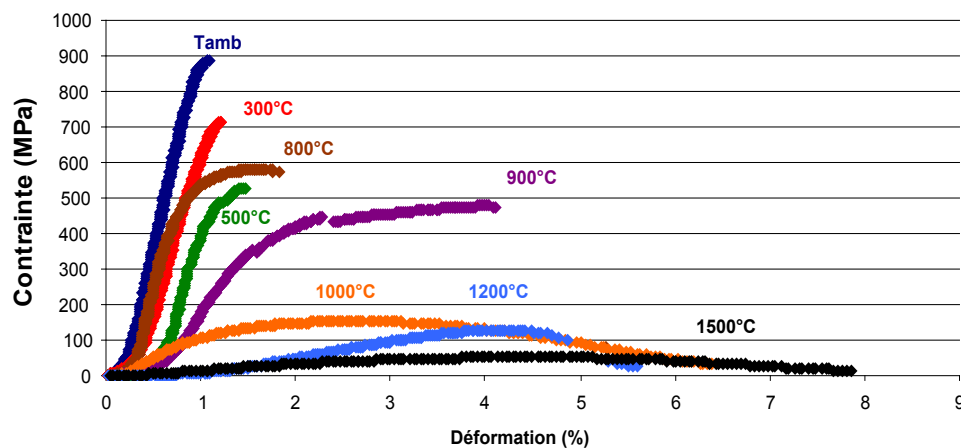


Figure 3- 10. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) en compression du matériau ZB au chauffage.

- un changement progressif de comportement s'opère entre 800°C et 1000°C, sans doute consécutivement au passage de la température de transition vitreuse de la phase vitreuse ( $T_g \approx 890^\circ\text{C}$ ). Dans un premier temps, à 900°C, le matériau subit une chute de son module élastique ( $E \approx 40 \text{ GPa}$ ) et une augmentation de son allongement à rupture ( $\epsilon \approx 4 \%$ ) tout en conservant une contrainte à rupture élevée ( $\sigma_r \approx 477 \text{ GPa}$ ). A 1000°C, cette dernière chute à son tour ( $\sigma_r \approx 153 \text{ GPa}$ ) ;
- à partir de 1200°C, les courbes sont caractérisées, en début d'essai, par une faible valeur de contrainte sur une large plage de déformation. Cela peut s'expliquer par la transformation de phase monoclinique  $\rightarrow$  quadratique qui s'accompagne d'une contraction du squelette de zircon de environ 4 %. La cavitation générée doit ainsi être comblée par la compression de l'éprouvette avant qu'une hausse de la contrainte ne

puisse intervenir. Rappelons que ces températures n'ont justement pas pu être investiguées par résonance de barreau, l'amortissement du signal étant trop important ;

- à 1500°C, de très faibles propriétés mécaniques sont mesurées. La viscosité réduite du verre à cette température permet sans doute une mobilité importante des dendrites qui profite par ailleurs des vides créés par cavitation. Aussi, une exsudation de la phase vitreuse est remarquée sur les faces latérales des éprouvettes testées dans ces conditions. La rupture intervient après blocage du squelette, rendant les mobilités des dendrites impossibles.

		E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_l$ (%)
<b>CHAUFFAGE</b>	Tamb.	119	885	1,09	1,09
	300°C	103	712	1,20	1,20
	500°C	109	529	1,58	1,58
	800°C	111	580	1,82	1,82
	900°C	40	477	4,04	4,07
	1000°C	15	153	2,69	6,39
	1200°C	4,7	128	4,51	5,61
	1500°C	2,0	52	4,88	7,87

Tableau 3- 2. Propriétés mécaniques du matériau ZB en compression au chauffage.

Au refroidissement (figure 3-11 et tableau 3-3), l'évolution des propriétés mécaniques consiste en une augmentation du module élastique et une réduction de l'allongement à rupture avec la baisse de température, traduisant le phénomène de guérison mis en évidence précédemment. La résorption de l'endommagement, sans doute par la fermeture des fissures consécutives à la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique de la zirconite et la réduction des cavités générées antérieurement, est indiquée par les pieds des courbes qui tendent à se réduire au fur et à mesure du retour vers l'ambiante. Le matériau présente in fine un endommagement plus important qu'avant le cycle thermique comme en attestent les valeurs de contraintes à rupture ( $\sigma_r \approx 690$  MPa contre 885 MPa initialement) et celles d'allongement à rupture.

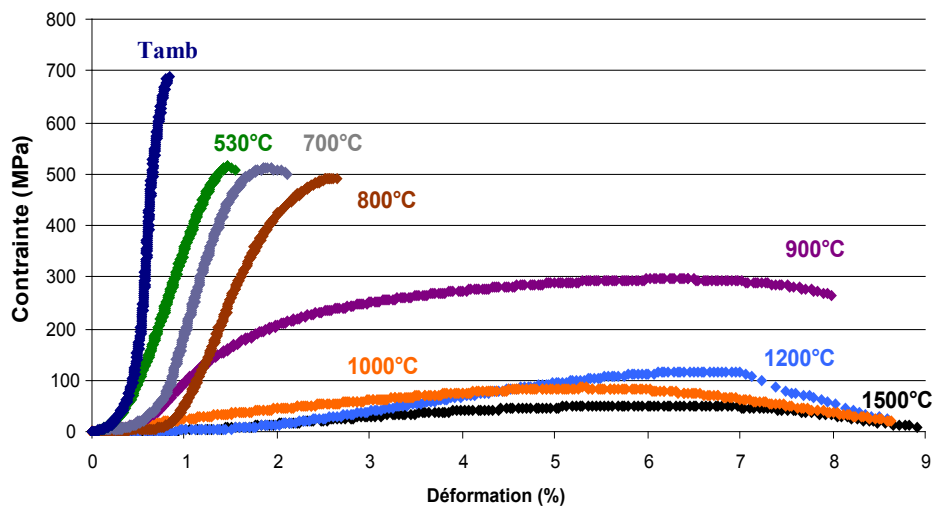


Figure 3- 11. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) en compression du matériau ZB au refroidissement.

Une transition identique en termes de comportement est constatée entre 1000°C et 800°C. Elle se décompose également en deux phases successives : augmentation de la contrainte à rupture avec

conservation d'un allongement à rupture élevé à 900°C (au dessus de T<sub>g</sub>) ; accroissement important du module élastique avec réduction drastique de l'allongement à rupture à 800°C. Aussi, si la diminution de l'allongement à rupture se poursuit progressivement à partir de cette dernière température, une hausse importante de la contrainte à rupture est observée entre 530°C et l'ambiante. C'est donc aux basses températures que le phénomène de guérison a le plus d'impact sur les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau.

		E (Gpa)	$\sigma_r$ (Mpa)	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_l$ (%)
REFROIDISSEMENT	1500°C	1,6	50	6,17	8,91
	1200°C	2,8	117	6,72	8,60
	1000°C	2,3	85	5,28	8,64
	900°C	19	295	6,19	7,99
	800°C	44	491	2,58	2,64
	700°C	62	510	1,90	2,11
	530°C	53	514	1,46	1,56
	Tamb.	248	690	0,83	0,83

Tableau 3- 3. Propriétés mécaniques du matériau ZB en compression au refroidissement.

Les résultats des essais de compression au chauffage (en rouge) et au refroidissement (en bleu) sont reportés sur la figure 3-12 pour le matériau ZB. Les principales évolutions des propriétés mécaniques peuvent être résumées comme suit :

- au chauffage, après une dégradation du module élastique et de la contrainte à rupture à basse température (ambiante – 500°C), une accommodation de l'endommagement est obtenue par l'action des différentiels de dilatation aux températures intermédiaires. A partir de 800°C et jusqu'à 1000°C, les évolutions rhéologiques de la phase vitreuse (passage du T<sub>g</sub> à 890°C) induisent la transition d'un comportement relativement fragile à un comportement ductile. La transformation de phase monoclinique → quadratique ne montre que peu d'impact sur le comportement global du matériau, d'autant que les propriétés intrinsèques de la zircone quadratique ne peuvent expliquer une telle chute des propriétés mécaniques (E et  $\sigma_r$ ). Les contraintes à rupture sont alors plus faibles : si la phase vitreuse permet une mobilité des dendrites (augmentation de l'allongement à rupture), elle n'assure plus son rôle tampon de distribution des contraintes internes sur les dendrites qui peuvent entrer en contact sur des surfaces très réduites ;
- au refroidissement, les évolutions inverses sont retrouvées. A nouveau, le passage de la température de transition vitreuse a un impact prépondérant sur les propriétés mécaniques. Après une stabilisation entre 800°C et 500°C, la guérison se poursuit aux températures plus basses. Si le module élastique apparent est plus élevé après retour à l'ambiante qu'initialement, la contrainte à rupture est elle plus faible, signant l'endommagement global du matériau sur le cycle thermique.



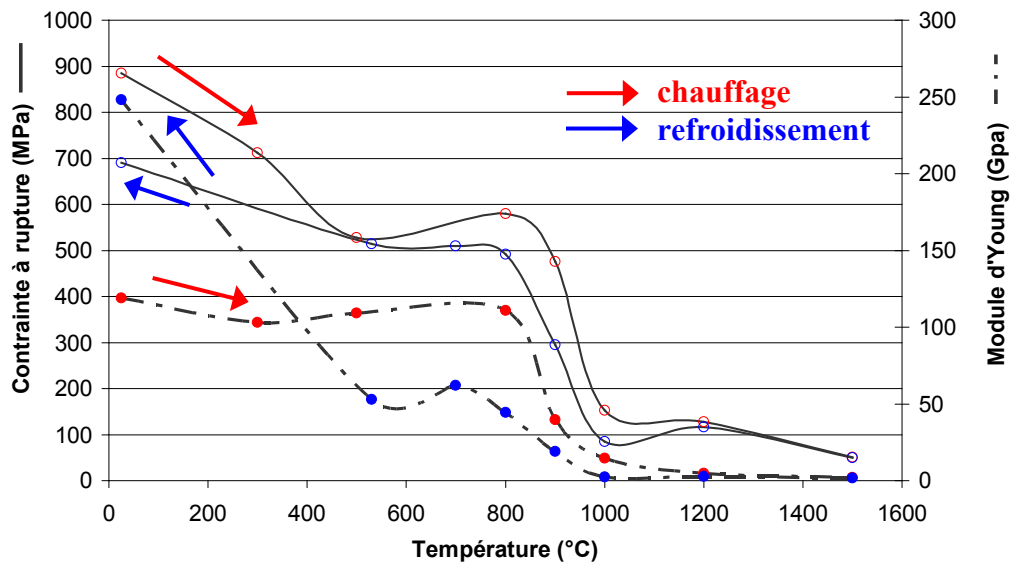


Figure 3- 12. Récapitulatif des propriétés mécaniques du matériau ZB en compression.

### 2.1.2. Matériau ZBY1

D'autres essais de compression ont été conduits au chauffage sur des éprouvettes cylindriques du matériau ZBY1 (figure 3-13 et tableau 3-4). Par rapport au matériau ZB, les propriétés mécaniques à l'ambiante sont plus faibles, sans doute en raison de la présence d'une forte porosité. D'un point de vue qualitatif, les mêmes évolutions sont néanmoins constatées. Le chauffage s'accompagne tout d'abord d'une baisse du module élastique et de la contrainte à rupture à basse température (ambiante – 500°C) suivie de leur restauration partielle jusqu'à 800°C. La résorption de l'endommagement est soulignée par la réduction des pieds de courbes, satisfaisant l'hypothèse de fermeture supposée des fissures aux températures intermédiaires.

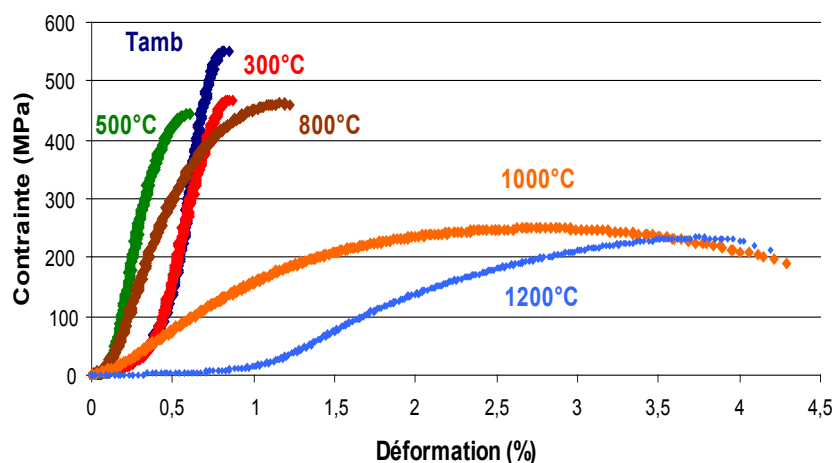


Figure 3- 13. Courbes ( $\sigma,\epsilon$ ) du matériau ZBY1 en compression au chauffage.

S'agissant du matériau ZBY1, une transition de comportement identique s'opère entre 800°C et 1000°C, malgré une température de transition vitreuse de la phase silicatée plus basse ( $T_g \approx 750^\circ\text{C}$ ). Sans disposer de données relatives à l'évolution des propriétés rhéologiques de la phase vitreuse, il

peut être supposé que sa viscosité reste plus élevée à haute température que pour le matériau ZB. Aussi, les valeurs de module apparent et de contrainte à rupture, mesurées pour le matériau ZBY1 à 1000°C et 1200°C, excèdent très largement celles évaluées aux mêmes températures pour le matériau ZB. Par ailleurs, au dessus de la température de transformation monoclinique → quadratique de la zircon, la contraction du squelette est révélée par un pied de courbe étendu ( $0\% < \epsilon < 1\%$ ) à 1200°C ; la contrainte à rupture n'augmente lors de l'essai qu'après résorption de la porosité consécutive à cette transformation.

		E (Gpa)	$\sigma_r$ (Mpa)	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_l$ (%)
<b>CHAUFFAGE</b>	Tamb.	174	550	0,81	0,81
	300°C	136	480	0,91	0,91
	500°C	141	444	0,61	0,61
	800°C	81	460	1,19	1,23
	1000°C	18	250	2,80	4,29
	1200°C	14	234	3,75	4,19

Tableau 3- 4. Propriétés mécaniques du matériau ZBY1 en compression au chauffage.

Au refroidissement, l'endommagement du matériau ZBY1 est davantage marqué que celui du matériau ZB (figure 3-14 et tableau 3-5). A basse température, en dessous de 500°C, une forte chute du module apparent et de la contrainte à rupture est observée ; à l'ambiante, les valeurs mesurées, respectivement 32 GPa et 140 MPa, sont sans commune mesure avec les valeurs initiales, respectivement 174 GPa et 550 GPa. A l'instar du matériau ZB, les courbes montrent des allongements à rupture plus élevés au refroidissement qu'au chauffage qui diminuent avec la température.

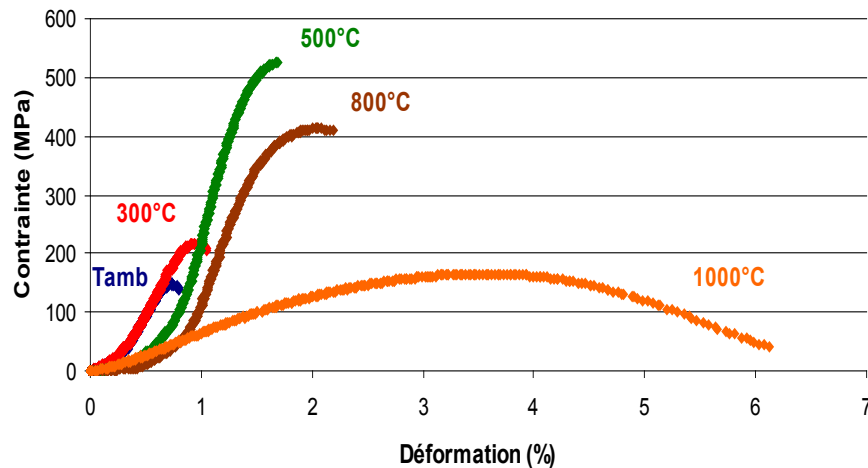


Figure 3- 14. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) du matériau ZBY1 en compression au refroidissement.

Si aux températures intermédiaires (500°C – 800°C), les valeurs restaurées de module apparent et de contrainte à rupture des deux matériaux sont comparables, deux mécanismes semblent s'affronter à plus basse températures au sein du matériau ZBY1 :

- résorption de la porosité au refroidissement, dévoilée par la réduction des pieds de courbes de 800°C à l'ambiante ;
- propagation des fissures, conduisant à une chute de la contrainte à rupture.

Plus accentué pour le matériau ZBY1, ce second mécanisme semble indiquer l'action de différentiels de dilatations plus importants au sein du squelette de zircon. Ce point fera l'objet d'un examen au chapitre suivant. Il convient par ailleurs de modérer cette remarque en rappelant que les échantillons

de ce matériau souffrent de la présence d'une forte porosité, modifiant les conditions intrinsèques d'obtention de défauts de taille critique menant à la rupture aux différentes températures.

		E (Gpa)	$\sigma_r$ (Mpa)	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_l$ (%)
REFROIDISSEMENT	1200°C	-	-	-	-
	1000°C	7,3	165	3,56	6,12
	900°C	-	-	-	-
	800°C	54	412	2,03	2,20
	500°C	76	525	1,69	1,69
	300°C	34	217	0,94	1,05
	Tamb.	32	148	0,73	0,81

Tableau 3- 5. Propriétés mécaniques du matériau ZBY1 en compression au refroidissement.

La figure 3-15 récapitule les résultats des essais de compression conduits pour le matériau ZBY1 au chauffage (en rouge) ainsi qu'au refroidissement (en bleu). Alors que les principales évolutions détaillées pour le matériau ZB sont retrouvées, les points particuliers suivants sont à noter :

- au chauffage, après une guérison aux températures intermédiaires (500°C – 800°C), une chute du module élastique et de la contrainte à rupture est observée aux mêmes températures que le matériau ZB (entre 800°C et 1000°C) alors que ni la température de transition vitreuse de la phase silicatée ni la température de transformation monoclinique → quadratique de la zircone ne correspondent à celles relevées pour ce matériau. En revanche, les propriétés mécaniques à haute température sont plus élevées ;
- au refroidissement, un fort endommagement est observé en dessous de 500°C alors que la guérison se poursuit jusqu'à l'ambiante pour le matériau ZB.

Ainsi, le matériau ZBY1 présente un comportement mieux adapté à son usage à haute température mais est très sensible au cyclage thermique qui se révèle très dommageable.

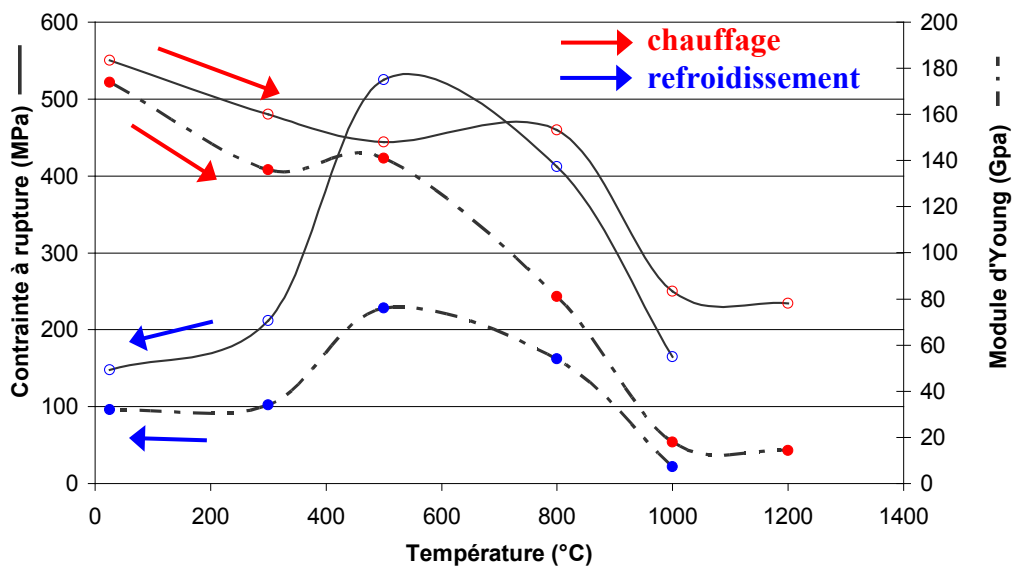


Figure 3- 15. Propriétés mécaniques du matériau ZBY1 en compression.

## 2.2. Etude en flexion quatre points

Ne disposant pas d'un nombre d'échantillons suffisamment élevé, une approche statistique (de type loi de Weibull) n'a pas pu être développée. A l'instar de l'évaluation des propriétés mécaniques par compression, trois essais ont été conduits pour chaque température ; les valeurs indiquées correspondent pour chaque température aux propriétés mécaniques mesurées les plus élevées. Les résultats, peu dispersés, mettent en lumière l'intérêt de la configuration d'essai adopté : en flexion quatre points, le moment fléchissant est constant et l'effort tranchant est nul entre les deux points d'appui centraux ; c'est justement dans cet espace que se propagent les fissures sur la face en traction de l'éprouvette. Ainsi, la probabilité de retrouver des défauts de taille critique identiques, au sein des volumes sollicités de différents échantillons, est quasi-constante.

### 2.2.1. Matériau ZB

Les évolutions des propriétés mécaniques au chauffage présentent de fortes similitudes avec celles observées en compression. Globalement, le matériau ZB montre une baisse de son module élastique et de sa contrainte à rupture avec l'augmentation de température ; seule la caractéristique mécanique obtenue à 800°C déroge à ce constat (figure 3-16). Le phénomène d'accommodation de l'endommagement au chauffage, déjà révélé par les mesures en résonance de barreau et par les essais de compression, est ici mis en lumière par des propriétés mécaniques comparables à celles mesurées à l'ambiante. La rupture en flexion étant consécutive à la propagation d'une fissure depuis la face en traction, cette restauration de la contrainte à rupture laisse supposer le développement de contraintes de compression par les différentiels de dilatation thermiques activés au chauffage.

A 300°C et 500°C, les courbes mécaniques présentent un comportement linéaire en deux parties, séparées par un point d'inflexion se positionnant à une contrainte d'environ 28 MPa. Cette valeur semble indiquer le seuil de chargement nécessaire à la fermeture des fissures au sein du volume sollicité en compression, augmentant ainsi la raideur de l'échantillon. Les deux hypothèses formulées sont compatibles : à 800°C, le module élastique n'évolue pas lors de l'essai, les fissures étant supposées refermées à cette température. Par ailleurs, la dissymétrie traction - compression est soulignée par les résultats. Si les allongements à rupture sont du même ordre de grandeur qu'en compression, les contraintes à rupture sont dix fois inférieures et les modules élastiques plus faibles (tableau 3-6).

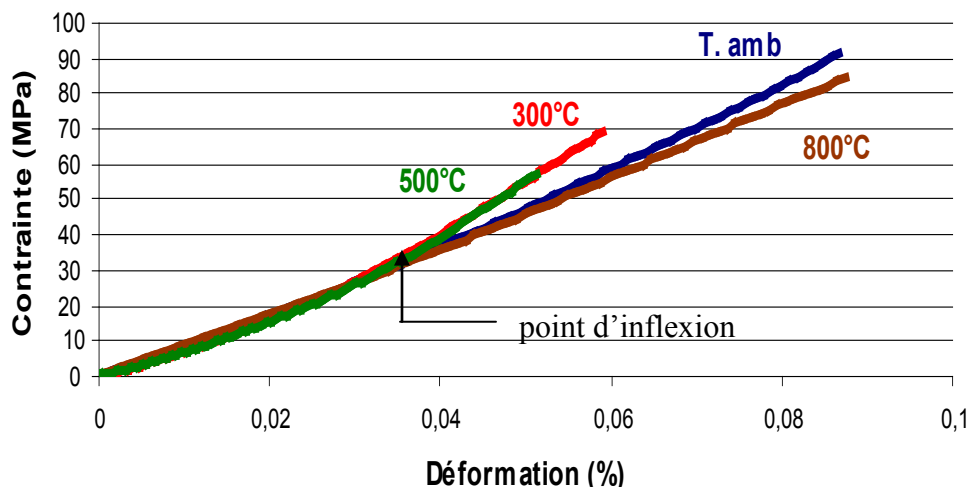


Figure 3- 16. Courbes ( $\sigma,\epsilon$ ) obtenues en flexion au chauffage – Matériau ZB.

		E (Gpa)	$\sigma_r$ (Mpa)	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_l$ (%)
<b>CHAUFFAGE</b>	Tamb.	120	91	0,09	0,09
	300°C	141	68	0,06	0,06
	500°C	127	55	0,05	0,05
	800°C	97	100	0,09	0,09
	1000°C	7,8	24	0,42	3,21
	1200°C	0,8	1,7	1,77	3,04

Tableau 3- 6. Propriétés du matériau ZB en flexion au chauffage.

Les essais de flexion réalisés pour le matériau ZB mettent également en évidence la transition progressive d'un comportement fragile à un comportement ductile entre 800°C (figure 3-16) et 1200°C (figure 3-27) au chauffage. Comme pour les essais de compression, cette transition s'effectue en deux étapes : augmentation de l'allongement ultime  $\epsilon_l$  entre 800°C et 1000°C (de 0,1 % à 3,2 %) puis diminution importante de la contrainte à rupture entre 1000°C et 1200°C (de 24 MPa à 1,7 MPa). Il est à noter que si l'allongement ultime reste quasi-constant entre 1000°C et 1200°C (figure 3-20), l'allongement à rupture augmente, passant de 0,42 % à 1,77 %. Ces valeurs restent néanmoins plus faibles que celles enregistrées en compression.

Aussi, cette transition de comportement, évaluée à l'échelle macroscopique de l'échantillon, semble être liée aux évolutions rhéologiques de la phase vitreuse. En effet, la transformation de phase monoclinique  $\rightarrow$  quadratique de la zircone ne peut expliquer ce phénomène, d'autant que les propriétés élastiques intrinsèques de la zircone quadratique sont légèrement supérieures à celles de la zircone monoclinique [COH 88].

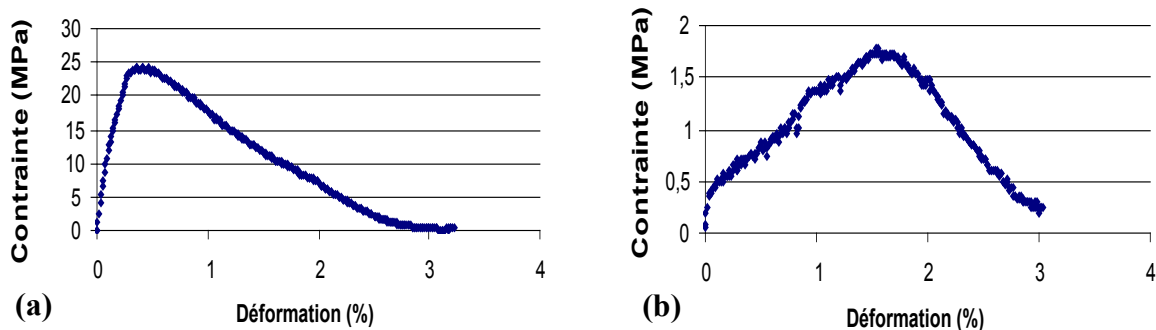


Figure 3- 17. Courbes ( $\sigma,\epsilon$ ) du matériau ZB en flexion ; (a) à 1000°C ; (b) à 1200°C.

### 2.2.2. Matériau ZBY1

Les résultats des essais de flexion, conduits en température sur des échantillons du matériau ZBY1, sont présentés sur la figure 3-18. La présence d'une importante porosité aggrave la fragilité du matériau qui montre des propriétés mécaniques plus faibles que le matériau ZB de l'ambiante à 1000°C (tableau 3-7). De plus, une dissymétrie de comportement traction - compression est trouvée : à l'ambiante, le module élastique en flexion est près de trois fois plus faible que le module évalué en compression (respectivement 67 GPa contre 174 GPa) ; de même, la contrainte à rupture est divisé par près de 15 (37 MPa en flexion contre 550 MPa en compression).

Aux températures intermédiaires, un phénomène de restauration des propriétés mécaniques est là aussi observé. Si les propriétés mécaniques connaissent une baisse avec l'augmentation de température de l'ambiante à 500°C, le module élastique et la contrainte à rupture sont plus que reconstitués à 800°C, avec un rétablissement du comportement élastique linéaire. Ce dernier semble indiquer, à l'instar du matériau ZB, la fermeture des fissures par l'action des différentiels de dilatation thermique au chauffage. Même si les propriétés mécaniques restent plus faibles pour le matériau ZBY1 à 800°C, ce phénomène de guérison est plus marqué, laissant à penser que les différentiels de dilatation, et par conséquent les contraintes internes de compression, sont plus élevés. Ce point fera l'objet d'un examen au chapitre suivant.

Comme précédemment, une transition d'un comportement fragile à un comportement ductile est observée entre 800°C et 1200°C (figure 3-18). Cela conforte notre hypothèse de la prépondérance du rôle de la phase vitreuse dans le comportement macroscopique du matériau : cette transition s'opère sur la même plage de température que pour le matériau ZB alors que la transformation de phase monoclinique → quadratique de la zircone est rencontrée à une température inférieure. Par ailleurs, cette modification de forme allotropique ne peut être à l'initiative de cette transition de comportement étant donné qu'elle intervient postérieurement, à 1050°C.

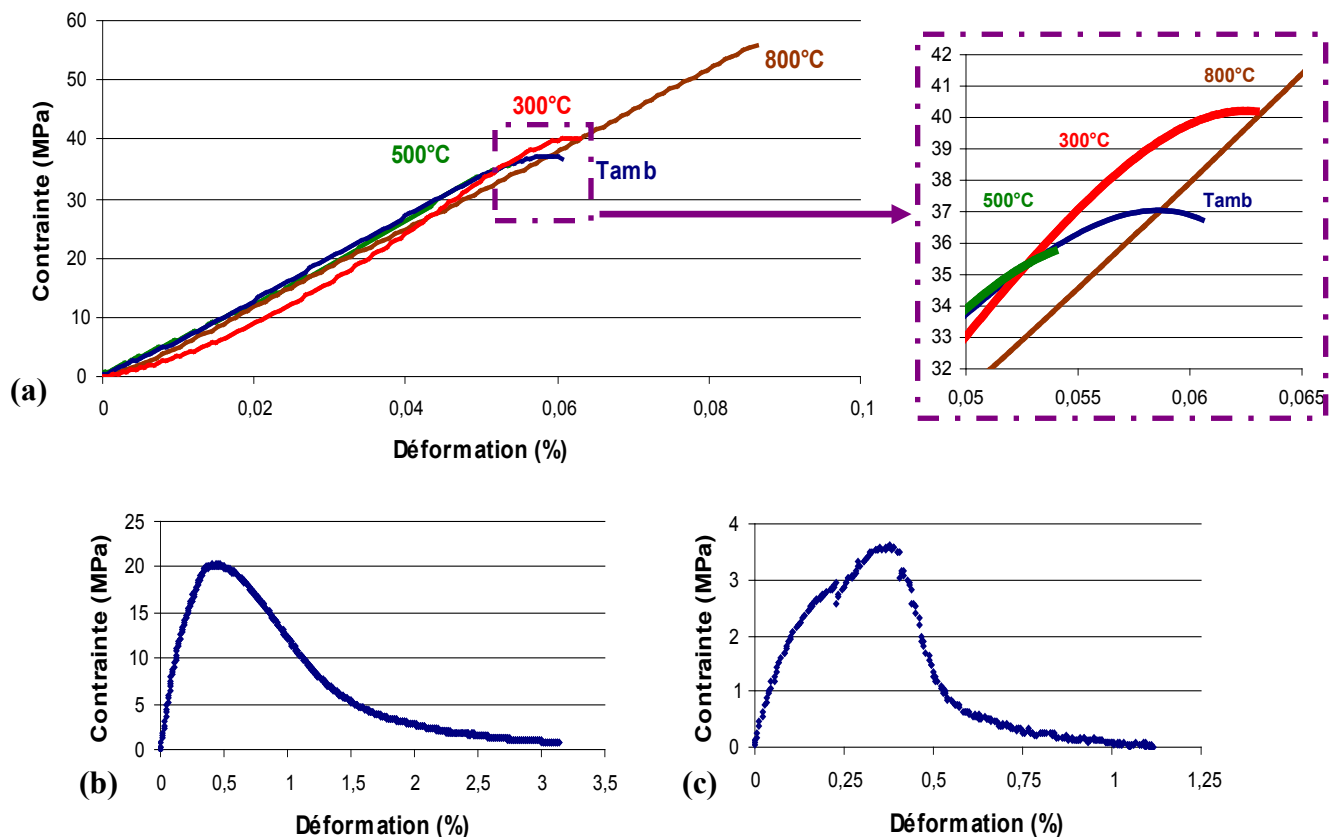


Figure 3- 18. Courbes ( $\sigma,\epsilon$ ) du matériau YBZ1 obtenues en flexion au chauffage ; (a) de l'ambiante à 800°C ; (b) à 1000°C ; (c) à 1200°C.

		E (Gpa)	$\sigma_r$ (Mpa)	$\epsilon_r$ (%)	$\epsilon_l$ (%)
<b>CHAUFFAGE</b>	Tamb.	67	37	0,06	0,06
	300°C	79	40	0,06	0,06
	500°C	67	36	0,05	0,05
	800°C	66	56	0,09	0,09
	1000°C	6,9	20	0,45	3,14
	1200°C	1,9	3,5	0,38	1,12

Tableau 3- 7. Propriétés mécaniques du matériau ZBY1 en flexion au chauffage.

A haute température, le matériau ZBY1 présente de meilleures propriétés mécaniques que le matériau ZB. En effet, malgré une contrainte à rupture plus faible à 1000°C (20 MPa contre 25 MPa), il surpasse le matériau ZB à 1200°C ( $\sigma_r \approx 3,5$  MPa contre 1,5 MPa), température plus proche de celle rencontrée en service. L'allongement à rupture reste par ailleurs contenu à 1200°C (0,48 % pour le matériau ZBY1 contre 1,77 % pour le matériau ZB) ; il en est de même pour l'allongement ultime que demeure très réduit pour le matériau ZBY1 ( $\epsilon_l \approx 1,12$  %). Ces éléments mettent en évidence les différences dans l'évolution des propriétés rhéologiques des phases vitreuses ; à haute température, celle du matériau ZBY1 conserve une viscosité plus élevée.

### 3. Etude fractographique

L'examen des faciès de rupture a été réalisé pour les éprouvettes sollicitées en flexion quatre points. A haute température, un déplacement important des points d'application de la charge a été nécessaire pour séparer les deux fragments de l'éprouvette, la phase vitreuse en assurant la cohésion malgré la ruine du squelette de zircon. Aussi, une attention particulière a été portée à la position du faciès de rupture ; les éprouvettes présentant une fissuration au droit d'un des points d'appui, résultant d'une concentration locale de contraintes par contact, ont été écartées. Les observations ont été réalisées à l'ambiante par microscopie électronique à balayage, après prélèvement par découpe à l'aide d'une meule diamantée et métallisation à l'or.

Cette démarche vise à apporter des éléments de compréhension des comportements thermomécaniques constatés précédemment pour les matériaux ZB et ZBY1. Outre la visualisation des défauts consécutifs à l'élaboration des ces réfractaires électrofondus, le rôle joué par les deux constituants, phase vitreuse et squelette de zircon, est discuté. L'étude se focalise en particulier sur l'investigation des deux comportements qui se succèdent en température : fragile et ductile. La morphologie de la phase vitreuse est décrite ; les différences entre les deux matériaux sont mises en évidence.

#### 3.1. Matériau ZB

La figure 3-19 présente les éprouvettes du matériau ZB après essai de flexion quatre points à différentes températures. De l'ambiante à 800°C, la rupture brutale se traduit par la propagation d'une macrofissure de la face en traction vers la face initialement en compression ; l'endommagement se manifeste sur l'ensemble de l'éprouvette avec une forte concentration de microfissures autour de la section de rupture (cf. chap. 5). A plus haute température (900°C – 1200°C), la rupture est précédée d'une importante déformation qui peut être qualifiée improprement de plasticité. Les paragraphes suivants s'attachent à montrer que cette déformation n'est pas intrinsèque au squelette de zircon mais induit par le comportement de la phase vitreuse qui permet de contenir l'endommagement. Des ouvertures de fissures, souvent multiples, sont en effet observées depuis la face en traction. La contrainte appliquée est intégralement relaxée sans que ces fissures ne se propagent au travers de l'épaisseur de l'éprouvette. L'essai mécanique s'achève ainsi sans séparation des deux segments de l'échantillon.

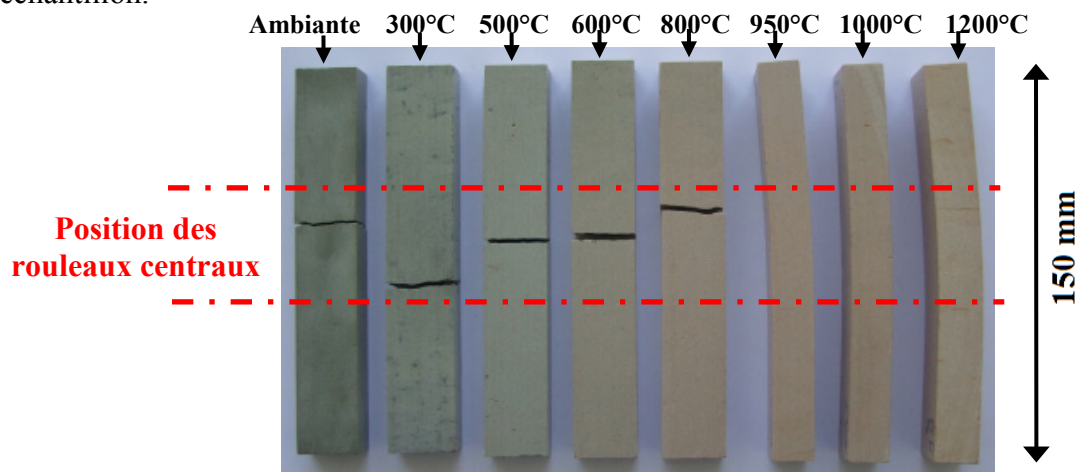


Figure 3- 19. Barrettes de flexion du matériau ZB après chauffage et retour à l'ambiante.



Macroscopiquement, les éprouvettes du matériau ZB présentent un certain nombre de défauts propres au procédé de fabrication, par coulage :

- porosités sphériques dont le diamètre peut dépasser le millimètre. Elles sont issues de la formation d'inclusions gazeuses au cours de la solidification par germination de bulles dans le liquide puis encapsulation de ces bulles dans le solide. L'origine de ce phénomène est le rejet par le solide, donc l'accumulation en avant du front de solidification, d'impuretés résiduelles susceptibles de précipiter sous forme gazeuse [WIL 73] ;
- porosités de formes quelconques correspondant à des zones de retassure. A l'instar de celles observées en fonderie d'aluminium, elles correspondent à un déficit d'alimentation en liquide pendant la phase de solidification qui s'accompagne d'un retrait ;
- pour une même température, variations de coloration indiquant des amas de phase vitreuse (très visible en gris-bleu sur l'éprouvette sollicitée à 300°C) ou de légères fluctuations de la teneur en zircon, cette phase étant sujette à sédimentation au sein du bloc [YEU 06].

Par ailleurs, une coloration progressive des éprouvettes intervient en température. Sans pouvoir préjuger du paramètre conditionnant cette coloration (température maximale atteinte, durée de la sollicitation au dessus d'une température seuil), l'hypothèse la plus vraisemblable est celle d'un phénomène d'oxydation dans l'environnement du four. La phase vitreuse contient notamment, dans une faible proportion, des ions fer II qui, sous l'action du dioxygène de l'air, sont oxydés en hydroxyde de fer III (couleur orangée). Le fait que cette coloration se cantonne en peau, limitée par les capacités de transport d'oxygène au sein du volume, ajoute du crédit à cette hypothèse.

### 3.1.1. Rupture fragile

Les faciès de rupture des éprouvettes sollicitées à l'ambiante (figure 3-20) ainsi qu'à 800°C (figure 3-21) sont en tous points identiques. A faible grandissement ( $\times 100$ ), l'intégralité des dendrites de zircon y présentent un endommagement par rupture transgranulaire. Résultant d'un mécanisme de clivage granulaire, ce type d'endommagement explique le caractère fragile de la rupture. De nombreux débris de zircon sont par ailleurs observés. Aussi, les défauts macroscopiques responsables de la fragilité du matériau sont identifiés : il s'agit principalement de porosités – majoritairement dans la phase vitreuse et rarement au sein des dendrites de zircon – et d'amas de phase vitreuse. Les premières, agissant comme des concentrateurs de contraintes, entraînent une rupture prématurée en traction : à l'instar des autres matériaux céramiques, les propriétés mécaniques des réfractaires électrofondus sont d'autant meilleures que leur densité est élevée. Les secondes participent à ce phénomène de concentration de contraintes en modifiant localement le champ de contraintes et donc la distribution de la sollicitation macroscopique sur les dendrites de zircon.

A plus forts grandissements ( $\times 1000$  –  $\times 10\ 000$ ), de nombreuses microfissures sont observées. Elles sont davantage présentes au sein du squelette de zircon mais se manifestent également dans la phase vitreuse. En revanche, ces microfissures ne se propagent que très rarement d'une phase à l'autre. Il semble donc exister un mécanisme de fissuration interne à la zircon. Ce dernier peut trouver son origine dans la forte anisotropie de dilatation thermique de la zircon, à l'échelle de la maille cristalline, rapportée dans la littérature [BAY 73]. Les contraintes internes ainsi engendrées, renforcées par les différentiels de dilatation entre le squelette de zircon et la phase vitreuse, provoquerait

l'initiation et la propagation des microfissures. Ce point fera l'objet d'une étude approfondie au chapitre suivant.

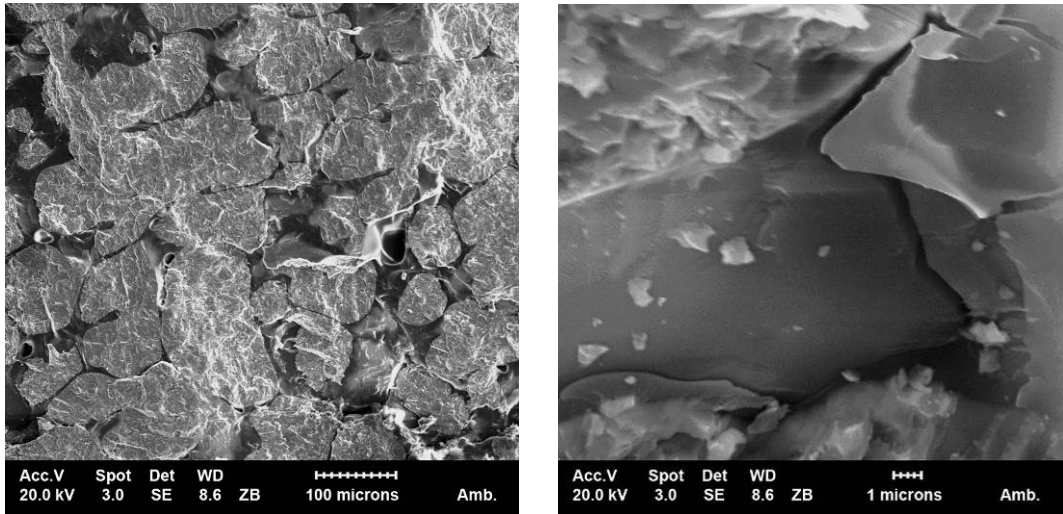


Figure 3- 20. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB à l'ambiante.

Aussi, les faciès de rupture sont très chahutés, laissant à penser que chaque dendrite de zircone accueille un nombre important de domaines cristallographiques. Il est de ce fait très délicat de distinguer le sens de propagation de la microfissure ayant conduit à la rupture. Sur la figure 3-21 (micrographie de gauche), un faciès à rivières, typique d'une rupture fragile par clivage granulaire, est observé. De manière analogue aux aciers ferritiques, le clivage se caractérise par une décohésion transcristalline traversant le domaine cristallographique le long de plans de la même famille, donnant un aspect brillant. La fissure se transmet rapidement aux domaines voisins par réamorçages. La multiplicité des amorces aux frontières de ces domaines donne de nombreux départs de clivages sur des plans de décohésion voisins, qui se rejoignent par des marches dessinant des « ruisseaux » puis des « rivières », indiquant la direction de propagation de la rupture (symbolisée par la flèche rouge). Par ailleurs, peu de décohésions interviennent à l'interface entre les dendrites de zircone et la phase vitreuse. Dans une grande majorité des cas, il s'agit en fait d'un phénomène de cavitation généré pendant le cycle thermique qui crée un décollement entre les deux phases. La rupture dans la phase vitreuse s'effectue quant à elle préférentiellement dans le sens perpendiculaire à l'interface.

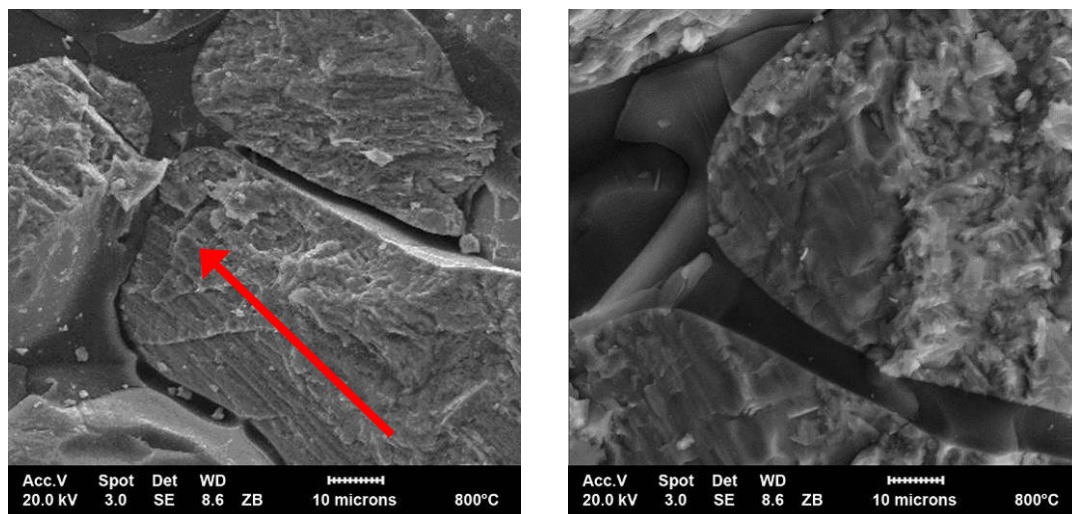


Figure 3- 21. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB après essai à 800C.

### 3.1.2. Ductilité à haute température

Les origines de la transition de comportement mécanique subie par le matériau ZB entre 800°C et 1000°C sont mises en évidence par l'observation des faciès de rupture des échantillons sollicités à haute température. Placée au dessus de sa température de transition vitreuse ( $T_g \approx 890^\circ\text{C}$ ), la phase silicatée présente logiquement un comportement visqueux ; elle ne participe donc plus directement à la résistance du matériau et permet de plus l'extraction sans rupture de nombreuses dendrites de zircon non enchevêtrées. Ainsi, seule une faible proportion de la section de l'échantillon est fracturée, en adéquation avec la baisse de contrainte à rupture enregistrée. La zircon conserve par ailleurs un comportement fragile à haute température caractérisé par des ruptures transgranulaires par clivage.

La morphologie de la phase vitreuse intergranulaire traduit l'évolution de sa viscosité en température :

- à 1000°C (figure 3-22), des filaments se forment. La phase vitreuse permet d'ores et déjà l'extraction de nombreuses dendrites de zircon mais conserve leurs empreintes ;
- à 1200°C (figure 3-23), la phase silicatée se présente sous la forme d'un film continu accompagné d'un pontage entre les dendrites fracturées. Seules celles d'une taille importante sont visibles, les autres étant recouvertes de phase vitreuse ou ayant été extraites ;
- à 1500°C (figure 3-24), ce film continu est uniformément réparti et recouvre quasi intégralement le squelette de zircon.

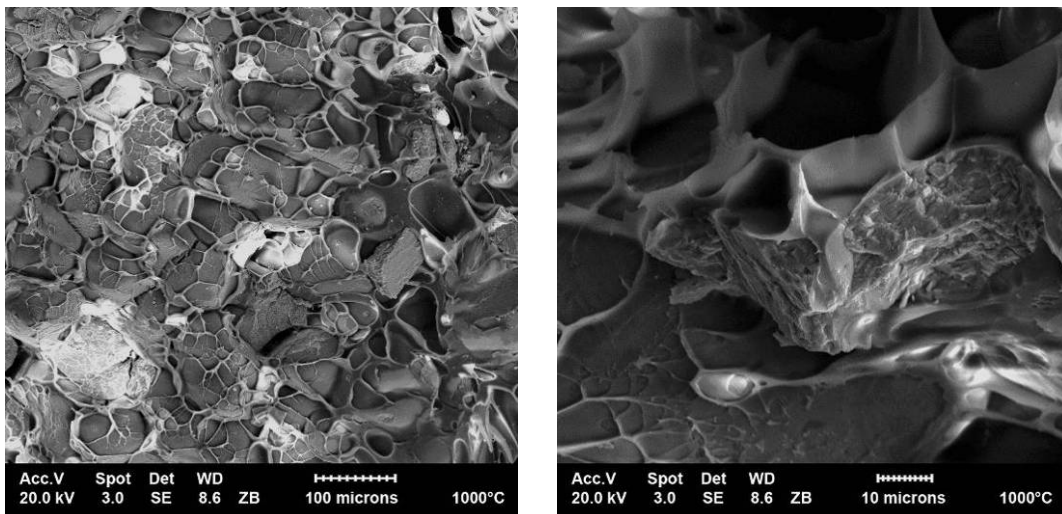


Figure 3- 22. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB après essai à 1000°C.

Les fissures observées après retour à l'ambiante sont révélatrices des différentiels de dilatations qui s'exercent au refroidissement, à la fois au sein des dendrites et entre le squelette de zircon et la phase vitreuse. Dans la phase vitreuse, ces microfissures continuent de se développer perpendiculairement à l'interface avec la zircon. Contrairement aux sollicitations en traction, les essais de compression réalisés au chauffage conduisent, dès 1200°C, à un émiettement du faciès de rupture après retour à l'ambiante (aspect en « grains de sable »). Il n'en est pas de même après une sollicitation thermique pure. La transformation monoclinique  $\rightarrow$  quadratique ne peut donc pas être tenue pour seule

responsable, mais, contrariée par une sollicitation mécanique, elle peut entraîner une dégradation irréversible du matériau.

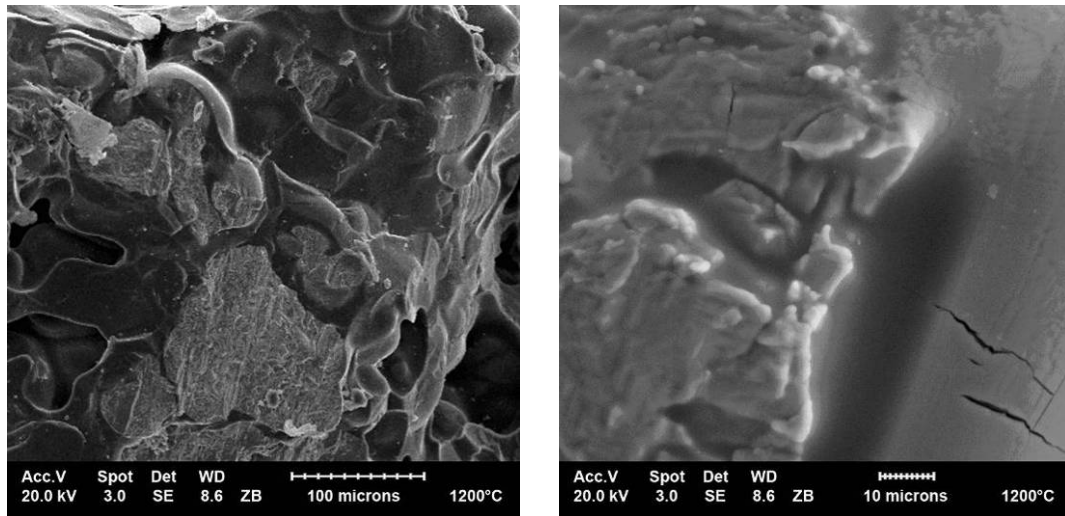


Figure 3- 23. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB après essai à 1200°C.

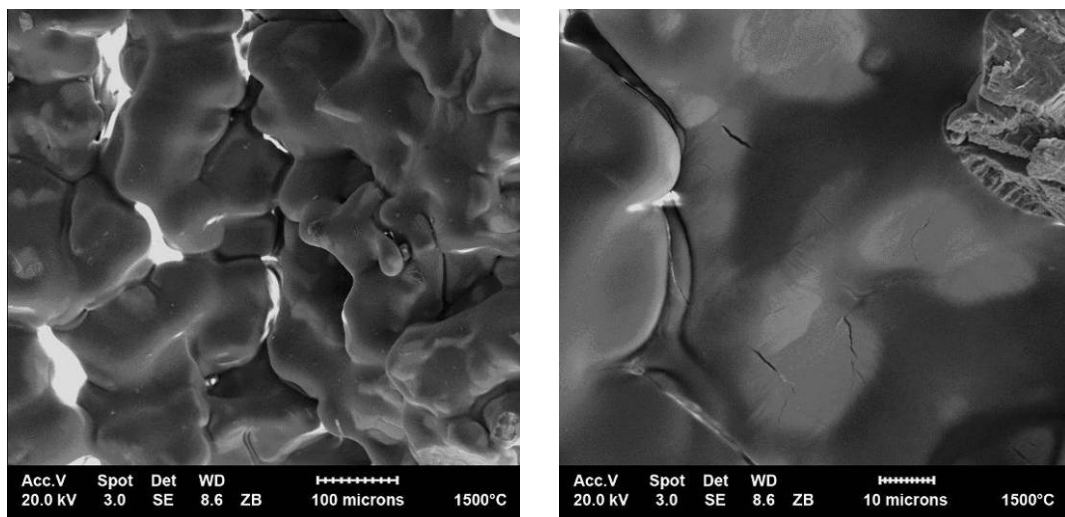


Figure 3- 24. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB après essai à 1500°C.

### 3.2. Matériau ZBY1

Au chauffage, les éprouvettes sollicitées en flexion quatre points montrent les mêmes évolutions que celles du matériau ZB. Les deux modes de ruptures successifs sont retrouvés (figure 3-25) : rupture fragile par propagation d'une macrofissuration de l'ambiante à 800°C puis rupture ductile caractérisée par l'ouverture de multiple fissures de plus petites tailles sans séparation des deux segments de l'échantillon, précédée d'une importante déformation. Les défauts propres au procédé d'élaboration sont également observés mais dans des proportions différentes. Si les amas de phase vitreuse se font plus rares, de nombreuses zones de retassures et porosités, y compris au sein de la zircone, affectent le matériau ZBY1. Aussi, il est a priori surprenant de constater des propriétés mécaniques plus élevées pour ce matériau à haute température. Il sera montré dans ce qui suit que la phase vitreuse y revêt un comportement très différent.

Par ailleurs, une coloration des échantillons du matériau ZBY1 intervient également au chauffage. Elle se différencie de celle des échantillons du matériau ZB en ce qu'elle reste moins prononcée tout en se teintant d'une nuance de jaune. Cette dernière est en partie attribuable à la présence d'yttrine  $Y_2O_3$  au sein du squelette de zircone : les éprouvettes du matériau ZBY7 montrent une couleur jaune d'or après sollicitation thermique à haute température alors que la formulation de la phase vitreuse est identique à celle du matériau ZBY1. Les dissimilitudes de coloration avec le matériau ZB ne peuvent néanmoins pas s'expliquer par une faible variation de la teneur (+ 1%) en yttrine ; elles mettent en évidence une modification de la composition de la phase vitreuse. L'hypothèse de l'oxydation d'impuretés métalliques reste compatible.

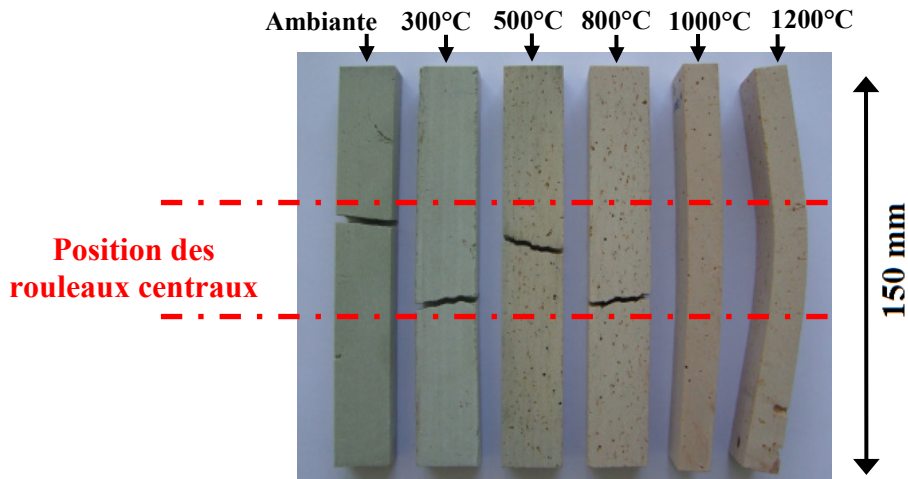


Figure 3- 25. Barrettes de flexion du matériau ZBY1 au chauffage.

### 3.2.1. Rupture fragile

De l'ambiante (figure 3-26) à 800°C (figure 3-27), les éprouvettes du matériau ZBY1 présentent un endommagement transgranulaire par clivage. Contrairement au matériau ZB, les dendrites de zircone sont affectées de porosités de taille micrométrique, impuretés gazeuses piégées lors de la solidification. Les faciès de rupture paraissent cependant moins chahutés et accueillent des débris de zircone de manière plus exceptionnelle. Si elles accueillent un nombre de microfissures plus réduit, celles-ci sont plus ouvertes, tendant à indiquer que l'anisotropie de dilatation thermique de la zircone partiellement stabilisée est plus forte que celle de la zircone monoclinique pure. Ces considérations d'ordre microstructural feront l'objet d'un examen au chapitre suivant où l'arrangement des domaines cristallographiques et leurs confrontations éventuelles seront investigués.

Aussi, les fissures ne se propagent que très occasionnellement de la phase vitreuse au squelette de zircone ; elles restent propres à chacune des deux phases. Au sein de la phase silicatée, elles se manifestent perpendiculairement aux interfaces avec les dendrites, révélant les contraintes internes de compression s'exerçant soit par la redistribution des contraintes macroscopiques appliquées soit, dans le cas d'une sollicitation thermique, par le jeu des différentiels de dilatation. A ces microfissures, plus nombreuses que dans le matériau ZB, et aux porosités présentes dans la phase vitreuse s'ajoutent des décohésions interfaciales. Elles apparaissent aux frontières des dendrites en dépit de l'absence de cavitation : il s'agit donc d'un phénomène distinct de la microfissuration qui pourrait s'initier par des mécanismes de concentration de contraintes aux abords de défauts. Cette plus grande fragilisation de la phase vitreuse met en lumière des différentiels de dilatation thermique plus importants entre les deux phases. Si sur ce plan, le matériau ZBY1 paraît moins optimisé que le matériau ZB, il conserve

néanmoins de meilleures propriétés mécaniques à haute température grâce à l'évolution des propriétés rhéologiques de sa phase vitreuse. Un compromis est donc certainement à trouver.

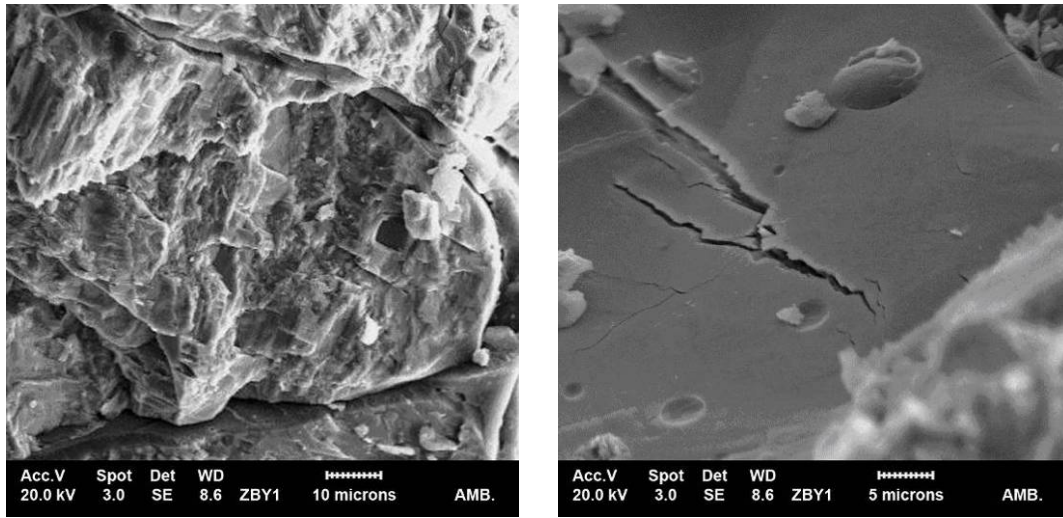


Figure 3- 26. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZBY1 à l'ambiante.

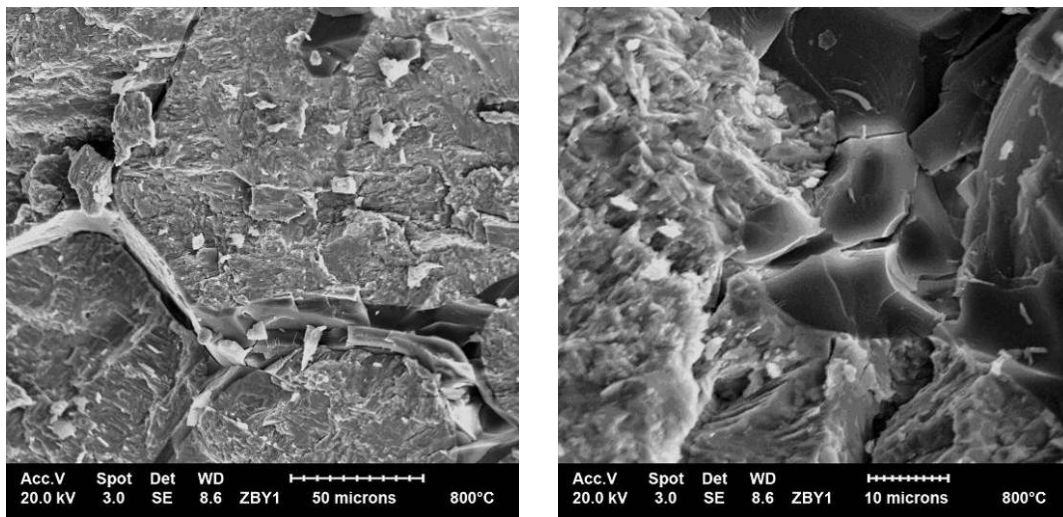


Figure 3- 27. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZBY1 après essai à 800°C.

### 3.2.2. Ductilité à haute température

Pour le matériau ZBY1, au-delà de 800°C, les propriétés mécaniques sont également liées à la rhéologie de la phase vitreuse intergranulaire. Son comportement linéaire élastique à basse température est, à l'instar du matériau ZB, remplacé par un comportement de type visqueux. Alors que la température de transition vitreuse est annoncée comme étant plus basse ( $T_g \approx 750^\circ\text{C}$  contre  $890^\circ\text{C}$  pour le matériau ZB), la phase silicatée conserve une viscosité plus élevée à haute température. A 1000°C (figure 3-28), le faciès de rupture observé à faible grandissement (x 100) semble indiquer une rupture fragile. A plus fort grandissement, la phase vitreuse montre en fait une aptitude à la déformation plastique accompagnée de l'extraction des dendrites de zircon de petite taille. Les décohésions à l'interface entre le squelette de zircon et la phase silicatée disparaissent, comblées par la légère mobilité de cette dernière. A 1200°C, la baisse de la viscosité de la phase vitreuse est

soulignée par l'apparition de longs filaments (figure 3-29) qui témoignent de la séparation des deux segments de l'éprouvette et indiquent ainsi le sens de propagation de la macrofissure lors de la rupture (symbolisé par la flèche en rouge).

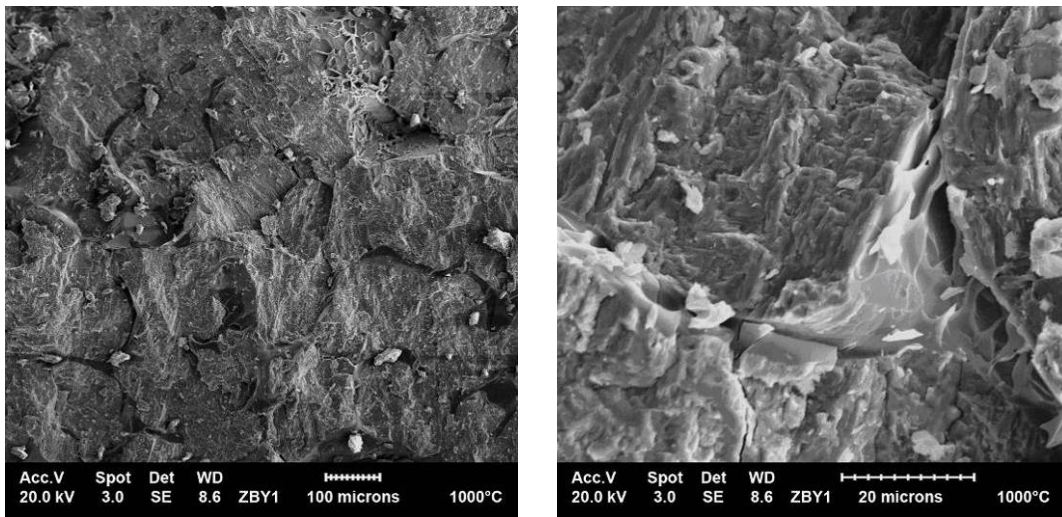


Figure 3- 28. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZBY1 après essai à 1000°C.

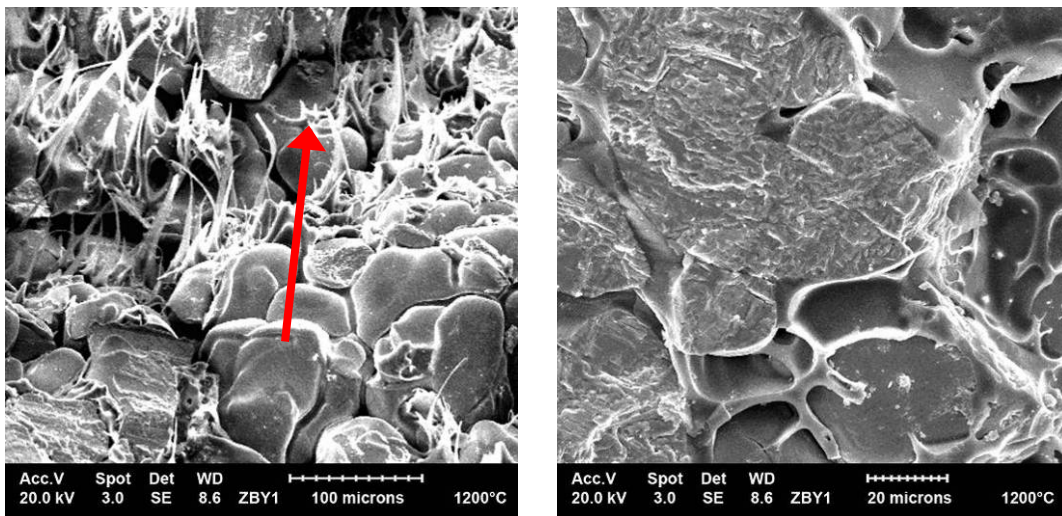


Figure 3- 29. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZBY1 après essai à 1200°C.

Aussi, les différences constatées en termes de contraintes à rupture entre les deux matériaux appellent les commentaires suivants :

- pour le matériau ZBY1, la viscosité élevée de la phase vitreuse à 1200°C permet à cette dernière d'encaisser une partie des contraintes appliquées alors que seul le squelette de zircon de du matériau ZB est sollicité à cette température ;
- à haute température, les défauts présents au sein de la phase vitreuse ne se comportent plus en concentrateurs de contraintes du fait des aptitudes à la plasticité de la phase vitreuse. Ils ne conditionnent donc plus les propriétés mécaniques aussi fortement qu'à l'ambiante ;

- le diamètre moyen de dendrites fracturées et leur nombre paraissent plus élevés pour le matériau ZBY1. Si les travaux menés par Madi [MAD 06] concluent que le taux de percolation 3D est égal à 1 pour la phase vitreuse et le squelette de zircone de différents réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone, c.-à-d. qu'il y a continuité des deux phases au sein des matériaux, l'imbrication des dendrites le long de la section de rupture (malheureusement non décrite de manière fidèle par la percolation 2D) semble plus forte pour le matériau ZBY1.



#### 4. Conclusion sur le comportement thermomécanique des réfractaires électrofondus

Les analyses dilatométriques préliminaires, en plus de révéler les températures des transformations monoclinique  $\rightarrow$  quadratique et inverse de la zirconne pour les différents matériaux de l'étude, montrent une augmentation du coefficient de dilatation macroscopique avec la teneur en yttrium. Aussi, les différentiels de dilatation thermique qui s'exercent au sein de ces matériaux ne sont pas supposés égaux. Reprenant les avancées du précédent programme de recherche, l'existence d'un phénomène de fissuration sous contrainte est investiguée et confirmée à température ambiante. Comparable à un mécanisme de corrosion sous contrainte, ce phénomène aboutit, en présence d'eau, à la relaxation par propagation de fissures des contraintes internes générées par ces différentiels. Il semble néanmoins se limiter en peau, comme en témoigne les modifications de coloration après cycle thermique ; s'il est très endommageant à l'échelle de l'éprouvette, il doit avoir un impact plus modéré à l'échelle du bloc électrofondu. Ces observations sont confortées par les essais en résonance de barre. Les cycles d'hystérésis décrits en température par le module élastique des matériaux mettent en lumière l'endommagement consécutif à la cuisson ainsi que les possibilités de restauration des propriétés offertes lors d'un cycle thermique. Ces dernières se trouvent contrôlées à haute température par la viscosité des phases vitreuses, permettant une accommodation des défauts, et à plus basse température par les différentiels de dilatation qui s'exercent entre le squelette de zirconne et la phase silicatée. L'endommagement plus réduit constaté pour le matériau ZB après retour à l'ambiante semble indiquer une meilleure adéquation dilatationnelle entre ces deux phases, alors même que les différentiels assurent la fermeture des fissures au chauffage ; s'opposant à la chute intrinsèque de module élastique au chauffage, ce mécanisme conduit à la stabilisation du module élastique sur la gamme (500°C – 800°C). Par ailleurs, aucun impact de la transformation monoclinique  $\rightarrow$  quadratique n'est révélée.

Les propriétés mécaniques à la rupture de matériaux ZB et ZBY1 ont été évaluées en compression ainsi qu'en flexion quatre points. Les résultats montrent des évolutions similaires en température pour ces deux matériaux. La dissymétrie de comportement traction – compression est également mise en évidence par la comparaison des modules élastiques et des contraintes à ruptures, respectivement deux et dix fois plus faibles en flexion. Aux températures basses et intermédiaires, la restauration des propriétés mécaniques est retrouvée. Très marquée à 800°C, température pour laquelle un rétablissement du comportement élastique linéaire est observé, cette restauration trouve son origine dans la fermeture de fissures et le développement de contraintes internes de compression s'opposant aux contraintes de traction appliquées. Aussi, entre 800°C et 1200°C, une transition d'un comportement fragile à un comportement ductile est constatée. Cette transition s'effectue en deux étapes : augmentation de l'allongement ultime entre 800°C et 1000°C puis diminution importante de la contrainte à rupture entre 1000°C et 1200°C. Cela conforte l'hypothèse de la prépondérance du rôle de la phase vitreuse dans le comportement macroscopique des matériaux, cette transition s'opérant sur la même plage de température pour les matériaux ZB et ZBY1 alors que la transformation de phase monoclinique  $\rightarrow$  quadratique de la zirconne intervient à des températures différentes. Au refroidissement, en dépit d'une guérison marquée par une augmentation des propriétés mécaniques, un endommagement est souligné par les valeurs de module élastique et d'allongement à rupture qui restent plus faibles qu'au chauffage. Par ailleurs, les valeurs plus faibles observées pour le matériau ZBY1 témoignent d'une plus forte viscosité de sa phase vitreuse à haute température et de différentiels de dilatation thermique avec le squelette de zirconne plus importants en dessous de la température de transition vitreuse.

Les observations fractographiques menées sur les faciès de rupture des échantillons de flexion confirment le rôle prépondérant de la phase vitreuse sur la résistance des matériaux. Les deux comportements décrits précédemment, fragile et ductile, s'expliquent en effet par l'évolution des propriétés rhéologiques de la phase silicatée. Dès 1000°C, la baisse de sa viscosité pour le matériau ZB conduit à une décohésion sans rupture d'une large majorité des dendrites de zircon ; seules celles qui participent à la continuité du squelette se retrouvent sollicitées mécaniquement, ce qui entraîne la chute brutale du module élastique et de la contrainte à rupture. A 1200°C, ce phénomène s'intensifie pour le matériau ZB alors qu'il apparaît pour le matériau ZBY1. L'hypothèse selon laquelle la viscosité de la phase vitreuse de ce dernier reste plus élevée à haute température est ainsi vérifiée. A plus basse température, la rupture fragile intervient préférentiellement au droit de défauts tels que porosités ou amas de phase vitreuse. Aussi, afin de préciser les mécanismes identifiés, l'étude nécessite d'être poursuivie à une échelle plus fine, celle de la dendrite de zircon. L'origine de la microfissuration sous sollicitation thermique et le développement de différentiels de dilatation feront l'objet d'un examen au chapitre suivant.



# *Chapitre 4*

## *Etude de la microfissuration par EBSD et DRX*



## - Chapitre 4 -

### **Etude de la microfissuration par EBSD et DRX – Corrélation entre l’endommagement et l’arrangement des domaines cristallographiques.**

Les résultats discutés dans ce chapitre visent à préciser, par une étude de la microstructure, les mécanismes conduisant à l’endommagement des réfractaires électrofondus par microfissuration. Alors que les incidences de cet endommagement ont été mises en évidence et évaluées à l’échelle macroscopique dans le chapitre précédent, il s’agit ici de se placer à une échelle locale microscopique, celle des domaines cristallographiques.

Les expérimentations préliminaires, nous ayant menés sur la piste d’une origine cristallographique de l’endommagement, sont développées dans la première partie. L’imagerie des électrons rétrodiffusés est sans conteste le point de départ de notre réflexion. L’application de cette technique conduit à l’observation d’une fissuration aux frontières des domaines cristallographiques. L’hypothèse de la coexistence à basse température de zircon monoclinique et quadratique, entraînant le développement de contraintes internes par différentiel de dilatation entre les deux phases, est investiguée.

Dans la deuxième partie, les structures cristallines des zircons monocliniques et quadratiques contenues dans les différents matériaux sont précisément déterminées. L’évaluation des paramètres de mailles de ces structures en température, par diffraction des rayons X et affinement de Rietveld, permet le calcul des coefficients de dilatation à l’échelle de la maille cristalline. L’extrapolation de ces paramètres aux températures de transition de la zirconite permet l’évaluation des variations de volumes correspondantes.

Enfin, les cartographies EBSD réalisées sur trois des matériaux de l’étude (ZB, ZBY1 et ZBY7) permettent de reconstituer l’histoire de la microfissuration. A partir des domaines cristallographiques à température ambiante, les domaines parents quadratiques et cubiques sont reconstruits. Dans ce domaine, les résultats du logiciel ARPEGE [CAY 07a] sont confortés par la correspondance des figures de pôles expérimentales et simulées. Au regard de ces constatations, la prédisposition des matériaux à la microfissuration est comparée et discutée.

## **1. Mise en évidence de l’impact de la microstructure sur l’endommagement**

### **1.1. Imagerie des électrons rétrodiffusés**

Les premières observations menées en imagerie des électrons rétrodiffusés, réalisées sur le matériau ZB, permettent de révéler des contrastes d’orientation cristalline. Pour ce matériau, la zirconite est entièrement monoclinique à température ambiante, la phase quadratique n’ayant pas été mise en évidence par les analyses de phases en diffraction des rayons X (avec une sensibilité relative de quelques pourcents). Sans que ne puisse être exclue à ce stade la présence de quelques domaines quadratiques nanométriques, ces contrastes permettent de distinguer les différents domaines monocliniques au sein des dendrites. Il est à noter que la microfissuration se développe selon deux modes bien identifiables (figure 4-1) :

- mode 1 : propagation des fissures le long des frontières des domaines, dite longitudinale ;
- mode 2 : propagation des fissures perpendiculairement à ces frontières, dite transversale.

La fissuration semblant se développer en raison de la désorientation des domaines cristallographiques, avec une activation plus importante à basse température au refroidissement (cf. chapitre 3), l'hypothèse d'une origine résidant dans le différentiel de dilatation thermique entre domaines peut être formulée. En effet, rappelant l'anisotropie de dilatation thermique de la zircon, un refroidissement ou un chauffage du squelette de zircon doit conduire au développement de contraintes internes s'illustrant aux frontières des domaines.

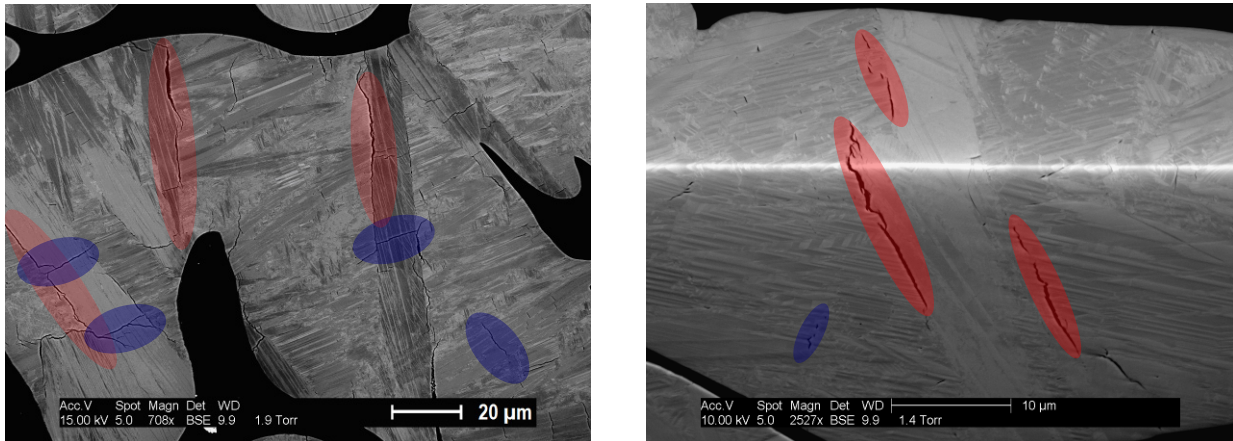


Figure 4- 1. Observations sur le matériau ZB des deux modes de fissurations par imagerie MEB en mode BSE ; propagation longitudinale en rouge, transversale en bleu.

Ces observations microscopiques montrent également la présence de domaines de tailles très réduites, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres (figure 4-2). Certaines zones, imagées à fort grandissement, présentent un aspect « maclé », caractéristique d'une transformation martensitique. Leur présence s'explique sans doute par la concentration locale de contraintes internes lors de la transformation de phase pour laquelle le matériau trouve dans le maillage un mécanisme commode d'accommodation.

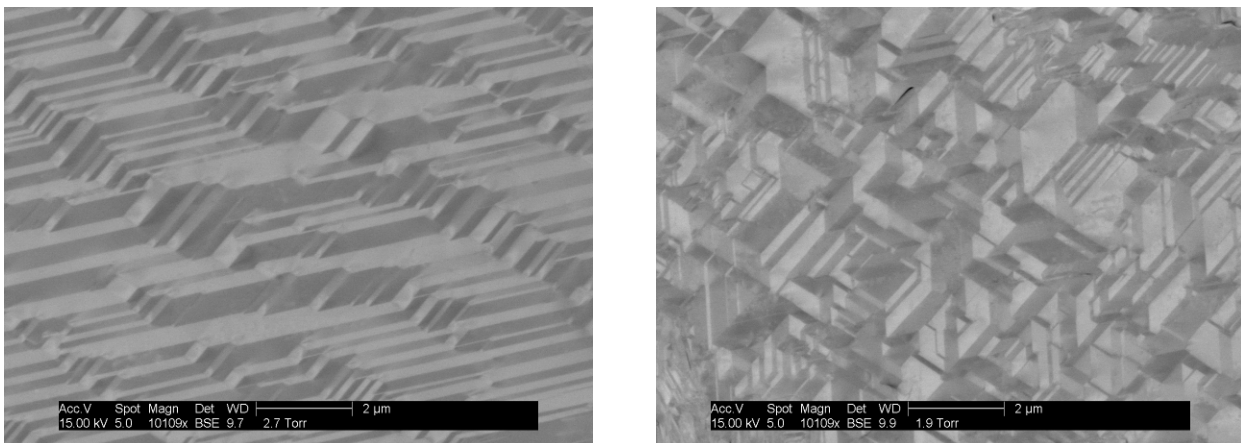


Figure 4- 2. Présence de domaines cristallographiques submicroniques.

## 1.2. Coexistence ou non des deux phases cristallines

Les diffractogrammes réalisés à l'ambiante par diffraction des rayons X sur poudre n'ont pas montré de présence de zircon quadratique résiduelle pour les matériaux présentant une transformation de phase quadratique → monoclinique au refroidissement. Aussi, avant de tirer des conclusions trop

hâtives, nous avons souhaité confirmer ce constat par l'utilisation de la spectroscopie Raman (cf annexe 4).

Des spectres Raman ont été acquis pour deux des matériaux de l'étude, ZS et ZB. Le faisceau de lumière a été généré par un laser argon-ion dans le domaine du visible (longueur d'onde  $\lambda_0 = 514$  nm, bleu-vert). L'identification des raies présentes sur ces spectres s'appuie sur les travaux de Clarke et Adar [CLA 82], repris dans de nombreux domaines [MUN 10, PEZ 08]. En ce qui concerne le matériau ZS (figure 4-3), le spectre Raman ne contient aucune raie correspondant à la zirconite quadratique (raies caractéristiques dont les positions sont symbolisées par des flèches rouges dans le domaine  $[100 \text{ cm}^{-1} ; 350 \text{ cm}^{-1}]$  :  $148 \text{ cm}^{-1}$  et  $264 \text{ cm}^{-1}$ ). En revanche, les raies monocliniques attendues sont bien retrouvées : doublet à  $181 \text{ cm}^{-1}$  et  $192 \text{ cm}^{-1}$  et raie à  $224 \text{ cm}^{-1}$  (indiquées par des flèches vertes). La spectroscopie Raman confirme donc les observations réalisées par diffraction des rayons X.

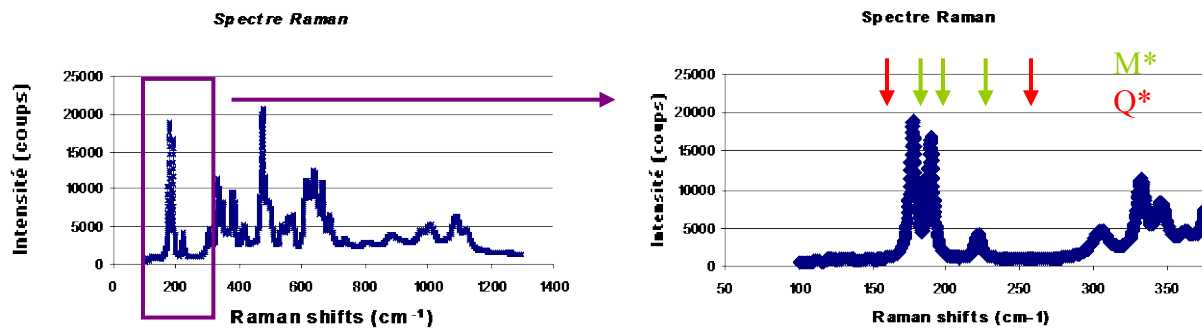


Figure 4- 3. Spectre Raman du matériau ZS ; \* M = monoclinique, Q = quadratique selon [WUL 10].

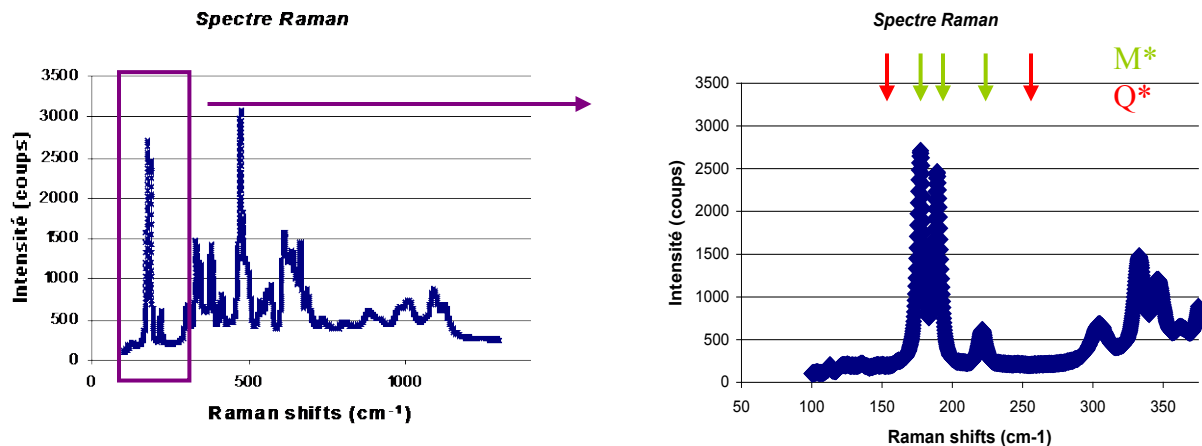


Figure 4- 4. Spectre Raman du matériau ZB ; \* M = monoclinique, Q = quadratique selon [WUL 10].

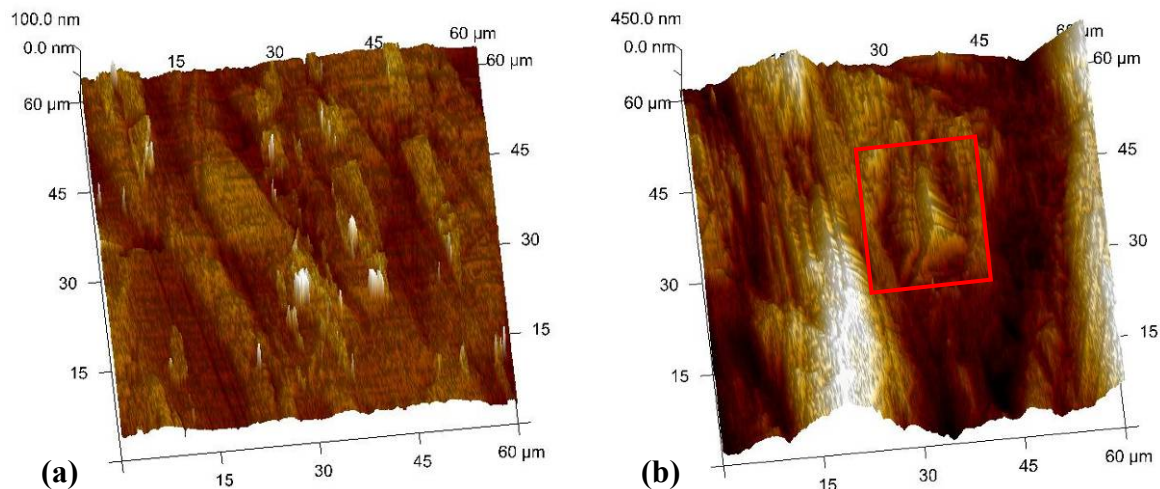
S'agissant du matériau ZB (figure 4-4), le spectre Raman appelle au même constat. Cet élément est d'une importance primordiale puisqu'il précise notre hypothèse de travail. Si la microfissuration trouve son origine dans les différentiels de dilatation entre domaines cristallographiques, il s'agit de différentiels entre domaines monocliniques uniquement, et non entre domaines monocliniques et domaines quadratiques résiduels.



### 1.3. Effet d'un cycle thermique sur la microstructure

Pour autant que la microfissuration s'opère entre les domaines monocliniques à basse température, rien n'indique qu'elle ne soit pas influencée par l'histoire complète des matériaux, dès leur refroidissement depuis les très hautes températures ( $> 2000^{\circ}\text{C}$ ). En effet, il convient de considérer que l'orientation des domaines monocliniques à l'ambiante puisse résulter de l'orientation des domaines quadratiques parents ainsi que des contraintes internes en présence lors de la transformation de phase quadratique  $\rightarrow$  monoclinique. Cette possibilité d'orientation des domaines sous l'effet de contraintes peut être rapprochée du phénomène de transformation induite par les contraintes internes, appelé « stress-induced transformation », qui a été largement décrit pour les matériaux métalliques dès les années 70 [KRI 85, MAO 08, OTS 79]. Plus récemment, d'autres auteurs ont d'ailleurs fait état de sa manifestation pour la zircone partiellement stabilisée à l'yttrium (3Y-TZP) [GAJ 96, PIT 08].

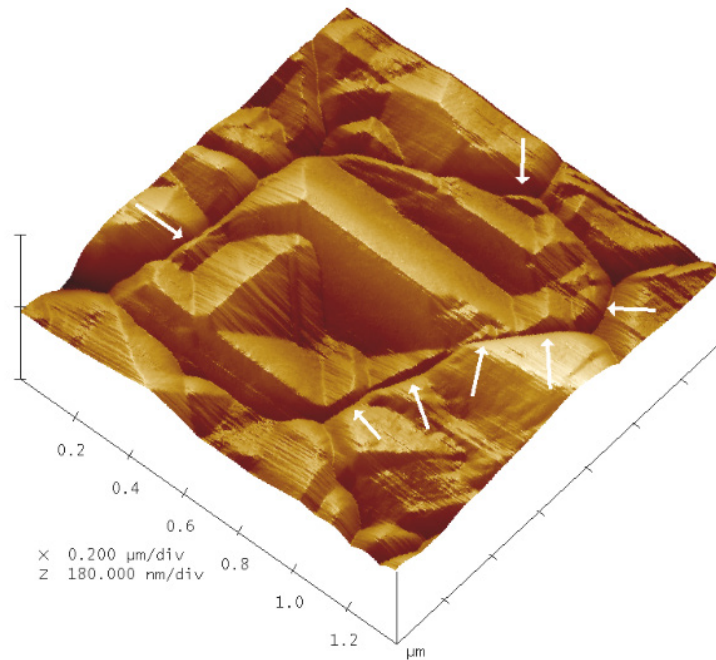
Afin d'obtenir des éléments de réponse, la technique de microscopie à force atomique (AFM en anglais, cf annexe 5) a été mise en œuvre. Dans le cadre de cette thèse, la réorientation des domaines monocliniques après cycle thermique a été mise en évidence par le suivi de la topographie de surfaces libres. Les résultats obtenus pour le matériau ZB sont présentés ci-après (figure 4-5) ; les expérimentations menées sur les autres matériaux au sein desquels la zircone est monoclinique à l'ambiante (ZS et ZBY1) appellent aux mêmes conclusions. La surface préparée par polissage à partir d'un échantillon brut après élaboration (figure 4-5a) présente des variations de hauteur inférieures à 100 nm, granulométrie de silice colloïdale utilisée pour l'étape de finition du polissage.



**Figure 4- 5. Imagerie par AFM sur le matériau ZB d'une surface libre (a) brute après élaboration et usinage ; (b) après cycle thermique à  $1200^{\circ}\text{C}$ .**

Nous remarquons cependant la présence de zones quasi planes ; la zircone monoclinique ne présentant pas la même densité atomique dans toutes les directions, l'étape de préparation de l'échantillon révèle les domaines monocliniques par polissage différentiel. Après cycle thermique jusqu'à  $1200^{\circ}\text{C}$  (au dessus de la température de transformation de phase) et retour à l'ambiante, la surface libre est modifiée. L'imagerie en mode hauteur montre des éléments topographiques culminant à près de 450 nm (figure 4-5b). Ces derniers présentent un aspect maclé, caractéristique des variantes formées lors d'une transformation martensitique. Les autres domaines mis en évidence sur la surface brute ne sont en revanche pas retrouvés.

Les travaux menés par Deville et al. [DEV 04a, DEV 04b, DEV 04c] apportent un éclairage à ces observations. Ils décrivent la formation de variantes auto-accommodantes de zircon monoclinique au sein de grains de zircon quadratique partiellement stabilisée à l'yttrium (figure 4-6). Ces variantes, qui permettent d'accommoder les contraintes internes et ainsi d'éviter la rupture de grains, ne sont pas de correspondances aléatoires. Les expérimentations par AFM et les modélisations effectuées [DEV 04c] montrent qu'il s'agit de variantes de type ABC-1 ou ABC-2, c'est-à-dire qu'il y a correspondance entre les axes  $c$  de ces variantes monocliniques et l'axe  $c$  du grain quadratique parent. La transformation de phase quadratique  $\rightarrow$  monoclinique s'accompagnant d'une variation de volume, seules les variantes monocliniques possédant un axe  $c$  proche de la perpendiculaire à la surface libre de l'échantillon engendrent une variation de topographie.



**Figure 4- 6. Formation de paires de variantes de petites tailles (flèches) permettant d'accommoder localement les déformations induites par la transformation tout en minimisant les contraintes résiduelles induites. Selon [DEV 04c].**

## 2. Détermination des structures cristallines des matériaux

La détermination des structures cristallines, en particulier des mailles de zircon monocliniques (matériau ZB et ZBY1) et quadratique (matériau ZBY7), est un pré-requis indispensable à la réalisation de cartographies EBSD. Les mailles modélisées serviront de référence lors de l'étape d'indexation, permettant une plus grande précision dans la mesure des orientations cristallines.

Cette partie présente également la méthode nous ayant permis d'évaluer les coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline. L'anisotropie de dilatation observée pour les deux structures, monoclinique et quadratique, nous permet d'appréhender et de comparer les niveaux de contraintes internes qui se développent dans chacun des matériaux.

Enfin, par l'extrapolation des paramètres de mailles aux températures de la transformation quadratique → monoclinique et aux températures de la transformation inverse, les variations de volume sont calculées. Les mesures effectuées révèlent de sensibles différences entre le matériau ZB (zircon pure) et le matériau ZBY1 (zircon partiellement stabilisée).

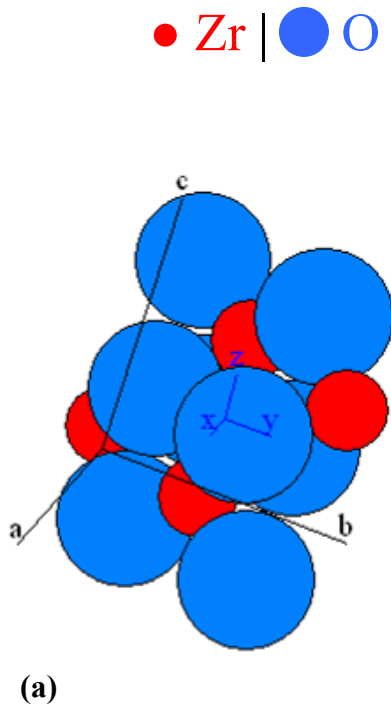
### 2.1. Reconstruction des structures cristallines des matériaux

A partir d'expérimentations par diffraction des rayons X sur poudre, les structures monocliniques à l'ambiante (matériaux ZB et ZBY1) ainsi que les structures quadratique à l'ambiante (ZBY7) ou en température (ZB et ZBY1 à 1200°C) sont déterminées et modélisées grâce au logiciel CaRine Cristallographie. Les résultats montrent que la teneur en yttrium a un impact sur la microstructure en modifiant les paramètres de maille et en induisant de légers déplacements d'atomes au sein de la maille. Pour les deux structures et pour l'ensemble des matériaux, les résultats obtenus sont proche de ceux décrits dans la littérature pour des matériaux comparables [BAY 73] ou disponibles dans les bases de données cristallographiques (Powder Diffraction File de l'International Center for Diffraction Data, patterns 00-050-1089 et 01-080-0966).

#### 2.1.1. Structure monoclinique

La zircon monoclinique est définie par le groupe d'espace 14 ( $P2_1/c$ ). La maille cristalline (tableau 4-1a) comporte 12 atomes mais est intégralement décrite par les positions de 3 atomes non équivalents (un atome de zirconium et deux atomes d'oxygène) ; les positions des autres atomes sont déterminées par les symétries propres au groupe d'espace. La comparaison de deux des matériaux présentant la zircon à l'état monoclinique à l'ambiante met en lumière l'évolution des paramètres de mailles et de la position des atomes en fonction de la teneur en yttrium :

- le matériau ZBY1 (tableau 4-1b) présente des paramètres a et b légèrement plus élevés que pour le matériau ZB (tableau 4-1c). A l'inverse, le paramètre c semble diminuer avec la teneur en yttrium ;
- le volume de maille, défini par  $V = a.b.c.\sin(\beta)$ , augmente très légèrement de 140,66 Å<sup>3</sup> pour le matériau ZB à 140,75 Å<sup>3</sup> pour le matériau ZBY1 ;
- le déplacement des atomes d'oxygène est plus marqué que celui de l'atome de zirconium dans la maille du matériau ZBY1. Il est à l'origine d'une petite distorsion de la maille qui entraîne une petite variation de l'angle  $\beta$  (de deux centièmes de degrés).



Atome	Valence	Position		
		X	Y	Z
Zr	4+	0,27399	0,03885	0,20901
O	2-	0,07965	0,33662	0,34488
O	2-	0,4573	0,76888	0,46966

ZB  
(b)

Paramètres de mailles			
Longueurs		Angles	
a	5,1477 Å	$\alpha$	90,00°
b	5,2066 Å	$\beta$	99,20°
c	5,3165 Å	$\gamma$	90,00°

Atome	Valence	Position		
		X	Y	Z
Zr	4+	0,27331	0,3887	0,20913
O	2-	0,07583	0,33455	0,35195
O	2-	0,4547	0,77509	0,46752

ZBY1  
(c)

Paramètres de mailles			
Longueurs		Angles	
a	5,1493 Å	$\alpha$	90,00°
b	5,2099 Å	$\beta$	99,18°
c	5,3147 Å	$\gamma$	90,00°

Tableau 4- 1. (a) Maille de ZrO<sub>2</sub> monoclinique ; (b) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZB à 25°C ; (c) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZBY1 à 25°C.

### 2.1.2. Structure quadratique

La zirconne quadratique existe sous plusieurs formes allotropiques différentes, dépendant du taux d'agent stabilisant qu'elle contient. Dans le cas de l'yttrium, trois phases sont reportées dans la littérature (figure 4-7) :

- la phase quadratique stable  $t$  : cette structure est dite transformable dans la mesure où elle se transforme en phase monoclinique sous l'action d'une contrainte. Ce mécanisme, à l'origine du phénomène de renforcement par transformation de phase, s'accompagne d'un changement de volume et d'une pseudo-plasticité [NET 87, SUB 81]. La teneur en yttrium est un paramètre important puisqu'elle influe notamment sur la température de transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique et son processus de dégradation dans un environnement humide [LAN 82, MAS 86] ;
- la phase métastable  $t'$  dite « non transformable » [SCO 75] dans la mesure où elle ne se transforme pas en structure monoclinique sous l'action d'une contrainte ; Cependant, à haute température, il y a déstabilisation de la microstructure. Au refroidissement, la phase quadratique se transforme en phase monoclinique avec un changement de volume. D'un point de vue cristallographique, la structure  $t'$  a une plus faible tétragonalité que celle d'une structure quadratique stable  $t$ , c'est-à-dire que le rapport de ses paramètres de maille  $c/a\sqrt{2}$  est

plus faible (figure 4-8a). L'évolution de ces derniers en fonction de la teneur en yttrium (équations 4-1 et 4-2) a d'ailleurs été étudié par Scott et reportée par Kisi [KIS 98] :

$$a\sqrt{2}(nm) = 0,50801 + 0,03582.x \quad \text{Equation 4-1}$$

$$c(nm) = 0,51944 - 0,03045.x \quad \text{Equation 4-2}$$

avec  $x$  : fraction molaire en yttrine ( $YO_{1,5}$ ) ;

- la phase quadratique métastable  $t''$ , à la limite du domaine cubique. Elle se distingue par une tétragonalité égale à l'unité ( $c/(a\sqrt{2}) = 1$ ).

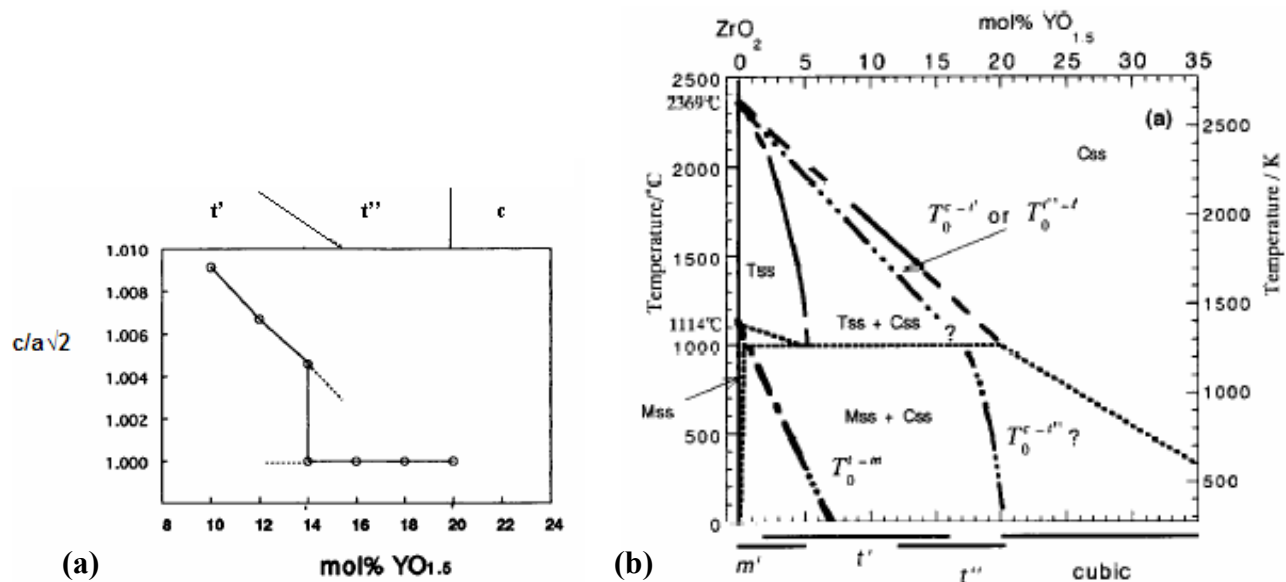


Figure 4- 7. (a) Evolution du rapport  $c / a\sqrt{2}$  de la maille de zircon quadratique en fonction de la teneur en yttrium ; (b) Diagramme d'équilibre proposé par Yashima représentant les domaines d'existence de trois structures quadratiques ( $t$ ,  $t'$  et  $t''$ ) ; [YAS 96].


Considérant le taux d'yttrium présent dans les différents matériaux, leur comportement mécanique (aucune transformation sous l'action d'une contrainte) et le diagramme binaire  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , les trois matériaux répondent aux caractéristiques de la phase  $t'$ . La reconstruction des structures quadratiques nécessite la détermination des paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) et de la position des deux atomes non équivalents (un atome de zirconium  $Zr$  et un atome d'oxygène  $O$ ). Les quatre autres atomes de la mailles (tableau 4-2a) sont positionnés en respectant les symétries propres au groupe d'espace  $n^\circ 137$ . Le volume de maille de la zircon quadratique n'est ainsi pas directement comparable à celui de la maille de zircon monoclinique qui comporte le double d'atomes.

Pour chacun des matériaux, un diffractogramme étendu obtenu par diffraction des rayons X ( $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ ) a été acquis. Les valeurs de paramètres de maille et les positions précises des atomes non équivalents ont été déterminées par affinement de Rietveld (tableau 4-2). Comme nous pouvons le pressentir, au regard des indications données par Scott [SCO 75], la teneur en yttrium nous conduit aux observations suivantes :

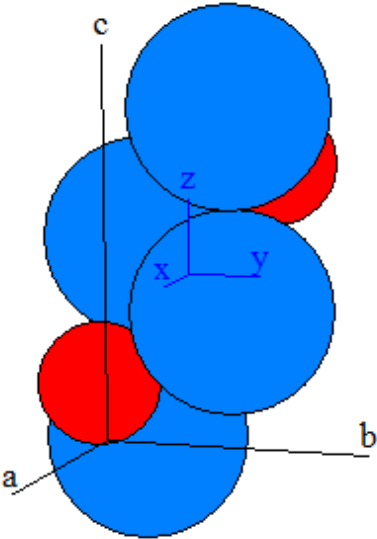
- le paramètre de maille  $a$  ( $a=b$ ) augmente avec la teneur en yttrium. Pour mettre ce phénomène en évidence, il convient de considérer les paramètres de maille du matériau

ZBY7 à la même température que ceux des deux autres matériaux (1200°C). A cette température,  $a = 3,6529 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2265 \text{ \AA}$  (cf. § 2.2.2). A l'inverse, le paramètre  $c$  diminue de  $5,2678 \text{ \AA}$  pour le matériau ZB à  $5,2265 \text{ \AA}$  pour le matériau ZBY7 ;

- le volume de la maille de zircon quadratique, défini par  $V = c.a^2$ , augmente légèrement avec la teneur en yttrium, les atomes d'yttrium venant se positionner en interstitiel. Ainsi, de  $69,60 \text{ \AA}^3$  pour le matériau ZB, il évolue à  $69,69 \text{ \AA}^3$  pour le matériau ZBY1 et atteint la valeur de  $69,74 \text{ \AA}^3$  pour le matériau ZBY7 ;
- le déplacement de l'atome d'oxygène est marqué pour le matériau ZBY7 suivant l'axe  $c$  ;
- la tétragonalité diminue avec la teneur en yttrium. Le rapport  $c/a\sqrt{2}$  est de 1,025, 1,023 et 1,010 respectivement pour les matériaux ZB, ZBY1 et ZBY7.



Atome	Valence	Position		
		X	Y	Z
Zr	4+	0,75	0,25	0,25
O	2-	0,25	0,25	0,05401



Paramètres de mailles			
Longueurs		Angles	
a	3,6348 Å	$\alpha$	90,00°
b	3,6348 Å	$\beta$	90,00°
c	5,2678 Å	$\gamma$	90,00°

**ZB**

(b)

Atome	Valence	Position		
		X	Y	Z
Zr	4+	0,75	0,25	0,25
O	2-	0,25	0,25	0,05449

Paramètres de mailles			
Longueurs		Angles	
a	3,6390 Å	$\alpha$	90,00°
b	3,6390 Å	$\beta$	90,00°
c	5,2631 Å	$\gamma$	90,00°

**ZBY1**

(c)

Atome	Valence	Position		
		X	Y	Z
Zr	4+	0,75	0,25	0,25
O	2-	0,25	0,25	0,2108

Paramètres de mailles					
Longueurs à 25°C		Longueurs à 1200°C		Angles	
a	3,6132 Å	a	3,6529 Å	$\alpha$	90,00°
b	3,6132 Å	b	3,6529 Å	$\beta$	90,00°
c	5,1630 Å	c	5,2265 Å	$\gamma$	90,00°

**ZBY7**

(d)

Tableau 4- 2. (a) Maille de  $ZrO_2$  quadratique ; (b) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZB à 1200°C ; (c) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZBY1 à 1200°C ; (d) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZBY7 à 25°C et 1200°C.

## 2.2. Mesure des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline

Afin d'évaluer les coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline, deux diffractogrammes par rayons X ont été acquis à des températures différentes. Ces coefficients sont déduits des variations

des paramètres de mailles. Le choix de températures éloignées sur la gamme d'existence de la structure, monoclinique ou quadratique, permet de diminuer l'erreur commise. Celle-ci est estimée en prenant en compte l'incertitude dans le positionnement de l'échantillon de poudre sous le faisceau (offset vertical) et la précision des calculs par affinement de Rietveld.

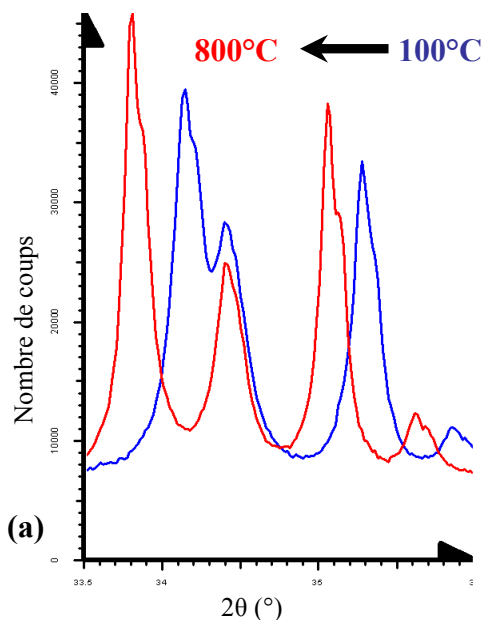
Les résultats présentés ci-après vérifient l'anisotropie de dilatation thermique de la zirconne et précisent les aptitudes des structures à générer une microfissuration par différentiel de dilatation entre domaines d'orientations différentes.

### 2.2.1. Structure monoclinique

A l'instar du travail réalisé pour la détermination des structures, des diffractogrammes étendus ( $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ ) ont été acquis pour les matériaux ZB (tableau 4-3) et ZBY1 (tableau 4-4). Les températures de  $100^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  ont été retenues. Elles présentent l'avantage :

- de maîtriser la position de l'échantillon à basse température ( $100^\circ\text{C}$ ), en compensant la dilatation du support en alumine par un déplacement vertical connu ;
- de disposer d'une gamme de température importante,  $700^\circ\text{C}$ , tout en demeurant éloigné de la température de transformation de phase monoclinique  $\rightarrow$  quadratique de la zirconne.

La comparaison des deux diffractogrammes en température révèle un déplacement des courbes vers les angles plus faibles avec l'augmentation de température, indiquant logiquement une dilatation de la maille cristalline.



ZB	Paramètres de maille (Å)			
	T°C	a	b	c
	100	5,1511	5,2078	5,3220
	800	5,1808	5,2183	5,3693

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Coefficients de dilatation ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )		
Suivant a	Suivant b	Suivant c
$8,2 \pm 0,5 \text{ E-6}$	$2,9 \pm 0,3 \text{ E-6}$	$12,7 \pm 0,5 \text{ E-6}$

Tableau 4- 3. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZB ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline monoclinique.

Les évolutions des paramètres de mailles rejoignent pour les deux températures les observations formulées précédemment. Les paramètres a et b augmentent avec la teneur en zirconne (absence dans le matériau ZB, 1% mol. dans le matériau ZBY1) alors que le paramètre c diminue d'une manière plus importante.

Les évolutions inverses sont à noter en ce qui concerne les coefficients de dilatation. L'augmentation de la teneur en zirconie entraîne une décroissance des coefficients de dilatation suivant les axes cristallographiques a et b (respectivement de 8,2 à 8,0.10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup> et de 2,9 à 2,2.10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup> pour les matériaux ZB et ZBY1) ; au contraire une hausse du coefficient de dilatation suivant l'axe c est montrée (de 12,7 à 13,4.10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup>).

L'élément essentiel n'est pas tant le coefficient de dilatation maximum que présente une structure que le plus grand différentiel qui existe entre deux de ses axes cristallographique. En l'occurrence, ce dernier est plus élevé pour la structure monoclinique du matériau ZBY1 (11,1.10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup>) que pour celle du matériau ZB (9,8.10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup>). De ce point de vue, le matériau ZBY1 est donc davantage prédisposé à développer une microfissuration. Un certain nombre d'éléments, explicité dans ce qui suit, vient contrebalancer cette constatation.

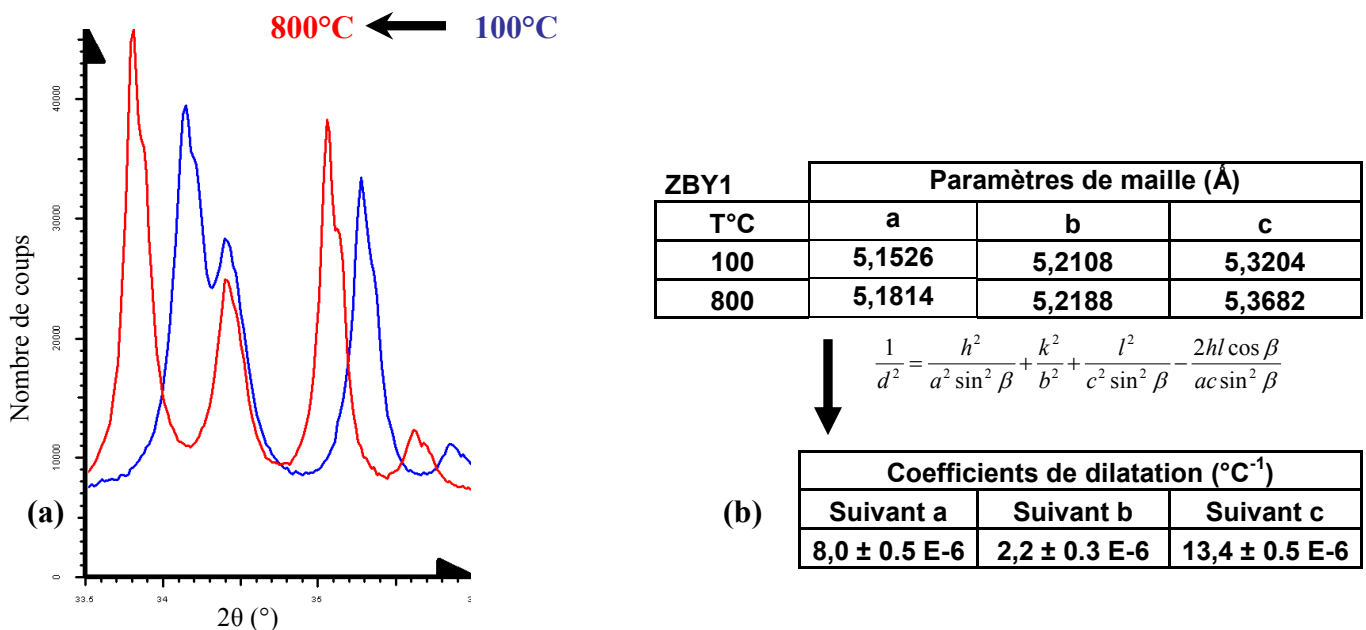


Tableau 4- 4. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZBY1 ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline monoclinique.

### 2.2.2. Structure quadratique

Le même mode opératoire a été déployé pour évaluer les coefficients de dilatation à l'échelle de la maille quadratique de zirconie. Le travail, facilité pour le matériau ZBY7 qui demeure quadratique sur toute la gamme de température couverte par le diffractomètre (de l'ambiante à 1200°C), a nécessité une attention et un soin particuliers pour l'investigation des matériaux ZB et ZBY1, pour lesquels la plage de température où la zirconie quadratique est retrouvée est réduite.

Les mesures ont été opérées au refroidissement pour les matériaux ZB et ZBY1 pour disposer d'une variation de température la plus importante possible entre les deux diffractogrammes. Les couples de températures retenus sont :

- 1200°C et 1050°C pour le matériau ZB (tableau 4-5), la température de transformation quadratique → monoclinique ayant été révélée à environ 1030°C par les courbes dilatométriques ;



- 1200°C et 950°C pour le matériau ZBY1 (tableau 4-6) pour lequel la température de transformation de phase au refroidissement est évaluée à 940°C ;
- 400°C et 1200°C au chauffage pour le matériau ZBY7 (tableau 4-7). Ce choix permet de faire l'économie du temps de palier avant refroidissement. Le matériau étant étudié sous forme de poudre, le développement de contraintes interne au cours du cycle thermique est exclu. Le résultats seraient donc identiques au refroidissement.

Pour les matériaux ZB et ZBY1, l'abaissement de température induit un déplacement du diffractogramme dans le sens des angles de diffraction croissants, indiquant une contraction de la maille cristalline.

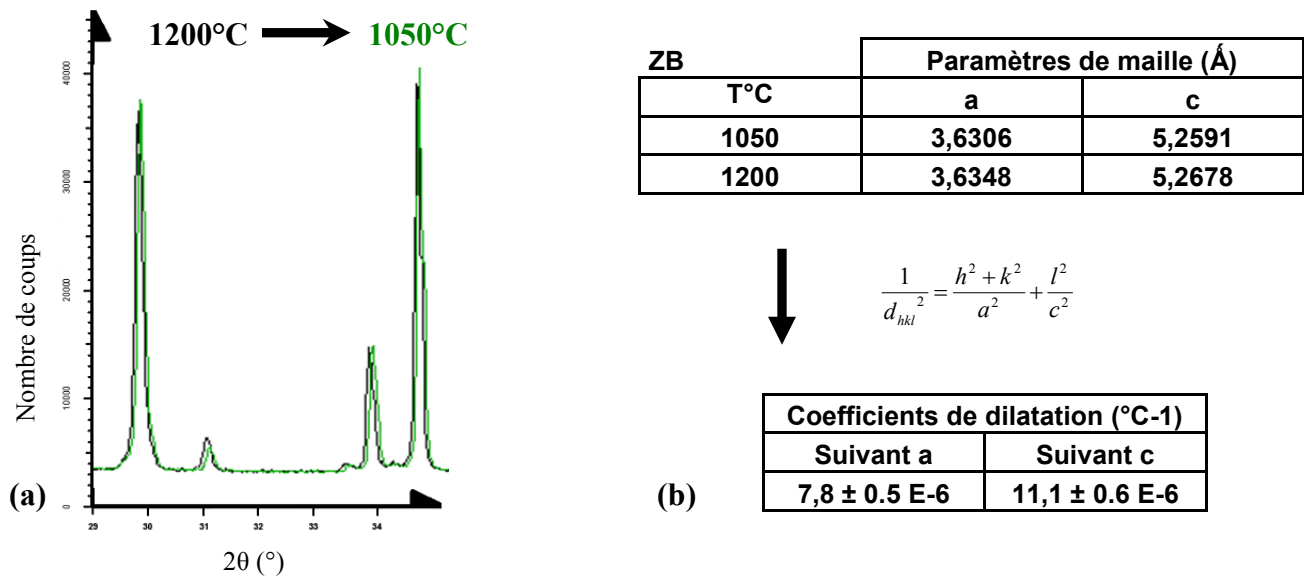


Tableau 4- 5. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZB ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline quadratique.

Comme pour la structure monoclinique, une augmentation du paramètre de maille a et une diminution du paramètre c est observée avec l'augmentation de la teneur en yttrium. En revanche, il n'en est pas de même pour les coefficients de dilatation. Suivant l'axe a (a=b), le coefficient évolue de  $7,8 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  pour le matériau ZB à  $9,2 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  pour le matériau ZBY7 ; dans le même temps, le coefficient de dilatation suivant l'axe c diminue de  $11,1 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  à  $10,3 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ .

Aussi, le différentiel de dilatation entre les deux axes cristallographiques diminue avec l'augmentation de la teneur en yttrium, comme décrit en 1986 par Schubert [SCH 86] :  $3,3 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  pour le matériau ZB,  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  pour le matériau ZBY1 et  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  pour le matériau ZBY7. Ainsi, les matériaux contenant une plus forte teneur en zirconie semblent moins prédisposés au développement de contraintes internes conduisant à la microfissuration.

Dans une moindre mesure, l'évaluation du coefficient de dilatation isotrope, à considérer comme la dilatation moyenne du matériau, permet d'appréhender le différentiel de dilatation qui peut s'exercer avec les autres phases en présence. Dans le cas de nos matériaux, une possible confrontation entre la zirconie et la phase vitreuse n'est pas sans incidence puisqu'aux contraintes internes locales peuvent venir s'ajouter les contraintes exercées par la phase vitreuse sur la dendrite de zirconie. Ce coefficient de dilatation isotrope (équation 4-3), noté  $\langle \bar{\alpha} \rangle$ , est défini pour la structure quadratique [SCH 86] par :

$$\langle \bar{\alpha} \rangle = \frac{1}{3}(2\alpha_a + \alpha_c) \tag{Equation 4- 3.}$$

avec  $\alpha_a$  : coefficient de dilatation suivant l'axe a ;  $\alpha_c$  : coefficient suivant l'axe c.

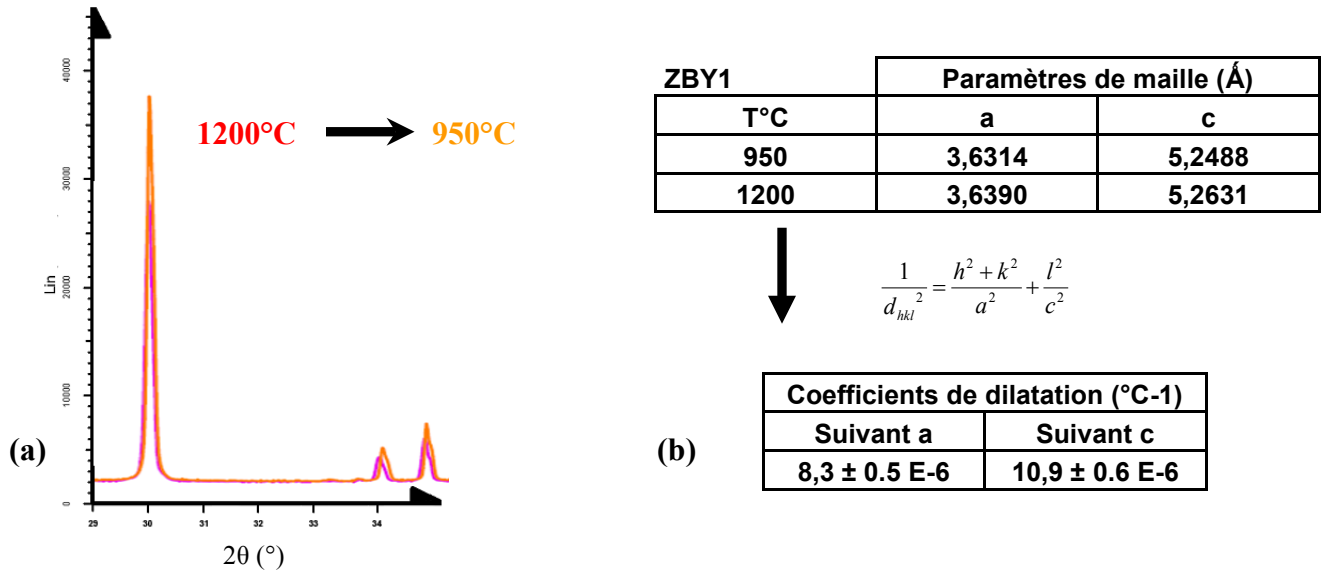


Tableau 4- 6. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZBY1 ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline quadratique.

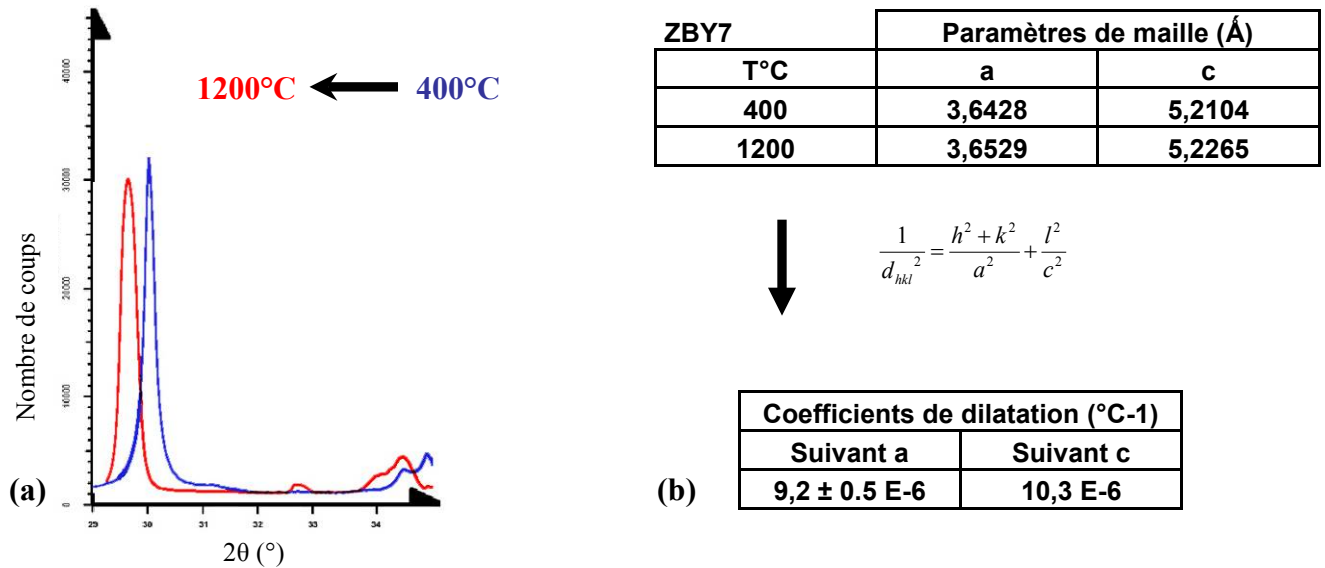


Tableau 4- 7. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZBY7 ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline quadratique.

Conformément à la littérature,[SCH 86] ce coefficient de dilatation isotrope augmente pour la zircone quadratique avec la teneur en yttrium (figure 4-8a),. Les valeurs obtenues pour trois des matériaux de l'étude sont présentées dans le tableau ci-dessous (figure 4-8b).

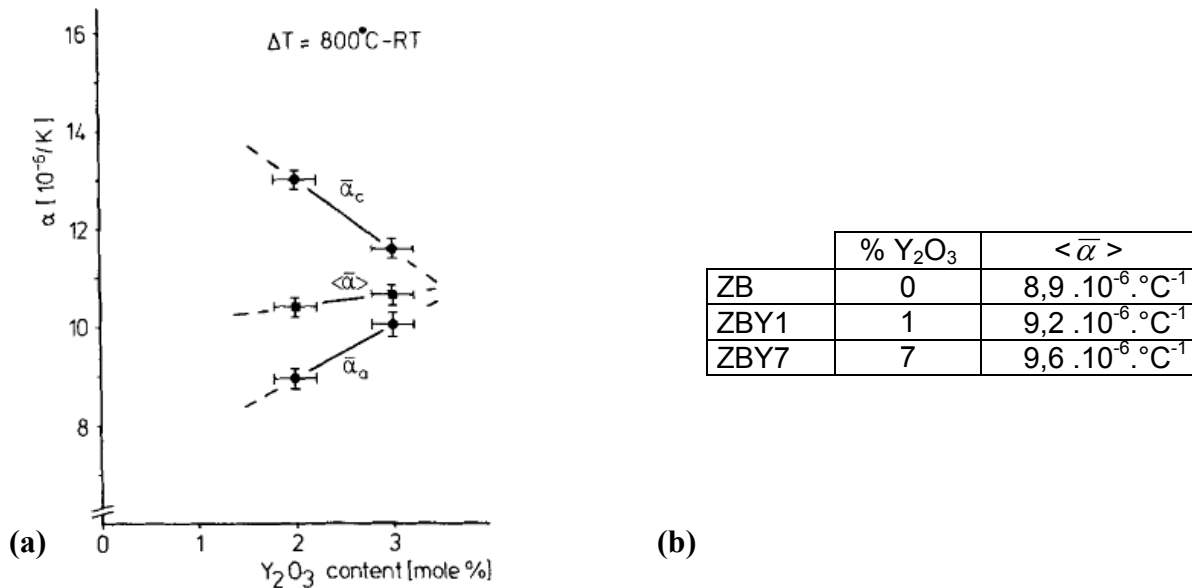


Figure 4- 8. (a) Coefficients de dilatation thermique de la zircone en fonction de sa teneur en yttrine selon Schubert [SCH 86] ; (b) Coefficient de dilatation isotrope des matériaux de l'étude.

### 2.3. Variation de volume lors de la transformation

Deux des matériaux étudiés dans ce chapitre sont constitués de zircone qui subit la transformation de phase quadratique  $\rightarrow$  monoclinique au refroidissement. A ce stade de nos connaissances, il peut être envisagé que cette transformation, par l'augmentation brutale de volume engendrée, soit à l'origine de l'endommagement en amorçant la microfissuration. De même, lors de la phase d'attrempage, ces matériaux rencontrent la transformation de phase inverse (monoclinique  $\rightarrow$  quadratique). Aussi, l'impact de la teneur en zircone sur les variations de volume de la maille cristalline consécutives à ces deux transformations ont été investiguées. De part et d'autre de chaque température de transformation, le volume de la maille est calculé. La maille quadratique ne contenant que six atomes contre douze pour la maille monoclinique, le double du volume quadratique sera considéré comme référence.

#### 2.3.1. Matériau ZB

Pour ce matériau, les températures de transformation sont de  $1000^{\circ}\text{C}$  et  $1130^{\circ}\text{C}$  respectivement pour les transformations quadratique  $\rightarrow$  monoclinique et inverse. Ne disposant pas de diffractogrammes pour ces températures particulières, les paramètres de mailles ont été calculés (tableau 4-8) par approximation à partir des diffractogrammes aux températures proches ( $800^{\circ}\text{C}$  pour la phase monoclinique et  $1200^{\circ}\text{C}$  pour la phase quadratique) et des coefficients de dilatation présentés précédemment (cf § 2.2) :

- $8,2$  ;  $2,9$  et  $12,7 \cdot 10^{-6} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$  respectivement suivant les axes a, b et c de la phase monoclinique ;
- $7,8$  et  $11,1 \cdot 10^{-6} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$  respectivement suivant les axes a et c de la phase quadratique.

La variation de volume induite par les deux transformations est déterminée par la relation suivante (équation 4-4) :

$$\Delta V(\%) = \frac{V_f - V_i}{V_i} \cdot 100$$

Equation 4- 4

avec  $V_f$  : volume après transformation ( $\text{\AA}^3$ ) ;  $V_i$  : volume avant transformation ( $\text{\AA}^3$ ).

Conformément à la description qui en est faite dans la littérature, la transformation de phase quadratique → monoclinique s'accompagne d'une variation de volume de l'ordre de 4%. En toute logique, l'application successive des deux variations de volume (cycle de chauffage et refroidissement par exemple), conduit à une évolution nulle du volume de la maille cristalline.

Monoclinique				
Température	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume maille (Å <sup>3</sup> )
800°C	5,1808	5,2183	5,3693	143,2916
1000°C	5,1893	5,2213	5,3829	143,9746
1130°C	5,1948	5,2233	5,3918	144,4196

Quadratique			
Température	a, b (Å)	c (Å)	Volume maille (Å <sup>3</sup> )
1200°C	3,6348	5,2678	139,1939
1130°C	3,6328	5,2637	138,9339
1000°C	3,6291	5,2561	138,4519

Variation de volume  
 Chauffage (1130°C) - 3,80 %  
 Refroidissement (1000°C) 3,99 %

Tableau 4- 8. Evolution du volume de la maille de zircon du matériau ZB en température et détermination de la variation de volume lors des transformations cristallographiques.

### 2.3.2. Matériau yttrié à 1% (ZBY1)

La zirconie contenue dans le matériau ZBY1, pour laquelle les températures de transformations se situent environ 70°C en dessous des températures observées pour le matériau ZB (1100°C au chauffage, 940°C au refroidissement) présente des variations de volume légèrement inférieures (tableau 4-9).

Monoclinique				
Température	a	b	c	Volume maille (Å <sup>3</sup> )
940°C	5,1874	5,2204	5,3805	143,8386
950°C	5,1878	5,2205	5,3812	143,8725
1050°C	5,1920	5,2217	5,3884	144,2123

Quadratique			
Température	a, b	c	Volume maille (Å <sup>3</sup> )
1200°C	3,6390	5,2631	139,3913
1050°C	3,6345	5,2545	138,8171
940°C	3,6311	5,2582	138,3970

Variation de volume  
 Chauffage (1100°C) - 3,74 %  
 Refroidissement (940°C) 3,93 %

Tableau 4- 9. Evolution du volume de la maille de zircon du matériau ZBY7 en température et détermination de la variation de volume lors des transformations cristallographiques.

Une fois encore les paramètres de mailles ont été approximés à partir des valeurs calculées pour les diffractogrammes les plus proches en température (950°C pour la phase monoclinique et 1200°C pour la phase quadratique) ; les coefficients de dilatation utilisés sont rappelés ici :

- 8,0 ; 2,2 et 13,4.10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup> respectivement suivant les axes a, b et c de la phase monoclinique ;

- 8,3 et 10,9.10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup> respectivement suivant les axes a et c de la phase quadratique.

L'augmentation de volume de la maille cristalline au refroidissement n'est cependant pas le seul paramètre qui influe sur le développement de contraintes de compression s'appliquant aux dendrites de zircon. La phase vitreuse peut en effet, suivant son état, s'opposer de manière plus ou moins ferme à la dilatation des dendrites. De ce fait, il paraît pertinent d'ajuster la température de transformation de la zircon de sorte qu'elle se produise à une température où la viscosité de la phase vitreuse est faible. Pour le matériau ZB, la température de transition de la phase vitreuse,  $T_g$ , est estimée à 890°C ; la transformation quadratique → monoclinique s'opère donc à environ 110°C au dessus de cette température (1000°C). Cette différence de température est accrue pour le matériau ZBY1, de l'ordre de 190°C ( $T_g$  à 750°C, transformation à 940°C). Nous ne pouvons cependant pas préjuger d'un avantage pour ce dernier matériau, aucune donnée disponible ne nous permettant de comparer les viscosités de ces phases vitreuses aux températures de transformation

### 3. Analyse de cartographies EBSD

Etant acquis que des différentiels de dilatation importants existent entre les différents axes des structures cristallines, l'investigation de l'orientation des domaines cristallographiques vise à apporter un éclairage quant à leurs incidences en termes d'endommagement. En particulier, le lien unissant la microfissuration et les frontières des domaines cristallographiques est précisé.

Le choix de la technique d'EBSD réside dans deux nécessités : être capable de déterminer, en plus de l'orientation précise des domaines, la correspondance entre les domaines monocliniques et les domaines quadratiques parents et disposer également d'une résolution adéquate pour distinguer chaque domaine (cf. §1.1). En effet, si la technique de diffraction des rayons X permet également le tracé de figures de pôles, elle ne peut s'affranchir de la taille du faisceau (quelques microns au minimum avec utilisation d'un capillaire) et n'est pas en mesure de fournir une information suffisamment locale.

Le mode d'imagerie sélectionné (mode environnemental sous vide dégradé), en plus de se soustraire à l'application d'un revêtement qui risque de dégrader le signal, présente l'avantage d'amplifier le signal formé par les électrons rétrodiffusés. Les premiers essais, encourageants, font état d'un bon contraste des clichés de diffraction conduisant à un taux d'indexation de plus de 80 % (figure 4-9) au sein d'une dendrite de zircon.

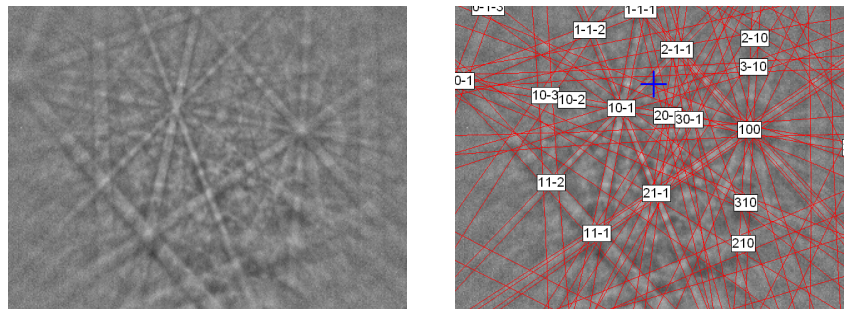


Figure 4- 9. Indexation d'un cliché de diffraction sur zircon monoclinique.

A partir des domaines cristallographiques identifiés à l'ambiante pour le matériau ZB, la reconstruction des domaines quadratiques et cubiques parents permet d'explorer l'histoire complète de la microfissuration, dès l'étape de solidification de la zircon. Cette reconstruction, réalisé avec le logiciel ARPGE [CAY 07a], est confirmée par l'analyse croisée des figures de pôles expérimentales et de figures de pôles simulées. Une autre méthode, consistant à regrouper les variantes issues d'une même correspondance par les coordonnées de l'axe cristallographique c dans le repère de l'échantillon, est également décrite et discutée.

Enfin, les cartographies réalisées sur les autres matériaux de l'étude, ZBY1 et ZBY7, mettent en évidence l'impact majeur de la microstructure sur le niveau d'endommagement atteint. Si les différentiels de dilatation participent à la microfissuration, ils n'expliquent pas à eux seuls l'initiation des fissures à l'interface des domaines cristallographiques. Les conséquences de la division des dendrites en domaines quadratiques à haute température sont mises en lumière.

### 3.1. Cartographie sur le matériau ZB

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse se sont dans un premier temps essentiellement concentrés sur le matériau ZB. Ce dernier constitue le matériau de référence pour plusieurs raisons :

- le niveau d'endommagement est plus élevé que pour les autres matériaux. En particulier, le nombre important de microfissures observées semble indiquer un arrangement des domaines cristallographiques plus complexe ;
- sa comparaison avec les autres matériaux permet d'appréhender l'incidence d'un ajout d'yttrium conduisant à une stabilisation partielle (ZBY1) ou complète (ZBY7) de la zircone quadratique ;

Une première cartographie (zone n°1) a été réalisée sur une surface réduite ( $24\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ , figure 4-10a) contenue intégralement dans une dendrite de zircone avec un pas de 40 nm permettant de distinguer les domaines monocliniques les plus réduits. L'acquisition des clichés de diffraction a été opérée dans un microscope électronique à balayage Zeiss Supra 55 VP en mode environnemental sous une pression partielle d'air de 20Pa (vide dégradé). L'échantillon a été incliné à  $70^\circ$  depuis l'horizontale (figure 4-10b) de manière à diriger les électrons rétrodiffusés vers l'écran fluorescent et ainsi maximiser le signal reçu [EDP 04]. L'enregistrement des 750 000 clichés de diffraction, à une fréquence d'échantillonnage de 17 Hz, a nécessité près de douze heures et demie de fonctionnement continu.

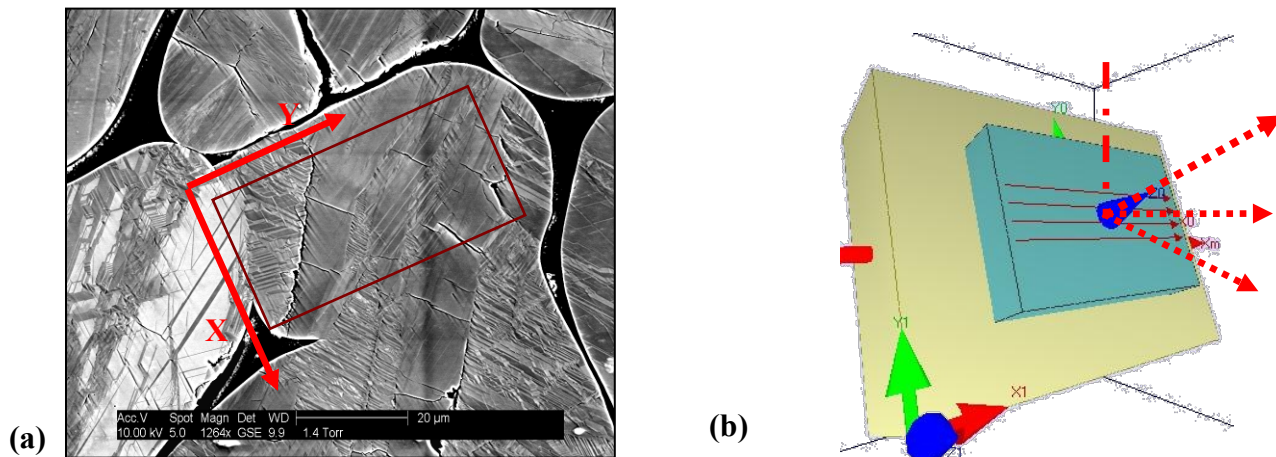


Figure 4- 10. (a) Zone n°1 imagée par BSE ; (b) Configuration dans la chambre du microscope.

Après indexation, la cartographie obtenue est représentée selon deux modes distincts de visualisation (cf. chap. 2) :

- band contrast (figure 4-11a) : facteur de qualité dérivé de la transformée de Hough, il décrit, pour chaque cliché, l'intensité moyenne des bandes de Kikuchi après soustraction du bruit de fond.
- all-Euler (figure 4-11b) : les valeurs de chaque angle d'Euler sont converties individuellement sur une échelle de couleur et combinées pour donner une couleur unique. Les domaines présentant des orientations différentes peuvent ainsi être discernés visuellement.

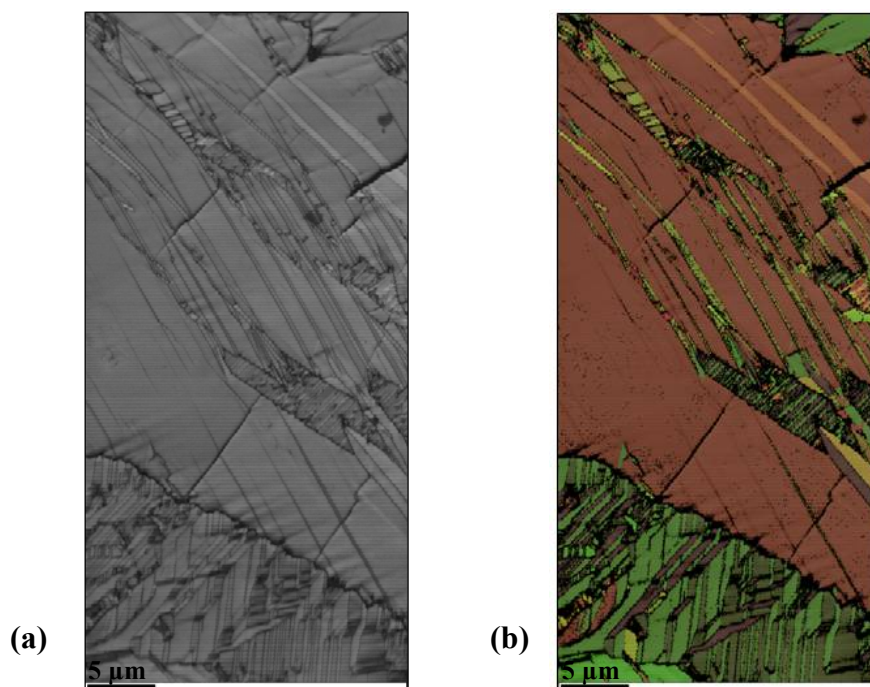


Figure 4- 11. Zone n°1 : (a) Représentation en band contrast et (b) Coloration en angles d'Euler.

Une seconde cartographie, étendue à une dizaine de dendrites (zone n°2), a été acquise (figure 4-12). Afin d'imager la zone sélectionnée de dimensions  $612,5 \mu\text{m} \times 183,5 \mu\text{m}$  dans un temps raisonnable, comparable à celui consommé pour la première cartographie, le pas d'imagerie a été ajusté à  $500 \text{ nm}$ . L'objectif de cette seconde expérimentation sur le matériau ZB est triple :

- évaluer la segmentation des dendrites en zones quadratiques parentes ;
- examiner la distribution des orientations cubiques parentes au niveau des dendrites ;
- confirmer ou infirmer la présence de domaines quadratiques ou cubiques parents, non décelables à l'ambiante par diffraction des rayons X ou spectroscopie Raman.

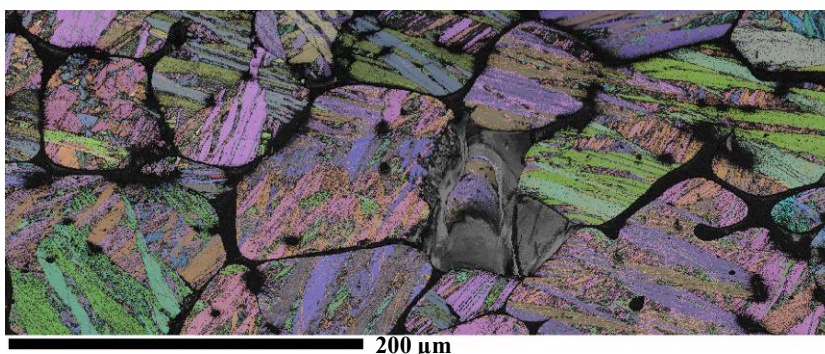


Figure 4- 12. Zone n°2 : Image EBSD (all-Euler) de la zone étendue.

### 3.1.1. Reconstruction des grains parents

Le tracé des figures de pôles, pour les deux zones imagées, a révélé une incontestable symétrie cubique. Aussi, nous avons fait le choix de réaliser une reconstruction directe des domaines cubiques



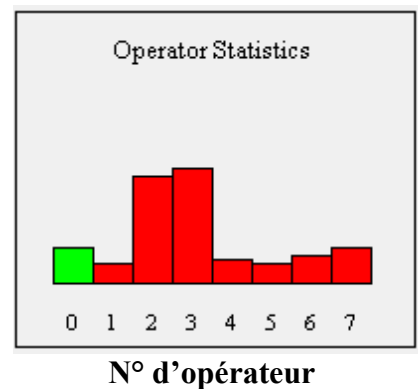
parents. Pour ce faire, la connaissance des relations d'orientation entre les phases cubique et monoclinique est nécessaire. Ces orientations ne sont pas décrites dans la littérature mais peuvent être déduites des relations entre les phases monoclinique et quadratique ainsi que de celle entre les phases cubique et quadratique. Ces dernières sont à priori simples : les axes principaux de la phase cubique sont exactement parallèles aux axes de la phase quadratique. Des désorientations inférieures au degré sont en réalité prédites par la théorie phénoménologique de la transformation martensitique [SHI 87] mais sont ignorées dans ce qui suit. Ainsi, la combinaison de ces relations d'orientation avec celles relatives à la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique conduit à deux relations d'orientation possibles pour la transformation cubique  $\rightarrow$  monoclinique :

- type 1 :  $(001)_m // (001)_c$ ,  $[100]_m // [100]_c$  and  $[010]_m // [010]_c$  ;
- type 2 :  $(100)_m // (100)_c$ ,  $[001]_m // [001]_c$  and  $[010]_m // [010]_c$ .

Pour ces deux orientations, les banques de données cristallographiques théoriques ont été calculées en utilisant le logiciel GenOVa [CAY 07b]. Elles contiennent notamment l'expression algébrique des variantes monocliniques et les désorientations spécifiques entre elles, appelées opérateurs. Ces derniers sont reportés pour la relation de type 2 dans la colonne gauche du tableau 4-10. En collaboration avec M. Cyril CAYRON, ces données cristallographiques ont ensuite été importées dans le logiciel de reconstruction automatique de cartographies EBSD ARPGE [CAY 07a].

Les essais de reconstruction des domaines cubiques parents n'ont pas apporté de résultats satisfaisants pour la relation d'orientation de type 1, alors que les dendrites ont été quasi entièrement reconstruites en utilisant la relation d'orientation de type 2, et ce, avec une faible tolérance angulaire ( $<10^\circ$ ). L'orientation des domaines cubiques a également été déterminée. En ce qui concerne la zone n°1, elle est entièrement contenue dans un unique domaine cubique parent. Il est important de noter qu'il s'agit ici de la première reconstruction de domaines cubiques à partir de cartographie EBSD de zircon monoclinique. Celle-ci nous permet d'appréhender la configuration des domaines cristallographiques normalement présents au dessus de  $2300^\circ\text{C}$ .

Néanmoins, la reconstruction des domaines quadratiques parents reste le point clé de cette étude, la zircon revêtant cet état en application industrielle, à  $1500^\circ\text{C}$ . Aussi, afin de reconstruire ces domaines, la détermination des relations d'orientations rencontrées lors de la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique est primordiale. Nous basant sur les résultats précédents, nous émettons l'hypothèse qu'il s'agit d'une ou de plusieurs relations de type 2 (ABC-2, BCA-2 ou CAB-2). De plus, en observant attentivement les variantes cubiques indexées et la statistique des opérateurs utilisés (figure 4-13 et tableau 4-10), nous remarquons que les domaines correspondants sont composés des domaines couverts par des quadruplets de variantes monocliniques qui sont liés par les opérateurs 0, 2 et 3. En fait, les combinaisons possibles des variantes avec les opérateurs forment un « groupoid » [CAY 06a] dont la table de composition agit comme la signature de la transformation. Les combinaisons observées très majoritairement ici (composition des quadruplets) représentent une sous-partie de cette table. Après investigation parmi les relations d'orientation de type 2, la correspondance ABC-2 a été retrouvé.



**Figure 4- 13. Statistique des opérateurs utilisés pour la reconstruction des domaines cubiques de la zone étendue.**

Opérateurs de la transformation cubique → monoclinique suivant la relation d'orientation de type 2.	Opérateurs de la transformation quadratique → monoclinique suivant la relation d'orientation ABC-2
Op. 0 = Identity Op. 1 = 120° / [36 35 40] <sub>m</sub> Op. 2 = 90° / [1 0 0] <sub>m</sub> Op. 3 = 180° / [0 0 1] <sub>m</sub> Op. 4 = 120° / -[36 35 40] <sub>m</sub> Op. 5 = 90° / [0 0 1] <sub>m</sub> Op. 6 = 180° / [9 0 10] <sub>m</sub> Op. 7 = 90° / [0 1 0] <sub>m</sub>	Op. 0 = Identity Op. 1 = 180° / [0 0 1] <sub>m</sub> Op. 2 = 90° / [0 0 1] <sub>m</sub>

**Tableau 4- 10. Colonne gauche : liste des opérateurs liant les douze variants monocliniques à la phase cubique pour la relation de type 2 ; Colonne droite : liste des opérateurs liant les quatre variants monocliniques pour la relation ABC-2 de la transformation quadratique → monoclinique.**

Ainsi, nous disposons de deux méthodes pour reconstruire les domaines quadratiques :

- en colorant les quadruplets de variantes monocliniques identifiés lors de la reconstruction des domaines cubiques. Les trois quadruplets formant les domaines cubiques sont en fait issus des trois domaines quadratiques résultant de la transformation cubique → quadratique ;
- en reconstruisant directement les domaines quadratiques depuis la cartographie des orientations des domaines monocliniques, suivant la même procédure que la reconstruction des domaines cubiques mais en considérant uniquement les opérateurs inhérents à la transformation quadratique → monoclinique.

Les figures 4-14 et 4-15 présentent les reconstructions effectuées pour les zones n°1 et n°2. Pour la zone n°1, douze variantes monocliniques ont été distinguées visuellement et numérotées (figure 4-14a). Elles répondent à la correspondance ABC-2 de la transformation monoclinique → quadratique. Etant donnée la faible désorientation entre les variantes des correspondances ABC-1 et ABC-2, ici de l'ordre de 9,2°, la présence de variantes de correspondance ABC-1 n'est pas exclue à ce stade de l'analyse, la variation de couleur induite sur la cartographie ne pouvant être perçue à l'œil nu. Une réponse est apportée à cette interrogation dans les paragraphes suivants. Comme annoncé, les domaines quadratiques parents (figure 4-14b) sont formés de quadruplets de variantes monocliniques. Des tailles et des configurations de domaines très différentes sont observées. Par ailleurs, ces domaines ne sont pas accolés : à l'intérieur de larges domaines quadratiques (ici en vert et en rouge) peuvent exister de nombreux domaines d'une autre orientation. Enfin, rappelons ici que les trois domaines quadratiques reconstruits sont issus du même domaine cubique à très haute température.

Les résultats de l'indexation des domaines monocliniques pour la zone n°2 sont présentés sur la figure 4-15a. Ils indiquent que la taille de ces domaines est en moyenne plus grande que celle observée pour la zone n°1. Ceci peut s'expliquer par le fait que cette zone, comportant peu de microfissures, n'a sans doute pas vu se développer les mêmes contraintes internes au refroidissement. Or nous savons que la formation de multiples variantes a pour vocation d'accommoder ces contraintes. La reconstruction des domaines quadratiques parents (figure 4-15b) a été réalisée avec la correspondance ABC-2. Ces

derniers recouvrent la quasi-totalité des domaines monocliniques. Les domaines non reconstruits semblent là encore correspondre à des variantes monocliniques issues de la correspondance ABC-1. L'analyse des figures de pôles (cf § 3.1.2) confirme cette hypothèse. Chaque dendrite est composée de domaines quadratiques revêtant trois orientations différentes (rouge, vert et bleu). En revanche, ce triplet d'orientations n'est pas commun à toutes les dendrites ; à titre d'exemple, les domaines bleus de la dendrite n°3 ne partagent pas la même orientation que les domaines bleus de la dendrite n°4. Les domaines cubiques parents ont également été reconstruits, en utilisant la correspondance de type 2. A nouveau, ces domaines sont constitués de triplets de domaines quadratiques et recouvrent chacun une dendrite. Plus encore, ils se trouvent étendus aux dendrites secondaires issues de la même dendrite primaire millimétrique (dendrites n°6 et n°4 par exemple).

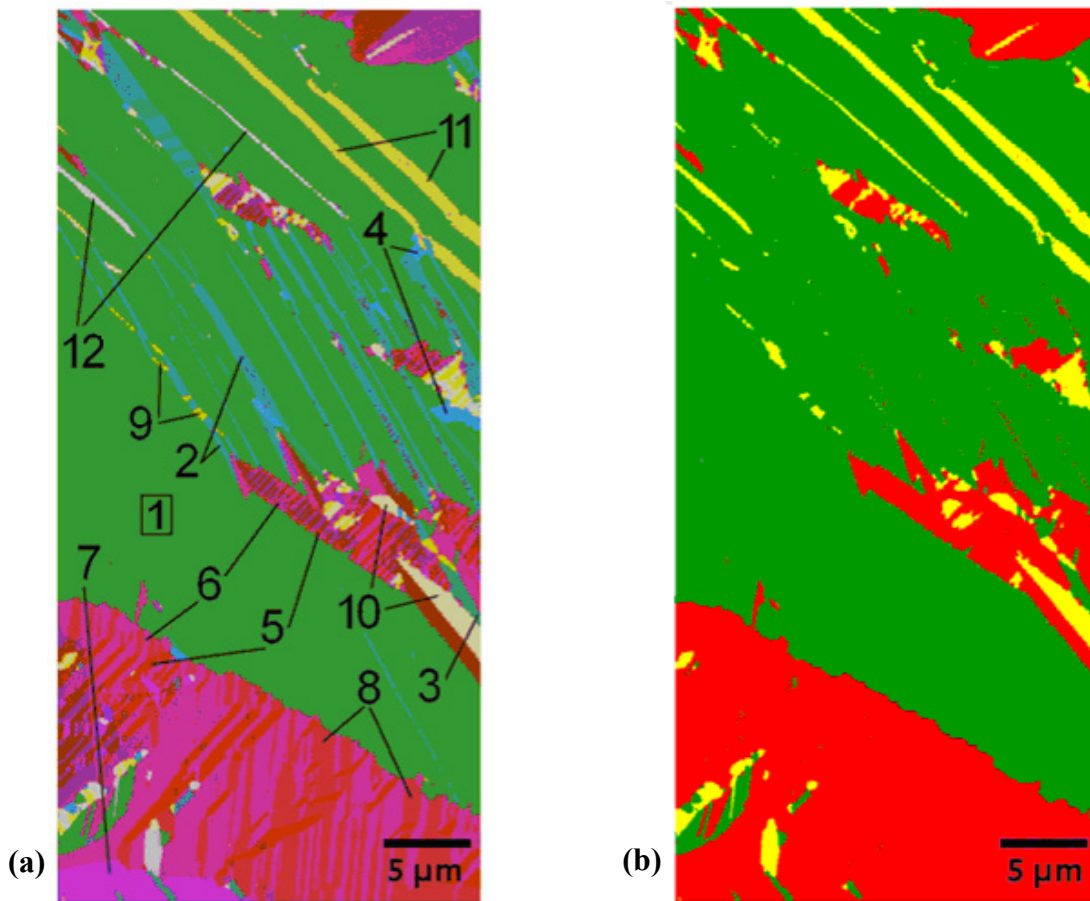


Figure 4- 14. Zone n°1 : (a) Indexation de 12 variantes ; (b) Reconstruction des domaines quadratiques parents.

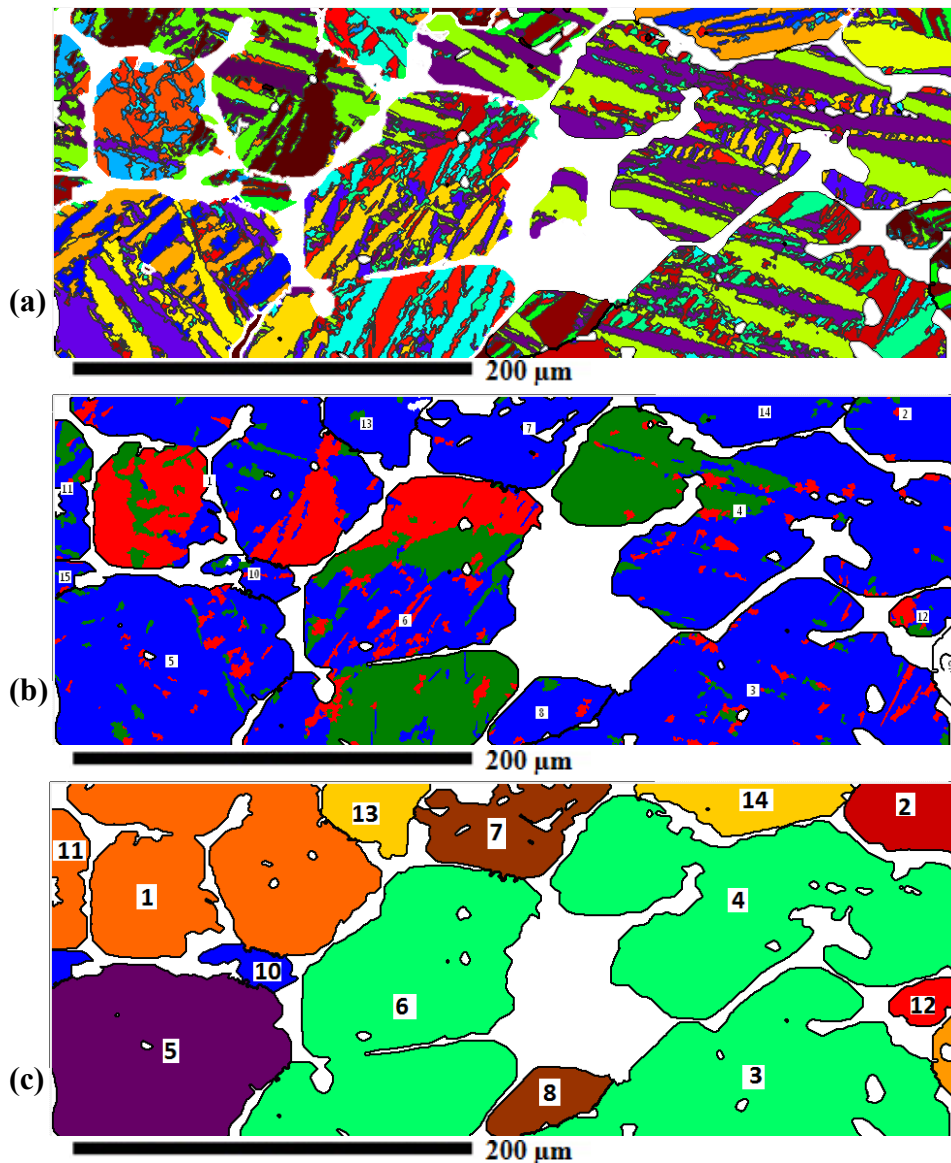


Figure 4- 15. Zone n°2 : (a) Indexation des variants monocliniques ; (b) reconstruction des domaines quadratiques parents (CBA-2) ; (c) reconstruction des domaines cubiques parents.

### 3.1.2. Vérification par l'analyse des figures de pôles

En plus de la qualité de la reconstruction, la validité des correspondances de type 2 (transformation cubique  $\rightarrow$  monoclinique) et de type ABC-2 (transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique) peut être vérifiée par la comparaison des figures de pôles expérimentales avec les figures de pôles simulées. Il s'agit également dans le cas présent d'examiner la présence de variantes de type ABC-1. Aussi, les vingt-quatre variantes de zircon monoclinique de correspondances ABC-1 et ABC-2 ont été modélisées pour une orientation cubique (figure 4-16), de même que les trois variantes quadratiques. L'ensemble de ces variantes ont été orientées dans l'espace selon un mouvement coordonné de manière à faire coïncider les figures de pôles expérimentales et théoriques.

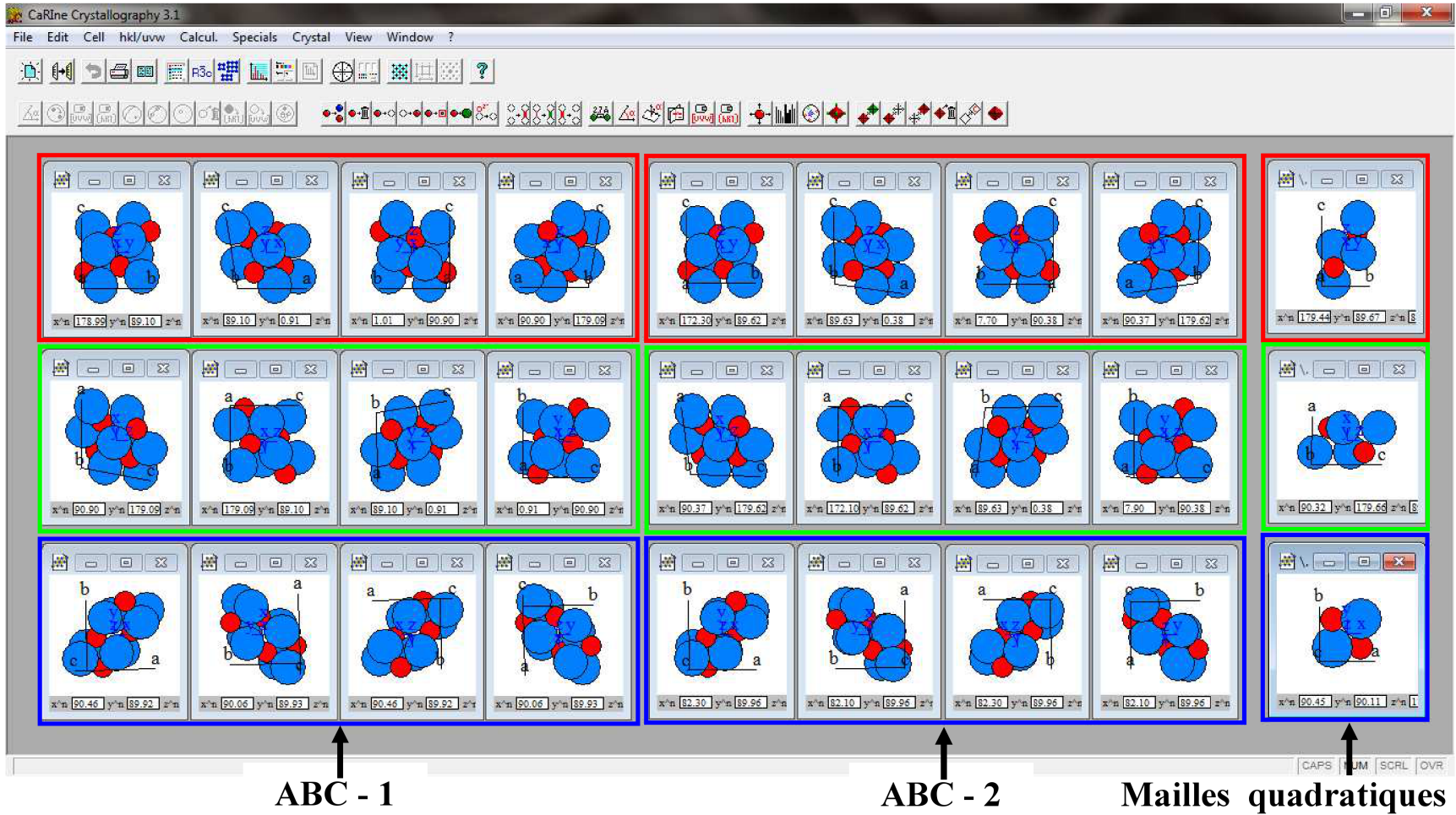


Figure 4- 16. Modélisation des variantes monocliniques des correspondances ABC-1 et ABC 2 ainsi que des variants quadratiques correspondants.

Le tracé de la figure de pôles expérimentale pour les plans  $\{0\ 0\ 1\}$  regroupe les projections des axes  $c$  des variantes monocliniques en quintuplés (figure 4-17). Ces dernières dessinent la signature de la correspondance ABC (relations d'orientations ABC-1 et ABC-2) de la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique.

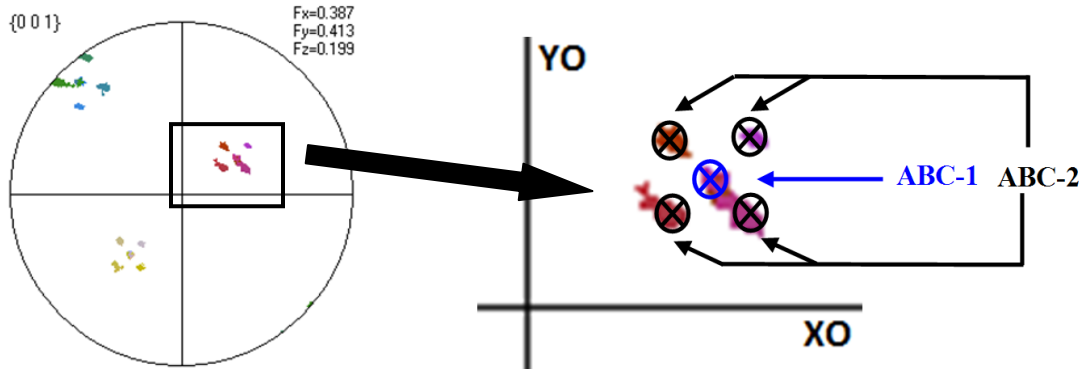


Figure 4- 17. Zone n°1 : Décomposition des projections des variantes monocliniques issus d'un unique domaine quadratique sur la figure de pôles  $\{0\ 0\ 1\}$ .

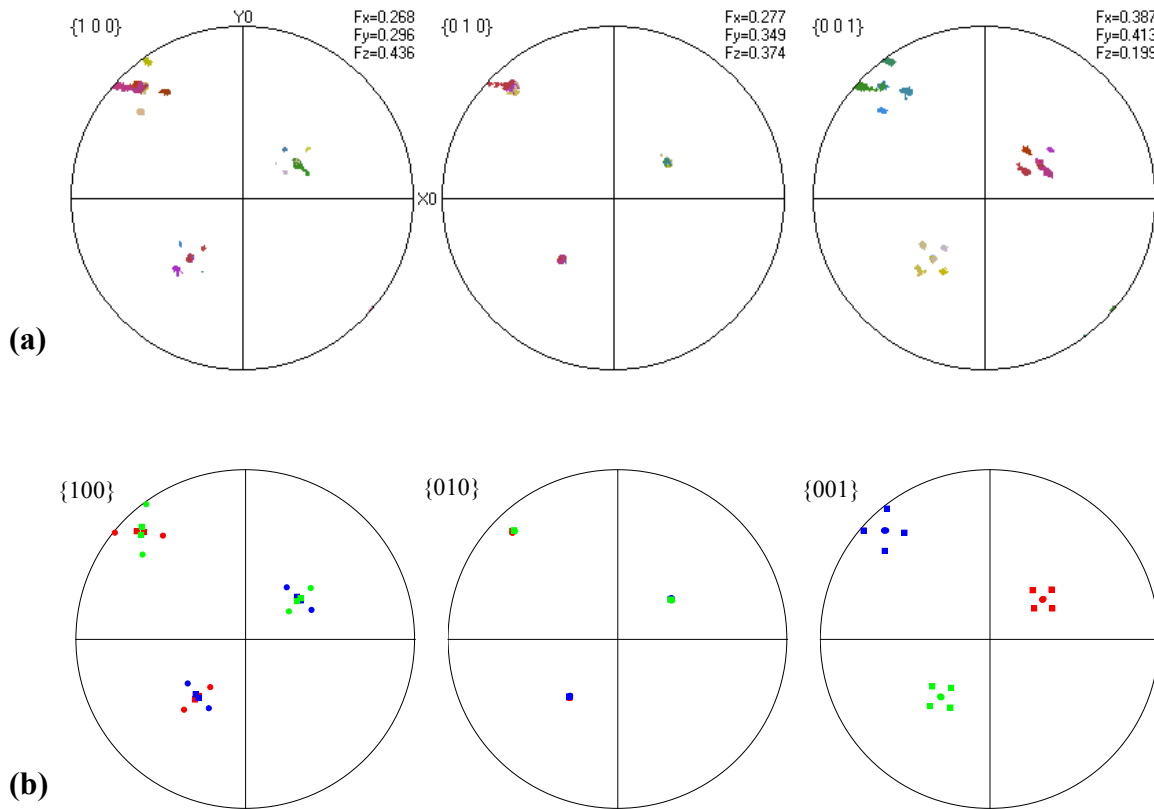


Figure 4- 18. Zone n°1 : Comparaison des figures de pôles (a) expérimentales et (b) simulées.

Cette conformation particulière s'explique par le fait que les quatre variantes d'un quadruplet se distinguent par une rotation de 90° autour de l'axe c du domaine cubique parent. Aussi, les quadruplets se décomposent ainsi :

- projection des axes c des quatre variantes de la correspondance ABC-1 en quatre points distincts, l'axe c de la structure monoclinique étant incliné d'environ 9° par rapport à l'axe c du domaine cubique parent ;
- projection des axes c des quatre variantes de la correspondance ABC-2 en un point unique (l'axe c de la structure monoclinique est parallèle à l'axe c de la structure cubique).

Les figures de pôles expérimentales de la zone n°1 et les figures de pôles simulées sont présentées sur la figure 4-18. Elles montrent une parfaite correspondance des projections. Les légers étalements observés sur les figures expérimentales s'expliquent par la présence de contraintes internes dans l'échantillon qui sont à l'origine de faibles distorsions de la structure sous le faisceau. La présence de variantes monocliniques du type ABC-1 est vérifiée ; 24 variantes monocliniques coexistent [HUM 10].

### 3.1.3. Regroupement des variantes cristallographiques

La connaissance des correspondances suivies pour les deux transformations de la zirconite au refroidissement offre une alternative simple à la reconstruction des domaines quadratiques et cubiques pour cette famille de matériaux. Partant du constat que les quadruplets de variantes monocliniques ABC-2 partagent le même axe cristallographique c, ils peuvent être identifiés en calculant pour chaque variante les coordonnées de cet axe dans le repère du microscope. Considérons les coordonnées [0 0 1] dans le repère local, celui de la maille de zirconite monoclinique, les coordonnées de l'axe c dans le repère du microscope [X Y Z] sont calculées (équation 4-5) en appliquant les trois rotations combinées d'Euler (dans l'ordre inverse) avec pour paramètres l'opposé des angles Euler déterminés par l'indexation des variantes :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\varphi_2) & \sin(\varphi_2) & 0 \\ -\sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\phi) & \sin(\phi) \\ 0 & -\sin(\phi) & \cos(\phi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\varphi_1) & \sin(\varphi_1) & 0 \\ -\sin(\varphi_1) & \cos(\varphi_1) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \text{Equation 4- 5.}$$

Les calculs, menés pour les 12 variantes monocliniques de la correspondance ABC-2 identifiées au sein de la zone n°1, montrent la validité de la méthode (tableau 4-11). Les trois quadruplets de variantes ABC-2, correspondant aux trois domaines quadratiques, sont bien retrouvés. De plus, il est possible de confirmer leur origine cubique commune par le calcul des produits scalaires des axes monocliniques c (quadruplets vert, rouge et jaune) pris par paires. En effet, les domaines quadratiques issus d'un même domaine cubique se déduisent par une permutation des axes cristallographiques. Dans la correspondance ABC-2, les axes c des trois domaines quadratiques fils, perpendiculaires entre eux, donnent naissance aux axes c partagés par les variantes composants les trois quadruplets monocliniques fils. Il en résulte donc logiquement un produit scalaire nul entre les axes c des différents quadruplets.

Variantes	Angles d'Euler (°)			Coordonnées de $c_m$		
	$\phi_1$	$\Phi$	$\phi_2$	X	Y	Z
1	42,7	98	49,3	0,67	-0,73	-0,13
2	42,4	97	229,1			
3	43,8	96,2	138,8			
4	42,7	98	318			
5	124,2	41,2	10,9	0,54	0,38	0,74
6	125,3	41,6	190,2			
7	125,2	42	208,6			
8	125,6	39,9	100			
9	138,8	130,5	10	0,51	0,58	-0,63
10	143,2	128,3	197,2			
11	141,2	129,7	102,7			
12	137,1	130,2	279,6			

Tableau 4- 11. Zone n°1 : Regroupement des variants monocliniques issus de la même correspondance.

### 3.2. Interprétation matériau

Sur les cartographies représentant les domaines monocliniques et quadratiques de la zone n°1, les microfissures observées par imagerie des électrons rétrodiffusés ont été superposées (figure 4-19a). Sur la cartographie des domaines monocliniques, les deux modes de fissuration identifiés par les expériences préliminaires sont présents. Le mode n°2, consistant en une propagation des fissures perpendiculairement aux frontières des domaines, semble néanmoins plus représenté. L'examen de la cartographie des domaines quadratiques appelle au même constat. Les deux modes de fissuration sont conservés à l'identique avec là encore une prédominance du mode n°2.

La quasi-totalité des microfissures de la zone n°1 présentent la spécificité d'être encadrées par deux domaines monocliniques. Aussi, afin d'apporter des précisions quant à leur propagation et de mettre en évidence les capacités de l'arrangement des domaines monocliniques à absorber l'énergie développée en fond de fissures, deux sous-zones ont été agrandies (zones A et B présentées sur la figure 4-19b).

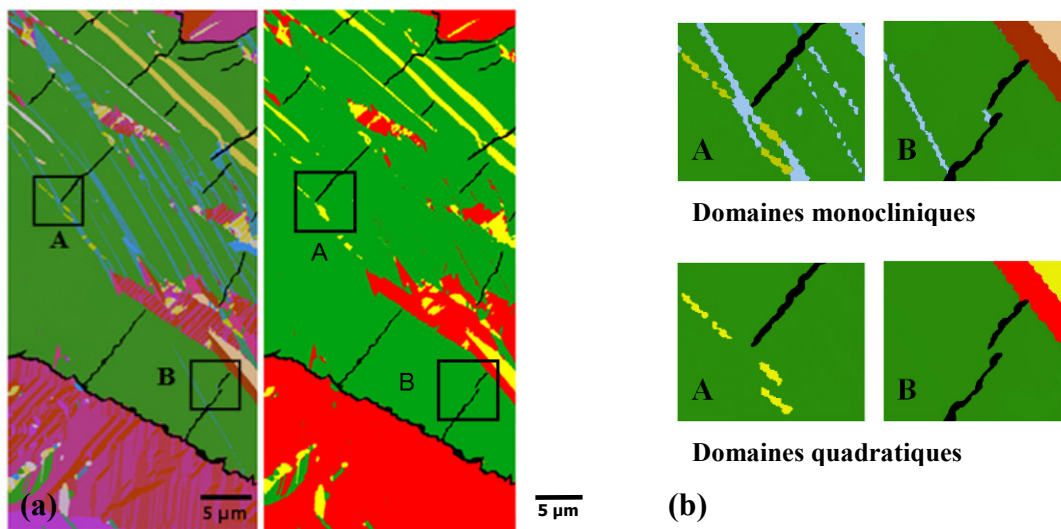


Figure 4- 19. Zone n°1 : (a) Fissuration au sein des domaines monocliniques et quadratiques parents ; (b) Zoom sur des zones d'arrêt de fissures.



### 3.2.1. Domaines monocliniques

L'observation des deux zones imagées met en évidence la diversité de tailles des domaines monocliniques. Cela semble indiquer une distribution localement très inégale des contraintes internes. En particulier, sur la zone n°2, étendue et ne présentant que peu de microfissures (figure 4-12), certaines dendrites sont constituées d'une multitude de domaines monocliniques (dendrite n° 3) alors que d'autres n'en comportent qu'un petit nombre (dendrite n°7).

L'intégralité des fissures s'initient et se terminent à l'intersection de deux domaines cristallographiques. Considérant les coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline pour ce matériau ( $8,2 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ,  $2,9 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  et  $12,7 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  respectivement suivant les axes a, b et c de la structure monoclinique), nous pouvons formuler l'hypothèse selon laquelle les fissures s'initient lorsqu'une confrontation s'opère entre l'axe c d'un domaine et l'axe b d'un autre. Dans ce cas précis, le différentiel de dilatation entre les domaines est maximum :  $9,8 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ .

Sans considérer les résultats de la reconstruction des grains quadratiques parents, nous pouvons donc supposer que les fissures s'initient à l'interface de deux domaines quadratiques. En effet, les domaines monocliniques appartenant au même quadruplet (même parent quadratique) se distinguent par une rotation autour de l'axe c du domaine quadratique parent dans le cas de la correspondance ABC-2, ici majoritairement retrouvé. Or, cette rotation ne peut conduire qu'à la confrontation des coefficients de dilatation suivant les axes a et b, soit un différentiel maximum de  $5,3 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ .

### 3.2.2. Domaines quadratiques et cubiques

L'analyse des cartographies présentant les domaines quadratiques parents fait également apparaître un arrangement cristallographique perturbé. En plus d'être de tailles très variables, de nombreux domaines de petite taille sont contenus dans les domaines plus étendus. La figure 4-15b montre par ailleurs que la plupart des dendrites sont recouvertes d'un domaine quadratique majoritaire (phénomène très marqué pour les dendrites n° 3, 5, 7 et 8). Ceci a une incidence directe sur l'arrangement des domaines monocliniques qui, en raison de la prépondérance de la correspondance ABC-2 de la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique, se retrouve déterminé par l'arrangement des domaines quadratiques à haute température. Le même constat peut être dressé en ce qui concerne la transformation cubique  $\rightarrow$  quadratique. Au-delà de  $2300 \text{°C}$ , les dendrites primaires et secondaires partagent la même orientation cubique. Seules, des concentrations locales de contraintes peuvent expliquer la formation de trois variantes quadratiques, la formation d'une unique variante conservant les axes cristallographiques à l'identique ( $a_{\text{cubique}} = a_{\text{quadratique}}$  ;  $b_{\text{cubique}} = b_{\text{quadratique}}$  ;  $c_{\text{cubique}} = c_{\text{quadratique}}$ ) étant plus favorable d'un point de vue énergétique.

Comme nous pouvions le supposer, les microfissures s'initient à l'interface des domaines quadratiques. En revanche, la comparaison des cartographies EBSD quadratiques et monocliniques (figure 4-19b) permet d'en préciser l'arrêt. Il intervient, au sein d'un domaine quadratique, à la rencontre du front de fissure avec une autre variante du même quadruplet que celui auquel appartient la variante traversée par la fissure. Ce fait semble indiquer que le franchissement par une fissure d'une interface entre deux variantes d'un même quadruplet, parfois multiple, est un phénomène consommateur d'énergie.

Aussi, l'histoire cristallographique complète du matériau a été reconstruite. La solidification de la zircone, dans un environnement de phase vitreuse liquide, donne naissance à des dendrites partageant

la même orientation cristalline. Les contraintes internes générées localement conduisent à la formation, pour chaque domaine cubique, de trois variantes quadratiques. Sans doute, le squelette de zircone ne doit subir que peu de fissuration dans le domaine quadratique, le différentiel de dilatation entre variantes demeurant relativement faible ( $3,3 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$  au maximum). Il conduit cependant au développement de nouvelles contraintes internes qui conditionnent la formation des variantes monocliniques. En dessous de cette dernière transformation, la microfissuration prend toute son ampleur, les différentiels de dilatation entre ces variantes culminant à près de  $10 \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ .

### 3.3. Autres matériaux

La comparaison des différents matériaux de l'étude apporte des indications quant à l'impact des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline et de l'arrangement des domaines cristallographiques sur le développement de la fissuration. Les autres paramètres ajustables, à savoir la température de transition vitreuse de la phase vitreuse intergranulaire et la température de transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique, sont mis en balance. Par ailleurs, l'avantage que revêt la stabilisation de la zircone en phase quadratique (matériau ZBY7) est souligné.

#### 3.3.1. Matériau ZBY1

Bien que contenant un nombre de microfissures faibles, le matériau ZBY1 partage la même structure avec le matériau ZB : son squelette est composé de dendrites de zircone monoclinique à l'ambiante. Les premières observations par imagerie des électrons rétrodiffusés (figure 4-20a) montrent néanmoins que les domaines monocliniques sont plus étendus, et ainsi moins nombreux, pour le matériau ZBY1. Ceci influe sans conteste sur le niveau de microfissuration atteint dans la mesure où les microfissures s'initient à l'interface de deux domaines.

Les domaines monocliniques correspondant à la zone imagée précédemment en mode BSE ont également été indexés. La cartographie EBSD réalisée souffre malheureusement de quelques effets de charge (figure 4-20b). La reconstruction des domaines quadratiques parents conduit au même constat que pour le matériau ZB. Au nombre de trois par dendrites, moins nombreux également, ils sont issus du même domaine cubique à très haute température.

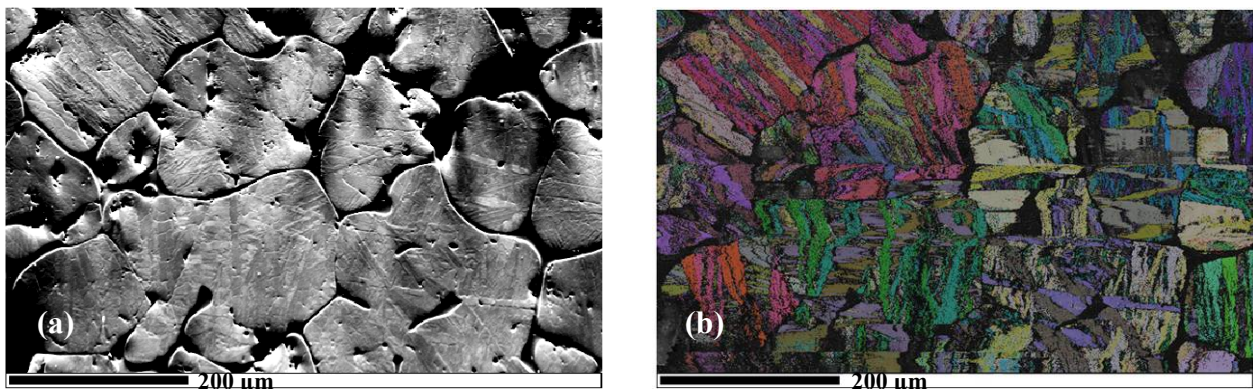


Figure 4- 20. (a) Zone étendue imagée en mode BSE ; (b) Image EBSD cette même zone (angles d'Euler).

Ces constatations nous amènent à considérer le phénomène de microfissuration sous deux angles bien distincts :

- l'arrangement des domaines quadratiques puis monocliniques, fruit de l'histoire du matériau lors de son refroidissement. La plus grande étendue et le nombre réduit des domaines cristallographiques indiquent un niveau de contraintes internes plus faible localement lors de la transformation. Pour le matériau ZBY1, deux paramètres abondent en ce sens. La transformation quadratique → monoclinique de la zirconne s'opère à environ 940°C, soit près de 200°C au dessus de la température de transition vitreuse de la phase silicatée. Cette dernière possède donc vraisemblablement une viscosité plus faible que celle du matériau ZB lors de la transformation (différentiel de température entre la température de transformation et la température de transition vitreuse de l'ordre de 100°C). Par ailleurs, les différentiels de dilatation entre les domaines quadratiques du matériau ZBY1 sont plus faibles que ceux calculés pour le matériau ZB. Les contraintes internes dans la structure quadratique sont ainsi contenues, engendrant un arrangement des domaines monocliniques moins perturbé ;
- les différentiels de dilatation entre les domaines monocliniques, initiant et conduisant à la propagation des microfissures. La prépondérance de l'arrangement des domaines cristallographiques en tant que facteur de la microfissuration est nette, dans la mesure où les différentiels de dilatations entre les domaines monocliniques sont plus importants pour le matériau ZBY1 que pour le matériau ZB (maximum de 11,2 contre  $9,8 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  respectivement). Une fissuration plus importante devrait donc être observée. Ici le phénomène inverse est constaté ; c'est donc bien l'arrangement des domaines cristallographiques qui prime.

### 3.3.2. Matériau ZBY7

Ce dernier matériau présente la particularité de conserver la zirconne à l'état quadratique. Les différentiels de dilatation entre les domaines cristallographiques à l'ambiante sont de ce fait très réduits :  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  au maximum. Aussi, un nombre singulièrement faible de microfissures est observé.

Des observations préliminaires ont été réalisées afin de définir l'échelle pertinente pour l'acquisition d'une cartographie EBSD. Dans le cas présent, un FIB (Focused Ion Beam) a été utilisé. Cet instrument se présentant sous la forme d'un microscope électronique à balayage possède, en plus d'un canon électrique, un canon qui projette un faisceau d'ions focalisé (ici des ions galium Ga<sup>+</sup>) sur l'échantillon.

Les paramètres d'imagerie ont été fixés à 30 keV pour la tension, 3 nA pour l'intensité et 4,9 mm pour la distance de travail. L'imagerie secondaire par FIB, à l'instar de l'imagerie MEB en mode BSE, montre des contrastes d'orientation cristalline importants (figure 4-21). Le nombre de domaines cristallographiques semble réduit, limité à une orientation pour un ensemble constitué d'une dendrite primaire et de ses dendrites secondaires.

Une cartographie étendue, de dimensions 940 μm x 740 μm, a été acquise avec un pas d'échantillonnage de 0,5 μm. Sa représentation en band contrast (figure 4-22a) permet d'en vérifier la bonne qualité. L'analyse de cette cartographie consolide les résultats précédents. Chaque dendrite est

composée d'un unique domaine quadratique. De plus, les dendrites secondaires issues de la même dendrite primaire partagent la même orientation (figure 4-22b).

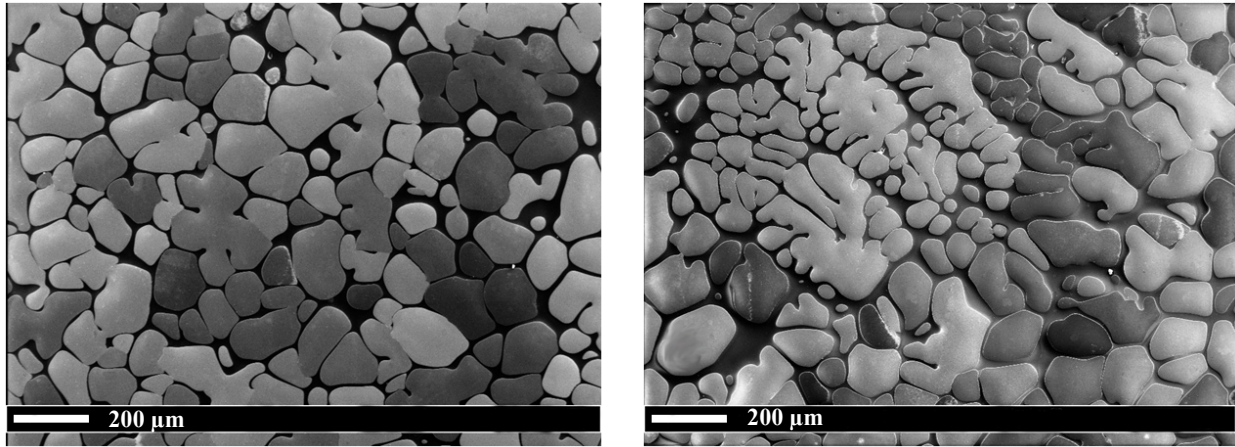


Figure 4- 21. Imagerie par FIB du matériau ZBY7.

La quasi-absence de microfissuration peut ainsi s'expliquer de la manière suivante :

- l'arrangement des domaines quadratiques, uniques au sein de chaque dendrite, ne permet pas aux différentiels de dilatation de s'exprimer à haute température. Au dessus de la température de transition vitreuse, les différentiels de dilatation entre les dendrites sont accommodés par la phase vitreuse ;
- à plus basse température, étant donné que la fissuration ne peut pas s'initier au sein des dendrites, seuls les différentiels entre dendrites ou entre les dendrites et la phase vitreuse entrent en jeu. Alors que les premiers ont été déterminés à un niveau très faible (maximum  $1,1.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ), l'absence de fissuration dans la phase vitreuse semble indiquer que les seconds ont un impact négligeable.

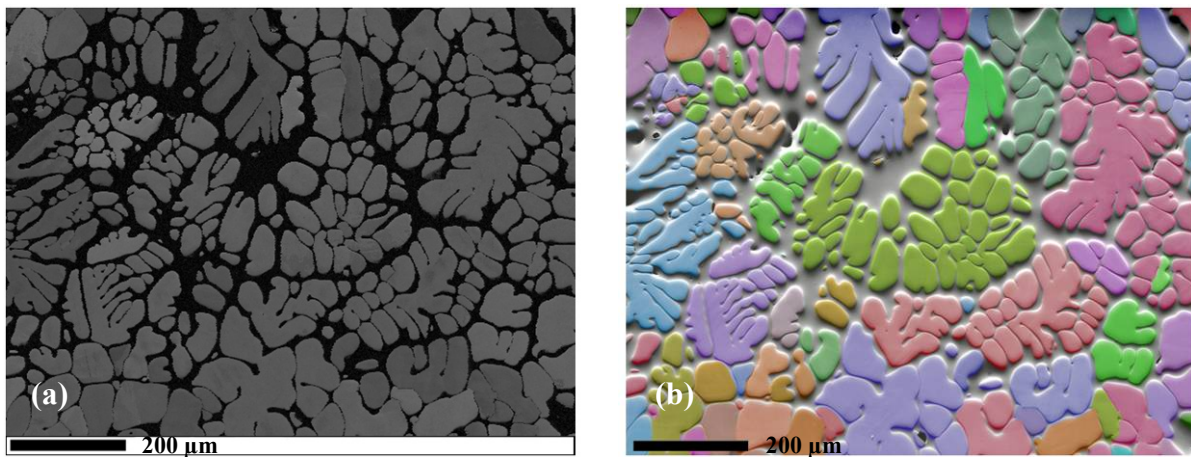


Figure 4- 22. Résultat de l'acquisition d'une zone étendue sur le matériau ZBY7 ; (a) Représentation en band contrast ; (b) Représentation en angles d'Euler.

#### 4. Conclusion sur le mécanisme de microfissuration au sein de la zircone

Les observations préliminaires, réalisées par imagerie des électrons rétrodiffusés, révèlent un lien entre l'arrangement des domaines cristallographiques et la microfissuration. Deux modes de propagation sont décrits : le long des frontières séparant deux domaines ou perpendiculairement à ces frontières au sein des domaines. A ce stade, l'hypothèse d'un endommagement activé par les différentiels de dilatation thermique entre ces domaines cristallographiques est formulée. La possibilité d'une confrontation directe entre la zircone monoclinique et la zircone quadratique est écartée à basse température par un examen des matériaux par spectroscopie Raman. Cette technique confirme l'absence de zircone quadratique résiduelle à l'ambiante. En revanche, la microscopie à force atomique permet de mettre en évidence le développement de contraintes internes en température par la comparaison des caractéristiques cristallographiques et topographiques de la surface libre d'un échantillon avant et après cycle thermique.

La détermination et la modélisation des structures monocliniques et quadratiques de la zircone permettent de disposer de données de référence pour l'indexation des cartographies réalisées par EBSD. La comparaison des matériaux permet d'évaluer la déformation des mailles cristallines avec la teneur en yttrium : pour les deux structures, une elongation des axes a et b et une contraction de l'axe c sont observées avec l'ajout de cet agent stabilisant. La mesure des coefficients de dilatation thermique à l'échelle de la maille cristalline met en relief les différentiels qui peuvent s'exercer au cours d'un cycle thermique. S'agissant de la structure monoclinique, le matériau ZBY1 présente des différentiels de dilatation plus élevés mais s'exerçant sur une gamme de température réduite de près de 100°C par rapport à celle constatée pour le matériau ZB. Pour les structures quadratiques, la réduction des différentiels de dilatation avec l'augmentation de la teneur en yttrium, comportement décrit dans la littérature, est vérifiée. Aussi, le matériau ZBY7 présente un différentiel de dilatation entre les axes cristallographiques a et c plus faible que celui du matériau ZBY1, lui-même inférieur à celui déterminé pour le matériau ZB. Enfin, l'évaluation des variations de volume rencontrées lors des transformations de phase montre l'avantage du matériau ZBY1 sur le matériau ZB.

L'analyse des cartographies EBSD, réalisées pour les matériaux ZB, ZBY1 et ZBY7, dévoile des arrangements de domaines cristallographiques très différents. Les deux modes de fissuration décrits précédemment sont observés. La reconstruction des grains parents quadratiques et cubiques, opérée à l'aide du logiciel ARPGE, est confirmée par l'examen des figures de pôles. Par ailleurs, le tracé de figures de pôles simulées apporte une compréhension de la formation des quadruplets de variantes monocliniques qui peuvent être regroupées par le calcul des coordonnées de leur axe cristallographique commun, c. Pour la transformation quadratique → monoclinique, la correspondance ABC-2, indiquée par la littérature comme étant la plus favorable d'un point de vue énergétique, est principalement retrouvée (présence ABC-1 également). Pour les matériaux ZB et ZBY1, les deux modes de fissuration se reportent sur les cartographies des domaines quadratiques parents. A plus basse température, à l'état monoclinique, la propagation des fissures semble se heurter au franchissement de variantes d'un même quadruplet qui constitue un mécanisme consommateur d'énergie. Comparativement au matériau ZB, le matériau ZBY1 présente des domaines cristallographiques plus étendus et moins nombreux, laissant présager d'un endommagement réduit. Le matériau ZBY7 quant à lui montre une structure cristallographique simple : chaque dendrite primaire et ses dendrites secondaires partagent la même orientation. Aussi, un endommagement minime est attendu. Le chapitre suivant se propose, par l'acquisition et le traitement de données d'émission acoustique, d'étudier ces hypothèses.

# *Chapitre 5*

## *Manifestation de l'endommagement en température*

### *Etude par émission acoustique et acousto-ultrasons*



---

## - Chapitre 5 -

### **Manifestation de l'endommagement en température. Apports du monitoring par émission acoustique et acousto-ultrasons.**

Les travaux présentés dans ce dernier chapitre visent, par l'analyse de données d'émission acoustique et d'acousto-ultrasons, à préciser la manifestation de la fissuration en température, en particulier lors du refroidissement des matériaux de l'étude. L'objectif est aussi et surtout de quantifier l'endommagement généré par fissuration, et par la comparaison des différents matériaux (ZB, ZBY1 et ZBY7), de confirmer les résultats établis par l'acquisition et l'analyse des cartographies EBSD, discutés au chapitre 4.

Dans une première partie, l'algorithme de traitement, optimisé par un algorithme génétique, est mis à l'épreuve de différents jeux de données modèles visant à apprécier ses aptitudes à :

- distinguer une classe minoritaire (faible population de signaux) au sein d'un jeu de données ;
- isoler une classe dont les signaux, pour un ou plusieurs de leurs descripteurs, présentent des valeurs extrêmes, tels les « outliers » [HEN 09, KOS 03, WAN 09] ;
- segmenter un jeu de données contenant des classes se recouvrant dans plusieurs plans de l'espace.

Les résultats obtenus avec cet algorithme sont comparés avec ceux calculés par l'algorithme initial, fruit de travaux de recherche antérieurs. En plus du coefficient de Davies et Bouldin, un second critère de validation est calculé concomitamment : les silhouettes [ROS 87].

La seconde partie est consacrée au couplage de l'émission acoustique avec la microtomographie X, conjuguant ainsi l'enregistrement de signaux d'endommagement avec la visualisation des mécanismes sources. Au regard de la gamme de température balayée par le cycle thermique appliqué à l'échantillon, les cinétiques de transformation de la zircone sont étudiées par diffraction des rayons X. L'essai présenté a été réalisé à l'ESRF sur un échantillon du matériau ZB. L'application de l'algorithme de traitement réalise un filtrage efficace des signaux provenant de l'environnement de travail, très perturbé d'un point de vue électromagnétique. L'évolution de la microfissuration ainsi que de la cavitation est soulignée par l'observation de coupes tomographiques.

Enfin, forts des enseignements de cet essai, nous avons réalisé un suivi en température par émission acoustique et acousto-ultrasons de chaque matériau, suivant un protocole opératoire optimisé : le choix des capteurs et leur positionnement maximisent la sensibilité du dispositif lors de l'acquisition. Les deux techniques se révèlent complémentaires, l'endommagement se caractérisant à la fois par l'émission de signaux acoustiques, une diminution de l'amplitude du signal ultrasonore transmis et une augmentation progressive de son temps de vol entre capteurs. L'intensification de la microfissuration au refroidissement, de même que les différences entre matériaux en terme de niveau d'endommagement atteint, confirment les conclusions issues de l'analyse des cartographies EBSD.



## 1. Optimisation de l'algorithme de traitement sur données modèles

Avant d'appliquer l'algorithme de traitement de données d'émission acoustique, développé dans le cadre de cette thèse, à des jeux de données expérimentales, celui-ci a été optimisé par l'insertion d'un algorithme génétique dans son noyau construit autour de l'algorithme de classification des K-moyennes (cf. chap. 2).

Les aptitudes de cet algorithme novateur à répondre aux principales problématiques actuelles de classification de données ont été évaluées via l'utilisation de jeux de données modèles. La génération de ces jeux de données a été réalisée numériquement, à partir de données expérimentales issues d'essais sur différents matériaux (alliages métalliques, composites CMC, fibres de verres, ...). Pour chaque classe de signaux au sein de ces jeux, les distributions des descripteurs se rapprochent d'une gaussienne. L'utilisation d'un algorithme de segmentation des données est indispensable, les distributions des descripteurs tracées pour l'ensemble d'un jeu de données ne permettant que très rarement d'isoler les différentes classes. Ainsi, les jeux de données suivants, contenant quatre classes, ont été construits :

- un jeu dans lequel les populations de classes sont équilibrées (2000 signaux chacune), puis dont la population d'une des classes est progressivement réduite jusqu'à 100 signaux, soit moins de 2 % du nombre total de signaux ;
- un jeu dans lequel les classes possèdent des recouvrements importants dans les plans (nombre de coups, durée) et (nombre de coups, amplitude) ;
- un jeu contenant une classe dont les descripteurs (énergie et durée notamment) présentent des valeurs extrêmes ;

### 1.1. Variation de la taille des populations et recouvrement de classes

L'aptitude de la procédure de traitement optimisée par l'algorithme génétique à distinguer, avec plus d'efficacité que l'algorithme initial, une classe minoritaire au sein d'un jeu de données aux populations déséquilibrées a été investiguée par l'emploi jeu de données n°1 (figure 5-1) ; Les valeurs moyennes  $m$  ainsi que l'écart type  $\sigma$  des principaux descripteurs des classes constituant ce jeu de données sont présentés en annexe 6. Dans un premier temps, les quatre classes qu'il contient ont une population identique : 2000 signaux. La précision des deux algorithmes est comparée au regard de la valeur des critères de validité et du taux d'erreur constaté après classification. Puis la population de la classe n° 4 subit une diminution progressive, comptant successivement les nombres de signaux suivants : 1500, 1000, 750, 500, 250 et 100. Pour chacune de ces valeurs, de nouvelles classifications sont réalisées par les deux algorithmes avant d'être comparées.

En pratique, une autre difficulté fréquemment rencontrée dans l'analyse des données d'émission acoustique est le recouvrement dans plusieurs plans des signaux de différentes classes, les rendant difficilement dissociables. Le processus de traitement des données trouve ici tout son intérêt puisqu'il vise, par le calcul des distances entre signaux, dans un espace à  $n$  dimensions ( $n$  pouvant aller jusqu'à 18), à mettre en relief les similitudes ou dissimilitudes entre signaux et donc à différencier les classes. Afin de comparer les capacités des deux algorithmes dans ce domaine, nous avons construit le jeu de données n°2 (figure 5-2). Ses quatre classes (2000 signaux chacune) se recouvrent partiellement dans

les plans (nombre de coups, durée) et (nombre de coups, amplitude). Les valeurs moyennes et les écarts types de leurs principaux descripteurs sont consignés en annexe 6.

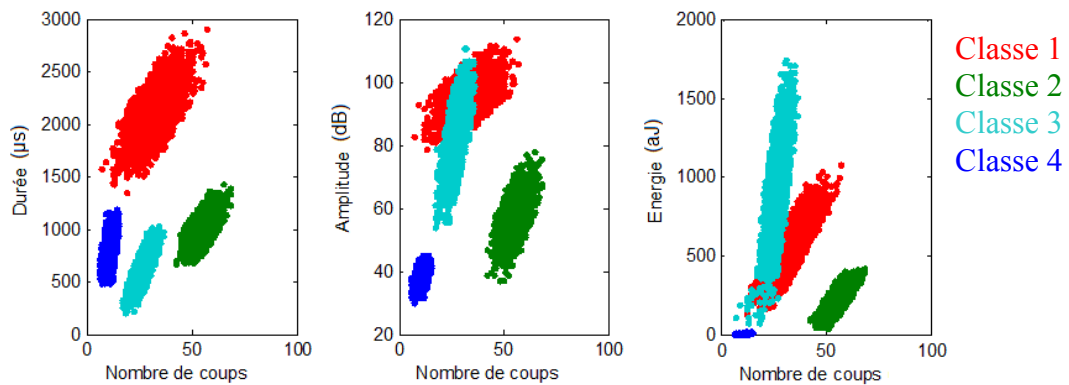


Figure 5- 1. Représentation du jeu de données n°1.

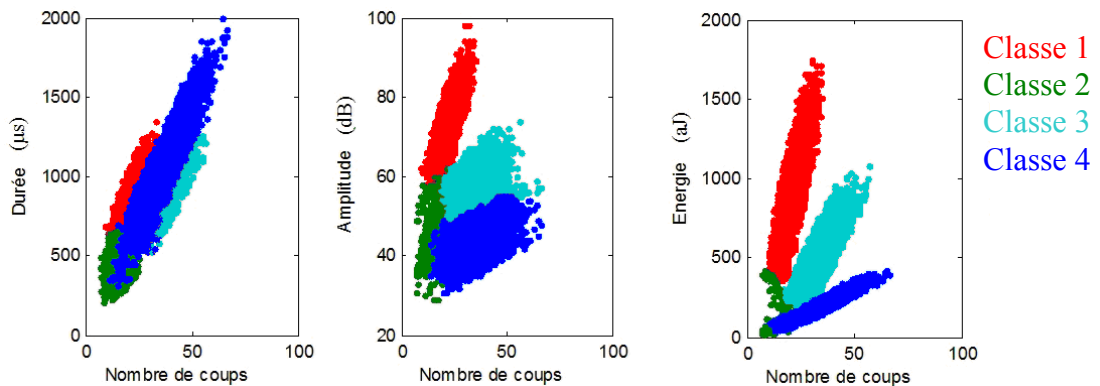


Figure 5- 2. Représentation du jeu de données n°2.

### 1.1.1. Populations équilibrées

Les résultats du traitement du jeu n°1 par l’algorithme initial sont présentés dans le tableau 5-1. Les descripteurs retenus pour l’analyse, après sélection par l’utilisateur par visualisation du dendrogramme, sont le nombre de coups, la durée et l’énergie. Les données sont ensuite soumises à une analyse en composantes principales. La structure à quatre classes du jeu de données est uniquement retrouvée pour six des dix essais de classification. Qu’il s’agisse de l’utilisation du coefficient de Davies et Bouldin ou des Silhouettes en tant que critère de validité, la classification optimale est reconnue comme possédant quatre classes (DB min et Si max). Les deux critères conduisent également à un taux d’erreur identique (1,31 % soit 105 signaux mal affectés). Celui-ci n’est calculé que dans le cas où le nombre de classes attendu est retrouvé (ici K=4).

Validation par DB			Validation par Si		
k	%	DB min	k	%	Si max
K=4	40	0,21	K=4	40	0,71
K=5	40	0,26	K=5	40	0,67
K=6	20	0,29	K=6	20	0,64
0,2179 < DB < 0,4299			0,4565 < Si < 0,7120		

Tableau 5- 1. Résultat du traitement du jeu n°1 par l’algorithme initial.

L'emploi de l'algorithme génétique conduit à une plus grande précision ainsi qu'à la reproductibilité des classifications effectuées (tableau 5-2). Pour chacun des dix essais, la solution optimale est indiquée comme comportant quatre classes qui ont les caractéristiques des classes attendues. Les valeurs moyennes des critères de validité se trouvent optimisées : le coefficient de Davies et Bouldin est de l'ordre de 0,20 (contre 0,22 à 0,43 pour l'algorithme initial) ; la moyenne des Silhouettes reste stable autour de 0,7 (alors qu'elle peut chuter à 0,45 avec l'algorithme initial).

Validation par DB			Validation par Si		
k	%	DB min	k	%	Si max
K=4	100	0,20	K=4	100	0,70
0,2011 < DB < 0,2048			0,6999 < Si < 0,7001		

Tableau 5- 2. Résultat du traitement du jeu n°1 par l'algorithme génétique.

Le taux d'erreur s'en trouve sensiblement réduit : environ 0,5 % soit 40 signaux incorrectement classés. Ces signaux sont représentés sur la figure 5-3. Ils correspondent majoritairement à des signaux de la classe colorée en turquoise affectés aux classes rouge et verte ainsi qu'à quelques signaux de la classe bleue affectés aux classes turquoise et rouge. Ce phénomène semble surprenant à l'observation des trois plans représentés. Ceci est une conséquence de la segmentation qui s'effectue dans la base de l'ACP.

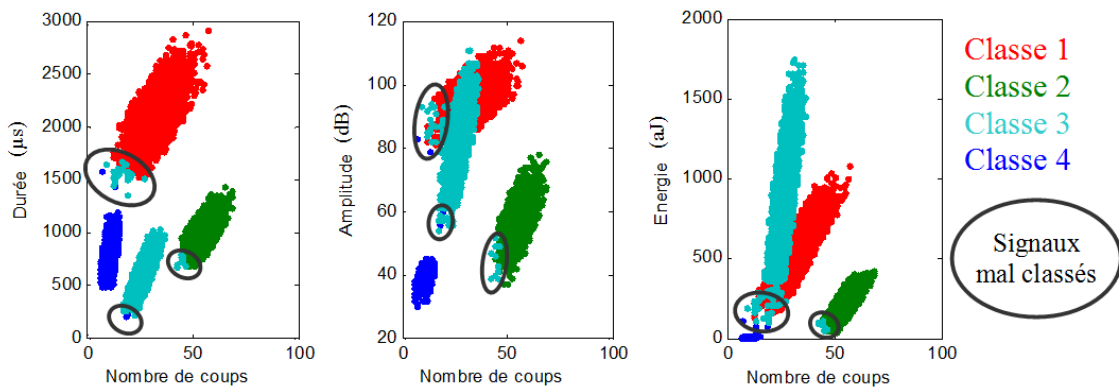


Figure 5- 3. Représentation des quatre classes de signaux identifiées par la stratégie génétique pour le jeu de données n°1.

### 1.1.2. Variation de population d'une classe

L'aptitude des deux algorithmes à distinguer une classe minoritaire, dont les signaux sont par exemple issus d'un mécanisme moins actif au sein du matériau, a été examinée en reprenant le jeu de données précédent et en faisant varier progressivement la population de la classe n°4 (en bleu sur la figure 5-4). Les populations des autres classes restent inchangées (2000 signaux). De même, les descripteurs considérés pour la segmentation sont conservés (nombre de coups, durée et énergie). Une analyse en composantes principales complète le processus de prétraitement des données.

Par la diminution de la population de la classe n°4 jusqu'à la valeur de 100 signaux, nous avons essayé de mettre en évidence un seuil en dessous duquel les deux algorithmes se retrouvent en échec.

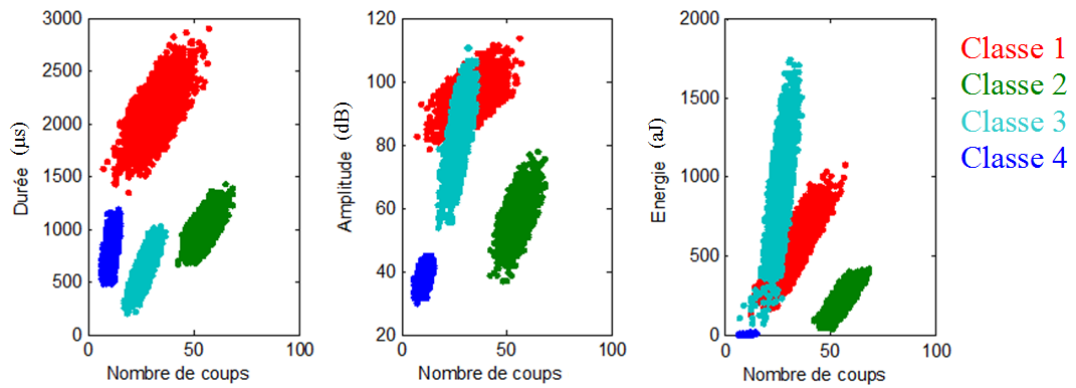


Figure 5- 4. Représentation du jeu de données n°1. Les variations de population affectent la classe 4, en bleu.

L’usage de l’algorithme initial conduit à des résultats très contrastés (tableau 5-3). Jusqu’ à une population de 500 signaux pour la classe n°4, une segmentation optimale composée de quatre classes est obtenue, avec des taux d’erreur relativement faibles. Néanmoins, ces résultats supposent la répétition de la procédure pour obtenir leur validation, le traitement des données convergeant également vers des classifications différentes constituées de cinq ou six classes. Les deux critères de validation constituent quant à eux des indicateurs primordiaux, en désignant les classifications à quatre classes comme optimales. Pour une population de 250 signaux, l’algorithme initial ne parvient pas à retrouver la solution alors que pour une population de 100 signaux il ne la retrouve que pour un essai sur dix (avec un taux d’erreur élevé : 12,7 %). La sensibilité de l’algorithme initial au déséquilibre des populations, conduisant à des résultats aléatoires, est ainsi mise en évidence.

Nombre de signaux de	Algorithme initial					Algorithme génétique				
	k	%	DB min	Si max	Erreur mini %	k	%	DB min	Si max	Erreur mini %
2000	K=4	60	0,21	0,71	1,31	K=4	100	0,21	0,71	0,49
	K=5	40	0,26	0,67	-					
	K=6	20	0,29	0,64	-					
1500	K=4	70	0,21	0,71	1,33	K=4	100	0,21	0,70	1,20
	K=5	20	0,26	0,67	-					
	K=6	10	0,31	0,57	-					
1000	K=4	90	0,21	0,71	1,47	K=4	100	0,20	0,70	1,47
	K=5	10	0,25	0,65	-					
750	K=4	60	0,21	0,71	1,48	K=4	100	0,20	0,70	1,54
	K=5	30	0,25	0,65	-					
	K=6	10	0,31	0,53	-					
500	K=4	50	0,21	0,71	2,32	K=4	100	0,20	0,71	2,24
	K=5	40	0,26	0,67	-					
	K=6	10	0,31	0,63	-					
250	K=3	90	0,23	0,69	-	K=4	100	0,21	0,70	0,83
	K=4	0	-	-	-					
	K=5	10	0,32	0,63	-					
100	K=2	10	0,32	0,54	-	K=3	100	0,20	0,72	-
	K=3	70	0,2	0,72	-					
	K=4	10	0,28	0,65	12,7					
	K=5	10	0,3	0,64	-					

Tableau 5- 3. Comparaison des résultats obtenus sur le jeu n°1 par l’utilisation des deux algorithmes en fonction de la population de la classe n°4.

Au contraire, les résultats démontrent la supériorité de la procédure de segmentation optimisée par un algorithme génétique dans la segmentation de jeux de données aux populations inégales. Quelle que soit la population de la classe n°4, jusqu'à une valeur réduite à 250 signaux, la structure du jeu de données, constituée de trois classes de 2000 signaux et d'une classe minoritaire, est retrouvée à chaque essai. Les valeurs des critères de validité, DB et Silhouettes, sont systématiquement optimisées par rapports aux valeurs obtenues par l'algorithme initial (DB minimisé et Si maximisé). Les taux d'erreur consécutifs aux segmentations calculées sont également plus faibles, inférieurs dans tous les cas à 2,3 %. Ces éléments indiquent non seulement la plus grande efficacité de la stratégie génétique mais également son importante stabilité. La méthode présente cependant une limite puisque pour une population de la classe minoritaire de 100 signaux, ces derniers se retrouvent redistribués au sein de trois classes majoritaires.

### 1.1.3. Recouvrement de classes

Dans la pratique, les jeux de données acquis lors d'expérimentations visant à un suivi de l'endommagement d'un matériau comportent de nombreux recouvrements de classes [MOE 08a, MOE 08b, MOM 09a]. Les signatures acoustiques de certains mécanismes peuvent en effet être proches et leur variabilité les rend difficilement dissociables. Aussi, afin de confronter les deux algorithmes à un cas représentatif de conditions réelles, le jeu de données n°2 a été construit. Les quatre classes (2000 signaux chacune) qu'il renferme se recouvrent fortement dans les plans (nombre de coups, durée) et (nombre de coups, amplitude). Les descripteurs utilisés pour les essais de segmentation sont, avant analyse en composantes principales, au nombre de trois : amplitude,  $\ln(\text{nombre de coups au pic})$  et  $\ln(\text{énergie})$ . Ils ont été déterminés par l'utilisateur après regroupement hiérarchique de l'ensemble des descripteurs (sélection par analyse du dendrogramme).

Comme pour le traitement du jeu n°1, l'algorithme initial souffre d'instabilité et peine à retrouver les quatre classes composant le jeu de données (tableau 5-4). Si l'erreur commise demeure faible, de l'ordre de 1 % correspondant à 80 signaux, la segmentation des données ne converge vers la solution correcte dans 80 % des cas. Les valeurs des critères de validité sont par ailleurs très dispersées.

Validation par DB			Validation par Si		
k	%	DB min	k	%	Si max
K=4	80	0,2485	K=4	80	0,6267
K=5	20	0,2817	K=5	20	0,4914
0,2485 < DB < 0,4853			0,357 < Si < 0,6267		

**Tableau 5- 4. Résultats du traitement du jeu de données n°2 par l'algorithme initial.**

A nouveau, l'utilisation de l'algorithme génétique produit une nette amélioration de ces résultats (tableau 5-5). La structure du jeu de données est identifiée à chaque essai ; les valeurs des critères de validité sont optimisées et montrent peu de dispersion. Il en résulte un taux d'erreur minimum légèrement inférieur (0,85 % contre 0,95 % pour l'algorithme initial). La figure 5-5 permet la visualisation de la segmentation optimale du jeu de données n°2 déterminée par la stratégie génétique. Les signaux faussement affectés sont majoritairement issus de la classe n°2, en vert.

Validation par DB			Validation par Si		
k	%	DB min	k	%	Si max
K=4	100	0,26	K=4	100	0,62
0,2615	< DB <	0,2653	0,6225	< Si <	0,6270

Tableau 5- 5. Résultats du traitement du jeu de données n°2 par l'algorithme génétique.

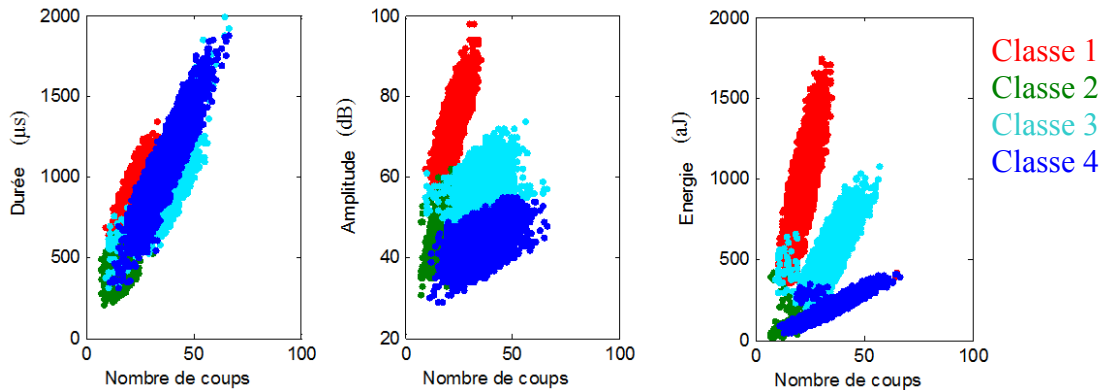


Figure 5- 5. Représentation des quatre classes de signaux identifiées par la stratégie génétique.

L'influence du choix des descripteurs a également été examinée avec le jeu de données n°2. Décrites par la totalité des descripteurs disponibles (au nombre de dix-huit) au lieu des trois descripteurs pertinents précédemment utilisés, les données ont été soumises, pour segmentation, à la stratégie génétique. La procédure aboutit systématiquement à une solution à trois classes pour les dix essais menés. Seule la classe n°1 est correctement identifiée avec 1985 signaux. Les valeurs des critères de validation (tableau 5-6) mettent en évidence une qualité de segmentation plus faible : considérant l'ensemble des descripteurs, le coefficient de Davies et Bouldin augmente de 0,26 à 0,33 alors que dans le même temps la silhouette moyenne chute de 0,62 à 0,50. Ces résultats confirment la prépondérance du choix des descripteurs sur la qualité des segmentations obtenues.

Validation par DB			Validation par Si		
k	%	DB min	k	%	Si max
K=3	100	0,33	K=3	100	0,50
0,3295	< DB <	0,3987	0,3819	< Si <	0,5036

Tableau 5- 6. Résultats du traitement du jeu de données n°2 par la stratégie génétique. Données décrites par les 18 descripteurs.

## 1.2. Classe dont les descripteurs présentent des valeurs extrêmes

Des jeux de données pour lesquels les signaux d'une ou plusieurs classes possèdent des valeurs extrêmes sont également fréquemment acquis dans la pratique. Il peut s'agir de signaux très émissifs (délamination dans un matériau composite [BUS 08, RMI 08, SCH 11]) ou au contraire faiblement émissifs (mouvements de dislocation [BON 08, JAM 71, MAT 11, SHA 08b]). Afin d'investiguer le comportement des deux algorithmes face à de tels jeux de données et de d'examiner la faculté de l'algorithme génétique à répondre à cette problématique, le jeu de données n°3 a été créé (figure 5-6). Il se compose de trois classes de 2000 signaux (n°1, 2 et 3) et d'une classe de 1937 signaux (n°4). Les signaux de la classe n°4 se distinguent par des valeurs extrêmement faibles pour leurs principaux descripteurs (cf annexe 6).

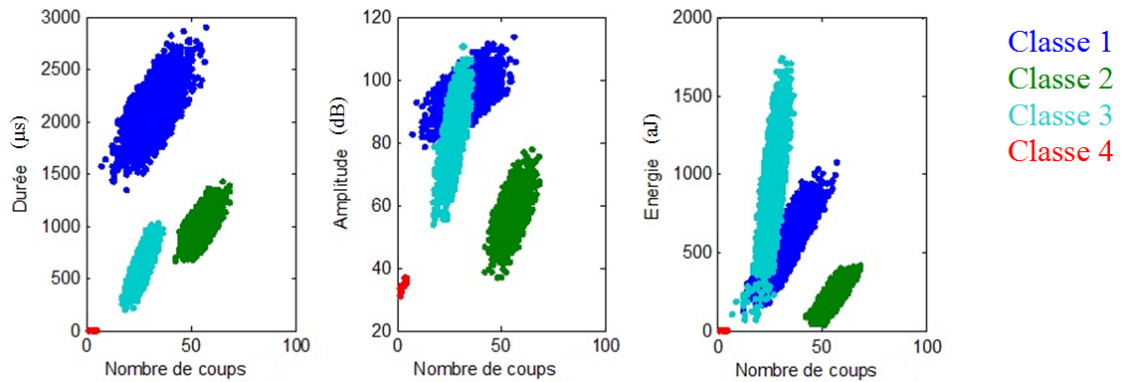


Figure 5- 6. Représentation du jeu de données n°3.

### 1.2.1. Segmentation des données

Dix essais de segmentation du jeu de données n°3 ont été réalisés par les deux algorithmes. Les descripteurs conservés pour l'analyse sont au nombre de trois : nombre de coups, durée et énergie. Les valeurs des deux critères de validité ont à nouveau été calculées, permettant d'en discuter la pertinence.

Les résultats issus du traitement par l'algorithme initial (tableau 5-7) sont une fois de plus hétérogènes. S'appuyant sur le coefficient de Davies et Bouldin, la procédure aboutit systématiquement à la segmentation du jeu de données en deux classes, partitionnement éloigné de la solution attendue. Pour autant, ce résultat n'est pas totalement erroné : la classe présentant des caractéristiques extrêmes est isolée ; les trois autres classes sont regroupées. Il est ainsi envisageable de conduire une nouvelle segmentation pour tenter de séparer ces trois classes. En revanche, les silhouettes conduisent six fois sur dix à une solution correcte. Ce critère de validité semble donc, par son évaluation individuelle de l'affectation des signaux, plus apte à évaluer la qualité des segmentations obtenues et à participer à leur processus d'optimisation. Le choix d'un critère de validité adapté à la morphologie du jeu de données constitue ainsi un pré-requis fondamental.

Validation par DB			Validation par Si		
k	%	DB min	k	%	Si max
K=2	100	0,25	K=2	30	0,66
			K=4	60	0,68
			K=5	10	0,67
0,2546 < DB < 0,2956			0,6584 < Si < 0,6812		

Tableau 5- 7. Segmentation du jeu de données n°3 - Résultats obtenus avec l'algorithme initial.

La stratégie génétique ne parvient pas à dépasser les inconvénients du coefficient de Davies et Bouldin. Combinés, ils conduisent pour chaque essai à une segmentation en deux classes (tableau 5-8). En revanche, les silhouettes démontrent leur pertinence : une segmentation à quatre classes est bien identifiée 10 fois sur 10. Les valeurs de ce critère sont peu dispersées, quoi que le maximum soit légèrement inférieur à celui calculé par l'algorithme initial. Le taux d'erreur minimum est également légèrement supérieur ; l'analyse des silhouettes individuelles peut néanmoins être utilisée pour améliorer la segmentation et réduire significativement le taux d'erreur (cf. § 1.2.2).

Validation par DB			Validation par Si		
k	%	DB min	k	%	Si max
K=2	100	0,24	K=4	100	0,68
0,2443 < DB < 0,2456			0,6704 < Si < 0,6765		

Tableau 5- 8. Segmentation du jeu de données n°3 - Résultats obtenus par l'utilisation de la stratégie génétique.

La figure 5-7 présente la classification optimale déterminée par la stratégie génétique. Les signaux mal affectés sont facilement visualisables : des signaux de la classe n°3 (en turquoise) ont été attribués à la classe n°4 (en rouge) de même que des signaux de la classe n°1 (en bleu) ont été associés à la classe n°2 (en vert).

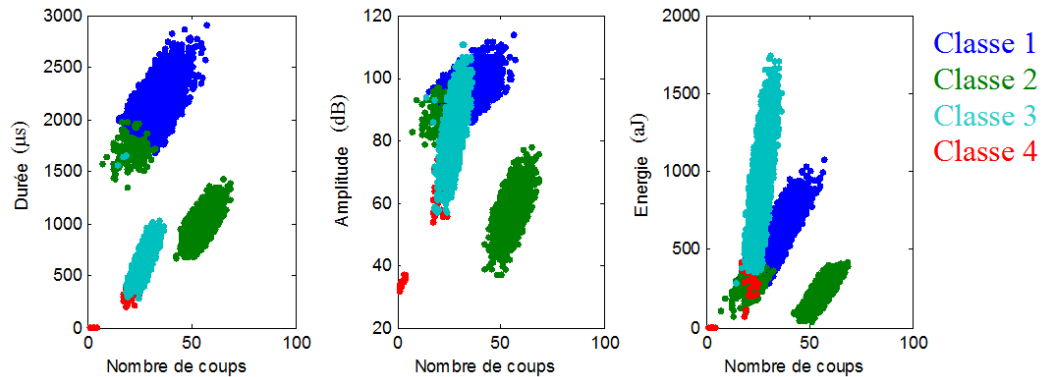


Figure 5- 7. Représentation des quatre classes du jeu de données n°3 identifiées par la stratégie génétique.

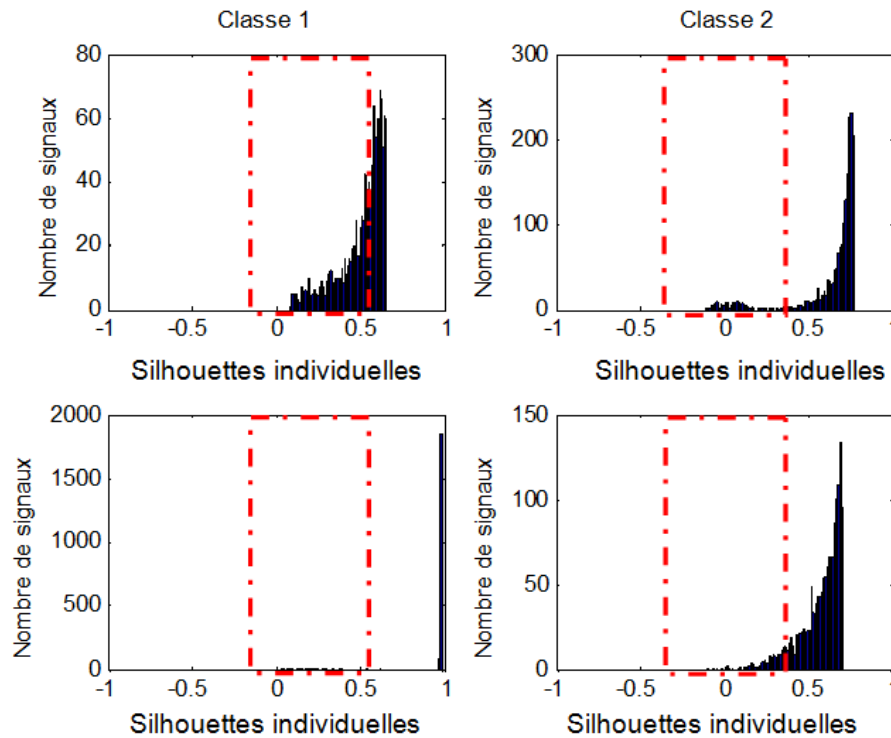


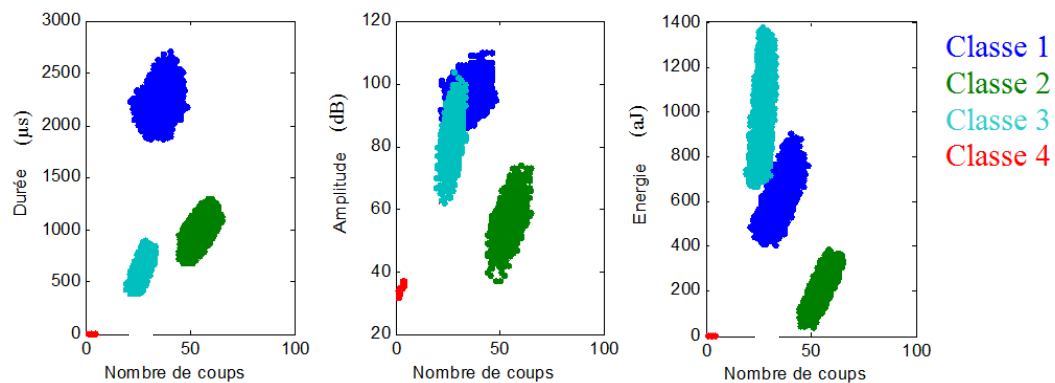
Figure 5- 8. Silhouettes des quatre classes identifiées par l'utilisation de l'algorithme génétique dans le jeu de données n°3 (silhouettes de valeur inférieure à 0,5 encadrées en rouge).



Le tracé des silhouettes pour chaque classe (figure 5-8) permet de visualiser ces signaux incorrectement affectés. Au nombre de 163, localisés à la périphérie des classes, ils se caractérisent par des silhouettes individuelles faibles voire négatives. Ils ne sont cependant pas répartis uniformément au sein des différentes classes. La classe n°3, par exemple, présente une grande similitude entre les signaux qui la composent, comme révélé par la valeur élevée de silhouette partagée par plus de 1800 signaux. A l'inverse, la classe n°1 n'accueille qu'environ 60 signaux qui revêtent une silhouette maximale de 0,64 ; la classe n°2 présente des valeurs négatives de silhouette pour 78 signaux.

### 1.2.2. Amélioration par les silhouettes

Les silhouettes, en plus de constituer un critère de validité performant et adapté, peuvent également être utilisées à des fins de filtrage des signaux dont l'affectation est sujette à caution, diminuant l'erreur de segmentation commise. Aussi, suivant les recommandations de certains auteurs, les signaux possédant une silhouette inférieure à 0,5 ont été retirés du jeu de données. Ce seuil représente le niveau de confiance à atteindre pour qu'un signal puisse être affecté indiscutablement à une classe. Il signifie que les signaux sont deux fois plus proches du centre de la classe à laquelle ils sont affectés que du centre d'une autre classe.



**Figure 5- 9. Représentation des quatre classes identifiées par l'algorithme génétique après filtrage par les silhouettes individuelles ( $si \geq 0,5$ ).**

Pour le jeu de données n°3, les signaux concernés sont ceux dont les silhouettes sont contenues dans les rectangles représentés en rouge sur la figure 5-8. Après segmentation par la stratégie génétique, cette procédure de sélection conduit à conserver 6642 des 7937 signaux soit 83,4 %. Cette proportion reste suffisante pour permettre une analyse statique correcte des données. La visualisation de la segmentation ainsi actualisée (figure 5-9) montre l'érosion de la périphérie des classes et confirme la disparition des signaux mal affectés aux différentes classes. Dans le cas présent, l'erreur consécutive de segmentation est nulle.

## 2. Application à un essai thermique – couplage avec la microtomographie X

En application, les matériaux de l'étude subissent essentiellement des sollicitations thermiques qui, dans les cas le plus sévères, les mènent à la ruine. Les contraintes mécaniques extérieures sont en effet négligeables, la position des blocs étant ajustée manuellement tout au long de la phase d'attrempage pour limiter leur confrontation. Aussi, l'objectif de l'expérimentation détaillée dans les paragraphes suivants est de permettre, de manière concomitante, le suivi de l'activité acoustique du matériau considéré lors d'un cycle thermique et la visualisation des mécanismes d'endommagement qui s'y développent, source de cette activité. Réalisé à l'ESRF (Grenoble) sur le matériau ZB, cet essai de couplage émission acoustique – microtomographie a nécessité la conception d'un four particulier, permettant le passage d'un faisceau de rayons X et limitant les perturbations électromagnétiques perçues par le capteur d'émission acoustique (cf. chap. 2).

Dans une première partie et de manière préliminaire, la cinétique de transformation de la zircone est appréhendée. Pouvant se comporter comme une source génératrice d'activité acoustique, elle se manifeste a priori sur une plage de température réduite ; l'attribution de ce mécanisme-source aux signaux enregistrés à ces températures devient de fait plus aisée. Par l'acquisition, par diffraction des rayons X, de diffractogrammes à diverses températures, cette hypothèse est discutée pour le matériau ZB ; les résultats sont comparés avec ceux du matériau ZBY1 dont la zircone est partiellement stabilisée (1%  $Y_2O_3$ ).

Le monitoring par émission acoustique du matériau ZB lors d'un cycle thermique à 800°C conduit, dans cet environnement électromagnétique sévère qu'est l'ESRF, à un jeu de données considérablement bruité. Néanmoins, alors que l'utilisation de deux capteurs et le filtrage des signaux par localisation n'a pas été possible pour des raisons d'encombrement, l'usage de la procédure de traitement optimisée par un algorithme génétique se trouve être une solution efficace pour « nettoyer » le jeu de données et ne conserver que les signaux issus du matériau. Au regard des éléments apportés par le tracé et l'analyse de cartographies EBSD (cf. chap. 4), la manifestation d'une activité acoustique en température est discutée.

Dans une dernière partie, l'évolution de la microstructure du matériau et le développement d'un endommagement en température sont observés. Lors du cycle thermique, à chaque palier en température (toutes les centaines de degrés), l'échantillon a été scanné puis son volume a été reconstruit numériquement. Par la visualisation de coupes tomographiques aux températures clés du cycle thermique, les phénomènes de cavitation ou de fissuration (ouverture ou fermeture de fissures, propagation) sont mis en évidence. La dilatation des dendrites de zircone est également commentée.

### 2.1. Cinétique de transformation de la zircone

Afin d'investiguer la cinétique de transformation de la zircone, et en particulier d'infirmer ou de confirmer d'éventuels décalages des transitions cristallographiques, des échantillons massifs des matériaux ZB et ZBY1 ont été examinés par diffraction des rayons X en température, de l'ambiante à 1200°C. Afin de se rapprocher des conditions d'utilisation des matériaux, ces échantillons massifs, polis à la silice colloïdale ( $\varnothing = 0,1 \mu\text{m}$ ) pour se soustraire à tout artefact topographique, ont été préférés à des échantillons de poudre qui ne permettent pas le développement de contraintes internes. Conduits à un pas de  $0,01^\circ$  et un taux d'échantillonnage de 60 Hz, les diffractogrammes ont été restreints à la plage angulaire  $28^\circ < 2\theta < 33^\circ$  qui renferment les pics principaux des phases

monoclinique et quadratique de la zircon. Les scans, d'une durée de trois minutes, ont été précédés d'un palier de stabilisation de 15 minutes après montée en température suivant une rampe de 200°C/h.

### 2.1.1. Matériau ZB

Les diffractogrammes acquis au chauffage et au refroidissement pour le matériau ZB sont présentés sur la figure 5-10. Comme envisagé, les transformations de la zircon, monoclinique → quadratique et inverse, s'opèrent sur des gammes de température plus étendues que celles perceptibles sur les courbes dilatométriques (cf. chap. 3). Au chauffage, alors que la température de transition de la zircon a été déterminée à 1130°C pour ce matériau, la phase monoclinique est encore majoritaire à 1150°C ; de plus, elle perdure à 1200°C sous forme résiduelle. De même, au refroidissement, la phase quadratique est présente en dessous de la température de transformation (1000°C) à 980°C et 800°C. En revanche, elle disparaît quasi intégralement à l'ambiante.

Ces diffractogrammes semblent confirmer la possibilité, pour ce matériau en particulier, du maintien d'une phase cristalline au-delà de sa température de transformation cristalline. Parmi les origines de ce maintien, les connaissances acquises sur le matériau par EBSD plaident pour le concours de contraintes internes. En effet, les paliers de températures appliqués avant chaque scan excluent une quelconque inertie thermique. Ainsi, au chauffage, les contraintes se développant bloqueraient localement la transformation monoclinique → quadratique. Au refroidissement en revanche, ces contraintes étant relaxées par microfissuration, la transformation inverse parviendrait à se dérouler en intégralité.

### 2.1.2. Matériau ZBY1

Pour le matériau ZBY1 constitué de zircon partiellement stabilisé à l'yttrium, d'autres diffractogrammes ont été acquis à des températures spécifiques encadrant les températures de transformation (figure 5-11). Au chauffage, la transformation monoclinique → quadratique, normalement attendue aux alentours de 1050°C, démarre dans une faible mesure dès 950°C puis marque un retard en température (la zircon devrait être intégralement transformée à 1100°C) avant de s'opérer totalement. Contrairement au matériau ZB, aucune zircon monoclinique résiduelle n'est présente à 1200°C. En revanche, le décalage observé au refroidissement pour la transformation inverse est beaucoup plus important que pour le matériau ZB. Il s'accompagne de plus de la présence de zircon quadratique résiduelle à l'ambiante.

Ces éléments soutiennent les constatations réalisées par EBSD indiquant que le matériau ZBY1 est moins sujet à l'endommagement par fissuration. Au chauffage, les contraintes internes semblent maintenues jusqu'à des températures plus élevées, retardant la transformation monoclinique → quadratique. Leur plus faible libération au refroidissement conduit au maintien, pour une courte durée (cf. fissuration sous critique, chap. 3), de la zircon à l'état quadratique

## 2.2. Acquisition et analyse de l'activité acoustique

Un monitoring en température par émission acoustique d'un échantillon du matériau ZB a été réalisé sur la ligne de lumière ID19 de l'ESRF. Le volume de matériau soumis à la sollicitation thermique étant réduit ( $\approx 10 \text{ mm}^3$ ), les rampes du cycle thermique ont du être adaptées (200°C/h) de manière à provoquer un endommagement perceptible ; aucune fissuration n'a en effet été observée lors des premiers essais avec des vitesses de chauffage et de refroidissement faibles.

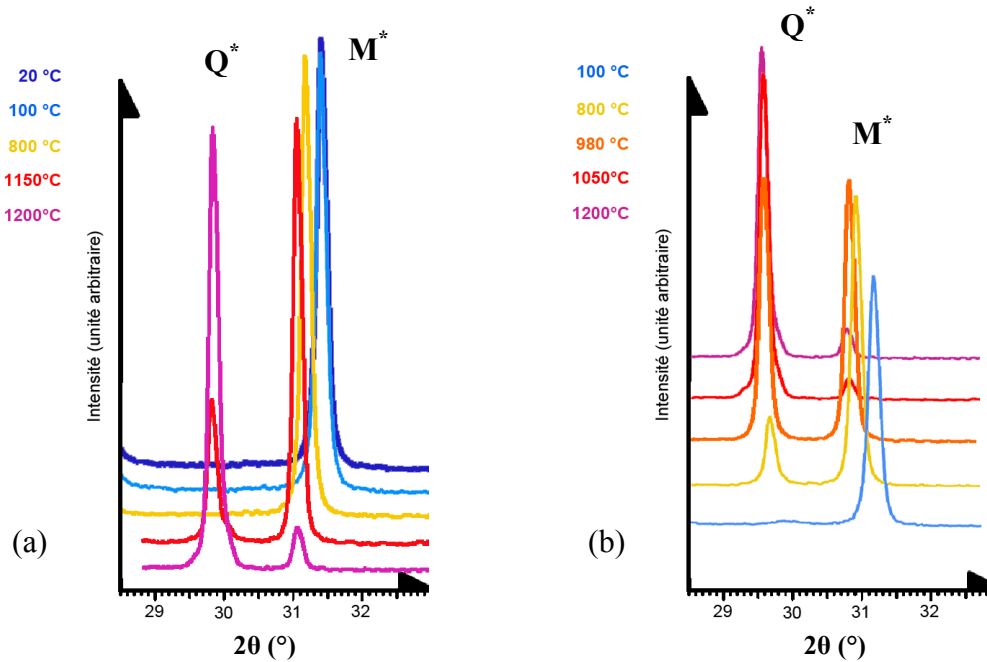


Figure 5- 10. Diffractogrammes du matériau ZB ; (a) Au chauffage ; (b) Au refroidissement.

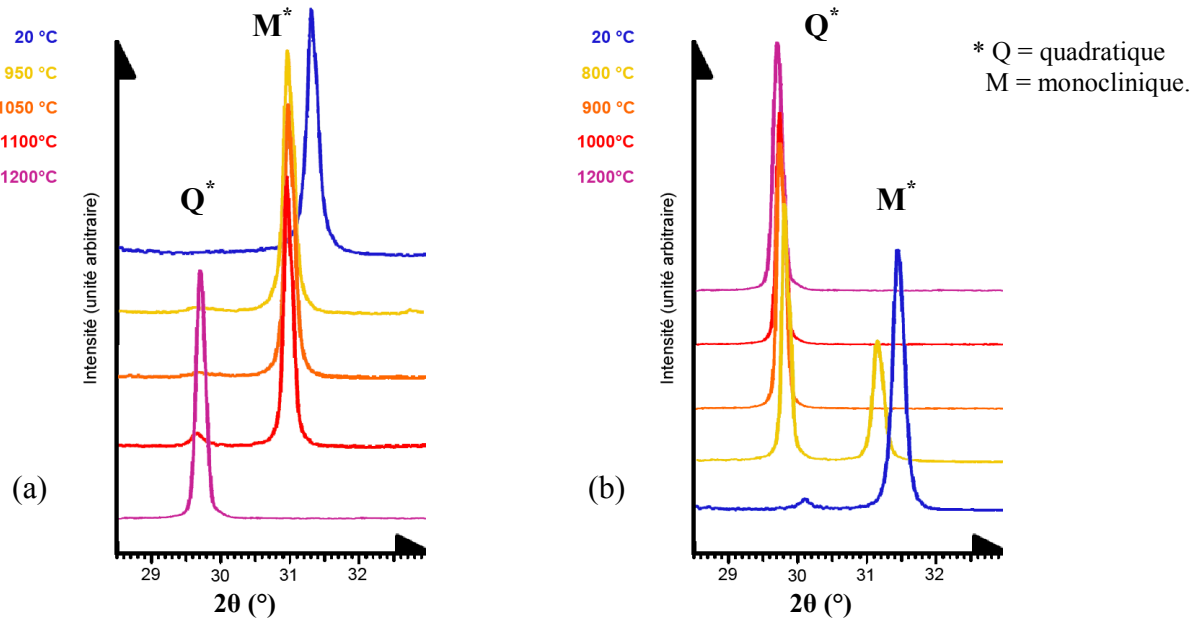


Figure 5- 11. Diffractogrammes du matériau ZBY1; (a) Au chauffage ; (b) Au refroidissement.

Pour des raisons d'encombrement, un seul capteur a pu être employé pour l'enregistrement des signaux. Un filtrage par localisation et élimination des signaux extérieurs à l'échantillon n'a donc pas été envisageable. Néanmoins, afin d'isoler les données matériaux du bruit électromagnétique intense présent dans la salle de manipulation, le traitement du jeu de données acquis a été soumis à la procédure de traitement optimisée par un algorithme génétique.

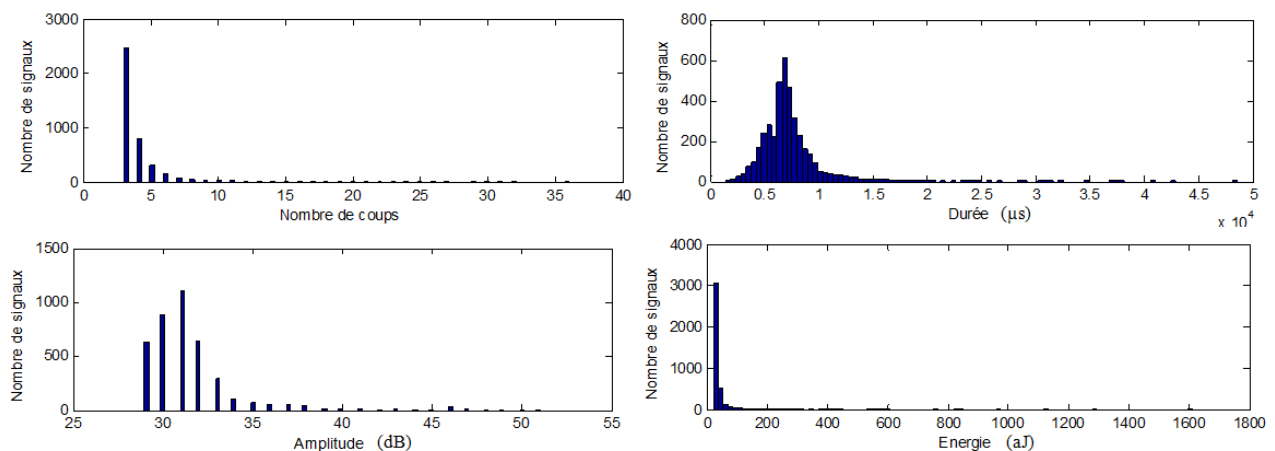
Cette étape indispensable de filtrage étant effectuée, l'analyse de l'activité acoustique au sein du matériau met en évidence le développement d'un endommagement au refroidissement, avec une nette accélération vers les basses températures. Le cycle thermique culminant à 800°C, la zircone ne subit

pas ici de transformations cristallographiques. Si ces dernières conditionnent l'arrangement des domaines cristallographiques et orientent la fissuration (cf. chap. 4), elles ne constituent pas directement, par l'augmentation de volume associée, le mécanisme d'endommagement majeur.

### 2.2.1. Filtrage du bruit environnant par segmentation

Conduit dans un environnement présentant des perturbations électromagnétiques intenses, le suivi par émission acoustique réalisé à l'ESRF a nécessité la mise en place, lors de l'acquisition, d'un filtrage des signaux. Ainsi, les signaux de basses fréquences ( $< 20$  kHz) de même que ceux présentant moins de trois coups ont été ignorés, n'ayant pas été observés à l'ambiante et présentant toutes les caractéristiques communes d'un bruit. Cette opération est cruciale car sans elle le système est saturé.

Les distributions des principaux descripteurs des signaux acquis sur l'ensemble d'un cycle thermique sont présentées sur la figure 5-12. Il est à noter qu'à l'exception de celle du descripteur « durée » pour lequel il est possible de deviner un comportement bimodal, les distributions ne semblent pas indiquer la présence de deux familles de signaux. Si par la suite, il est montré que les signaux issus du bruit sont bien plus nombreux, le facteur d'échelle en ordonnée explique que la famille de signaux originaires du matériau soit masquée sur ces courbes.



**Figure 5- 12. Distribution des principaux descripteurs des signaux acquis.**

En revanche, la représentation des signaux du jeu de données dans trois plans de l'espace des descripteurs (figure 5-13) permet d'émettre une hypothèse quant à la présence de deux classes avec une zone de recouvrement. La première semble constituée de signaux répartis linéairement dans les plans (nombre de coups, durée) et (nombre de coups, énergie). Ce comportement est fréquemment rencontré en présence de bruit. La seconde, plus diffuse, pourrait ainsi correspondre aux signaux consécutifs à l'endommagement du matériau, se positionnant à des valeurs plus fortes d'amplitude et d'énergie. Reste que ces considérations, formulées à partir d'un simple examen visuel, demandent à être confrontées aux résultats d'une segmentation.

Une segmentation du jeu de données, par l'utilisation de la stratégie génétique, a donc été opérée. Les descripteurs retenus pour l'analyse sont, après tracé d'un dendrogramme et sélection par l'utilisateur, au nombre de cinq : durée, amplitude, nombre de coups au pic, énergie et rapport amplitude / fréquence. Les données ont ensuite été soumises à une analyse en composantes principales. La procédure a alors été conduite pour un nombre de classes évoluant de 2 à 10 et une population de 100

individus. La distinction de la solution optimale s'est faite par la comparaison des valeurs de silhouette moyenne.

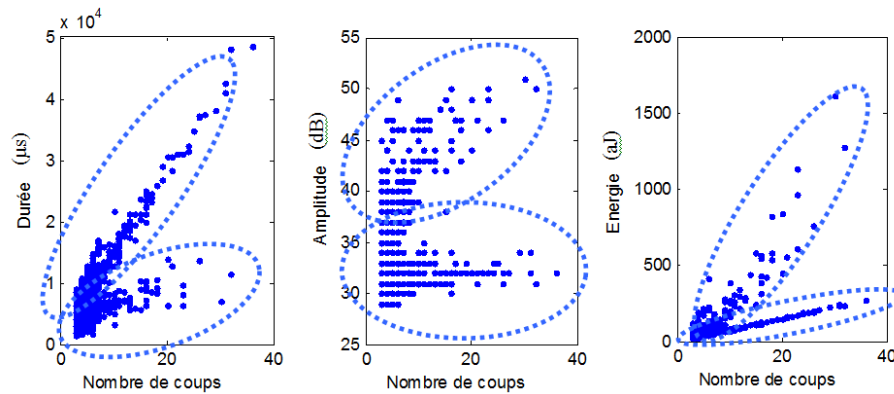


Figure 5- 13. Représentation dans des plans à deux dimensions des signaux acquis lors de l'essai.

Les résultats sont conformes à nos prévisions. Deux classes aux populations très déséquilibrées sont retrouvées (tableau 5-9). Les critères de validation indiquent un niveau de fiabilité élevé ( $DB \approx 0,24$  ;  $Si \approx 0,71$ ). La classe n°2, pour laquelle les signaux sont plus nombreux (3815 contre 209), présente des caractéristiques typiques d'un bruit : nombres de coups faible, amplitude moyenne juste au dessus du seuil d'acquisition (30 dB). La classe n°1 se distingue quant à elle par des valeurs moyennes d'énergie et d'amplitude bien plus élevées.

DB = 0,24 Si = 0,71	Classe 1 209 signaux	Classe 2 3815 signaux
	m	m
Temps de montée (µs)	366	41
Nombre de coups	26	4
Durée (µs)	5506	397
Amplitude (dB)	41	31
Nombre de coups au pic	7	3
Energie (aJ)	183	32

Tableau 5- 9. Valeurs moyennes des principaux descripteurs des deux classes retenues.

Aussi, les deux classes identifiées peuvent être représentées dans les trois plans de l'espace des descripteurs considérés précédemment (figure 5-14). Comme supposé, la classe n°2, représentée en vert et attribuée au bruit ambiant, est constituée des signaux dont certains descripteurs possèdent des liens de proportionnalité. La classe n°1, attribuée à l'endommagement du matériau, est plus diffuse et regroupe les signaux de plus fortes énergies et amplitudes.

Un recouvrement important de ces deux classes est observé. Néanmoins, le tracé des silhouettes (figure 5-15) apporte un éclairage quant au niveau de confiance à accorder à l'affectation individuelle des signaux. Ceux de la classe n°1 comportent des valeurs de silhouettes hautes ; leur affectation ne peut donc pas être mise en doute. En revanche, pour la classe n°2, les valeurs de silhouettes sont beaucoup plus contrastées. Un certain nombre de signaux dévoilent notamment des silhouettes négatives. Il est donc possible que certains des signaux issus du matériau aient été considérés par l'algorithme comme se rapprochant davantage du bruit. Quoi qu'il en soit, il est préférable que l'erreur soit commise sur cette seconde classe plutôt que de disposer d'une classe « matériau » exhaustive mais polluée par le bruit. S'il peut être intéressant, le bruit ayant été écarté du jeu de données, de reconduire une nouvelle segmentation sur les signaux propres au matériau, cela n'est que difficilement

envisageable dans le cas présent, le nombre de signaux ne nous plaçant pas dans des conditions statistiques acceptables.

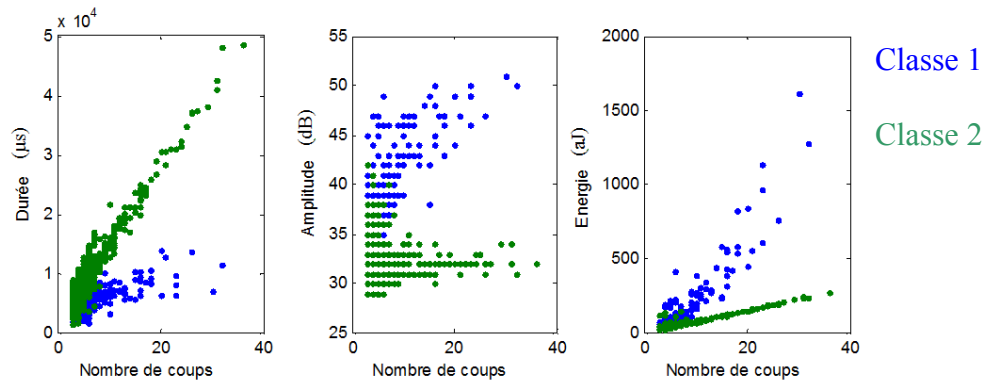


Figure 5- 14. Partition obtenue par segmentation (stratégie génétique).

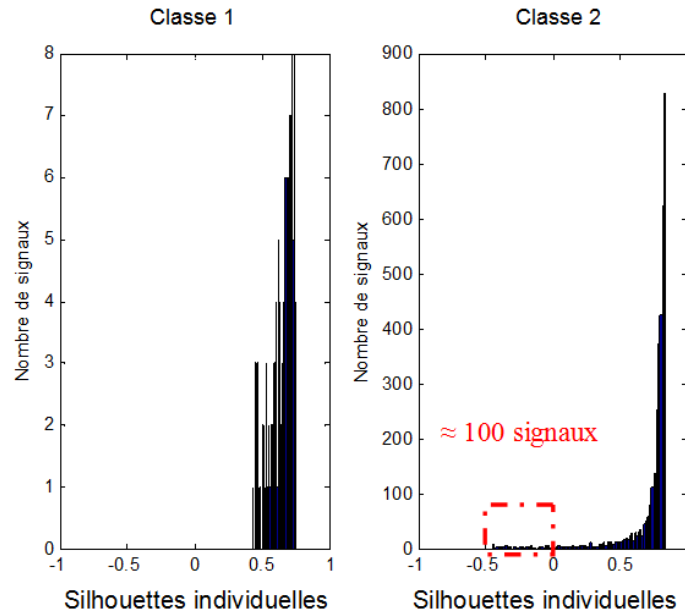


Figure 5- 15. Silhouettes des deux classes obtenues par segmentation (stratégie génétique).

### 2.2.2. Activité E.A. du matériau ZB

L'hypothèse de la présence de deux mécanismes sources est confortée par le tracé des signaux de chacune des classes en température (figure 5-16) : la classe n°2 est active tout au long du cycle thermique, de manière quasi-uniforme (période de silence entre 800°C et 600°C au refroidissement), alors que la classe n°1 comporte une activité principalement concentrée sur une partie du refroidissement. Cette représentation sur des courbes temps / température permet en particulier, par l'observation du comportement de la classe n°1, de discuter de la manifestation de l'endommagement au cours du cycle thermique.

L'essai étudié ici fait suite à un premier cycle thermique à 800°C. Les rampes de températures pour ce nouveau cycle ont été augmentées de manière à générer une activité acoustique conséquente malgré un volume d'échantillon très réduit. Les signaux acquis dans les premiers instants ( $t < 1200$  s) correspondent à un palier à température ambiante après refroidissement à partir de 800°C. Le phénomène de fissuration sous-critique, avec un endommagement se poursuivant après retour à l'ambiante (cf. chap. 3), est ainsi retrouvé. Son arrêt brutal est observé dès la reprise du chauffage. Seuls cinq signaux sont émis par le matériau durant l'intégralité de la montée en température.

Cette quasi-absence de l'endommagement au chauffage conduit à l'interprétation suivante. A température ambiante, l'échantillon présente une microfissuration, fruit des contraintes internes développées par différentiels de dilatation entre les domaines cristallographiques lors de la phase de cuisson ou de refroidissements éventuels (arrêt d'un four par exemple). L'endommagement se caractérise par une ouverture de fissures. Les observations conduites ici laissent à penser que ces différentiels de dilatation peuvent être réduits voire supprimés par une remontée en température. Ainsi, le chauffage tendrait à relaxer les contraintes internes et conduirait à la fermeture (partielle ou totale) des fissures existantes.

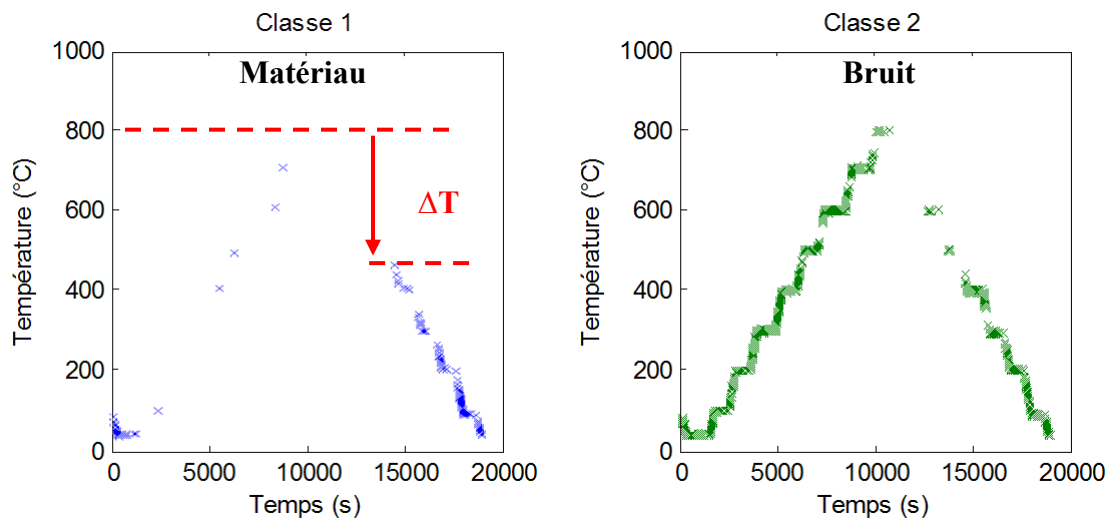


Figure 5- 16. Visualisation des signaux de chaque classe dans le plan Temps / Température ; Classe 1 = signaux matériaux ; Classe 2 = bruit.

Au refroidissement, en revanche, l'endommagement s'exprime pleinement. Cet essai est particulièrement intéressant puisqu'il propose une investigation de la microfissuration sur un cycle thermique ne franchissant pas la température de transformation monoclinique → quadratique de la zirconie. Aussi, si la sensibilité du matériau à la fissuration est déterminée par l'arrangement des domaines quadratiques à haute température, la transformation inverse, quadratique → monoclinique, ne conditionne pas directement, par l'augmentation de volume associée, le niveau d'endommagement atteint. Par ailleurs, les analyses par diffractions des rayons X (cf. § 2.1) indiquent l'absence de formation de phase quadratique à la température maximale du cycle thermique (800°C), en dépit des contraintes internes qui peuvent exister dans cet échantillon massif. Une confrontation des phases monoclinique et quadratique, de même qu'une réorientation de domaines cristallographiques, n'est pas envisageable.

Il est à noter également que l'endommagement n'intervient pas instantanément lors de la descente en température. Son activation nécessite un différentiel de température, noté  $\Delta T$  sur la figure 5-16. Ce



point peut être mis en doute à ce stade en raison de l'absence d'activité de la classe n°2 sur la première partie du refroidissement (réduction temporaire du bruit de fond ou saturation du dispositif d'acquisition). Il fera néanmoins l'objet d'une vérification dans la partie 3 de ce chapitre. En tout état de cause, ce différentiel de température doit permettre aux contraintes internes, relaxées lors de la phase de chauffage, de retrouver, par le jeu des différentiels de dilatation entre domaines cristallographiques, un niveau localement suffisant pour l'ouverture et la reprise de la propagation des fissures. Dans le cas présent, la température de reprise de l'endommagement, aux environs de 500°C, est inférieure à la température observée pour ce matériau sur un cycle thermique à 1200°C (cf. § 3.1) qui est d'environ 900°C. En revanche, le différentiel entre la température maximale du cycle et la température de reprise est identique (300°C). Dans une certaine mesure, le matériau conserverait donc, quel que soit le cycle thermique qu'il subit, la mémoire de la cuisson qui conditionnerait, après transformation de la zircone et arrangement des domaines cristallographiques, la distribution des contraintes internes.

### 2.3. Observations tomographiques

La microtomographie, conduite de manière concomitante à l'enregistrement des signaux acoustiques, a permis d'investiguer en température les évolutions structurales du matériau et d'identifier les mécanismes d'endommagement qui s'y développent. L'énergie du faisceau de rayons X (ici 20 keV) conditionnant ses capacités de transmission au travers du matériau, l'échantillon a dû être usiné par micro-rectification afin d'obtenir à son extrémité une section réduite (400 µm x 400 µm, cf. chap. 2). La hauteur traversée par le faisceau est quant à elle de 1 millimètre. A chaque palier en température, tous les 100°C, un scanner de l'échantillon est réalisé. La dilatation verticale du support et de l'échantillon sont corrigées de manière à disposer d'un repère commun à toutes les températures. Les volumes sont reconstruits numériquement par post-traitement ; des algorithmes sont appliqués pour supprimer ou réduire certains artefacts (rings notamment).

Indépendamment du monitoring par émission acoustique conduit jusqu'à 800°C, le suivi de l'évolution d'une coupe tomographique du matériau ZB lors d'un cycle thermique à 1200°C (figure 5-17), plus riche en informations, met en évidence un certain nombre de mécanismes :

- microfissuration ; sont observées des ouvertures, fermetures et propagations de fissures, principalement au sein du squelette en zircone. La faible fissuration dans le verre, bien que révélée par l'imagerie électronique, est ici difficilement perceptible, le vide n'étant que très peu contrasté sur les coupes par rapport à la phase vitreuse ;
- dilatation et légère mobilité des dendrites de zircone ; La mesure de la teneur en zircone d'une coupe tomographique tout au long du cycle thermique (figure 5-17) fait apparaître des dissemblances entre les résultats et les évolutions théoriques attendues résultant d'une part de la dilatation de la zircone (qui peut être considérée isotrope à l'échelle de la coupe) et d'autre part des variations de volume consécutifs aux transformations monoclinique → quadratique et inverse. En effet, au chauffage, une diminution de la teneur en zircone est observée entre l'ambiante et 830°C alors qu'une légère hausse était prévisible (+ 0,004 % par dilatation isotrope). De même, la décroissance du taux de zircone entre 830°C et 1100°C ne trouve aucune explication cristallographique alors que la variation surfacique liée à la transformation

de phase entre 1100°C et 1200°C (4% vol.  $\rightarrow$   $\approx$  2,5% surf.) n'est pas enregistrée. La zircone n'évolue donc pas librement au sein du matériau ZB ; ces constatations coïncident avec l'hypothèse de la présence et du développement de contraintes internes ;

- cavitation dans la phase vitreuse. Ce phénomène, consécutifs aux différentiels de dilatation entre le squelette de zircone et la phase vitreuse, intervient à haute température ( $> T_g \approx 890^\circ\text{C}$ ).

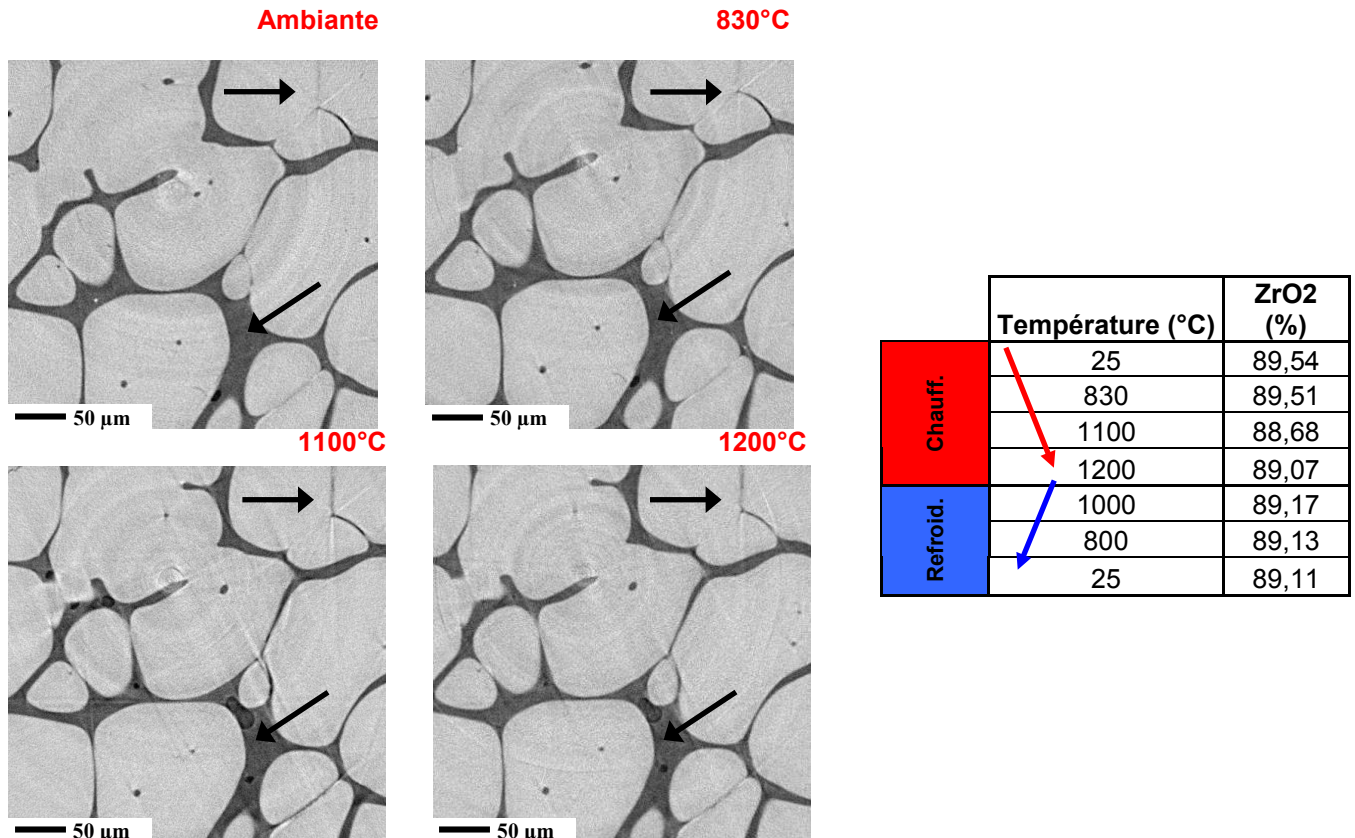


Figure 5- 17. Cavitation et évolution du taux de zircone d'une coupe tomographique à différentes températures.

### 2.3.1. Fissuration

La microfissuration est de loin le phénomène le plus prégnant et le plus dommageable pour le matériau. Les observations effectuées par le biais de coupes tomographiques lors d'un cycle thermique à 1200°C (figure 5-18) confirment les hypothèses formulées suite à l'analyse de l'activité acoustique et précisent les gammes de températures où ce mécanisme d'endommagement est actif.

Au chauffage, de l'ambiante à 1200°C, une fermeture progressive de la majorité des fissures est observée, sans création d'un endommagement complémentaire d'accommodation des différentiels de dilatation. Ceci explique la quasi-absence d'activité acoustique durant cette phase du cycle thermique.

Au refroidissement en revanche, les microfissures, sans doute présentes au sein du matériau dès son élaboration, rencontrent deux évolutions possibles :

- réouverture des fissures, éventuellement plus largement qu'initialement. Ce phénomène s'accompagne localement d'une propagation des fissures ne débouchant pas sur la phase

vitreuse (figure 5-18a). S'accéléralant tout au long du refroidissement, il est source de l'activité acoustique générée ;

- conservation de l'état fermé après retour à l'ambiante (figure 5-18b). Ceci souligne la réorganisation des contraintes internes qui se retrouvent localement relaxées. Pour autant, ces fermetures de fissures ne sont pas définitives ; elles seront remises en question, par une nouvelle distribution des contraintes internes, dès le prochain cycle thermique.

Par ailleurs, la reprise de la fissuration est observée principalement à partir de 400°C au refroidissement, ce qui correspond à l'apparition de signaux acoustiques de forte énergie (cf. § 3.1).

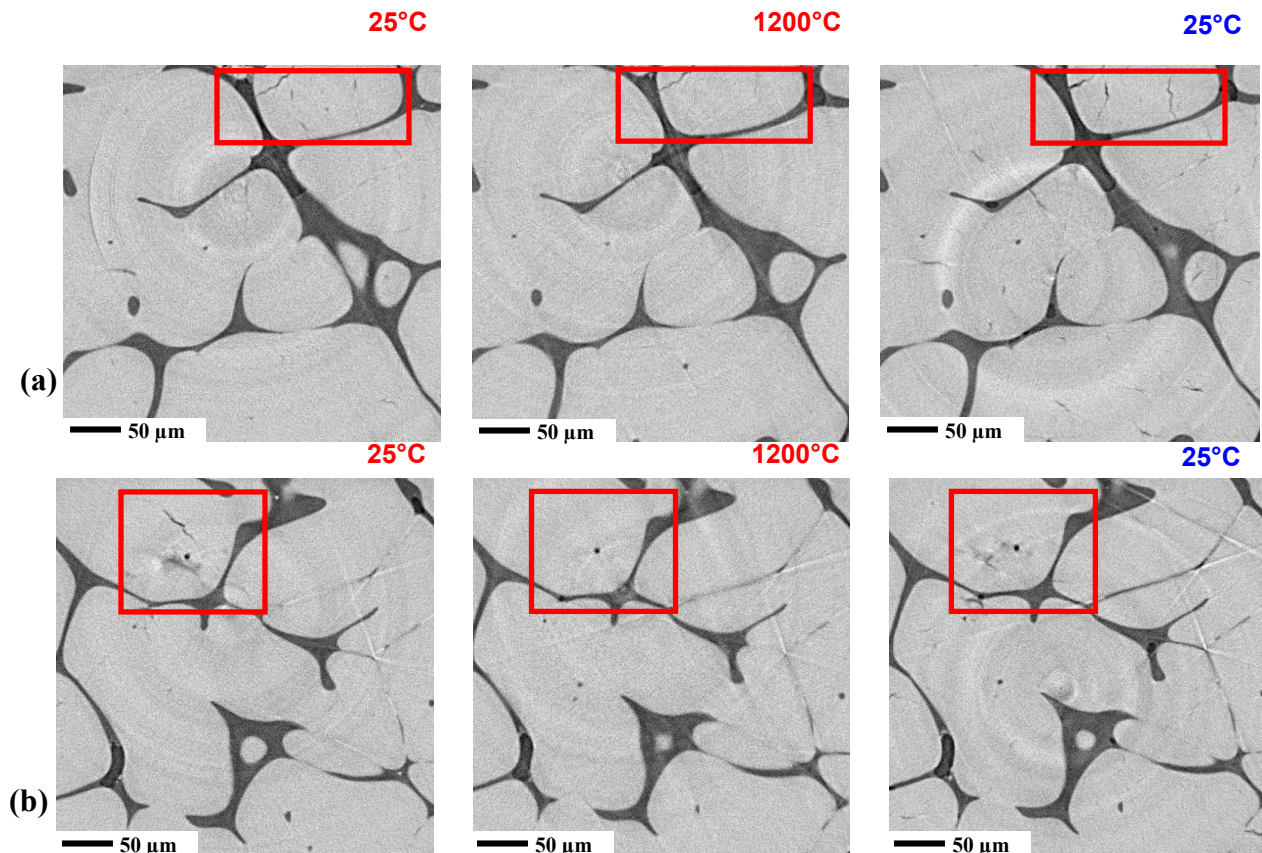


Figure 5- 18. Evolution de la fissuration en température ; (a) Propagation de fissures ; (b) Guérison de fissures.

### 2.3.2. Cavitation

Ce mécanisme, à considérer comme collatéral du comportement des deux phases en présence, n'intervient pas directement dans l'endommagement du matériau. Au contraire, il vise à permettre une accommodation à haute température des différentiels de dilatation ainsi que des contraintes internes qui leurs sont consécutives. Actif au dessus de la température de transition vitreuse de la phase vitreuse (ici aux environs de 890°C), il consiste en la création de porosités. Sur le plan de l'activité acoustique, il est peu audible en raison de sa progressivité et du caractère vitreux du verre qui atténue les signaux à la source.

La figure 5-19 montre l'évolution en température d'une coupe tomographique présentant de la cavitation (zone encadrée en rouge). Cette dernière se crée à l'occasion de la transformation monoclinique → quadratique entre 1100°C et 1200°C, permettant d'accommoder la contraction de

volume associée (3,80 % mesurés, cf. chap. 4). Il se forme ainsi des porosités sphériques. Au refroidissement, ces porosités subsistent dans la majorité des cas ; leur élimination est plus difficile, leur déplacement étant limité par une viscosité de la phase vitreuse plus élevée (température de transformation inverse plus proche de  $T_g$ ). Leur morphologie plus allongée au retour à l'ambiante indique également la présence de contraintes internes non isotropes.

Au centre de la zone marquée en rouge, le déplacement en température d'une dendrite affleurante de petite taille est visualisé. Il ne s'agit pas ici d'un cas isolé, de nombreuses autres mobilités entre dendrites sont observées. Elles demeurent cependant de faibles amplitudes : dans tous les cas, elles n'excèdent pas quatre coupes tomographique soit  $3 \mu\text{m}$  (résolution  $0,7 \mu\text{m}$ ).

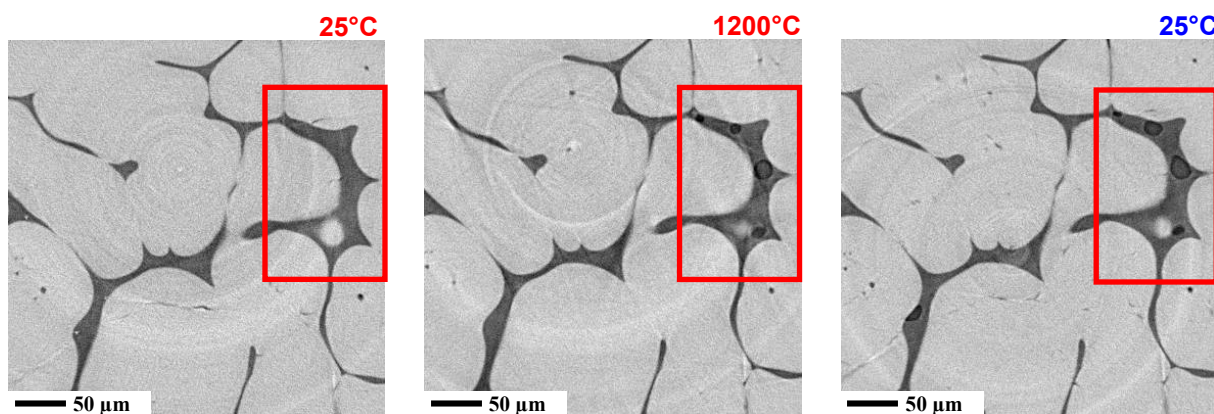


Figure 5- 19. Mise en évidence de la cavitation lors du cycle thermique.

### 3. Sollicitation thermique et endommagement des matériaux

Les essais de suivi par émission acoustique et acousto-ultrasons, présentés dans cette dernière partie, visent à la comparaison des niveaux d'endommagement atteints, lors d'un cycle thermique, par les différents matériaux de l'étude : ZB, ZBY1 et ZBY7. La manifestation de cet endommagement, au regard de l'activité acoustique et de l'évolution du temps de parcours des acousto-ultrasons, est également précisée. Vérifiant la quasi-absence d'activité acoustique au chauffage, l'exploitation de ces essais se concentre sur la phase de refroidissement. Les deux techniques, complémentaires, apportent des éléments qui témoignent d'une origine cristallographique de l'endommagement et de l'impact majeur des différentiels de dilatation thermique. Les hypothèses développées lors de l'analyse des cartographies EBSD (chap. 4) sont ainsi confirmées.

Les échantillons des matériaux investigués par acousto-ultrasons et émission acoustique, photographiés après sollicitation thermique, sont présentés sur la figure 5-20. Ils présentent après refroidissement des colorations vives, analogues à celles observées sur les faces extérieures des blocs de réfractaires après élaboration. Ce changement de coloration est révélateur d'une oxydation d'un ou de plusieurs éléments présents dans la phase vitreuse. Sans que plus de précisions n'aient été apportées dans le cadre de cette étude, il a été vérifié que ces modifications n'ont aucune influence sur les propriétés mécaniques des matériaux.

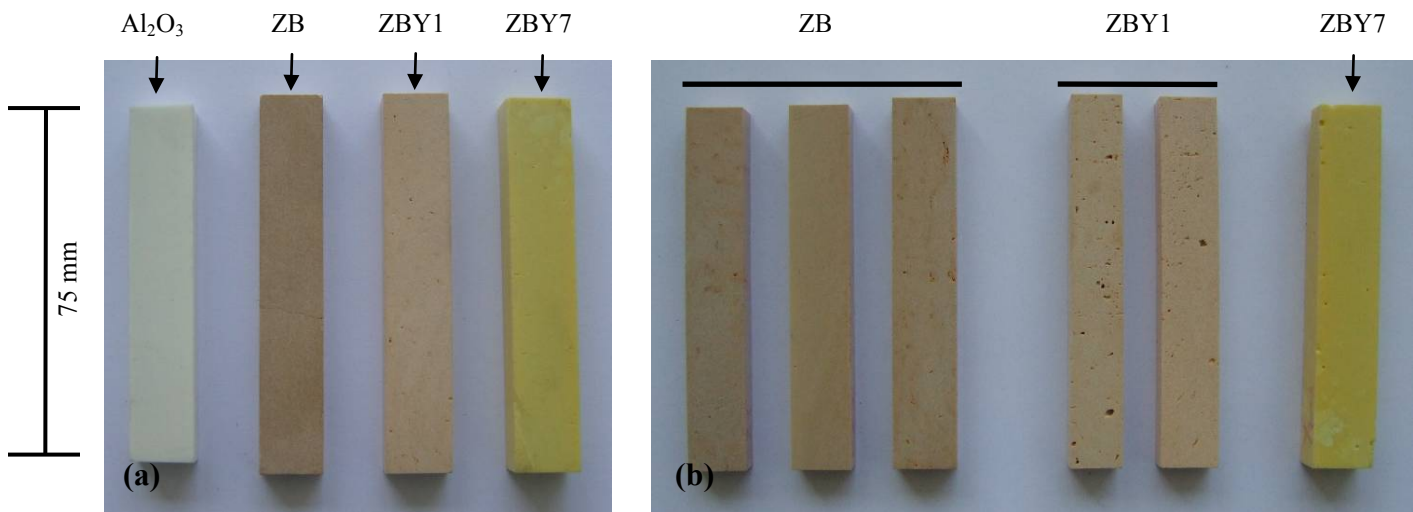


Figure 5- 20. (a) Echantillons pour le monitoring par acousto-ultrasons ; (b) Echantillons pour le monitoring par émission acoustique.

#### 3.1. Matériau ZB

Des trois matériaux soumis au monitoring par émission acoustique et acousto-ultrasons, le matériau ZB est sans conteste celui dont l'arrangement des domaines cristallographiques est le plus complexe et, par conséquent, dont l'endommagement est pressenti comme étant le plus sévère. Confirmant cette hypothèse, les deux techniques se révèlent complémentaires en soulignant tantôt la transformation de phase quadratique → monoclinique tantôt la fissuration et son amplification à basse température.

A l'instar de celui imposé aux autres matériaux, le cycle thermique employé, pour les deux techniques, est constitué d'un chauffage suivant une rampe de 250°C/h jusqu'à 1200°C, d'un palier de

stabilisation de 10 minutes puis d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante à une vitesse identique à celle du chauffage. Néanmoins, en dessous de 300°C, la vitesse de refroidissement est limitée par l'inertie thermique du four, dépourvu de ventilation.

S'agissant du suivi par émission acoustique, les résultats de deux essais sont discutés : le premier essai consiste en un cycle thermique unique, tel que décrit ci-dessus, alors que le second correspond à la répétition de ce cycle unitaire à trois reprises. Si les segmentations des jeux de données, opérées par la stratégie génétique, sont comparables, le nombre de signaux enregistrés lors du second essai révèle une prédisposition à l'endommagement variable d'un échantillon à l'autre. L'existence d'un endommagement limite, après cyclage thermique, est également examinée.

Le monitoring par acousto-ultrasons complète ces résultats et confirment nos analyses. Les courbes décrivant l'évolution du temps de vol et de l'amplitude du signal transmis mettent en évidence la transformation de phase quadratique → monoclinique (non perceptible par émission acoustique) ainsi que l'endommagement accentué à basse température.

3.1.1. Suivi par émission acoustique

Fruit d'une acquisition sur l'ensemble du cycle thermique, le jeu de données contenant les signaux acoustiques a été soumis à la procédure de traitement optimisée par un algorithme génétique, pour segmentation. Une localisation des signaux le long de l'échantillon (L = 75mm) a été réalisée de manière à éliminer tout signal parasite : en raison de la présence des guides d'ondes, la vitesse de propagation (v = 1050 m/s) a été calculée de manière à retirer les signaux atteignant les capteurs avec une différence de temps supérieures au temps de vol mesuré à l'ambiante. La figure 5-21 présente les distributions de deux des principaux descripteurs des signaux conservés. Elles semblent a priori unimodales.

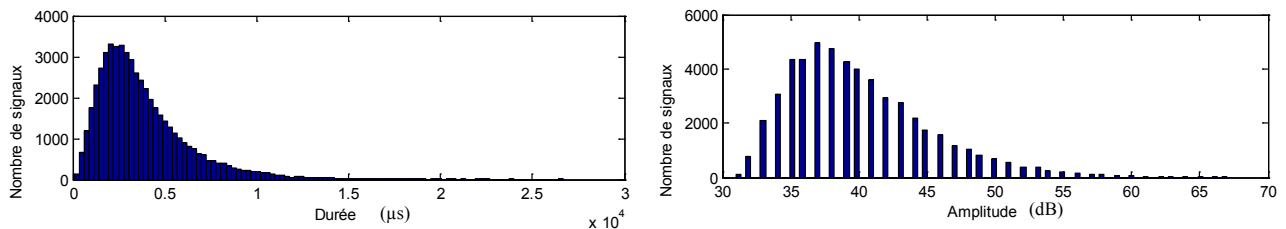
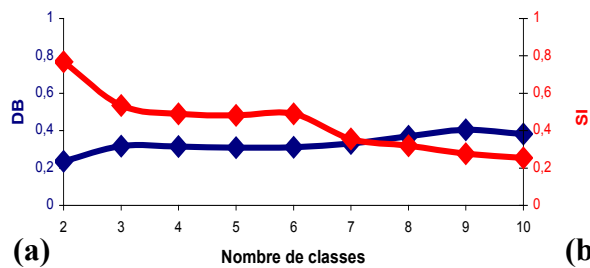


Figure 5- 21. Distributions de deux des descripteurs (durée et amplitude) des signaux acquis.



DB = 0,24 Si = 0,71	Classe 1 51 190 signaux	Classe 2 2 391 signaux
	m	m
Temps de montée (µs)	326	508
Nombre de coups	172	985
Durée (µs)	2716	8 120
Amplitude (dB)	39	49
Nombre de coups au pic	57	124
Energie (aJ)	233	5274

Figure 5- 22. (a) Valeurs de critères de validations pour les différentes classifications ; (b) Valeurs moyennes de principaux descripteurs des signaux des classes identifiées.

Les descripteurs considérés pour la segmentation sont, après tracé d'un dendrogramme (classification hiérarchique de ces descripteurs) et sélection manuelle, au nombre de cinq : temps de montée, durée, nombre de coups, nombre de coups au pic et énergie. Des essais de segmentation successifs ont ainsi été conduits pour un nombre de classes variant de 2 à 10 et une population de 100 individus. Les deux critères de validation, coefficient de Davies et Bouldin et les silhouettes, indiquent très clairement que la solution optimale comprend deux classes (figure 5-22).

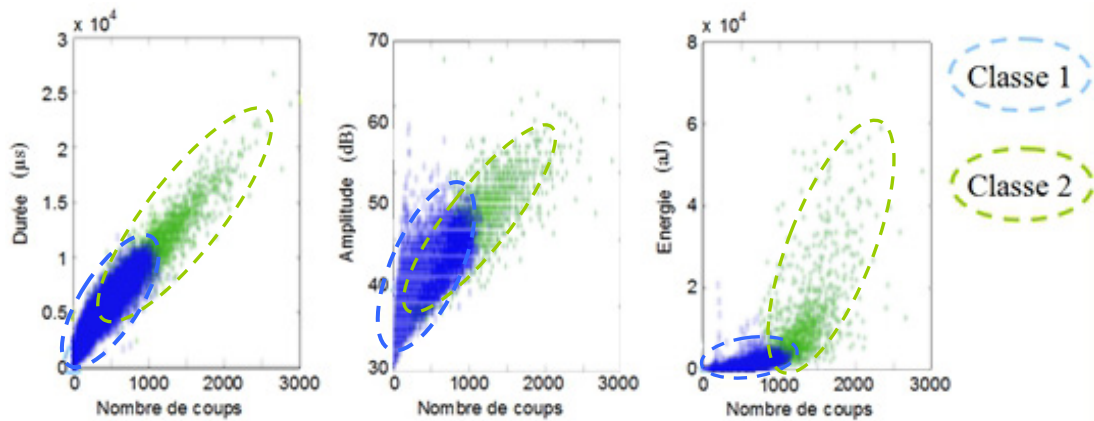


Figure 5- 23. Visualisation des deux classes identifiées par l'algorithme génétique.

Les deux classes identifiées présentent des valeurs moyennes qui les rendent très différenciables : un rapport de près de trois est observé en durée ; l'énergie moyenne de la classe n°2 est vingt-deux fois supérieure à celle de la classe n°1. Ces deux classes sont représentés (figure 5-23) dans les plans de descripteurs (nombre de coups, durée), (nombre de coups, amplitude) et (nombre de coups, énergie) où leur recouvrement est observé.

Les excellentes valeurs que prennent les critères de validation indiquent la bonne séparation des deux classes, qui se trouve confirmée par l'observation des silhouettes (figure 5-24). Si une faible proportion de signaux de la classe n°1, majoritaire, revêt des valeurs de silhouette mettant en doute leur affectation ( $S_i < 0$ ), l'intégralité des signaux de la classe n°2, minoritaire, présentent une affectation très acceptable. Les deux classes présentent en effet des populations très déséquilibrées : 51 190 signaux pour la classe n°1 contre 2 391 signaux pour la classe n°2 (soit un rapport de près de 20).

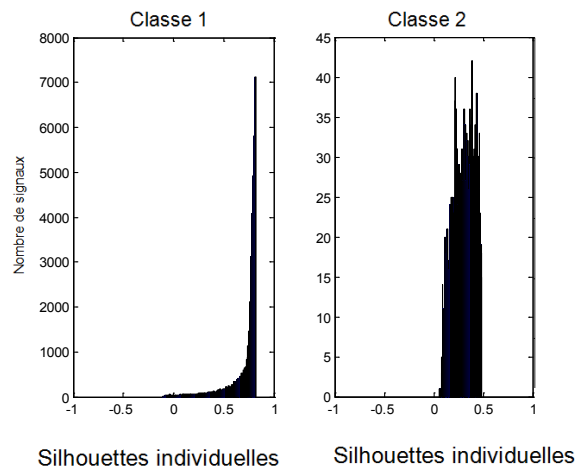


Figure 5- 24. Histogramme des silhouettes de chaque classe.

Le tracé des signaux dans les plans (temps/ température) et (énergie / température) permet de préciser la manifestation de l'endommagement ainsi que le positionnement des deux classes le long du cycle thermique (figure 5-25). A l'instar de l'essai mené à l'ESRF sur ce matériau, la quasi-absence d'endommagement au chauffage est vérifiée ; seule la transformation de phase de la zirconne (monoclinique  $\rightarrow$  quadratique) est accompagnée d'une activité acoustique sur la gamme de température 1100°C – 1150°C. Au refroidissement en revanche, un endommagement est observé dès 890°C, température correspondant à la transition vitreuse de la phase vitreuse intergranulaire. D'abord matérialisé uniquement par les signaux de la classe n°1, il rassemble, dès 190°C, les signaux des deux

classes. Cette double contribution à basse température marque, en plus des plus fortes énergies détenues par les signaux de la classe n°2, une accentuation de l'endommagement au retour à l'ambiante. Ces deux classes ne sont en fait probablement pas réellement dissociables. Nous formulons ici l'hypothèse selon laquelle toutes deux reflètent un mécanisme de fissuration mais se distinguent par le fait que cette fissuration s'opère à des niveaux d'activation différents.

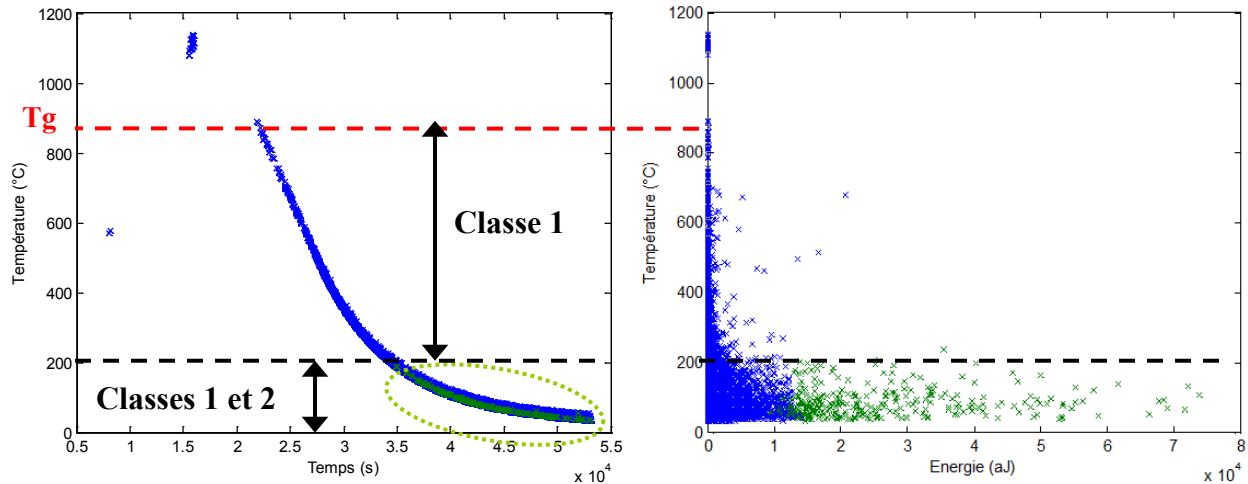


Figure 5- 25. Tracé des deux classes dans les plans (Temps / Température) et (Energie / Température).

Développée et programmée sous Matlab par E. Maillet, la représentation de l'activité acoustique en densité de signaux permet d'approfondir davantage l'analyse de la segmentation. La figure 5-26 représente l'activité acoustique des deux classes de signaux dans le plan temps / position. Pour les deux classes, l'endommagement se localise principalement sur l'échantillon à l'abscisse  $x = -5$  mm (la classe majoritaire montre cependant une activité plus diffuse le long de l'échantillon). La microfissuration se développe donc avec plus de sévérité dans cette zone. La chronologie d'activation des deux classes, révélée sur la figure 5-25 est précisée. Alors que l'activité de la classe minoritaire se concentre dans le temps autour de la fin du refroidissement ( $t = 42\ 000$  s), la classe majoritaire montre un étalement de son activité en température avec une poursuite intense à l'ambiante. Cette poursuite correspond au phénomène de fissuration sous-critique discuté au chapitre 3.

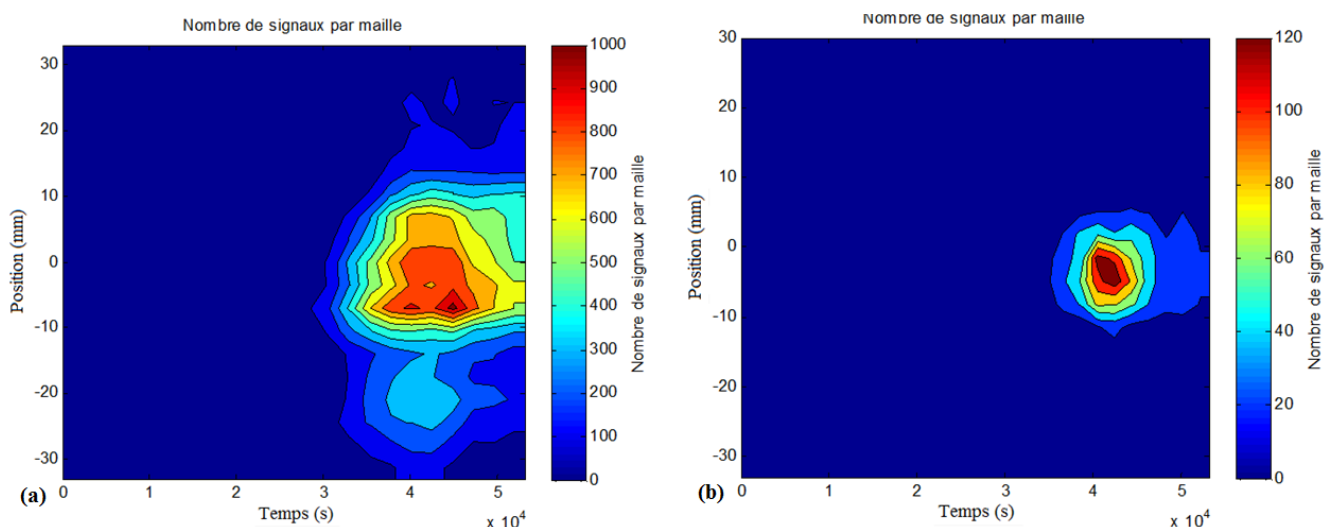
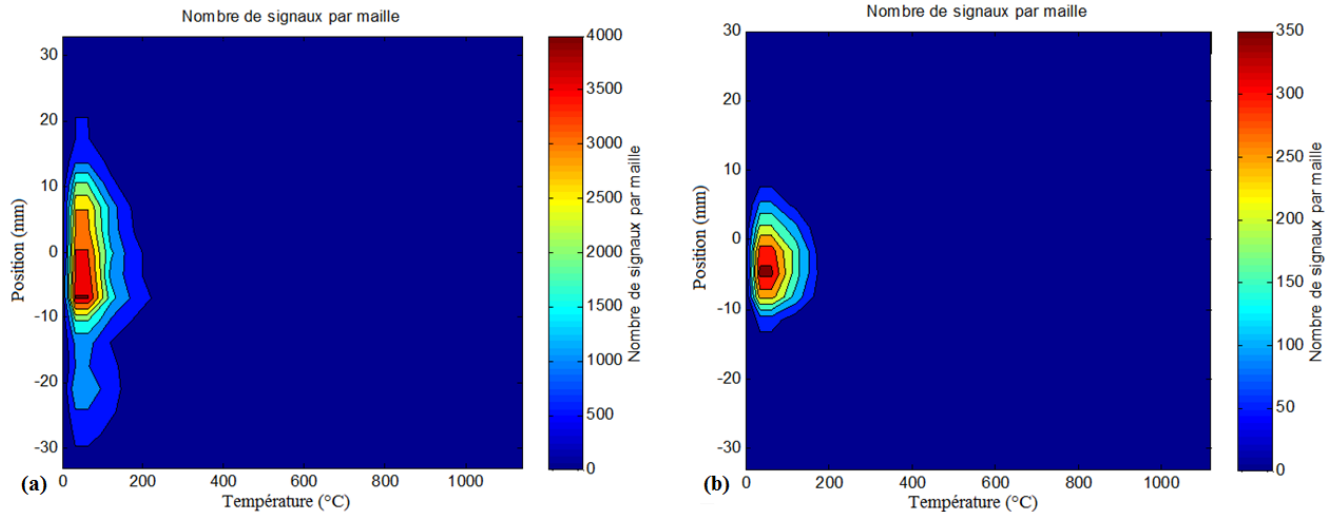


Figure 5- 26. Matériau ZB : représentation de l'activité acoustique dans le plan temps / position ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire.



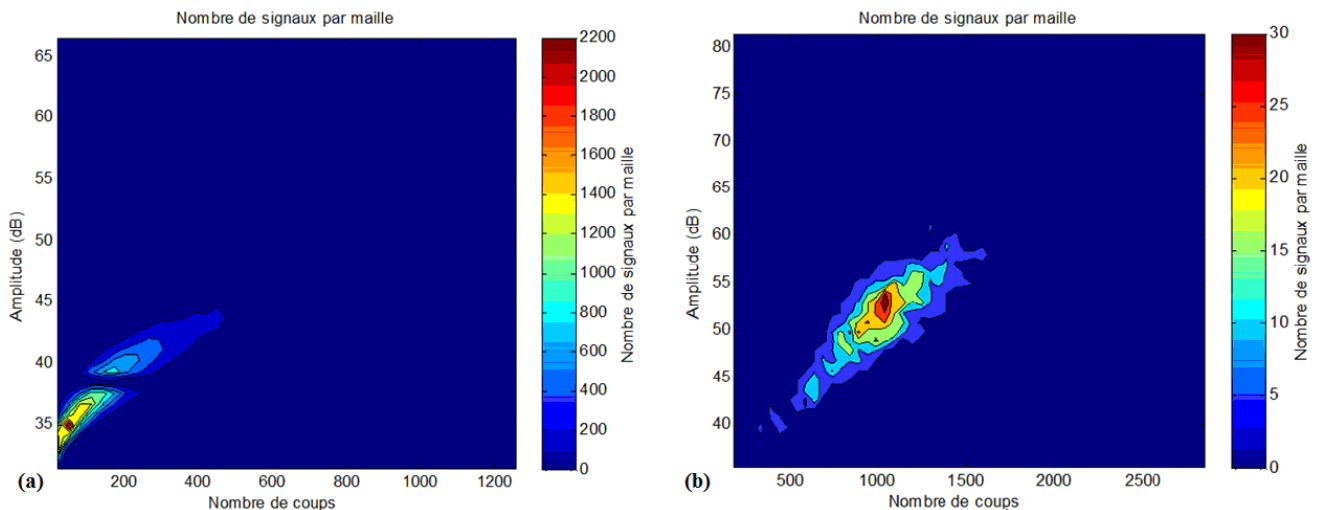
Dans le plan température / position (figure 5-27), les deux classes montrent une tendance similaire : activation à basse température. Ceci est dû au déséquilibre de leurs populations (51 190 contre 2 391 signaux respectivement pour les classes n°1 et n°2) qui se traduit par des échelles de représentation très différentes (4000 signaux par maille contre 350). Au refroidissement, la classe majoritaire est activée, certes faiblement, dès 890°C contrairement à la classe minoritaire qui n'apparaît qu'à partir de 190°C.



**Figure 5- 27. Matériau ZB : représentation de l'activité acoustique dans le plan température / position ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire.**

La représentation en densité de signaux de l'activité acoustique dans le plan nombre de coups / amplitude (figure 5-28) se révèle d'une grande pertinence puisqu'elle permet de dissocier plus aisément les deux classes identifiées par la stratégie génétique (à comparer avec la figure 5-23). Dans le cas présent, les signaux des deux classes montrent une densité maximale pour des valeurs de nombre de coups et d'amplitude bien distinctes :

- respectivement 60 et 35 dB pour ceux de la classe majoritaire ;
- respectivement 1050 et 53 dB pour ceux de la classe minoritaire.



**Figure 5- 28. Matériau ZB : représentation des signaux dans le plan nombre de coups / amplitude ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire.**

L'essai constitué de trois cycles thermiques successifs appelle aux mêmes observations. La segmentation du jeu de données, opérée dans les mêmes conditions, conduit également à une segmentation optimale à deux classes (figure 5-29a). Les trois montées en température sont exemptes de toute activité acoustique à l'exception de celle accompagnant la transformation de phase monoclinique → quadratique. Au refroidissement, la classe n°1 est active dès 900°C environ avant d'être rejointe par la classe n°2 dès 190°C. Le nombre de signaux par cycle thermique est inférieur au nombre de signaux enregistrés lors du premier essai. En proportion, les signaux de la classe majoritaire sont également moins nombreux : considérant les trois cycles thermiques successifs, le rapport des populations des deux classes s'établit à environ 10 contre 60 pour un cycle unique.

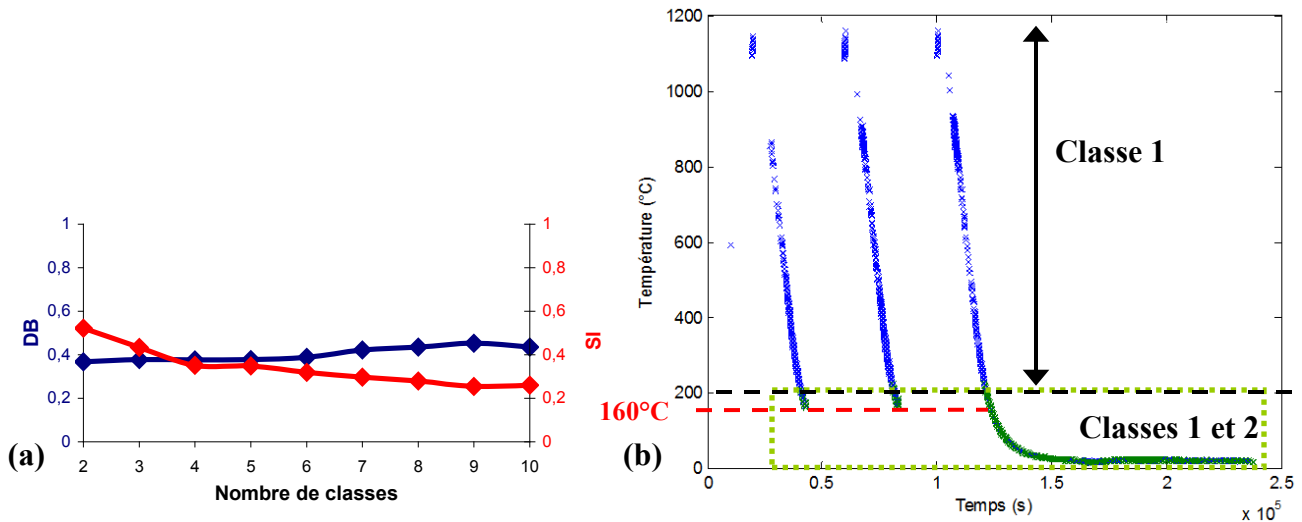


Figure 5- 29. (a) Valeurs de critères de validations pour les différentes classifications ; (b) Tracé des deux classes dans le plan (Temps / Température).

Élément nouveau, cet essai montre une décroissance progressive du nombre de signaux enregistrés lors des trois refroidissements jusqu'à 160°C (figure 5-29b) : l'activité acoustique est divisée par six entre le premier et le troisième cycle. Ceci semble indiquer une possible limite de l'endommagement : la propagation des fissures, observées par microtomographie, pourrait s'opérer jusqu'à tant que ces dernières parcourent les dendrites de zircon et débouchent dans la phase vitreuse. En dessous de cette température, l'activité acoustique reprend au refroidissement et se poursuit, comme attendu, à l'ambiante.

Une représentation des signaux des deux classes dans le plan temps / position (figure 5-30) permet de mettre en évidence la localisation de leur activité acoustique lors des trois cycles successifs. Lors du dernier refroidissement, se poursuivant par un maintien à température ambiante, la classe minoritaire montre une activité importante, correspondant à la gamme de température [160°C – température ambiante] non balayée lors des deux cycles précédents. Cette observation est cohérente avec l'essai précédent : le phénomène de microfissuration s'intensifie à l'approche de la température ambiante. A basse température, l'endommagement semble se concentrer autour de l'abscisse  $x = 8$  mm comme en témoigne la localisation des signaux des deux classes.

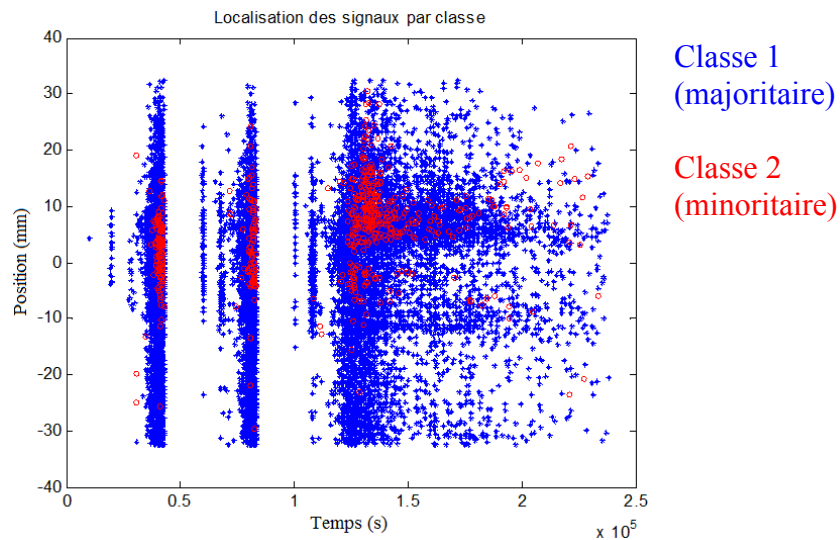


Figure 5- 30. Matériau ZB : localisation des signaux des deux classes identifiées.

Une représentation en densité de signaux de l'activité acoustique des deux classes dans le plan temps / position (figure 5-31) permet d'en discuter l'évolution lors des trois cycles thermiques successifs. Pour les deux classes, le deuxième cycle est marqué par une diminution importante de l'activité acoustique par rapport à celle enregistrée lors du premier cycle. L'hypothèse selon laquelle l'endommagement montre pour une gamme de température donnée une limite est ici vérifiée. En ce qui concerne le troisième cycle, les deux classes montrent un comportement différent. Alors que la classe majoritaire présente une activité faible au regard du premier cycle, la classe minoritaire voit son activité exploser. A basse température, la probabilité de développement d'une macrofissure est accrue.

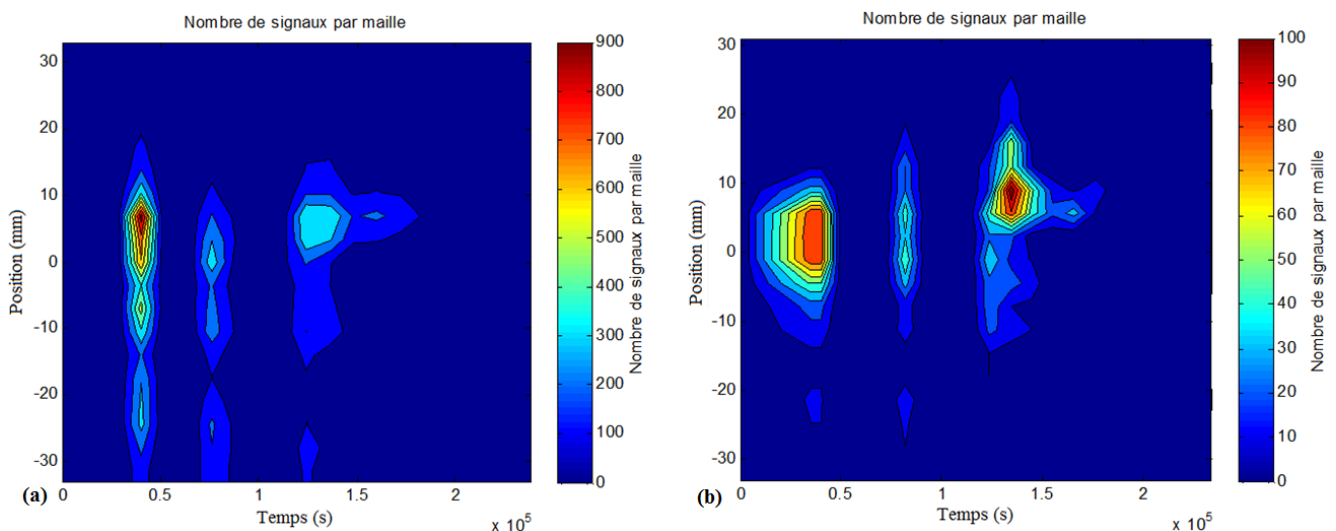


Figure 5- 31. Matériau ZB : représentation de l'activité acoustique lors de trois cycles thermiques successifs dans le plan temps / position ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire.

### 3.1.2. Monitoring par acousto-ultrasons

De manière complémentaire à l'émission acoustique, les acousto-ultrasons apportent des données quant à l'évolution de la structure et à l'endommagement du matériau. Aussi, le suivi au refroidissement depuis 1200°C d'un échantillon du matériau ZB (figure 5-32) a permis le tracé des

courbes représentant l'évolution de l'amplitude du signal transmis ainsi que l'évolution du temps de vol (temps de parcours entre les deux capteurs). Les valeurs d'amplitude supérieures à 100 % ne sont pas anormales ; elles s'expliquent par l'utilisation d'un préamplificateur d'un gain de 40 dB placé en aval du capteur de réception.

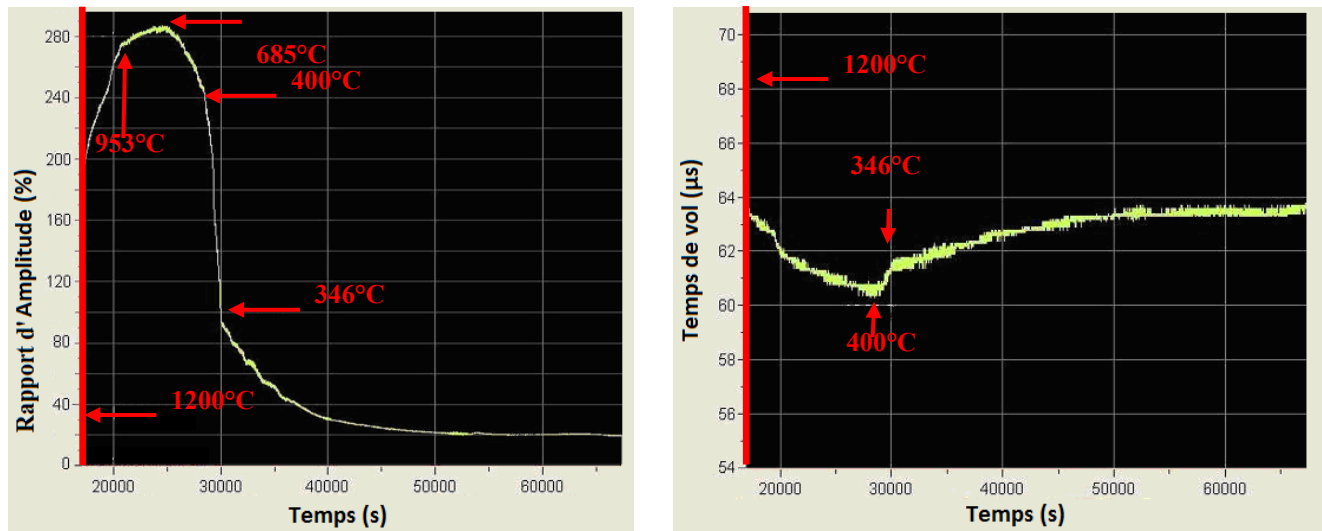


Figure 5- 32. Rapport d'amplitude et temps de propagation pour le matériau ZB au cours du refroidissement.

Le refroidissement peut schématiquement être divisé en quatre phases qui traduisent les évolutions du squelette de zircone et de la phase vitreuse ainsi que l'impact de l'endommagement sur les deux paramètres enregistrés :

- au passage du palier à 1200°C, et ce jusqu'à 950°C environ, la courbe d'amplitude évolue à la hausse tandis que le temps de vol diminue. Ce comportement est sans doute le résultat de la combinaison de deux phénomènes : la contraction naturelle du squelette au refroidissement ainsi que la transformation de phase quadratique → monoclinique qui s'accompagne d'une augmentation de volume de près de 4%. Tous deux conduisent à la fermeture de fissures ;
- en dessous de 953°C, ce comportement semble ralentir. Alors que de nombreuses fissures continuent à être réduites, les contraintes internes, activées par les différentiels de dilatation thermique, créent localement de nouvelles fissures ou propagent des fissures existantes. On assiste alors à la confrontation d'un mécanisme de résorption des fissures avec un mécanisme d'endommagement ;
- à partir de 685°C environ, l'avantage bascule en faveur de l'endommagement. Ce dernier est amplifié vers 400°C, température pour laquelle une hausse importante de l'activité acoustique est également observée. La microfissuration entraîne une diminution importante de l'amplitude du signal transmis et une hausse marquée du temps de vol ;
- au retour à l'ambiante, les deux paramètres continuent à évoluer légèrement suivant les mêmes tendances, soulignant la fissuration sous-critique (cf. chap. 3). A noter que leurs valeurs prises immédiatement après cycle thermique témoignent d'une guérison du matériau (cependant temporaire) : par rapport aux valeurs initiales, avant cycle, le temps de vol est raccourci ; l'amplitude du signal transmis est elle sensiblement plus forte (rapport d'amplitude mesuré à l'ambiante avant essai : 12,5 % ; après essai : 20 %).

### 3.2. Matériau ZBY1

Le matériau ZBY1 est à considérer comme une solution intermédiaire entre le matériau ZB et le matériau ZBY7. Tout en conservant, à l'ambiante, son squelette de zircone à l'état monoclinique, il se distingue par :

- une autre formulation de la phase vitreuse conduisant à l'abaissement de sa température de transition vitreuse à 750°C environ ;
- un arrangement des domaines cristallographiques moins complexe générant une microfissuration moins sévère après élaboration ;
- des températures de transformations monoclinique → quadratique et inverse abaissées de 100°C par rapport au matériau ZB ;
- des différentiels de dilatation thermique plus faibles à l'état quadratique mais plus forts à l'état monoclinique.

Les deux techniques, émission acoustique et acousto-ultrasons, révèlent l'impact de ces ajustements des paramètres matériau. Optimisés, ils influent tant sur le niveau d'endommagement atteint que sur sa manifestation en température

#### 3.2.1. Suivi par émission acoustique

Acquis selon la même procédure expérimentale, le jeu de données obtenu pour le matériau ZBY1 a également été filtré par localisation des signaux ( $d = 75 \text{ mm}$  ;  $v = 1050 \text{ m/s}$ ) avant d'être confié à la stratégie génétique de segmentation. A ce stade, il est à noter que le nombre de signaux perçus est considérablement plus faible que dans le cas du matériau ZB (3 600 contre plus de 50 000). Une fois encore, l'emploi d'un algorithme de segmentation est pertinente (des mécanismes de fissuration à différentes échelles sont envisagés), la visualisation des distributions des descripteurs, d'allures unimodales, ne donnant aucune indication quant à la structure du jeu de données et la présence éventuelle de plusieurs classes. La figure 5-33 présente les distributions de deux des principaux descripteurs, durée et amplitude.

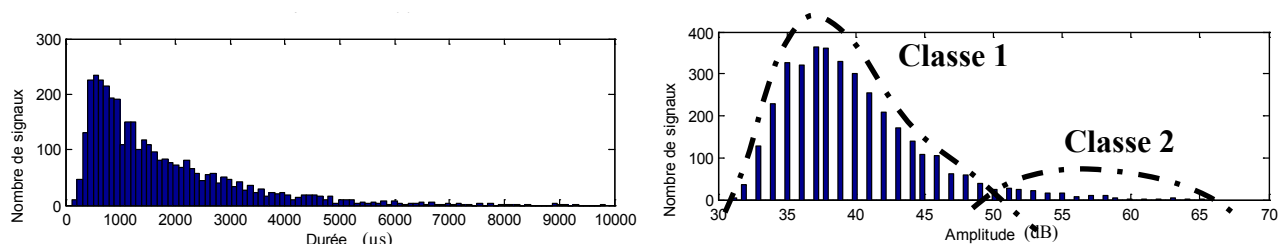


Figure 5-33. Distributions de deux des descripteurs des signaux acquis.

Afin de permettre une comparaison des résultats pour les différents matériaux, la segmentation du jeu de données a elle aussi été opérée en utilisant la même procédure que précédemment. Le tracé du dendrogramme nous amène à considérer, pour l'analyse en composantes principales, les mêmes descripteurs que précédemment pour la matériau ZB : temps de montée, durée, nombre de coups, nombre de coups au pic et énergie. Les données ont ensuite été soumises à une analyse en composantes principales à l'issue de laquelle les « outliers » ont été manuellement extraits. Des essais de segmentation ont été conduits pour un nombre de classes variant discrètement de deux à dix ; une population de 100 individus a été sélectionnée. Une fois de plus, les valeurs des deux critères de

validation, coefficient de Davies et Bouldin et Silhouette, sont en accord (figure 5-34a) ; ils indiquent de concert une solution optimale comprenant deux classes.

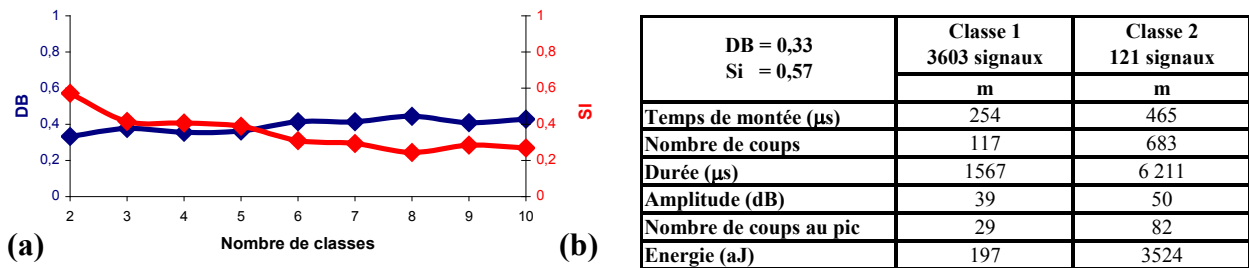


Figure 5- 34. (a) Valeurs de critères de validations pour les différentes classifications ; (b) Valeurs moyennes (m) de principaux descripteurs des signaux des classes identifiées.

Les valeurs moyennes des deux classes identifiées montrent des différences notables en durée (rapport avoisinant 4) ainsi qu'en énergie, descripteurs pour lequel les signaux de la classe n°2, minoritaire, présentent des valeurs près de 18 fois supérieures à celles des signaux de la classe n°1. Aussi, la segmentation obtenue réalise une bonne séparation des deux classes comme en témoigne le tracé des silhouettes (figure 5-35). Ces classes sont représentées (figure 5-36) dans les plans (nombre de coups, durée), (nombre de coups, amplitude) et (nombre de coups, énergie). Si la classe majoritaire (n°1) comporte quelques signaux dont l'affectation devrait être affinée, la classe minoritaire (n°2) semble exempte de toute erreur.

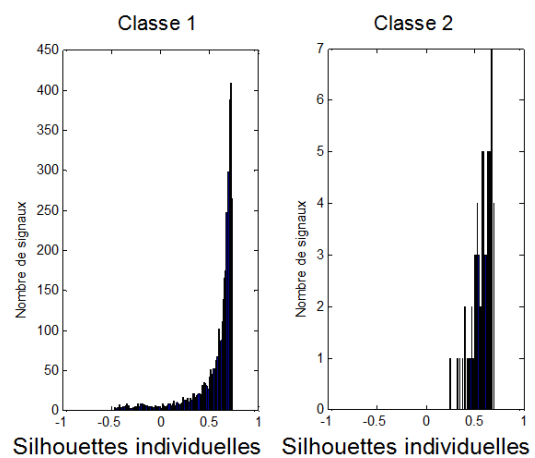


Figure 5- 35. Histogramme des silhouettes de chaque classe.

Le rapport des populations, ici d'environ 30, a été confirmé par un second essai. Les signaux de la classe minoritaire présentent une énergie moyenne inférieure de plus de 30% à celle des signaux de la classe n°2 identifiée pour le matériau ZB. Ce faisceau d'éléments souligne un endommagement moins important dans le matériau ZBY1 et met en relief la pertinence des ajustements des paramètres matériau opérés.

La manifestation de l'endommagement ainsi que le positionnement des deux classes le long du cycle thermique suivent globalement le même schéma que celui observé pour le matériau ZB (figure 5-37). Si au chauffage la transformation de phase monoclinique  $\rightarrow$  quadratique de la zircone n'est plus perçue, la transformation inverse, pour laquelle les signaux restent attribués à la classe majoritaire de plus faible énergie, est observée entre 1000°C et 990°C. L'endommagement, matérialisé d'abord par les signaux de cette classe majoritaire, intervient ensuite au refroidissement à partir d'une température similaire à celle constatée pour le matériau ZB (900°C). Dès 270°C, la classe n°2, de plus forte énergie, marque l'intensification de l'endommagement, avec cependant une évolution exponentielle des énergies moins marquée (figure 5-37). Les deux classes sont alors actives simultanément jusqu'à l'ambiante.

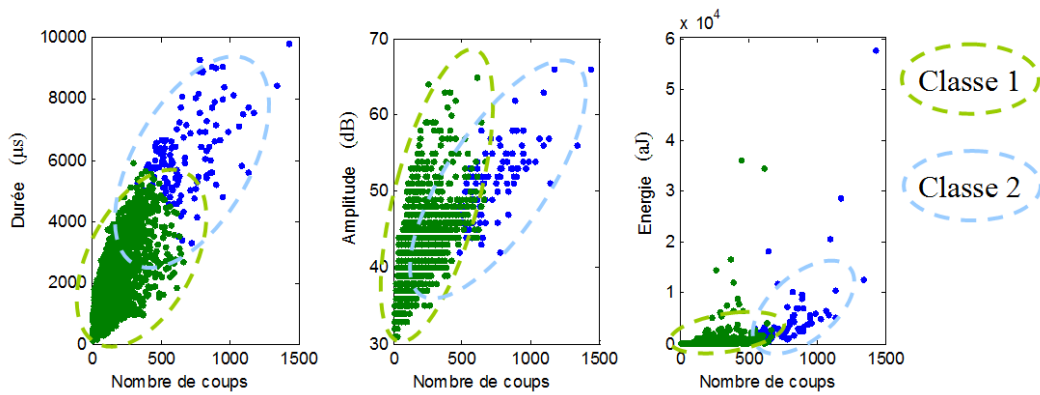


Figure 5- 36. Visualisation des deux classes identifiées par l'algorithme génétique.

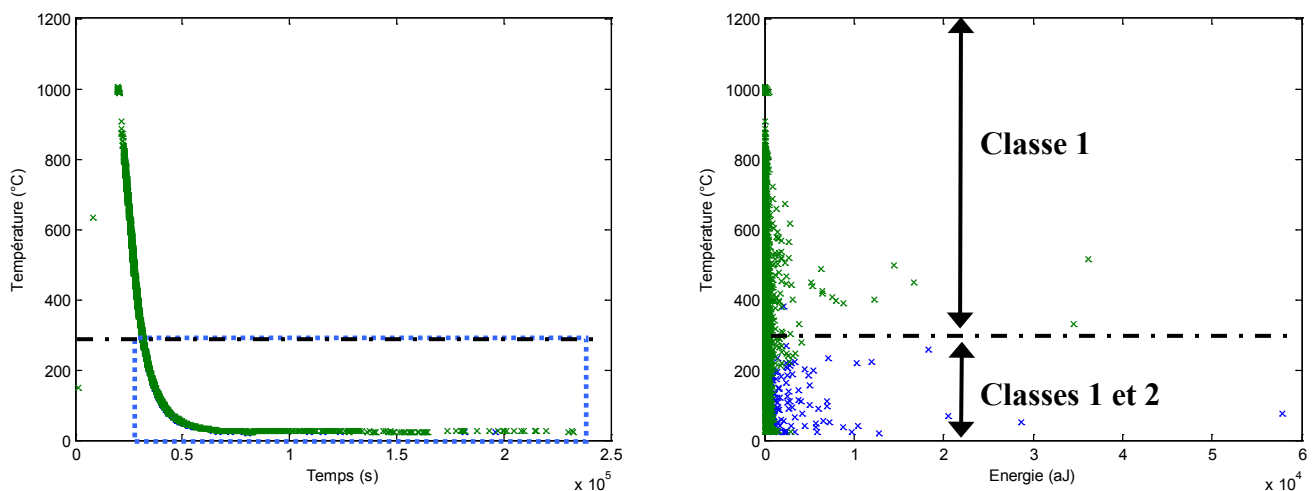


Figure 5- 37. Tracé des deux classes dans les plans (Temps / Température) et (Energie / Température).

Dans le plan température / position (figure 5-38), la représentation de l'activité acoustique des deux classes en densité de signaux montre une intensification de l'endommagement au refroidissement, plus particulièrement en dessous de 80°C pour la classe majoritaire et en dessous de 100°C pour la classe minoritaire. L'endommagement se concentre en fin d'essai autour de l'abscisse  $x = -10$  mm.

La représentation en densité de signaux de l'activité acoustique dans le plan nombre de coups / amplitude (figure 5-39) permet également de dissocier les deux classes identifiées par la stratégie génétique (à comparer avec la figure 5-36). A l'instar du matériau ZB, les signaux des deux classes montrent une densité maximale pour des valeurs de nombre de coups et d'amplitude bien distinctes :

- respectivement 25 et 35 dB pour ceux de la classe majoritaire ;
- respectivement 350 et 43 dB pour ceux de la classe minoritaire.

Ces valeurs, plus faibles que celles constatées pour les deux classes identifiées pour le matériau ZB, sont un indicateur supplémentaire d'un endommagement moins sévère pour le matériau ZBY1.

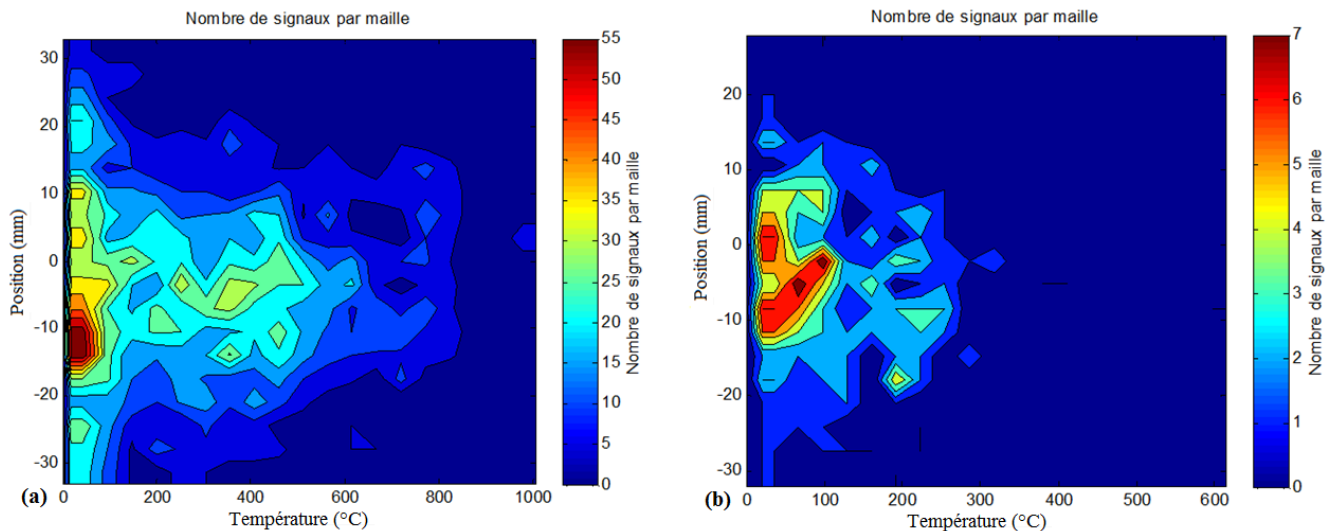


Figure 5- 38. Matériau ZBY1 : représentation de l'activité acoustique dans le plan température / position ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire.

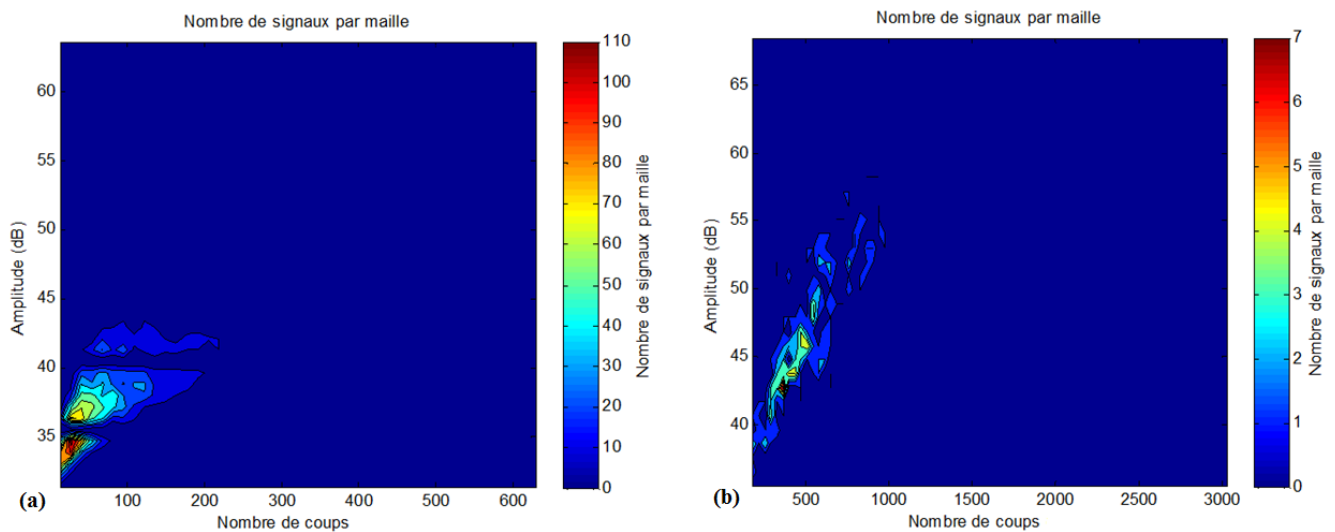


Figure 5- 39. Matériau ZBY1 : représentation des signaux dans le plan nombre de coups / amplitude ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire.

### 3.2.2. Monitoring par acousto-ultrasons

La figure 5-40 présente, pour un échantillon du matériau ZBY1, l'évolution du temps de vol ainsi que de l'amplitude du signal acousto-ultrasonore transmis lors d'un refroidissement depuis 1200°C. Les mêmes tendances que celles observées pour le matériau ZB sont retrouvées. Au passage du palier à 1200°C, l'amplitude du signal transmis est en augmentation alors que le temps de vol connaît une diminution. Pour ce matériau, seule la contraction du squelette de zircone, conduisant à la fermeture de fissures, permet d'expliquer cette première phase, la transformation de phase quadratique  $\rightarrow$  monoclinique intervenant à plus basse température.

A 977°C, une chute importante de l'amplitude du signal transmis et une augmentation conséquente (+ 6  $\mu$ s) du temps de vol sont observées. L'échantillon semble voir l'ouverture et la propagation



brutale d'une macrofissure. Ce type d'évènements, qui ne constitue pas un cas général, est ici favorisé par la présence de nombreuses porosités au sein de l'échantillon testé. Cette macrofissure semble ensuite partiellement se résorber, d'une part par l'augmentation du volume du squelette de zircon, consécutive à la transformation de phase quadratique → monoclinique (vers 940°C), et d'autre part par la contraction du squelette sur lui-même qui se poursuit au refroidissement, au dessus de la température de transition vitreuse. A plus basse température, l'endommagement est présent jusqu'au retour à l'ambiante. Mis en évidence dès 900°C par l'évolution de l'amplitude du signal transmis, il impacte son temps de vol à partir de 578°C : à cette température, la densité des microfissures atteint un seuil qui contraint le signal à se propager suivant un parcours plus complexe.

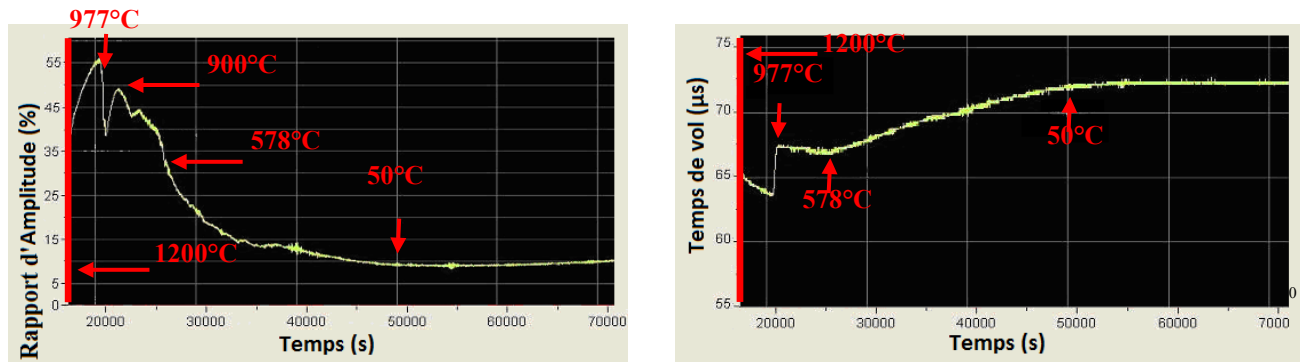


Figure 5- 40. Rapport d'amplitude et temps de propagation pour le matériau ZBY1 au cours du refroidissement.

Les évolutions rencontrées au refroidissement pour le matériau ZBY1 montrent des amplitudes plus importantes que celles observées pour le matériau ZB, alors que les énergies des signaux sont, dans les deux cas, du même ordre de grandeur ( $10^5$  aJ). La présence de porosités induit sans doute une fragilisation du matériau ZBY1. Considérant l'ensemble du cycle thermique, chauffage y compris, le matériau semble avoir vu une partie de son endommagement résorbé : l'amplitude augmente de 60 % (rapport d'amplitude avant cycle : 7 % ; après cycle : 11 %) alors que le temps de vol diminue dans le même temps de 14 % (temps de vol avant cycle : 82 µs ; après cycle : 72 µs).

### 3.3. Matériau ZBY7

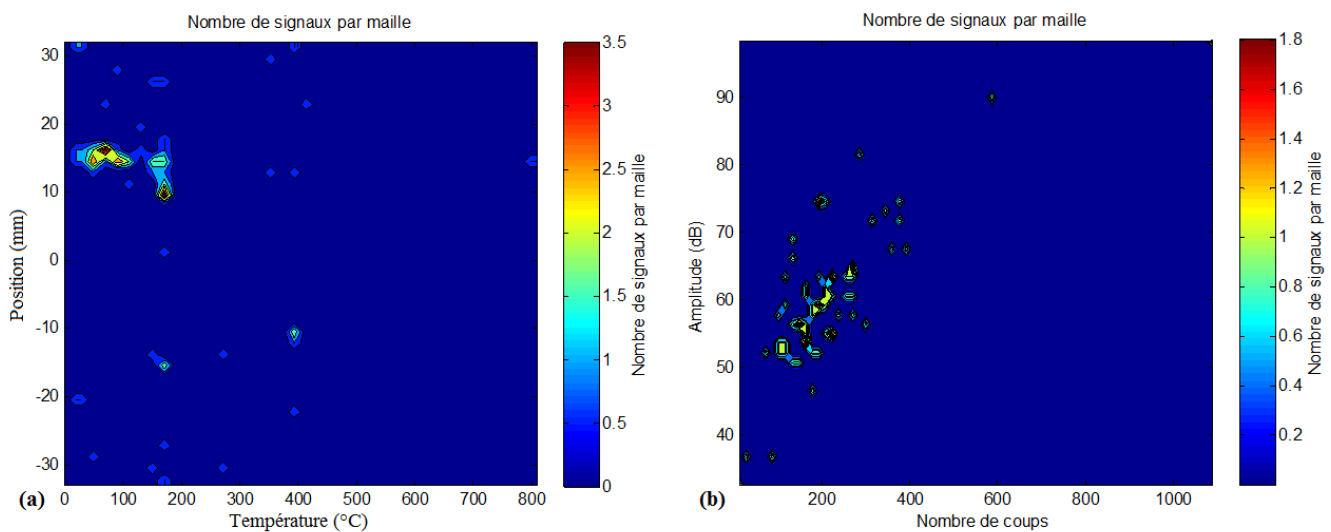
Ce dernier matériau se propose de répondre à la problématique de l'endommagement par la suppression des transformations de phase monoclinique → quadratique et inverse. En effet, s'il a été montré qu'elles ne jouent pas un rôle direct dans la création et la propagation des fissures (cf. chap. 4), elles contribuent à l'endommagement de manière globale par l'arrangement des domaines cristallographiques qu'elles suscitent. Il a en effet été montré que cet arrangement conditionne, par le concours des différentiels de dilatation s'exerçant entre domaines, la prédisposition des matériaux à la microfissuration.

Reprenant la formulation de la phase vitreuse du matériau ZBY1, le matériau ZBY7 présente également l'avantage d'un différentiel de dilatation faible entre les axes a et c de la zircon quadratique ( $1,2 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Par ailleurs, chaque dendrite primaire et ses dendrites secondaires semblent partager la même orientation cristallographique ; une confrontation de domaines au sein d'une dendrite n'est donc pas concevable. Dans ce contexte, les différentiels de dilatation ne pourraient s'exprimer qu'entre le verre et le squelette de zircon (phénomène peu préjudiciable dans les autres matériaux et peu observé dans celui-ci) ou entre deux dendrites d'orientation différente se trouvant en contact direct

(configuration particulièrement rare). Prenant en compte ces considérations, un endommagement très réduit est donc théoriquement attendu.

### 3.3.1. Suivi par émission acoustique

Les premiers résultats confirment nos suppositions, Après localisation, le jeu de données est réduit à un nombre extrêmement faible de signaux, 62. Bien que ne s'inscrivant pas dans des conditions statistiques acceptables, une segmentation de ce jeu de données a été réalisée par la stratégie génétique. La difficulté que présente le traitement d'un jeu de données de si petite taille est mise en évidence par le nombre de descripteurs indiqués par le dendrogramme comme étant hiérarchiquement équivalents. Huit des dix-huit descripteurs ont ainsi été conservés avant analyse en composantes principales : temps de montée, nombre de coups, fréquence moyenne, fréquence de montée, énergie, angle de montée, angle de descente et rapport amplitude / fréquence. Les essais de segmentation, à l'instar de ceux pour les autres matériaux, ont été menés pour un nombre de classes variant de 2 à 10 et une population de 100 individus. Si les critères de validation pointent une fois de plus vers une segmentation à deux classes du jeu de données, leurs valeurs sont loin de refléter la même qualité de segmentation que dans les essais précédents :  $DB = 0,36$  et  $Si = 0,31$  contre respectivement  $0,33$  et  $0,57$  pour le matériau ZBY1 et  $0,24$  et  $0,77$  pour le matériau ZB. La segmentation n'est pas pertinente dans ce cas : le tracé des signaux dans le plan (nombre de coups / durée) montre une linéarité de l'activité acoustique, semblant indiquer que les signaux correspondent en fait à un seul mécanisme. Si les signaux sont moins nombreux que ceux enregistrés pour les autres matériaux, ils sont beaucoup plus énergétiques. Pour les deux premiers matériaux, ZB et ZBY1, l'énergie moyenne s'établit à une valeur basse, respectivement  $317$  aJ et  $305$  aJ, en raison de nombre important de signaux de la classe majoritaire, de faible énergie. Pour le matériau ZBY7, en revanche, la valeur moyenne d'énergie des signaux culmine à près de  $33\ 000$  aJ.



**Figure 5- 41. Matériau ZBY7 : (a) Représentation de l'activité acoustique globale dans le plan température / positions ; (b) Représentation des signaux dans le plan nombre de coups / amplitude.**

La figure 5-41 présente l'activité acoustique globale en densité de signaux dans les plans température / position et nombre de coups / amplitude. Une intensification de l'endommagement est observée en dessous de  $200^{\circ}\text{C}$  ; la microfissuration se concentre autour de l'abscisse  $x = 16$  mm. En amplitude, les signaux montrent des valeurs plus élevées que pour les autres matériaux. L'hypothèse selon laquelle la

propagation des fissures au sein des dendrites (classe majoritaire de faible énergie) peut être dissociée de la percolation des fissures (classe minoritaire de forte énergie) est ici consolidée ; ce premier mécanisme semblant être absent du matériau ZBY7, aucune population de signaux de faible énergie n'est enregistrée. Par ailleurs, l'endommagement n'intervient que tardivement au refroidissement, en dessous de 400°C. Les contraintes internes disposent ainsi d'un différentiel de 800°C depuis le palier du cycle à 1200°C pour croître au refroidissement. Cette accumulation importante d'énergie, impossible dans les autres matériaux en raison de la présence d'une fissuration après élaboration, explique le caractère très énergétique des signaux enregistrés.

### 3.3.2. Monitoring par acousto-ultrasons

Les courbes présentant l'évolution de l'amplitude et du temps de vol du signal acousto-ultrasonore transmis révèlent pour le matériau ZBY7 un comportement différent de celui des autres matériaux de l'étude (figure 5-42). Si au début du refroidissement depuis 1200°C, l'amplitude du signal dessine la même « bosse » typique, sans influence par ailleurs sur le temps de vol qui reste stable, l'échantillon subit un endommagement important à 922°C (événement singulier, propre à l'échantillon qui présente sans doute un endommagement initial l'y prédisposant). Il se matérialise par les sauts observés sur les courbes d'amplitude et de temps de vol. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- localement, la phase quadratique n'est pas stabilisée. L'échantillon présente en effet des écarts de coloration qui laissent à penser que la concentration en yttrium n'est pas homogène. Une confrontation pourrait ainsi avoir lieu entre des dendrites de zircone quadratique et monoclinique. Une température de transformation de 922°C paraît par ailleurs vraisemblable, cette température diminuant avec la concentration en yttrium (ZB : 1000°C, 0%  $Y_2O_3$  ; ZBY1 : 940°C, 1%  $Y_2O_3$ ).
- la transformation de phase quadratique  $\rightarrow$  monoclinique, si elle prédispose le matériau à la fissuration, est aussi l'occasion d'accommoder, par la création des variantes cristallographiques, les contraintes internes en présence. Ici, son absence ne permet pas de relaxation à haute température avant de rejoindre l'ambiante ; les différentiels de dilatation au sein de la zircone sont certes faibles (maxi.  $1,1 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$ ) mais s'exercent dès la solidification du squelette aux environs de 2300°C.

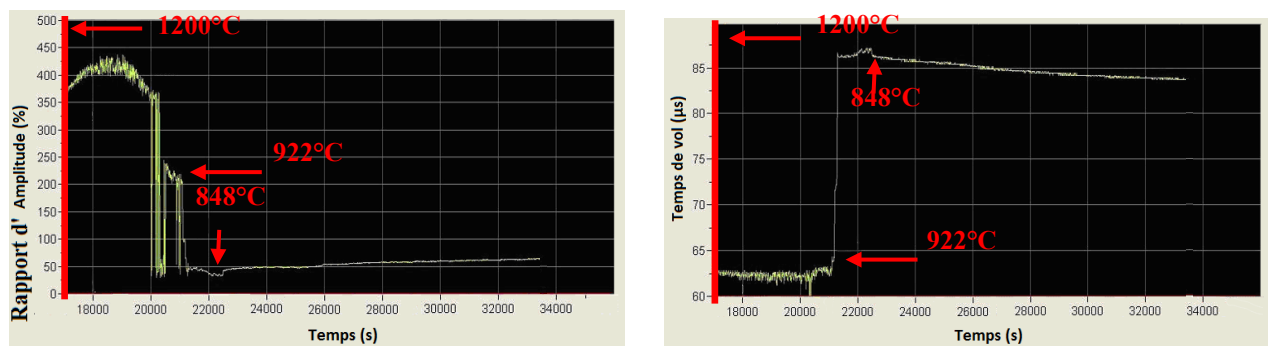


Figure 5- 42. Rapport d'amplitude et temps de propagation pour le matériau ZBY7 au refroidissement.

Etant donné le caractère excessivement brutal de l'endommagement observé, la première hypothèse est privilégiée. A plus basse température, le matériau ZBY7 se distingue par une évolution contraire à celle constatée pour les autres matériaux : l'amplitude augmente tandis que le temps de vol diminue. Cette dernière partie du refroidissement a donc une action bénéfique sur ce matériau alors que les

matériaux ZB et ZBY1 subissent un endommagement. Néanmoins, considérant l'ensemble du cycle thermique, si le temps de vol paraît légèrement raccourci juste après l'essai par rapport à sa valeur initiale avant cycle (-1,2 %), l'amplitude du signal transmis chute dans le même temps de près de 25 %.

#### 4. Conclusion sur la manifestation de l'endommagement en température

Le traitement de jeux de données modèles, présenté dans la première partie de ce chapitre, met en évidence la supériorité de la stratégie génétique développée face à la résolution de problèmes en émission acoustique : segmentations de jeux de données expérimentaux contenant des classes aux populations déséquilibrées, se recouvrant ou présentant des signaux extrêmes, le plus fréquemment en énergie. Couplé au critère de validation que constituent les Silhouettes, cet algorithme démontre une bonne fiabilité (erreur de segmentation faible) et une plus grande robustesse. Conduisant à un résultat reproductible, il ne nécessite qu'un nombre de lancements restreint de la procédure de traitement, contrairement à l'algorithme classique des k-moyenne.

Mettant en pratique les paramètres expérimentaux optimisés, tant numériques que matériels (choix et positionnement des capteurs), un premier essai réalisé sur le matériau ZB à l'ESRF, couplant l'émission acoustique avec la microtomographie, confirme la prédominance de l'endommagement au refroidissement avec, comme supposé par l'évaluation des différentiels de dilatation thermique et l'analyse de l'arrangement des domaines cristallographiques (cf chap. 4), une accentuation à basse température et une poursuite après retour à température ambiante. Le développement de contraintes internes est par ailleurs révélé par l'étalement des deux transformations de phase vécues par les matériaux ZB et ZBY1. Alors que les courbes dilatométriques en relèvent un impact macroscopique bref, la diffraction des rayons X montre que les deux phases, monoclinique et quadratique, coexistent sur une plage de température de plusieurs dizaines voire centaines de degrés. La reconstruction de coupes tomographiques en température permet de suivre l'évolution des mécanismes d'endommagement. Si un phénomène de cavitation avec génération de porosités résiduelles à température ambiante est observé, la microfissuration est bien identifiée comme étant le phénomène le plus dommageable.

Dans la dernière partie de ce chapitre, les monitorings réalisés par émission acoustique et acousto-ultrasons attestent de dissimilitudes notables qui, en matière d'endommagement, séparent les matériaux étudiés. Bien que pour chacun d'entre eux la microfissuration soit quasi-exclusivement observée au refroidissement, avec une accentuation aux basses températures (dès 200°C environ), les niveaux d'endommagement atteints sont très différents, que soient considérés le nombre de signaux émis ou les énergies perçues. Pour les matériaux ZB et ZBY1, la faible influence directe de la transformation de phase quadratique → monoclinique est mise en évidence. L'endommagement semble globalement être moins sévère lorsque les différentiels de dilatation thermiques entre les domaines monocliniques sont plus faibles, comme en témoignent l'activité acoustique réduite du matériau ZBY1. En ce qui concerne le matériau ZBY7, l'absence de transformation de phase pour la zircone conduit à considérer que les contraintes internes se développent, par différentiels de dilatation, depuis la solidification du squelette à très haute température (2300°C). Si les signaux émis au refroidissement sont beaucoup moins nombreux, indiquant un endommagement plus exceptionnel, ils présentent des énergies maximales bien supérieures, de l'ordre de  $10^7$  aJ contre  $10^5$  aJ pour les matériaux ZB et ZBY1. Ce fait explique sans doute que ce matériau, bien que présentant une structure cristallographique simplifiée (une orientation par dendrite), soit plus enclin à la macrofissuration.

*Conclusions  
et  
perspectives*



---

## - Conclusion générale -

### Comportement thermomécanique des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis de préciser les évolutions en température des propriétés mécaniques des réfractaires électrofondus. Les essais menés par résonance de barreau, se focalisant sur l'investigation des propriétés élastiques des matériaux, ont mis en évidence les cycles d'hystérésis décrits lors de cycles thermiques par leur module d'Young. Au chauffage, après une décroissance de ce dernier à basse température, une légère restauration des propriétés est observée. Celle-ci se retrouve confortée à haute température et est dans un premier temps conservée au refroidissement où les valeurs de module élastique enregistrées restent supérieures à celles observées au chauffage. Les transformations de phase monoclinique  $\rightarrow$  quadratique et inverse semblent avoir peu d'impact ; en revanche, la durée de maintien des échantillons à haute température, alors que la viscosité de la phase vitreuse est faible, semble constituer le facteur prépondérant de la guérison de l'endommagement préexistant, consécutif à la recuisson. En dépit de cette restauration des propriétés élastiques, l'approche de la température ambiante est marquée par une chute importante de la valeur du module d'Young, se poursuivant à température ambiante. Reprenant les résultats du précédent programme de recherche (PROMETEREF), une étude spécifique a confirmé l'existence d'un phénomène de fissuration sous critique, revêtant les caractéristiques d'un mécanisme de corrosion sous contrainte.

A l'échelle macroscopique, les propriétés mécaniques des matériaux (contrainte et déformation à rupture) subissent des évolutions importantes en température, pour les deux types de sollicitation appliqués, compression et flexion quatre points. A l'instar de nombreux matériaux céramiques, les propriétés en compression sont supérieures à celles mesurées en flexion ; une dissymétrie de comportement traction – compression est clairement constatée. Aussi, la présence de défauts (porosités, amas de phase vitreuse), plus marquée pour le matériau ZBY1 que pour le matériau ZB, réduit drastiquement la tenue mécanique, en particulier lors de l'essai de flexion, la face inférieure de l'échantillon étant sollicitée en traction. Aux températures basses et intermédiaires, une restauration des propriétés mécaniques est retrouvée. A plus haute température, entre 800°C et 1200°C, une transition d'un comportement élastique linéaire fragile à un comportement viscoélastoplastique est constatée. Les observations fractographiques montrent que cette transition est induite par les évolutions rhéologiques de la phase vitreuse : sa faible viscosité aux températures proches de celles rencontrées en service permet sous sollicitation mécanique une décohésion des dendrites de zircon avec la formation de filaments de phase silicatée. La transformation de phase monoclinique  $\rightarrow$  quadratique ne montre pas d'influence significative. Au refroidissement, après le retour à un comportement élastique linéaire fragile, l'endommagement est marqué par les plus faibles valeurs des propriétés mécaniques par rapport à celles mesurées au chauffage. A l'instar du module élastique, elles se dégradent d'autant plus fortement que l'échantillon se rapproche de l'ambiante.



---

## Manifestations et origines de l'endommagement par microfissuration

Afin de préciser les manifestations de l'endommagement en température, en particulier en termes de sévérité, des éprouvettes sous sollicitation thermique ont fait l'objet de monitorings par émission acoustique. Les jeux de données ainsi acquis ont été analysés par le biais de la procédure de traitement développée dans le cadre de cette thèse, optimisée par un algorithme génétique et par l'emploi du critère de validation des silhouettes et validée sur des jeux de données modèles. Les signaux émis par les échantillons sont quasi-inexistants au chauffage ; seule une activité acoustique est enregistrée aux alentours de la température de transformation monoclinique  $\rightarrow$  quadratique de la zircon. Au refroidissement, l'activité ne reprend pas directement mais en dessous d'une température variant suivant les matériaux. Aussi, elle s'accroît aux basses températures confirmant l'accroissement de l'endommagement au retour à l'ambiante. Le couplage microtomographie – émission acoustique conduit à l'ESRF permet de visualiser les causes de cet endommagement de manière concomitante à l'enregistrement des signaux acoustiques émis ; la prépondérance de la microfissuration est soulignée. Les monitorings par acousto-ultrasons, réalisés au laboratoire, apportent des informations complémentaires, permettant de relier les évolutions du temps de vol et de l'amplitude du signal transmis aux phases d'endommagement et de guérison identifiées par l'analyse des propriétés mécaniques.

Alors que la microfissuration est identifiée comme étant le mécanisme le plus dommageable pour les matériaux, sa localisation et son développement sont également investigués. L'imagerie des électrons rétrodiffusés montre une microfissuration se cantonnant majoritairement aux dendrites de zircon et révèle le lien entre l'arrangement des domaines cristallographiques et la position des microfissures. Deux modes de fissuration sont observés : le long des interfaces entre les domaines ou perpendiculairement à ces interfaces. L'analyse des cartographies EBSD, réalisées pour les matériaux ZB, ZBY1 et ZBY7, dévoile des arrangements de domaines cristallographiques très différents. Les deux modes de fissuration décrits précédemment sont observés. La reconstruction des grains parents quadratiques et cubiques, opérée à l'aide du logiciel ARPEGE, est confirmée par l'examen des figures de pôles. Par ailleurs, le tracé de figures de pôles simulées apporte une compréhension de la formation des quadruplets de variantes monocliniques qui peuvent être regroupées par le calcul des coordonnées de leur axe cristallographique commun,  $c$ . Pour la transformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique, la correspondance ABC-2, indiquée par la littérature comme étant la plus favorable d'un point de vue énergétique, est principalement retrouvée (présence de la correspondance ABC-1 également). Pour les matériaux ZB et ZBY1, les deux modes de fissuration se reportent sur les cartographies des domaines quadratiques parents. A plus basse température, à l'état monoclinique, la propagation des fissures semble se heurter au franchissement de variantes d'un même quadruplet qui constitue un mécanisme consommateur d'énergie. Comparativement au matériau ZB, le matériau ZBY1 présente des domaines cristallographiques plus étendus et moins nombreux, laissant présager d'un endommagement réduit. Le matériau ZBY7 quant à lui montre une structure cristallographique simple : chaque dendrite primaire et ses dendrites secondaires partagent la même orientation. Aussi, les possibilités de développement de multiples microfissures sont réduites.

Si l'arrangement des domaines cristallographiques prédispose les matériaux à l'endommagement, il n'explique pas à lui seul les modalités de développement de la microfissuration. Cette dernière se trouve principalement activée en température par les différentiels de dilatation thermique entre ces domaines cristallographiques (forte anisotropie de dilatation thermique des zircons monoclinique et quadratique) mais également par les différentiels qui s'exercent entre la phase vitreuse et le squelette

de zircon. Donnant naissance à des contraintes internes en température, ils conduisent préférentiellement au chauffage à la fermeture des fissures existantes et au refroidissement à l'initiation ou à la propagation des microfissures. La fissuration apparaît donc comme un mécanisme de relaxation des contraintes internes générées par ces différentiels. A haute température, les évolutions rhéologiques de la phase silicatée engendrent un phénomène de cavitation avec création de porosités qui demeurent en partie résiduelles à l'ambiante. Ce phénomène, bien que moins dommageable que la microfissuration, fragilise davantage les matériaux à basse température.

### Impact de la teneur en yttrine et de la formulation de la phase vitreuse

L'analyse comparative de l'endommagement des différents matériaux de l'étude permet de commenter l'influence des principaux paramètres d'ajustement que sont la teneur en yttrine et la formulation de la phase vitreuse. La teneur en yttrine, en plus de détenir un pouvoir stabilisant dès 7 %, modifie en effet fortement les propriétés des deux phases de la zircon, monoclinique et quadratique. Premièrement, son augmentation entraîne une hausse du coefficient de dilatation isotrope équivalent ce qui peut, pour une phase vitreuse donnée, accroître les différentiels de dilatation thermique entre le squelette de zircon et cette dernière. Deuxièmement, elle conduit à une hausse des différentiels de dilatation entre les variantes monocliniques et à une baisse des différentiels entre les domaines quadratiques. Ce constat semble particulièrement intéressant pour le matériau ZBY7 dont la zircon demeure à l'état quadratique. Néanmoins, la transformation de phase quadratique → monoclinique constitue, par la formation de variantes cristallographiques, un mécanisme d'accommodation des contraintes internes en présence. Aussi, il y a lieu de noter que les différentiels de dilatation s'exercent alors pour ce matériau depuis la température de solidification ( $T_f > 2000^\circ\text{C}$ ) et non, à l'instar des autres matériaux, depuis la température de transformation quadratique → monoclinique aux environs de  $1000^\circ\text{C}$ . L'analyse des signaux d'émission acoustique conforte ces conclusions. Comparativement au matériau ZB, l'endommagement du matériau ZBY1 apparaît d'autant moins sévère que les différentiels de dilatation thermique entre les domaines monocliniques sont plus faibles. Pour le matériau ZBY7, si les signaux émis au refroidissement sont beaucoup moins nombreux, indiquant un endommagement plus exceptionnel, ils présentent des énergies maximales bien supérieures, de l'ordre de  $10^7$  aJ contre  $10^5$  aJ pour les matériaux ZB et ZBY1. Ce fait explique sans doute que ce matériau, bien que présentant une structure cristallographique simplifiée (une seule orientation par dendrite), est plus enclin à la macrofissuration.

La phase vitreuse assure quant à elle deux rôles importants. En dessous de sa température de transition vitreuse, à l'état solide amorphe, elle garantit l'intégrité des matériaux. Sa présence est en effet indispensable à l'obtention de tels réfractaires composés de zircon monoclinique. Il convient cependant de veiller à ce que les différentiels de dilatation thermique entre la phase silicatée et le squelette de zircon restent contenus. En ce sens, les évolutions mécaniques constatées pour le matériau ZBY1 montrent une meilleure adéquation en termes de dilatation des deux phases en comparaison avec le matériau ZB. A haute température, les propriétés rhéologiques de la phase vitreuse conditionnent ses aptitudes à la résorption des défauts préexistants : la baisse de sa viscosité permet certaines mobilités. La phase silicatée est également responsable de la transition d'un comportement fragile à un comportement ductile, observée entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Un compromis est donc à rechercher : la viscosité doit être suffisamment faible pour permettre l'accommodation des défauts sans compromettre les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau. L'analyse des essais mécaniques réalisés sur des échantillons du matériau ZBY1, complétée par les observations fractographiques, illustre l'optimisation de la formulation de la phase vitreuse.



## **- Perspectives -**

### **Investigation des contraintes mécaniques locales**

Les essais réalisés par microscopie à force atomique montrent une évolution de la topographie de la surface libre des échantillons après cyclage thermique. Cela indique une modification des contraintes locales qui entraîne une réorientation des variantes monocliniques lors de la transformation quadratique → monoclinique au refroidissement. Alors que les contraintes internes jouent un rôle fondamental dans l'arrangement des domaines cristallographiques, il serait intéressant de réaliser des cartographies EBSD avant et après cyclage thermique pour investiguer cette réorientation. Par la même occasion, les contraintes mécaniques s'exerçant sur les variantes cristallographiques pourraient être déterminées (contraintes d'ordre 3). Parallèlement, les contraintes à une échelle plus grossière, celle d'un groupe de dendrites, pourraient être mesurées sur les différents matériaux (contraintes d'ordre 1) par diffraction des rayons X, à l'aide d'un capillaire. Afin de ne pas se limiter à la surface libre des échantillons, et pour se soustraire à l'impact de la préparation des échantillons (découpe, polissage), l'usinage par FIB devrait être envisagé.

### **Suivi de la microfissuration par microtomographie**

Les observations tomographiques réalisées à l'ESRF ont mis en évidence la propagation des microfissures en température. Elles se développent jusqu'à conduire à la rupture transgranulaire des dendrites. Aussi, il serait pertinent de réaliser de nouvelles observations pour évaluer la densité de microfissuration limite entraînant la ruine du matériau, la phase vitreuse ne parvenant plus à elle seule à maintenir l'intégrité de l'échantillon. Des sollicitations thermiques et/ou mécaniques pourraient être envisagées. La résolution utilisée précédemment, 0,7  $\mu\text{m}$  (taille de voxel), mériterait aussi d'être affinée.

### **Emploi d'une stratégie fréquentielle de traitement des données d'émission acoustique**

Les résultats du traitement des données d'émission acoustique apportent des précisions sur les manifestations de l'endommagement. Pour l'ensemble des essais, deux classes de signaux sont distinguées par l'analyse des descripteurs de formes d'onde. L'hypothèse selon laquelle elles correspondent à des mécanismes de fissuration à différentes échelles a été formulée. De manière complémentaire à ces travaux, l'analyse fréquentielle des signaux émis, par l'emploi de transformées en ondelettes discrètes apparaît comme une piste d'investigation prometteuse. Remplaçant les descripteurs en tant que données d'entrée de la procédure de traitement optimisée par un algorithme génétique, les coefficients d'ondelettes obtenus pourraient permettre une discrimination plus fine des différents mécanismes sources. Cette perspective suppose l'utilisation de capteurs large bande, malheureusement moins sensibles que les capteurs résonnants, pour garantir la fidélité des signaux enregistrés (convolution faible en fréquence). Un certain nombre de paramètres numériques devront être déterminés à l'instar de l'ondelette analysante (mère) ou du niveau de décomposition pertinent.



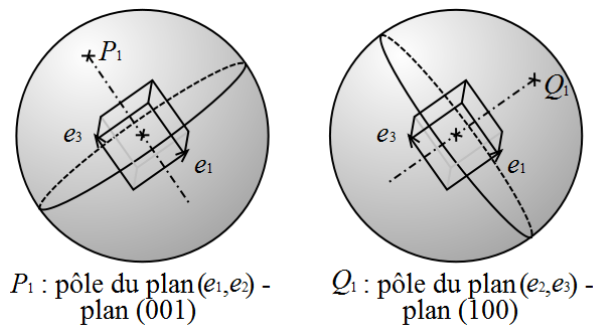
## - Annexe 1 -

### Construction d'une figure de pôle

Considérons une sphère et un plan passant par le centre de cette sphère (plan équatorial). L'intersection de ce plan et de la sphère est un disque ; il servira de support aux projections stéréographiques. La droite perpendiculaire à ce disque et passant par son centre coupe la sphère en deux points, les pôles (nord et sud).

Considérons ensuite un cube d'orientation quelconque, muni d'une base orthonormale  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ , placé au centre de la sphère dotée également d'une base orthonormale  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ . Il est possible, comme nous l'avons montré précédemment de représenter l'orientation de ce cube par les rotations nécessaires pour passer d'une base à l'autre (angles d'Euler). Il est également possible de représenter son orientation par deux pôles, par exemple (figure A1-1) :

- pôle de la demi-sphère supérieure correspondant au plan  $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$ , P1 ;
- pôle de la demi-sphère supérieure correspondant au plan  $(\vec{e}_2, \vec{e}_3)$ , Q1.



**Figure A1-1. Pôles des faces d'un cube.**

La figure de pôles est en fait la projection stéréographique des pôles considérés. Considérons le plan de référence de la base  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  : le plan  $(\vec{x}, \vec{y})$ . C'est le plan de l'équateur de la sphère, ses pôles sont le pôle Sud et le pôle Nord. Traçons une droite entre le pôle Sud et le pôle P1 ; cette droite coupe le plan de l'équateur en P'1. Le point P'1 est la projection stéréographique du pôle P1.

Le plan de projection peut être n'importe quel plan parallèle à l'équateur (excepté celui passant par le pôle Sud) : les figures seront proportionnelles (cf. théorème de Thalès). En particulier, on place souvent le plan de projection au pôle Nord. Le diagramme est donc un disque. Les coordonnées polaires  $(r, \alpha)$  du point représentatif sont liés à l'orientation de la manière suivante (figure A1-2) :

- l'angle  $\alpha$  correspond au méridien du pôle (angle conservé par la projection) ;
- le rayon  $r$  correspond à la latitude du pôle, à la distance zénithale.

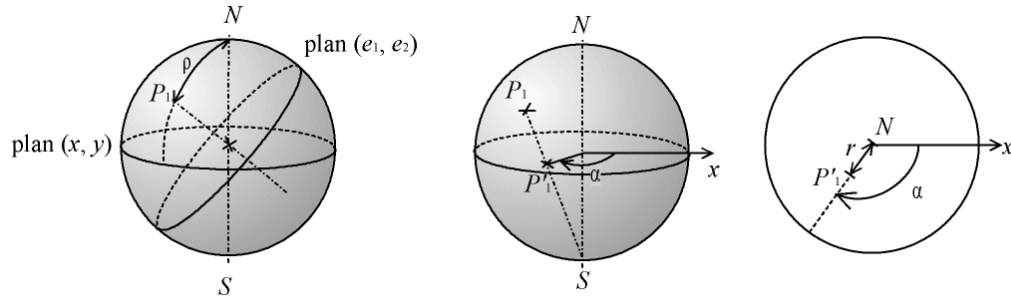


Figure A1-2. Projection stéréographique d'un pôle.

Dans la matière polycristalline, chaque monocristal (ou cristallite) a une orientation propre. On peut représenter l'orientation de chaque cristallite par les figures de pôles de deux plans. Pour des raisons de clarté, on trace les pôles de chaque plan sur des figures séparées. Afin de minimiser l'erreur de lecture, il faut que les orientations des plans choisis soient assez différentes. L'orientation cristalline est en général déterminée par des techniques de diffraction. On choisit donc des plans dont les pics de diffraction ne sont pas superposés, c'est-à-dire correspondant à des distances interréticulaires bien distinctes.

Ainsi, sur une figure de pôle, chaque point correspond à une orientation possible du plan considéré. Si le domaine d'étude contient peu de cristallites (par exemple : étude au microscope électronique à balayage par EBSD), on pourra placer un point par cristallite. Si par contre le domaine contient de nombreux cristallites (par exemple : étude par diffraction de rayons X), on aura une densité de cristallites par orientation ; on représente typiquement cette densité avec des courbes de niveau.

Lorsque l'on fait la figure de diffraction d'un monocristal sur un plan perpendiculaire au faisceau incident (cliché de Laue, microscopie électronique en transmission), chaque tâche correspond à un plan (hkl). La position de la tâche sur la figure de diffraction donne l'orientation du plan par rapport au faisceau incident. Connaissant les paramètres de l'optique (et notamment la distance entre le cristal et l'écran), il est possible de construire le diagramme stéréographique à partir des tâches de diffraction puis de transformer le diagramme de diffraction en figure de pôles (figure A1-3).

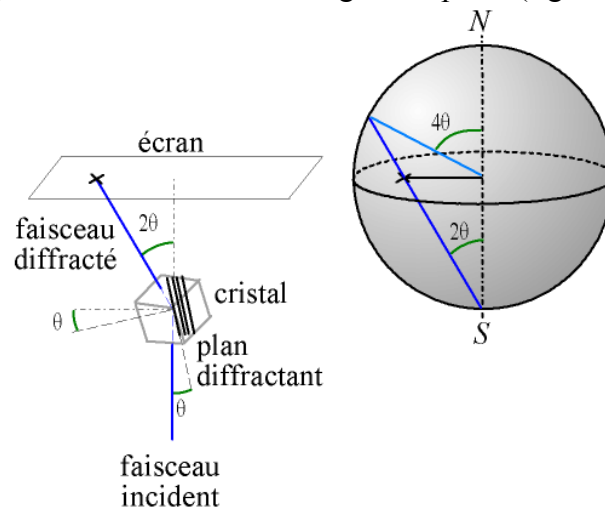


Figure A1-3. Relation entre le cliché de diffraction et la figure de pôle.

## - Annexe 2 -

## Paramètres d'acquisition d'une cartographie EBSD

Les résultats de simulation de Monte-Carlo sur du nickel pur [EDP 04], matériau de nombre atomique moyen, montre l'importance de l'inclinaison à  $70^\circ$  de l'échantillon pour remplir cette condition. La figure suivante (A2-1) présente les distributions énergétiques des électrons rétrodiffusés suite à un bombardement par des électrons d'énergie initiale  $E_0=20\text{keV}$ .

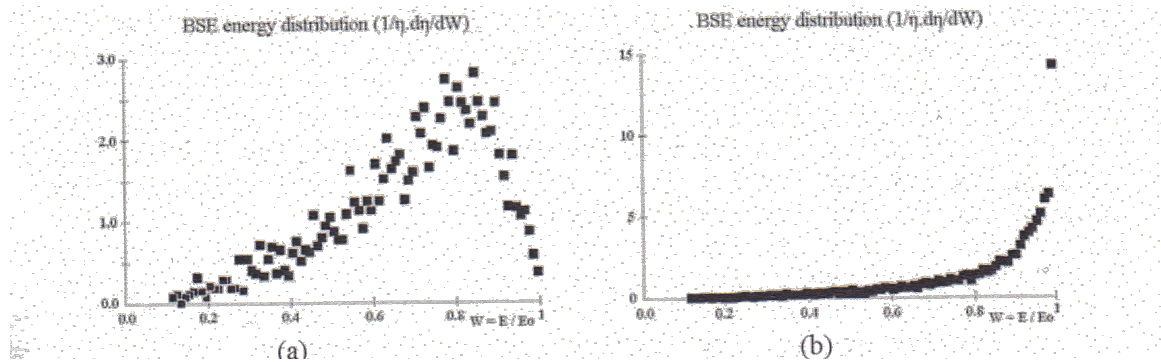


Figure A2-1. Distribution énergétique des électrons rétrodiffusés : cible Ni, simulation de Monte-Carlo,  $1.10^6$  électrons de 20 keV. (a) Incidence normale. (b) Echantillon incliné à  $70^\circ$  ; [EDP 04].

A l'incidence normale, l'énergie réduite la plus probable se situe à environ 80 % de l'énergie des électrons du faisceau incident. Au contraire, sous incidence oblique, on obtient une distribution très resserrée, juste en-dessous de l'énergie initiale. De façon analogue, l'inclinaison a également une grande influence sur la profondeur balayée par les électrons rétrodiffusés (modification de la poire de diffusion). Typiquement, à incidence normale, la profondeur d'échappement la plus probable se situe vers  $0,15 \text{ mg/cm}^2$  (soit environ 165 nm pour le nickel pur) alors qu'à  $70^\circ$  d'inclinaison les rétrodiffusés proviennent de profondeurs sensiblement plus faibles (figure A2-2). Comme cela a été montré précédemment, ces sont les électrons rétrodiffusés de forte énergie (proche de l'énergie incidente) qui concourent à la formation d'un cliché constitué de bandes nettes.

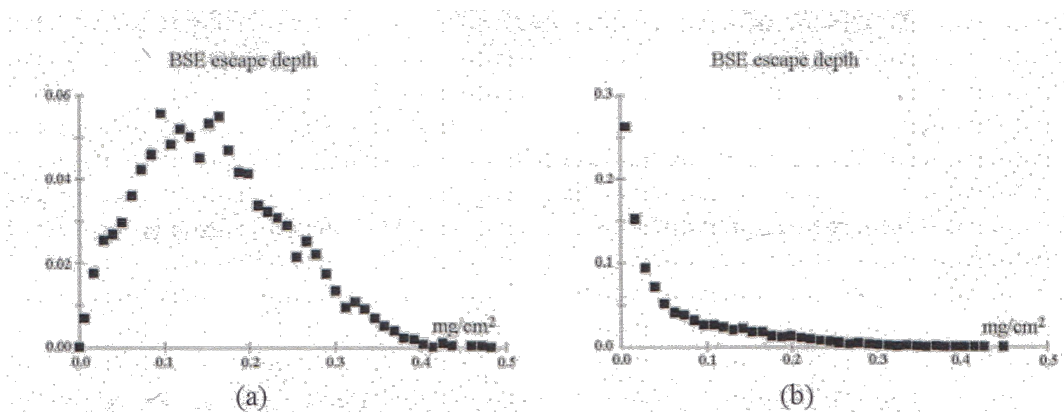


Figure A2-2. Distribution de la profondeur d'échappement des électrons rétrodiffusés : cible Ni, simulation de Monte-Carlo, 1000000 électrons de 20 keV. (a) Incidence normale. (b) Echantillon incliné à  $70^\circ$  ; [EDP 04].



Si l'on fait l'hypothèse raisonnable [DIN 03] que ces électrons sont ceux qui ont une énergie comprise entre  $0,975 E_0$  et  $E_0$  (ce qui correspond à 20 keV à une bande énergétique allant de 19,5 à 20 keV), la distribution des profondeurs d'échappement de ces électrons se resserre encore vers la surface. La figure suivante indique que la quasi-totalité de ces électrons rétrodiffusés proviennent de profondeurs inférieures à  $0,01 \text{ mg/cm}^2$  soit moins de 10 nm (figure A2-3).

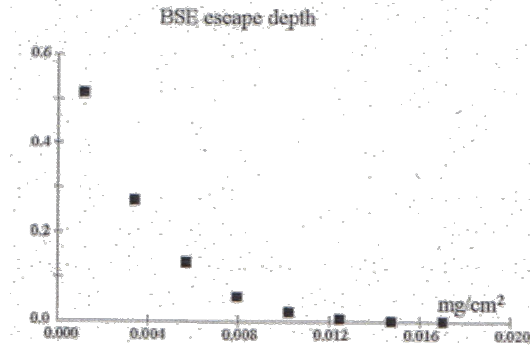


Figure A2-3. Distribution de la profondeur d'échappement des électrons rétrodiffusés : cible Ni, simulation de Monte-Carlo, 1000000 électrons de 20 keV. Echantillon incliné à  $70^\circ$ ,  $E \geq 0,975 E_0$  ; [EDP 04].

Enfin, la figure A2-4 donne une estimation de la résolution latérale ultime que l'on peut attendre en analyse EBSD. Avec une bande énergétique  $0,975 E_0 < E < E_0$  choisie pour la simulation, on aboutit (en supposant la sonde ponctuelle) à une tache de rétrodiffusion dont la zone la plus dense est de  $0,01 \text{ mg/cm}^2$  dans la direction transverse et un peu plus étendue dans la direction du faisceau. Etant donné la plus grande densité de la zirconne par rapport au Nickel (de nombres atomiques respectifs 40 et 28), la résolution ultime serait théoriquement meilleure sur nos matériaux.

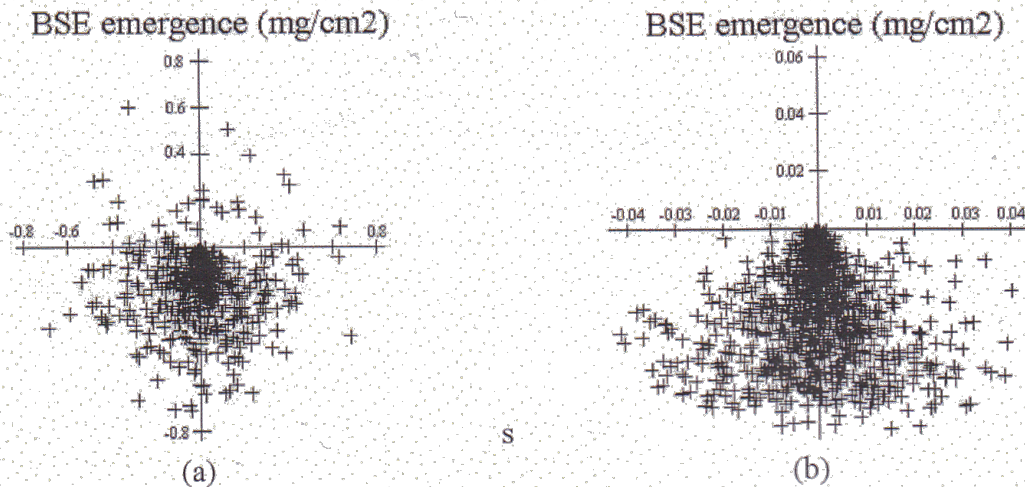


Figure A2-4. Points d'émergence des électrons rétrodiffusés : cible Ni, simulation de Monte-Carlo, 1000000 électrons de 20 keV, sonde supposée ponctuelle. (a) Inclinaison à  $70^\circ$ . (b) Inclinaison à  $70^\circ$ ,  $E \geq 0,975 E_0$  ; [EDP 04].

En pratique, pour obtenir un cliché exploitable, on devra utiliser un faisceau électronique assez important (de l'ordre de  $1.10^{-9} \text{ A}$ ) ; la taille de sonde qui en résulte aura bien évidemment une influence sur la résolution effective. Différentes études ont été menées sur cette problématique, notamment par Humphreys [HUM 01] ; elles confirment les valeurs de ces simulations.

## - Annexe 3 -

# Optimisation de la procédure expérimentale d'acquisition des données d'émission acoustique

Si le développement d'un algorithme de traitement adapté à la structure des jeux de données acquis lors de nos expérimentations est indispensable, l'enregistrement des signaux à la source doit également être soigné. Aussi, une attention particulière a été portée à deux paramètres d'acquisition :

- le positionnement des capteurs, conditionnant de manière qualitative et quantitative les enregistrements. Les ondes élastiques émises pouvant être de différents types, notamment longitudinal ou transversal, il convient d'opter pour la stratégie la plus adéquate ;
- le choix des capteurs, fonction de la fréquence des signaux et de leur sensibilité propre.

Optimisés, ces paramètres sont mis en œuvre pour le suivi, à l'ambiante, de la rupture de deux des matériaux de l'étude (ZB et ZBY1) lors d'essais de flexion quatre points.

### 1. Positionnement des capteurs

Le positionnement des capteurs sur l'échantillon est un paramètre critique car de lui dépend la capacité des ces derniers à détecter les ondes acoustiques, y compris, dans la mesure du possible, celles présentant de faibles valeurs d'énergie. Fixer ce paramètre à priori est délicat : les ondes acoustiques se propagent selon un nombre important de modes. Sans ignorer les ondes de surface de type Rayleigh (superposition d'une onde longitudinale et d'une onde transversale de même fréquence déphasée de  $\pi/2$ ) ou les ondes de plaques (dites ondes de Lamb : ondes de surface qui se propagent dans des matériaux dont l'épaisseur est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde), deux principaux types d'ondes sont recueillies en émission acoustique : les ondes longitudinales et les ondes transversales.

Les ondes longitudinales, appelées ondes de compression ou ondes de dilation dans la théorie de l'élasticité, sont caractérisées par le fait que la direction de la vibration (direction du déplacement des particules ou encore polarisation de l'onde) est la même que celle de la propagation. Les ondes transversales ou ondes de cisaillement se propagent dans une direction perpendiculaire à celle de la vibration. Ces ondes ne peuvent exister que dans les solides car leur existence est liée à une résistance au cisaillement que ne possèdent ni les liquides ni les gaz.

La longueur d'onde  $\lambda$  (m) est liée à la vitesse de propagation  $v$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) et à la fréquence de la vibration  $F$  (Hz) par l'équation 1 :

$$\lambda = v / F \quad \text{Equation A3-1.}$$

Par ailleurs, dans les milieux élastiques, les vitesses des ondes longitudinales  $v_L$  et transversales  $v_T$  sont liées aux caractéristiques mécaniques du matériau (équations 2 et 3) :

$$v_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad \text{Equation A3-2.}$$

$$v_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}}$$

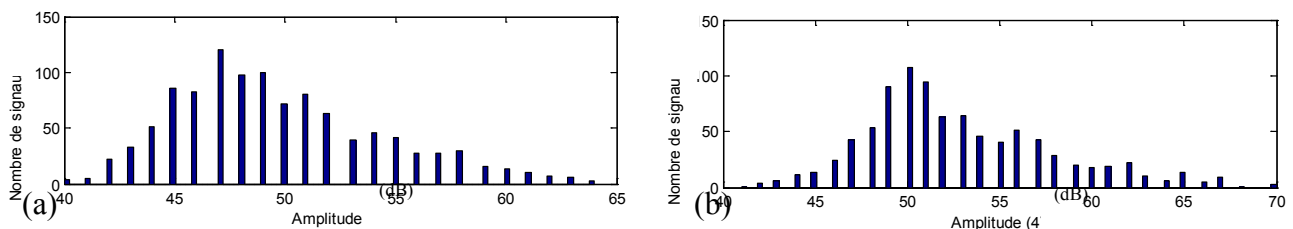
Equation A3-3.

Avec  $E$  : module d'Young (Pa) ;  $\nu$  : coefficient de Poisson ;  $\rho$  : masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ ).  
Compte tenu des relations précédentes et des valeurs courantes de module d'Young et de coefficient de poisson, il peut être démontré que les ondes longitudinales se propagent à une vitesse supérieure de 50 à 100 % à celle des ondes transversales. Ce facteur est d'une grande importance pour différencier les deux types d'ondes.

Les capteurs piézoélectriques utilisés en émission acoustique présentent une meilleure sensibilité aux ondes de pression, c'est-à-dire aux ondes longitudinales. La meilleure configuration sera donc celle leur permettant de recueillir ces ondes. Prenant en considération la géométrie prismatique des échantillons de flexion ( $150 \times 25 \times 15 \text{ mm}^3$ ), il nous est possible de présager d'un comportement similaire à un guide d'ondes, les signaux se propageant préférentiellement vers les extrémités dans le sens de la longueur. Si ce phénomène constitue un avantage de taille pour la mise en place d'un monitoring de l'endommagement (capteurs positionnés aux extrémités du barreau échantillon), il nous place dans le cas particulier de propagation des ondes acoustiques dans un conduit rectangulaire [CHA 03], où un filtrage en fréquence des ondes propagées est observé.

Les deux configurations détaillées au chapitre 2 (figure 2-36) ont ainsi été expérimentées simultanément lors d'un essai de flexion 4 points conduisant un échantillon du matériau ZB à la rupture. Deux couples de capteurs R15a ont été installés, le premier aux extrémités de l'éprouvette (distance entre capteurs : 150 mm), le second sur sa face supérieure (distance : 130 mm). La vitesse de propagation des ondes dans le matériau a été déterminée par mesure ultrasonore à 5600 m/s et confirmée par AST (Automatic Sensor Test). Une localisation des signaux est réalisée pour chacun de ces couples de capteurs. Les signaux pour lesquels les sources ont été localisées linéairement à moins de 10 mm d'un des capteurs du premier couple sont ignorés afin de considérer la même distance globale pour les deux mailles de localisation et d'être en mesure de comparer les résultats.

De fait, les capteurs placés aux extrémités de l'éprouvette permettent une acquisition plus fidèle de l'activité acoustique, en témoigne le nombre d'événements localisés (1085 contre seulement 910 au sein de la maille constituée des capteurs placés sur la face supérieure de l'échantillon).



**Figure A3-1. Distributions des amplitudes en fonction du positionnement des capteurs ; (a) sur la face supérieure de l'échantillon ; (b) aux extrémités de l'échantillon.**

Les distributions des amplitudes des signaux acquis par les deux couples de capteurs mettent également en évidence la pertinence de première cette configuration (figure A3-1). Toutes deux d'une apparence unimodale, elles se différencient par leur valeur au pic et leur étendue :

- la distribution est centrée sur 50 dB pour les capteurs aux extrémités contre 47 dB pour les

capteurs sur la face supérieure (signal deux fois plus faible en moyenne) ;

- les amplitudes s'étendent jusqu'à 70 dB dans la première configuration contre 64 dB dans la seconde (signaux les plus émissifs quatre fois plus faibles).

La représentation, pour chacun des couples de capteurs, des signaux dans les plans formés par les descripteurs (nombre de coups, amplitude) et (nombre de coups, énergie) renforce encore ce constat (figure A3-2). Si l'analyse des valeurs de nombre de coups ne permet pas de distinguer les deux configurations et d'apprécier de la supériorité de l'une par rapport à l'autre, le niveau d'énergie maximale atteinte avec les capteurs placés aux extrémités est sans conteste un argument de choix pour retenir ce positionnement dans la suite de notre étude.

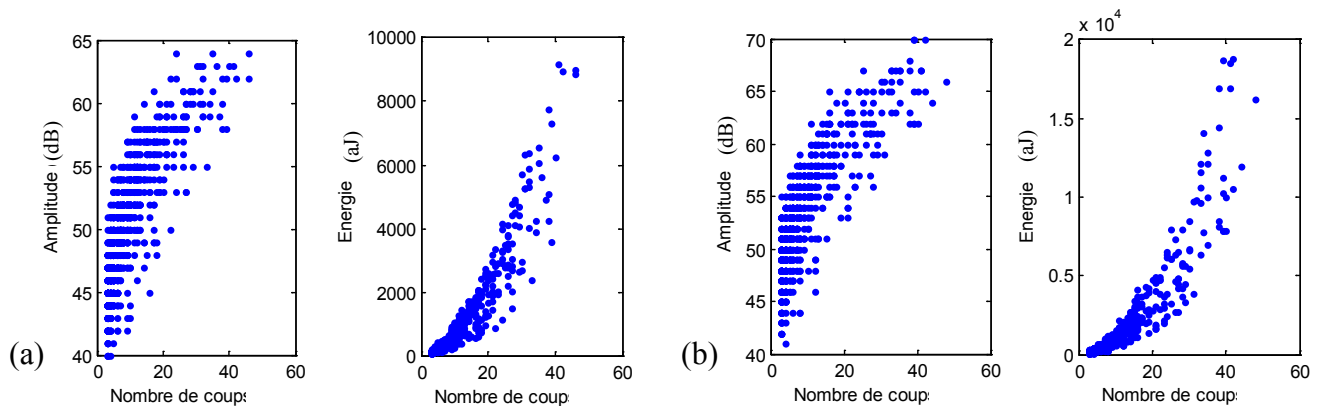


Figure A3-2. Principaux descripteurs des signaux enregistrés ; (a) capteurs sur la face supérieure de l'échantillon ; (b) capteurs aux extrémités de l'échantillon.

## 2. Choix des capteurs

Élément essentiel de la chaîne d'acquisition des données d'émission acoustique, le capteur se doit d'être approprié aux signaux qui lui sont transmis en termes de fréquence d'application et de sensibilité. Deux modèles de capteurs, disponibles au laboratoire MATEIS, ont été testés et comparés. Le premier est un capteur R15a, résonnant à une fréquence de 150 kHz. La gamme de fréquence conseillée par le fabricant est de 50 - 200 kHz ; la sensibilité culmine à -63 dB. Le second est un capteur Micro80. Large bande sur la gamme 175 kHz - 1 MHz, il présente une sensibilité maximale de -65 dB à 325 kHz.

Les quatre capteurs ne pouvant être installés concomitamment aux extrémités de l'échantillon (section  $15 \times 25 \text{ mm}^2$ ), deux essais distincts de flexion quatre points sur le matériau ZS ont été conduits jusqu'à rupture à l'ambiante. Néanmoins, il faut souligner la relative reproductibilité des essais ; les différences observées par la suite entre ces deux essais ne pourront en aucun cas être attribuées aux échantillons. Le matériau étant très peu dispersif, la célérité des ondes qui se propagent ne dépendant donc pas de leur fréquence, la vitesse de propagation des ondes est conservée à la valeur de 5600 m/s. Après localisation, les signaux dont les sources se trouvent à moins de 5 mm de capteurs sont éliminés. Cela revient à ne considérer que les 140 mm de longueur au centre du barreau, réduisant ainsi les erreurs de localisation et l'incorporation aux jeux de données de bruit éventuel.

Les capteurs R15a se distinguent nettement en conduisant à un nombre d'évènements localisés sans commune mesure avec celui consécutif à l'utilisation d'une paire de capteurs Micro80 : 1624

événements contre 35. La distribution en amplitude représentée pour les signaux acquis avec les capteurs Micro80 (figure A3-3a) est tronquée ; elle ne présente pas, à l'instar de la distribution pour les signaux issus des capteurs R15a (figure A3-3a), les signaux d'amplitude inférieure à 48 dB (page 34 - 47 dB) et ceux d'amplitude supérieure à 61 dB (page 62 – 69 dB).

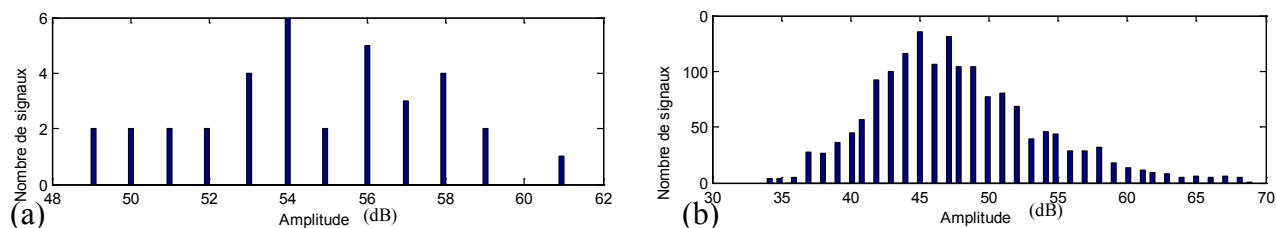


Figure A3-3. Distributions des amplitudes des signaux acquis ; (a) Capteurs  $\mu 80$  ; (b) Capteurs R15a.

Les représentations des signaux dans les plans (nombre de coups, amplitude) et (nombre de coups, énergie) mettent également en évidence la meilleure adéquation des capteurs R15a à notre application (figure A3-4). Alors que les signaux acquis sont plus nombreux, ils présentent aussi des valeurs de nombre de coups bien plus élevées (en partie du fait de la résonance de ces capteurs). Il en résulte des énergies maximales dix fois supérieures à celles des signaux appréhendés par les capteurs Micro80. Les fréquences des signaux enregistrés, se distribuant dans la gamme 50 – 110 kHz, constituent un argument supplémentaire plaidant pour le choix des capteurs R15a.

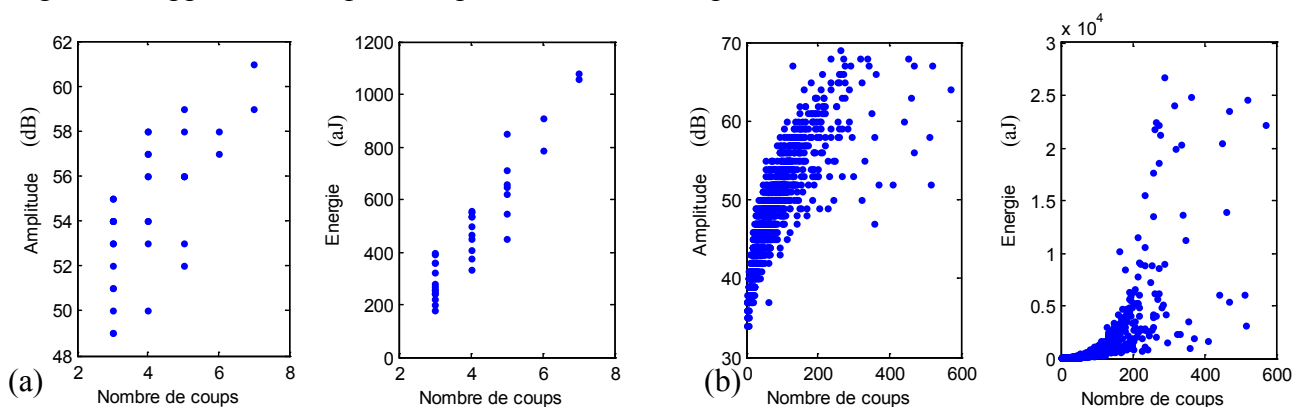


Figure A3-4. Visualisation des signaux enregistrés ; (a) Capteurs  $\mu 80$  ; (b) Capteurs R15a.

### 3. Suivi de la rupture des matériaux à l'ambiante

Avant d'engager des expérimentations en température, il convient de mettre en pratique la technique d'émission acoustique à l'ambiante pour confirmer sa capacité à mettre en exergue les différents niveaux d'endommagement qui conduisent à la rupture des matériaux de l'étude. Les choix expérimentaux confortés par les études précédentes, positionnement et choix des capteurs, ont été retenus pour la réalisation d'essais de flexion quatre points à rupture sur les matériaux ZB et ZBY1.

Pour ces essais, la procédure de localisation des signaux a été opérée en prenant en considération une vitesse de propagation commune de 5600 m/s pour les deux matériaux (distance entre capteurs : 150 mm). Les signaux dont les sources ont été déterminées comme se trouvant à moins de 5 mm d'un des capteurs ont été ignorés ; ceux, peu nombreux, revêtant une forte valeur d'énergie et composant une sorte de traine diffuse dans les plans de visualisation, ont également été supprimés afin de ne pas désorienter la procédure de traitement. Une classification des jeux de données acquis ainsi filtrés a été

conduite par la stratégie génétique, pour une population de 100 individus et un nombre de classes variant de deux à dix.

S'agissant du matériau ZB, la localisation des signaux (figure A3-5), et en particulier leur accumulation à l'abscisse  $x = 18$  mm en fin d'essai, concorde parfaitement avec la ligne de rupture observée sur l'échantillon. L'essai, conduit à une vitesse de chargement de 0,5 mm/min, aboutit à une rupture de l'éprouvette au bout de 68 secondes et s'accompagne d'une activité acoustique qui s'amplifie avec la déformation engendrée. Néanmoins, et malgré la présence d'une fissuration initiale, aucune activité acoustique n'est perçue dans les quinze premières secondes de l'essai, alors que la propagation de cette fissuration aurait pu être enregistrée dès les premiers instants.

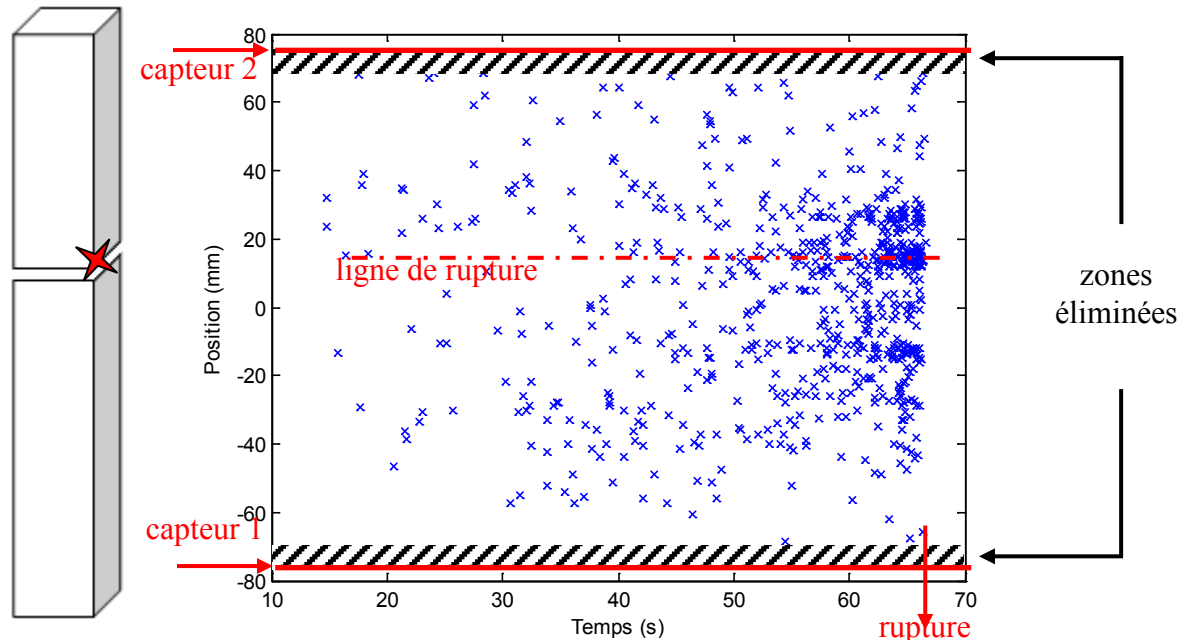


Figure A3-5. Localisation des signaux enregistrés pour le matériau ZB.

Les données brutes après acquisition et traitées après segmentation sont représentées sur la figure A3-6. Le traitement numérique du jeu de données fait apparaître deux classes (figure A3-6b) :

- la première, rassemblant les signaux symbolisés en bleu, est active tout au long de l'essai ;
- la seconde, représentée en vert, regroupe les signaux de plus forte énergie présents en fin d'essai.

Aussi, il est possible d'émettre une hypothèse quant à l'identification de ces deux classes : la première serait la signature de la création et de la propagation des fissures au sein du matériau alors que la seconde correspondrait au mécanisme de coalescence des fissures menant à la rupture macroscopique. Cette hypothèse est appuyée par les nettes différences entre les valeurs moyennes que présentent les signaux de ces deux classes (tableau A3-1) ainsi que par la valeur élevée du critère de validité (silhouette moyenne  $\approx 0,635$ ). L'énergie moyenne des signaux de la seconde classe est en particulier dix fois plus élevée que celle des signaux de la première classe. De plus, une distribution bimodale en amplitude des signaux est observée (figure A3-7). La coalescence des fissures étant un phénomène brutal, les populations de ces deux classes ne sont logiquement pas équilibrées.

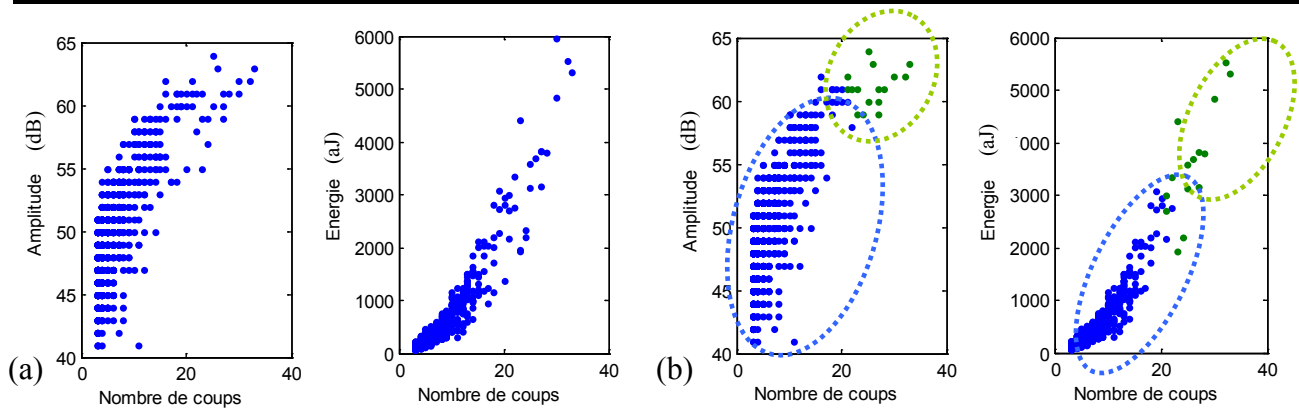


Figure A3-6. Représentation des signaux issus acquis pour le matériau ZB ; (a) Données brutes ; (b) Classification obtenue par l'algorithme génétique.

$S_i = 0,63552$	Classe 1 923 signaux	Classe 2 16 signaux
	m	m
Temps de montée ( $\mu$ s)	66	215
Nombre de coups	14	26
Durée ( $\mu$ s)	1097	2463
Amplitude (dB)	49	61
Nombre de coups au pic	8	13
Energie (aJ)	360	3646

Tableau A3-1. (a) Résultat de la classification obtenue par l'utilisation de l'algorithme génétique

En ce qui concerne le matériau ZBY1, les mêmes remarques peuvent être formulées. Ce dernier se distingue toutefois par un nombre de signaux plus réduits (712 au total) et revêtant des énergies bien plus faibles, concentrées dans la gamme 0 – 50 aJ (figure A3-8). Ces deux points sont justifiés d'une part par une fissuration initiale moins marquée (telle qu'observée par imagerie des électrons rétrodiffusés) et d'autre part par les propriétés mécaniques intrinsèques inférieures à l'ambiante ainsi que la présence de porosités dans l'éprouvette. Le traitement des données aboutit également à la segmentation du jeu de données en deux classes ( $S_i \approx 0,620$ ) : une classe majoritaire (694 signaux) et une classe minoritaire (18 signaux) regroupant les signaux de plus forte énergie présents en fin d'essai.

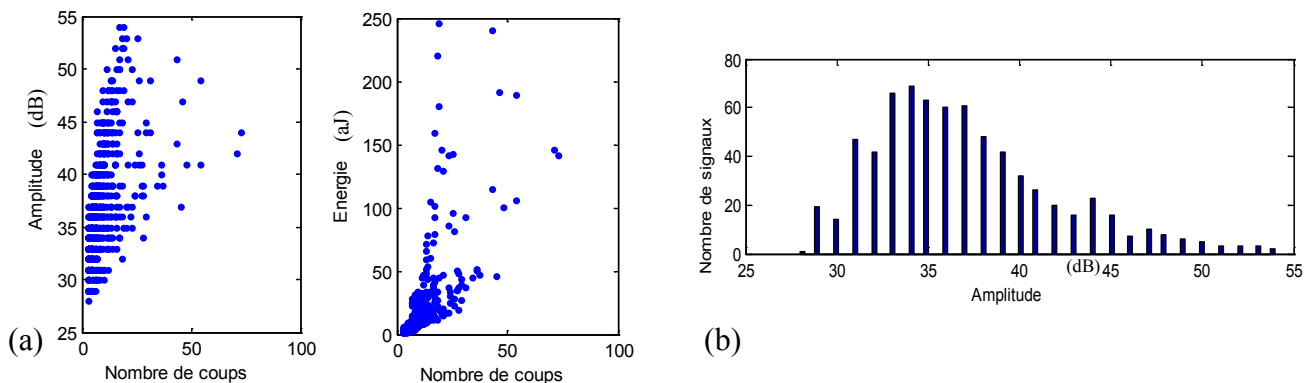


Figure A3-8. (a) Représentation des signaux acquis ; (b) Distribution en amplitude.

## - Annexe 4 -

### Présentation de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive. Basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, elle renseigne sur la nature chimique et la structure du matériau à l'origine de la diffusion. Pour ce faire, la différence de fréquence entre les photons incidents et les photons diffusés est mesurée.

Un faisceau de lumière monochromatique, produit par un laser continu de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie  $E_0$  (équation A2-1) de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h.\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \quad \text{Equation A4- 6}$$

avec  $h$  : constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34} \text{J.s}$ ),  $\nu_0$  : fréquence de la radiation incidente (Hz),  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ) et  $\lambda_0$  : longueur d'onde de la radiation incidente (m).

Les photons incidents sont en majorité transmis, réfléchis ou absorbés. Une fraction bien plus faible est diffusée :

- soit à la même fréquence  $\nu_0$  que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique) ;
- soit, pour une partie infime des photons incidents, avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents.

Si la fréquence  $\nu$  du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident  $\nu_0$  ( $\nu - \nu_0 \leq 0$ ), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la structure (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence  $\nu$  telle que  $\nu + \nu_0 \geq 0$ , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la structure (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes. L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque  $\nu$  augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, plus intenses.

Ainsi, un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde. Le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  (équation A2-2) est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{Equation A4- 7}$$

avec  $\bar{\nu}$  : nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda$ : longueur d'onde de la radiation (cm),  $\nu$  : fréquence de la radiation (Hz) et  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3.10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ ).





## - Annexe 5 -

## Présentation de la microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy en anglais) réside dans la mesure des différentes forces d'interaction entre une pointe – idéalement atomique – fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur sa face supérieure. Ce faisceau est réfléchi sur un miroir qui le redirige vers des photodiodes qui enregistrent le signal lumineux (figure A5-1). Les déplacements de la pointe suivant les axes  $x$ ,  $y$ , et  $z$  se font par l'intermédiaire d'une céramique piézo-électrique. Le balayage dans le plan horizontal (suivant  $x$  et  $y$ ) varie de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns. Le déplacement vertical, suivant  $z$ , est limité à quelques microns pour une sensibilité de l'ordre de la fraction de nanomètre.

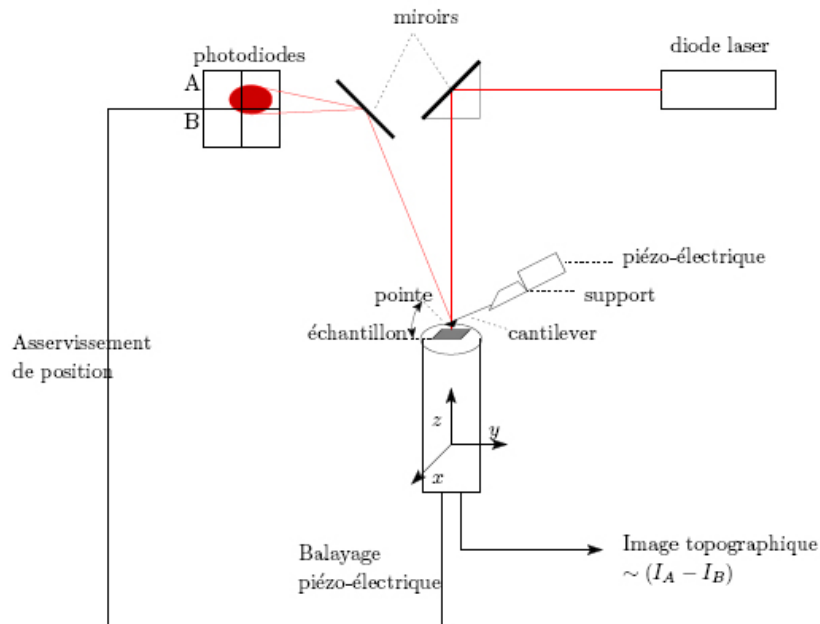


Figure A5-1. Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Différents modes de fonctionnement peuvent être envisagés pour évaluer les modifications de topographie de la surface libre d'un échantillon résultant de la transformation de phase :

- le mode contact : les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nanomètres au maximum). Dans ce mode, la résolution atomique peut être obtenue. Il est par ailleurs possible d'imager soit à force constante (mode hauteur) soit à hauteur constante (mode force). La première possibilité est de loin la plus fréquemment utilisée. La déflexion du cantilever est maintenue constante par une boucle d'asservissement, qui pilote le déplacement engendré par la céramique piézo-électrique. Les lignes d'équiforces sont interprétées comme la topographie de l'échantillon.

Le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement en z de la pointe. Cette méthode permet de mesurer des variations en hauteur de l'ordre de 0,01 nm.

- le mode tapping : développé par Digital Instruments, il s'agit d'un mode résonnant particulier qui permet de s'affranchir des forces adhésives (forces électrostatiques et de capillarité essentiellement) ainsi que des forces de friction qui, en augmentant la force totale d'interaction, risquent d'endommager la pointe. Le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, avec une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de manière à permettre à la pointe de traverser la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon ; les forces de friction sont ainsi évitées. L'image hauteur représente la topographie de la surface de l'échantillon. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. La résolution est légèrement inférieure par rapport à celle qu'il est possible d'obtenir en mode contact.

## - Annexe 6 -

### Caractéristiques des jeux de données modèles utilisés pour la validation de la stratégie génétique de segmentation

Les valeurs moyennes  $m$  ainsi que les écarts types  $\sigma$  des principaux descripteurs des classes composant les jeux de données modèles utilisés sont reportés dans les tableaux A6-1 à A6-3.

- Jeu de données n°1 : étude de l'impact de la variation de la population d'une classe.

	Classe 1		Classe 2		Classe 3		Classe 4	
	$m$	$\sigma$	$m$	$\sigma$	$m$	$\sigma$	$m$	$\sigma$
Temps de montée ( $\mu\text{s}$ )	27	4	21	3	9	3	8	3
Nombre de coups	32	8	55	4	26	3	11	2
Durée ( $\mu\text{s}$ )	2122	250	250	124	643	133	821	122
Amplitude (dB)	95	6	58	7	82	9	38	3
Nombre de coups au pic	10	2	17	3	4	0,5	4	0,6
Energie (aJ)	554	162	227	67	967	271	10	3

Tableau A6-1. Jeu de données n°1 pour l'étude de la variation de la population d'une classe (n°4) - Valeurs moyennes et écarts types des principaux descripteurs des quatre classes.

- Jeu de données n°2 : recouvrement de classes.

	Classe 1		Classe 2		Classe 3		Class 4	
	$m$	$\sigma$	$m$	$\sigma$	$m$	$\sigma$	$m$	$\sigma$
Temps de montée ( $\mu\text{s}$ )	9	3	9	2	16	5	21	6
Nombre de coups	22	5	16	3	34	7	52	5
Durée ( $\mu\text{s}$ )	808	176	448	93	873	150	1098	285
Amplitude (dB)	73	8	47	5	57	6	51	13
Nombre de coups au pic	3	1	4	1	10	2	17	3
Energie (aJ)	967	271	95	25	554	162	227	162

Tableau A6-2. Jeu de données n°2 présentant des recouvrements de classes importants - Valeurs moyennes et écarts types des principaux descripteurs des quatre classes.

- Jeu de données n°3 : présence d'une classe revêtant des caractéristiques extrêmes.

	Classe 1		Classe 2		Classe 3		Class 4	
	m	$\sigma$	m	$\sigma$	m	$\sigma$	m	$\sigma$
Temps de montée ( $\mu$ s)	27	4	21	3	9	3	2	0,4
Nombre de coups	32	8	55	4	26	3	3	1
Durée ( $\mu$ s)	2122	250	250	124	643	133	4	1
Amplitude (dB)	95	6	58	7	82	9	35	1
Nombre de coups au pic	10	2	17	3	4	0,5	1	0,1
Energie (aJ)	554	162	227	67	967	271	0,1	0

Tableau A6-3. Valeurs moyennes et écarts types des principaux descripteurs des quatre classes du jeu de données n°3.

---

**- Références bibliographiques -**

- [AFN 87] AFNOR, *Produits réfractaires*, in *Recueil de normes*. 1987.
- [ALD 85] Aldebert, P., Traverse, J.P., *Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. 68(1): p. 34-40.
- [ANA 95] Anastassopoulos, A.A., Philippidis, T.P., *Clustering methodology for the evaluation of acoustic emission from composites*. J. Acoustic Emission, 1995. 13(1-2): p. 11-22.
- [ANA 96] Anastassopoulos, A.A., Philippidis, T.P., Paipetis, S.A., *Failure mechanism identification in composite materials by means of acoustic emission : is it possible ?* in : Van Hemelrijck, D., Anastassopoulos, A.A. *Non Destructive Testing*. Rotterdam : Balkema. . 1996. pp. 143-149.
- [ANI 95] Anifrani, J.C., Le Floch, C., Sornette, D., Souillard, D., *Universal log-periodic correction to renormalization group scaling for rupture stress prediction from acoustic emission*. Phys. I, 1995. 5(6): p. 631-638.
- [AST 03] ASTM : *Standard test method for assignment of the Glass transition temperatures by differential scanning calorimetry*. Norme ASTM E1356-08, 2003.
- [AST 10] ASTM : *Standard practice for description of thermal analysis and rheology apparatus*. Norme ASTM E1953-07, 2010.
- [AST 82] *Standard definition of terms relating to AE*, in ASTM E610-82. 1982, American Society for Testing and Materials.
- [AST 96] ASTM: *Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio for advanced ceramics by impulse excitation of vibration*. Norme ASTM C 1259-96, 1996.
- [AU 02] Au, D., Cockcroft, S., Maijer, D. , *Crack defect formation during manufacture of fused cast alumina refractories*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002. 33A: p. 2053-2065.
- [BAL 65] Ball, G.H., Hall, D.I., *ISODATA - A novel method of data analysis and classification*. Technica report, Stanford Research Institute, Menlo Park, California. 1965.
- [BAN 72] Bansal, G.K., Heuer, A.H., *On a martensitic phase transformation in zirconia( ZrO<sub>2</sub>) - I.Mettallographic evidence*. Acta Metall., 1972. 20: p. 1281-1289.
- [BAN 74] Bansal, G.K., Heuer, A.H., *On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO<sub>2</sub>) - II.Crystallographic aspects*. Acta Metall., 1974. 22: p. 409-417.
- [BAR 74] Barré, S., Benzeggagh, M.L., *On the use of acoustic emission to investigate damage mechanisms in glass-fibre-reinforced polypropylene*. Comp. Sci. Technol., 1994. 52(3): p. 369-376.
- [BAU 99] Baudson, H., Debucquoy, F., Huger, M., Gault, C., Rigaud, M., *Ultrasonic measurement of Young's modulus MgO/C refractories at high temperature*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. 19(10): p. 1895-1901.
- [BAY 73] Bayer, G., *Thermal expansion anisotropy of oxide compounds*. Proc. Br. Ceram. Soc., 1973. 22: p. 39-53.
- [BEA 83] Beattie, A.G., *Acoustic emission, principles and instrumentation*. J. Acoust. Emission, 1983. 2: p. 95-128.
- [BEN 92] Benzeggagh, M.L., Barré, S., Echalié, B., Jacquement, R. *Etude de l'endommagement de matériaux composites à fibres courtes et à matrice thermoplastique*. in AMAC Journées Nationales Composites. 1992. Paris.
- [BEZ 84] Bezdek, J.C., Ehrlich, R., Full, W., *FCM : the fuzzy c-means clustering algorithm*. Computers and Geosciences, 1984. 10(2-3): p. 301-315.
-

- [BOI 04] Boinet, M., *Anodisation plasma de m"taux (Al 150, AM 60) : suivi par émission acoustique. Structure, composition et propriétés électrochimiques des revêtements obtenus. Thèse de doctorat.* 2004, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [BON 08] Bonnot, E., Vives, E., Mañosa, L., Planes, A., *Acoustic emission and energy dissipation during front propagation in a stress-driven martensitic transition.* Phys. Rev. B, 2008. 78(9): p. 1103-1107.
- [BOU 00] Bouvier, P., Djurado, E., Lucazeau, G., Le Bihan, T., *High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia.* Phys. Rev. B, 2000. 62(13): p. 8731-8737.
- [BRI 91] Bridges, C.L., Goldberg, D.E. *An analysis of multipoint crossover.* in *Foundation Of Genetic Algorithms.* 1991.
- [BUN 92] Bunge, H.J., *Texture analysis in material science.* Butterworth's. 1982, London.
- [BUS 08] Bussiba, A., Kupiec, M., Ifergane, S., Piat, R., Böhlke, T., *Damage evolution and fracture events sequence in various composites by acoustic emission technique.* Comp. Sci. Technol., 2008. 68(5): p. 1144-1155.
- [BUS 85] Busby, T., *The contribution of refractories in glass making development.* Materials & Design, 1985. 6(5): p. 210-217.
- [BUS 91] Busby, T., *Fusion cast refractory use is widespread in the melter.* The Glass Industry, 1991. 72: p. 22-23.
- [CAU 88] Caussin, P., Nusinovici, J., Beard, D. W., *Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT Search/match program.* Adv. X-Ray Anal, 1988. 31: p. 423-430.
- [CAY 06a] Cayron, C., *Groupoid of orientational variants.* Acta Cryst., 2006. 62: p. 21-40.
- [CAY 07a] Cayron, C., *ARPGE: a computer program to automatically reconstruct the parent grains from electron backscatter diffraction data.* J. Appl. Cryst., 2007. 40(6): p. 1183-1188.
- [CAY 07b] Cayron, C., *GenOVa : a computer program to generate orientational variants.* J. Appl. Cryst., 2007. 40: p. 1179-1182.
- [CHA 03] Chaigne, A., *Ondes acoustiques.* 2003, Palaiseau: Editions de l'Ecole polytechnique.
- [CHA 09] Chang, D.-X., Zhang, X.-D., Zheng, C.-W., *A genetic algorithm with gene rearrangement for K-means clustering.* Pattern Recognition, 2009. 42(7): p. 1210-1222.
- [CLA 82] Clarke, D.R., Adar, F., *Measurement of the crystallographically transformed zone produced by fracture in ceramics containing tetragonal zirconia.* J. Am. Ceram. Soc., 1982. 65(6): p. 284-288.
- [COC 94a] Cockcroft, S.L., *Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production : Part I, Industrial study.* J. Am. Ceram. Soc., 1994. 77(6): p. 1505-1511.
- [COC 94b] Cockcroft, S.L., *Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production : Part II, Development of thermo-elastic stress model.* J. Am. Ceram. Soc., 1994. 77(6): p. 1512-1521.
- [COH 88] Cohen, R.E., Mehl, M.J., Boyer, L.L., *Phase transitions and elasticity in zirconia.* Physica B, 1988. 150(1-2): p. 1-9.
- [COW 99] Cowgill, M.C., Harvey, R.J., *A genetic algorithm approach to cluster analysis.* Computers & mathematics, 1999. 37: p. 99-108.
- [DAS 03] Dash, *Fast hierarchical clustering and its validation.* IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell., 2003. 1: p. 224-227.
- [DAU 90] Daubechies, I., *The wavelet transform, time-frequency localization and signal analysis.* IEEE Trans. Inf. Theory, 1990. 36(5): p. 961-1005.
- [DAV 01] Davis, R.E., et al., *High-zirconia fused cast refractory applications in CTV panel glass melter.* Ceram. Eng. Sci. Proc., 2001. 22(1): p. 117-123.
- [DAV 79] Davies, D.L., Bouldin, D.W., *A cluster separation measure.* IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell., 1979. 1(4): p. 224-227.

- [DAY 08] Day, A., *Spherical EBSD*. Journal of Microscopy, 2008. 230(3): p. 472-486.
- [DEO 06] De Oliveira, R., Ramos, C.A., Marques, A.T., *Applications of the wavelet transform to the modal analysis of clustered AE waveforms*. Smart Structures and Systems, 2006.
- [DES 06] Deschanel, S., Vanel, L., Vigier, G., Godin, N., Ciliberto, S., *Statistical properties of microcracking in polyurethane foams under tensile tests, influence of temperature and density*. International Journal of Fracture, 2006. 140(1-4): p. 87-98.
- [DES 09b] Deschanel, S., Vanel, L., Vigier, G., Godin, N., Ciliberto, S., *Experimental study of crackling noise : conditions on power law scaling correlated to fracture precursors*. Journal of Statistical Mechanics, 2009.
- [DEV 04a] Deville, S., Guénin, G., Chevalier, J., *Martensitic transformation in zirconia: Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief* Acta Mat., 2004. 52(19): p. 5697-5707.
- [DEV 04b] Deville, S., Guénin, G., Chevalier, J., *Martensitic transformation in zirconia Part II. Martensite growth*. Acta Mat., 2004. 52: p. 5709-5721.
- [DEV 04c] Deville, S., *Etude de mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zircone : du macroscopique au nanoscopique. Contribution de la microscopie à force atomique*. Thèse. 2004, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 265.
- [DIN 03] Dingley, D.J., *Communication orale*, in EMAS 2003. 2003: Cadix.
- [DIN 04a] Ding, C., He, X. *K-means clustering via principal component analysis*. in ACM International Conference Proceeding Series, Vol. 69. Proceedings of the 21th International Conference on Machine Learning. 2004.
- [DIN 04b] Ding, Y., Reuben, R.L., Steel, J.A., *A new method for waveform analysis for estimating AE wave arrival times using wavelet decomposition*. NDT&E Int., 2004. 37(4): p. 279-290.
- [DIN 92] Dingley, D.J., Randle, V., J. Mater. Sci., 1992. 27: p. 4545.
- [DUN 74] Dunn, J.C., *Well separated clusters and optimal fuzzy partitions*. J. Cybern., 1974. 4: p. 95-104.
- [DUV 93] Duverrier, G., Sertain, E., Rebert A., *Advantages of using high zirconia refractories in lead crystal glass electric furnaces*. Glass Technology, 1993. 34(5): p. 181-186.
- [DUV 99] Duverrier, G., Boussant-Roux, Y., Nelson, M., *Fused zirconia or fused AZS: Which is the best choice ?* Ceram. Eng. Sci. Proc., 1999. 20(1): p. 65-80.
- [EDP 04] *Groupement National de Microscopie Electronique à balayage et de Microanalyses. L'analyse EBSD*. 2004, Paris: EDP Sciences. 213 pages.
- [EIT 84] Eitzen, G.G., Wadley, H.N.G., *Acoustic emission : establishing the principles*. J. Research of the National Bureau of Standards, 1984. 89(1): p. 75-100.
- [END 90] Endo, S., Hamaoka, K., Ito, A., *Zirconia fused cast refractories*. Glass, 1990. 67(3): p. 109-113.
- [ESR 10] *ESRF : European Synchrotron Radiation Facility. General presentation of ID19 [en ligne]. Disponible sur : <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/> (le 29.08.10)*.
- [FAN 09] Fantozzi, G., Reynaud, P., *Mechanical hysteresis in ceramic matrix composites*. Materials science & engineering. A, 2009. 521-522: p. 18-23.
- [FOG 66] Fogel, L.J., Owens, A.J., Walsh, M.J., ed. *Artificial Intelligence Through Simulated Evolution*. 1966, Wiley and sons: New York.
- [FOR 65] Forgy, E., *Cluster analysis of multivariate data : Efficiency vs. interpretability of classifications*. Biometrics, 1965. 21: p. 768-769.



- [GAJ 96] Gajdardziska-Josifovska, M., Aita, C.R., *The transformation structure of zirconia - alumina nanolaminates studied by high resolution electron microscopy*. J. Appl. Phys., 1996. 79(3): p. 1315-1319.
- [GAL 07] Gallego, A., Gil, J.F., Castro, E., Piotrkowski, R., *Identification of coating damage processes in corroded galvanized steel by acoustic emission wavelet analysis*. Surface and Coatings Technology, 2007. 201(8): p. 4743-4756.
- [GIL 07] Gillet, A., *Conception optimisée de structures constituées de matériaux composites thermoplastiques à fibres continues*. Thèse de doctorat. 2007, Polytech Annecy-Chambéry.
- [GOD 04] Godin, N., Huguet, S., Gaertner, R., Salmon, L., *Clustering of acoustic emission signals collected during tensile tests on unidirectional glass/polymer composites using supervised and unsupervised classifiers*. NDT & E Int., 2004. 37(4): p. 253-264.
- [GOD 09] Godin, N., Deschanel, S., Courbon, J., *Emission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement et prévision de la durée de vie*. Matériaux & Techniques, 2009. 97: p. 35-42.
- [GOL 89] Goldberg, D.E., *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. 1989: Reading MA Addison Wesley.
- [GOL 91] Goldberg, D.E., *Real-coded genetic algorithms, virtual alphabets and blocking*. Complex Systems, 1991. 5: p. 139-167.
- [GOO 54] Goodman, L., Kruskal, W., *Measures of associations for cross-validations*. J. Am. Stat. Assoc., 1954. 49: p. 732-764.
- [GRE 02] Gremillard, L., *Relation microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale*. Thèse. 2002, INSA Lyon.
- [GUP 02] Gupta, A., Clendenen, D., *Fused alumina crowns*. Amer. Cer. Soc. Bull., 2002. 81(10): p. 57-61.
- [GUP 96] Gupta, A., Winder, S.M., *Testing oxi-fuel furnace crown materials*. Glass, 1996. 73(7): p. 259-262.
- [HAT 99] Hattori, K., Takahashi, M., *A new nearest-neighbor rule in the pattern classification problem*. Pattern Recognition, 1999. 32: p. 425-432.
- [HAU 09] Hauert, A., Rossoll, A., Mortensen, A., *Young's modulus of ceramic particle reinforced aluminium: Measurement by Impulse Excitation Technique and confrontation with analytical models*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. 40(4): p. 524-529.
- [HAY 90] Hayakawa, M., Adachi, K., Oka, M., *Crystallographic analysis of the monoclinic herringbone structure in arc-melted  $ZrO_2$ -2mol. %  $Y_2O_3$* . Acta Metallurgica Materiala, 1990. 38(9): p. 1753-1759.
- [HEN 09] Hensman, J., Pullin, R., Eaton, M., Worden, K., Holford, K.M., Evans, S.L., *Detecting and identifying artificial emission signal in an industrial fatigue environment*. Measurement Science and Technology, 2009. 20(4).
- [HOL 62] Holland, J., *Outline for a logical theory of adaptive systems*. Journal of the Association of Computing Machinery, 1962. 3.
- [HOL 75] Holland, J., *Adaptation in natural and artificial systems*. 1975: University of Michigan Press.
- [HOT 02] Hotworkinternational, *Attrempage d'un four de verre*. Verre, 2002. 8(3): p. 28-31.
- [HSU 81] Hsu, N.N., Breckenridge, F.R., *Characterization and Calibration of Acoustic Emission Sensors*. Mat. Evaluation, 1981. 39: p. 60.
- [HUA 95] Huang, D., Venkatachari, K.R., Stangle, G.C., *Influence of yttria content on the preparation of nanocrystalline yttria-doped zirconia*. J. Mater. Res., 1995. 10(3): p. 762-773.

- [HUB 76] Hubert, L., Schultz, J., *Quadratic assignment as a general data-analysis strategy*. British Journal of Mathematical and Statistical Psychologie, 1976. 29: p. 190-241.
- [HUG 02a] Huguet, S., *Application de classificateurs aux données de l'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans des composites à matrice polymère*. Thèse de Doctorat. 2002, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 153.
- [HUG 02b] Huguet, S., Godin, N., Gaertner, R., *Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fibre reinforced polyester*. Comp. Sci. Technol., 2002. 62: p. 1433-1444.
- [HUG 93] Hugo, G.R., Muddle, B.C. *Application of the crystallographic theory of the tetragonal to monoclinic transformation in ceria zirconia* in *International Conference on Martensitic Transformation (1992)*. 1993. Lancaster, Pennsylvania, USA: Technomic Science Publishing.
- [HUM 01] Humphreys, F.J., *Review : grain and subgrain characterisation by EBSD*. Journ. Mater. Sci., 2001. 36: p. 3833-3854.
- [HUM 10] Humbert, M., Gey, N., Patapy, C., Joussein, E., Huger, M., Guinebretière, R., Chotard, T., Hazotte, A., *Identification and orientation determination of parent cubic domains from electron backscatterd diffraction maps of monoclinic pure zirconia*. Scripta Materialia, 2010. 63(4): p. 411-414.
- [IAN 96] Ian Ianford, J., Louër, D., *Powder diffraction*. Rep. Prog. Phys., 1996. 59: p. 131—234.
- [IGA 01] Igawa, N., Ishii, Y., *Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. 84(5): p. 1169-1171.
- [ISO 07] *NF EN ISO 12680-1 (Juin 2007) : Méthodes d'essai pour produits réfractaires - Partie 1 : détermination du module de Young dynamique (MOE) par excitation de vibration par impulsion*.
- [ISO 09] *ISO 24173 : 2009. Analyse par microfaisceaux - Lignes directrices pour la mesure d'orientation par diffraction d'électrons rétrodiffusés*.
- [ISO 85] *ISO 5013:1985. Produits réfractaires - Détermination du module de rupture par flexion à températures élevées*.
- [ISO 92] *ISO 10059-1:1992. Produits réfractaires façonnés denses - Détermination de la résistance à la compression à température ambiante - Méthode d'essai de référence sans intercalaire*.
- [ISO 97] *ISO 5014:1997. Produits réfractaires façonnées denses et isolants - Détermination du module de rupture par flexion à température ambiante*.
- [JAI 00a] Jain, A., Duin, R., Mao, F., *IEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*. J. Statistical Pattern Recognition, 2000. 22(1): p. 4-37.
- [JAI 00b] Jain, A., Duin, R.P.W., Mao, J., *J. Statistical pattern recognition : a preview*. IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell., 2000. 22(1): p. 4-37.
- [JAI 99] Jain, A.K., Murty, M.N., Flynn, P.J., *Data clustering : a review*. ACM Computing surveys, 1999. 31(3): p. 264-323.
- [JAM 71] James, D.R., Carpenter, S.H., *Relationship between acoustic emission and dislocation kinetics in crystalline solids*. J. Appl. Phys., 1971. 42(12): p. 4685-1698.
- [JEN 96] Jenkins, R., Snyder, R. L., ed. *Introduction to X-ray Powder Diffraction*. 1996, Wiley Interscience.
- [JON 02] Johnson, M., *Waveform based clustering and classification of AE transients in composite laminates using principal component analysis*. NDT&E Int., 2002. 35(6): p. 367-376.
- [JON 65] Johnson Jr., G.G., Vand, V., *A computerized powder identification system*. Ind. Eng. Chem, 1965. 59: p. 19.
- [KAU 89] Kaur, I., Gust, W., Kozma, L., *Handbook of grain and interphase boundary diffusion data*. Ziegler Press. Vol. 2. 1989, Stuttgart.

- [KAU 90] Kaufman, L., Rousseauw, P.J., *Finding groups in data. An introduction to cluster analysis.* 1990, New York: Wiley.
- [KEK 08] Kek, T., Grum, J. *Laser cutting and acoustic emission signals.* in *28th European Conference on Acoustic Emission Testing.* 2008.
- [KIS 98] Kisi, E.H., Howard, C.J., *Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation.* Key Engineering Materials, 1998. 153-154(1-36).
- [KOS 03] Kostopoulos, V., Loutas, T.H., Kontsos, A., Sotiriadis, G., Pappas, Y.Z., *On the identification of the failure mechanisms in oxide/oxide composites using acoustic emission.* Non Destructive Testing and Evaluation Int., 2003. 36: p. 571-580.
- [KOS 07] Kostopoulos, V., Loutas, T., Dassios, K. , *Fracture behavior and damage mechanisms identification of SiC/glass ceramic composites using AE monitoring.* Comp. Sci. Technol., 2007. 67(7-8): p. 1740-1746.
- [KRI 81] Kriven, W.M., Fraser, W.L., Kennedy, S.W., *The martensitic crystallography of tetragonal zirconia.* Science and technology of zirconia, ed. A.H. Heuer, Hobbs, L.W. Vol. III. 1981, Colombus (OH): American Ceramic Society
- [KRI 85] Krishnan, R.V., *Stress Induced Martensitic Transformations.* Materials Science Forum, 1985. 3: p. 387-398.
- [KRI 90] Kriven, W.M., *Martensitic toughening of ceramics* Materials Science and Engineering: A, 1990. 127(2): p. 249-255.
- [KRI 99] Krishna, K., Murty, N. M., *Genetic K-Means Algorithm.* IEEE Transactions on Systems Man And Cybernetics-Part B: Cybernetics, 1999. 29(3): p. 433-439.
- [KUM 11] Kumar, J., Kumar, A., Kumar, V., *Ambient and high temperature in situ damage evolution in nickel IN 718 super alloy.* Materials science & engineering. A, 2011. in press.
- [LAC 08] Lackner, G., Dusek, R. *Semi-automatic testing of gas cylinders.* in *28th European Conference on Acoustic Emission Testing.* 2008.
- [LAN 82] Lange, F., *Transformation-toughened ZrO<sub>2</sub>: Correlations between grain size control and composition in the system ZrO<sub>2</sub> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* J. Mat. Sci., 1982. 17: p. 240-246.
- [LAP 84] Lapoujade, P., *Remarks on evaluating thermal conductivity and spalling resistance of refractory products. Application to the rapid firing knils for ceramic industry.* Industrie céramique, 1984. 4: p. 247-260.
- [LAR 21] Larchevêque, M., *Terres réfractaires.* 2 ed. 1921, Vierzon: Imprimerie G et M. Marin. 76.
- [LAS 07] Laszlo, M., Mukherjee, S., *A genetic algorithm that exchanges neighboring centers for k-means clustering.* Pattern Recognition Letters, 2007. 28: p. 2359-2366.
- [LAT 05] Lataste, E., *Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique.* Thèse. 2005, INSA: Lyon. p. 192.
- [LAT 09] Lataste, E., Erauw, J.P., Olagnon, C., Fantozzi, G. , *Microstructural and mechanical consequences of thermal cycles on a high zirconia fuse-cast refractory.* Journal of the European Ceramic Society, 2009. 29(4): p. 587-594.
- [LI 93] Li, P., Chen, I.-W., Penner-Hahn, J.E., *X-ray absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures.* Phys. Rev. B, 1993. 48(14): p. 10063-10073.
- [LIK 03] Likas, A., Vlassis, N., Verbeek, J.J., *The global k-mean algorithm.* Pattern Recognition, 2003. 36(2): p. 451-461.
- [LIN 01] Lindon, J.C., Holmes, E., Nicholson, J.K., *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy.* Pattern recognition and applications in biomedical magnetic resonance, 2001. 39: p. 1-40.
- [LIP 87] Lippmann, R.P., *An introduction to computing with neural nets.* IEEE ASSP Magazine, 1987. 4(2): p. 4-22.

- [LLE 04] Lleti, R., Ortiz, M.C., Sarabia, L.A., Sanchez, M.S., *Selecting variables for k-means cluster analysis by using a genetic algorithm that optimises the silhouettes*. *Analytica Chimica Acta*, 2004. 515: p. 87-100.
- [LOU 06] Loutas, T.H., Kostopoulos, V., Ramirez-Jimenez, C., Pharaoh, M., *Damage evolution in center-holed glass/polyester composites under quasi-static loading using time/frequency analysis of acoustic monitored waveforms*. *Comp. Sci. Technol.*, 2006. 66(10): p. 1366-1375.
- [LU 98] Lu, T.J., *Stress and strain evolution in cast refractory blocks during cooling*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998. 81(4): p. 917-925.
- [MAD 06] Madi, K., *Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus. Thèse de doctorat. 2006, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris : Paris. p. 294.*
- [MAL 07] Malyszko, D.W., S.T. , *Standard and Genetic k-means Clustering Techniques in Image Segmentation*. *Computer Information Systems and Industrial Management Applications*, 2007: p. 299-304.
- [MAL 96] Mallet, Y., Coomans, D, De Vel, O., *Recent developpments in discriminant analysis on high dimensional spectral date*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systemes*, 1996. 35: p. 157-173.
- [MAL 99] Mallat, S., *A wavelet tour of signal processing*. 1999, San Diego: Academic Press.
- [MAO 08] Maoa, S.C., Hana, X.D., Tiana, Y.B., Luoa, J.F., Zhanga, Z., Jia, Y., Wub, M.H., *In situ EBSD investigations of the asymmetric stress-induced martensitic transformation in TiNi shape memory alloys under bending* *Materials science & engineering. A*, 2008. 498(1-2): p. 278-282.
- [MAR 08] Marec, A., Thomas, J.-H., El Guerjouma, R., *Damage characterization of polymer-based composite materials : Multivariable analysis and wavelet transform for clustering acoustic emission date*. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2008. 22(6): p. 1441-1464.
- [MAS 05] Massard, L., *Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine - zircone - silice*, in *Centre des Matériaux P.M. Fourt*. 2005, Mines de Paris: Evry. p. 212.
- [MAS 86] Masaki, T., *Mechanical properties of toughened ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986. 69(8): p. 638-640.
- [MAT 11] Mathis, K., Prchal, D., Novotny, R., Hähner, P., *Acoustic emission monitoring of slow strain rate tensile tests of 304L stainless steel in supercritical water environment*. *Corrosion Science*, 2011. 53(1): p. 59-63.
- [MAT 61] Matkovich, V.I., Corbett, P.M., *Formation of zircon from zirconium dioxide and silicon dioxide in the presence of vanadium pentoxide*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961. 44(3): p. 128-130.
- [MAU 00] Maulik, U., Bandyopadhyay, S., *Genetic algorithm-bases clustering technique*. *Pattern Recognition*, 2000. 33: p. 1455-1465.
- [MCQ 67] McQueen, J., *Some methods for classification and analysis of multivariate observations*. In : *Proc. of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*. 1967. 1: p. 281-297.
- [MIC 91] Michalewicz, Z., Janikov, C.Z. *Handling constraints in genetic algorithms*. in *Fourth International Conference on Genetic Algorithm*. 1991.
- [MIC 96] Michalewicz, Z., *Genetic Algorithms + Data Structure = Evolution Programs (Third, Revised and Extended Edition)*. 1996: Springer. 387
- [MIL 02] Miller, M.M., et al., *New fused-cast refractories for glass furnace regenerators*. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2002. 23(1): p. 177-183.

- [MIL 38] Miller, W.H., *Crystallography*. 1838, Cambridge.
- [MIL 87] Miller, R.K., McIntire, P., ed. *Nondestructive Testing Handbook. Second Edition. Volume 5 :Acoustic Emission testing*. 1987, American Society for Nondestructive Testing. 603.
- [MOE 07] Moevus, M., *Mécanismes d'endommagement, émission acoustique et durées de vie en fatigue statique du composite SiC/[Si-B-C] aux températures intermédiaires (<800°C)*. Thèse de doctorat. 2007, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 275.
- [MOE 08a] Moevus, M., Rouby, D., Godin, N., R'Mili, M., Reynaud, P., Fantozzi, G., *Analysis of damage mechanisms and associated acoustic emission in two SiC/[Si-B-C] composites exhibiting different tensile curves. Part I: Damage patterns and acoustic emission activity*. Comp. Sci. Technol., 2008. 68(6): p. 1250-1257.
- [MOE 08b] Moevus, M., Godin, N., R'Mili, M., Rouby, D., Reynaud, P., Fantozzi, G., Farizy, G., *Analysis of damage mechanisms and associated acoustic emission in two SiC/[Si-B-C] composites exhibiting different tensile behaviours. Part II Unsupervised acoustic emission data clustering*. Composites science and technology 2008. 68(6): p. 1258-1265.
- [MOM 08] Momon, S., *Etude du comportement et de la durée de vie des composites Cf/[Si-B-C] à matrice auto-cicatrisante à hautes températures sous air*. Thèse de Doctorat. 2008, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon.
- [MOM 09a] Momon, S., Moevus, M., Godin, N., R'Mili, M., Reynaud, P., Fantozzi, G., Fayolle, G. *Evaluation of the time to failure during static fatigue test on CMC with AE and Benioff Law*. in JNC 16. 2009. Toulouse, France.
- [MOM 09b] Momon, S., Moevus, M., Godin, N., R'Mili, M., Reynaud, P., Fantozzi, G., Fayolle, G. *Identification de la signature acoustique des différents mécanismes sources lors d'essais de fatigue sur CMC : Application de classificateur supervisé et non supervisé*. in JNC 16. 2009. Toulouse.
- [MUN 10] Muñoz Tabares, J.A., Anglada, M.J., *Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by Raman spectroscopy*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. 93(6): p. 1790-1795.
- [MUR 96] Murthy, C.A., Chowdhury, N., *In search of optimal clusters using genetic algorithms*. Pattern Recognition Letters, 1996. 17: p. 825-832.
- [NEC 05] Nechad, H., Helmstetter, A., El Guerjoum, R., Sornette, D., *Andrade and critical time-to-fracture laws in fiber-matrix composites: Experiments and model*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2005. 53(5): p. 1099-1127.
- [NEL 97] Nelson, M., Duvierre, G., Zanolli, A., *High zirconia fused cast refractories improve glass melting*. The Glass Researcher, 1997. 6(1): p. 4-8.
- [NET 87] Nettleship, I., Stevens, R., *Tetragonal zirconia polycrystal (TZP) - A review*. International Journal of High Technology Ceramics, 1987. 3(1): p. 1-32.
- [NIC 66] Nichols, M.C., *A Fortran II program for the identification of X-ray powder diffraction patterns*. 1966, UCRL-70078.
- [NON 99] Nonnet, E., Lequeux, N., Boch, P., *Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. 19(8): p. 1575-1583.
- [OHS 95] Ohsaki, M., *Genetic algorithm for topology optimization of trusses*. Computers and structures, 1995. 57(2): p. 219-225.
- [OTS 79] Otsukaa, K., Sakamotoa, H., Shimizua, K., *Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys* Acta Metall., 1979. 27(4): p. 585-601.
- [OXF 10] Oxford Instruments. *Calibrating the EBSD system [en ligne] Disponible sur : <http://www.ebsd.com/ebsd-explained/basicsofebsd4.htm> (le 12/09/2010)*.

- [PAN 08] Panda, S., Ardil, C., *Real-coded genetic algorithm for robust power system stabilizer design*. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2008. 45: p. 571-579.
- [PAP 98] Pappas, Y.Z., Markopoulos, Y.P., Kostopoulos, V., *Failure mechanisms analysis of 2D carbon/carbon using acoustic emission monitoring*. NDT&E Int., 1998. 31(3): p. 157-163.
- [PAT 09] Patapy, C., Gault, C., Huger, M., Chotard, T., *Acoustic characterization and microstructure of high zirconia electrofused refractories*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. 29(16): p. 3355-3362.
- [PAT 10] Patapy, C., Proust, A., Marlot, D., Huger, M., Chotard, T., *Characterization by acoustic emission pattern recognition of microstructure evolution in a fused-cast refractory during high temperature cycling*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(15): p. 3093-31010.
- [PEN 99] Peña, J.M., Lozano, J.A., Larrañaga, P., *An empirical comparison of four initialization methods dot the k-means algorithm*. Pattern Recognition Letters, 1999. 20(10): p. 1027-1040.
- [PEZ 08] Pezzotti, G., Yamada, K., Sakakura, S., Pitto, R.P., *Raman spectroscopy analysis of advances ceramic composite for hip prosthesis*. J. Am. Ceram. Soc., 2008. 91(4): p. 1199-1206.
- [PHI 99] Philippidis, T.P., Nikolaidis, V.N., Kolaxis, J.G., *Unsupervised pattern recognition techniques for the prediction of composite failure*. J. Acoust. Emission, 1999. 17(1-2): p. 69-81.
- [PIT 08] Pittayachawan, P., McDonald, A., Young, A., Knowles, J.C., *Flexural strength, fatigue life, and stress-induced phase transformation study of Y-TZP dental ceramic*. Journal of Biomedical Materials Research, 2008. 88B(2): p. 366-377.
- [POI 11] Poirier, J., *Les céramiques réfractaires de l'élaboration aux propriétés d'emploi*. Verres Céramiques & Composites, 2011. 1(2): p. 28-42.
- [POM 99] Pomar, F., et al., *Regenerator thermal performance calculation. Software validation by industrial measurements*. International Glass Journal, 1999. 104: p. 20-24.
- [QI 00] Qi, G., *Wavelet-based AE characterization of composite materials*. NDT&E Int., 2000. 33(3): p. 133-144.
- [RAN 01] Randle, V., Engler, O., *Introduction to texture analysis - Macrotecture, microtexture & orientation mapping*. Gordon and Breach Science Publishers. 2001.
- [RAT 99] Ratto, P.C., *Technical results and economical considerations on fused cast crowns applications for oxidized furnaces*. International Glass Journal, 1999. 102: p. 82-102.
- [RIE 69] Rietveld, H., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. J. Appl. Cryst., 1969. 2: p. 65-71.
- [RMI 08] R'Mili, M., Moevus, M., Godin, N., *Statistical fracture of E-glass fibres using a bundle tensile test and acoustic emission monitoring*. Comp. Sci. Technol., 2008. 68(7-8): p. 1800-1808.
- [ROG 88a] Roget, J., *Essais non destructifs, l'émission acoustique. Mise en oeuvre et applications*. 1988: AFNOR, CETIM.
- [ROG 88b] Roget, J., *Emission acoustique*, in *Techniques de l'ingénieur, R3200:1-10*. 1988.
- [ROS 87] Rosseeuw, P.J., *Silhouettes : a graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis*. Journal of Computational and Applied Mathematics, 1987. 20: p. 53-65.
- [ROY 10] Roy, D.K., Sharma, L.K., *Genetic k-means clustering algorithm for mixed numerical and categorical data sets*. International Journal of artificial intelligence & application, 2010. 1(2): p. 23-28.
- [SAP 90] Saporta, G., *Probabilités, analyse des données et statistiques*. 1990, Paris: Technip.

- [SCH 11] Schoßig, M., Zankel, A., Bierögel, C., Grellmann, W., *ESEM investigations for assessment of damage kinetics of short glass fibre reinforced thermoplastics - Results of in situ tensile tests coupled with acoustic emission analysis*. Comp. Sci. Technol., 2011. 71(3): p. 257-265.
- [SCH 82] Schreiner, W.N., Surdukowski, C., Jenkins, R., *A new minicomputer search/match/identify program for qualitative phase analysis with the powder diffractometer*. J. Appl. Crystallogr., 1982. 15: p. 513-523.
- [SCH 86] Schubert, H., *Anisotropic thermal expansion coefficient of Y2O2-stabilized tetragonal zirconia*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. 69(3): p. 270-271.
- [SCO 75] Scott, H.G., *Phase relationships in the zirconia-yttria system*. J. Mat. Sci., 1975. 10(9): p. 1527-1535.
- [SCO 91] Scotti, G., *Basic Acoustic Emission*. 1991, Elmhurst, Illinois: Gordon and Breach SA.
- [SER 08] Serizawa, H., Katayama, K., Lewinsohn, C.A., Singh, M., Murakawa, H., *Effect of residual stress on fracture behavior in mechanical test for evaluating shear strength of ceramic composite joint*. Ceram. Eng. Sci. Proc., 2008. 28(2): p. 503-511.
- [SHA 06] Shaira, M., *Carcatérisation non destructrice de la transformation martensitique de l'acier 304L induite par déformation cyclique*. Thèse de Doctorat. 2006, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Lyon. p. 161.
- [SHA 08a] Shackelford, J.F., Doremus, R.H., ed. *Ceramic and Glass Materials*. Structure, Properties and Processing. 2008, Springer.
- [SHA 08b] Shaira, M., Godin, N., Guy, P., Vanel, L., Courbon, J., *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*. Materials science & engineering. A, 2008. 492(1-2): p. 392-399.
- [SHI 87] Shibata-Yanagisawa, M., & al., *Crystallographic Analysis of the Cubic-to-Tetragonal Phase Transformation in the ZrO2-Y2O3 System*. J. Am. Ceram. Soc., 1987. 70(7): p. 503-509.
- [SIB 09] Sibil, A., Erauw, J.P., Cambier, F., R'Mili, M., Godin, N., Fantozzi, G., *Study of damage of high zirconia fused-cast refractories by measurement of Young's modulus*. Materials science & engineering. A, 2009. 521-522: p. 221-223.
- [SKA 08] Skawinski, O., Hulot, P., Binetruy, C., Rasche, C., *Structural integrity evaluation of CNG composite cylinders by acoustic emission monitoring*. 28th European Conference on Acoustic Emission testing, 2008.
- [SRI 08] Srikanth, T., Kamala, V., *A Real Coded Genetic Algorithm for Optimization of Cutting Parameters in Turning*. International Journal of Computer Science and Network Security, 2008. 8(6): p. 189-193.
- [SUB 74] Subbarao, E.C., Maiti, H.S., Scrivastava, K.K., *Martensitic transformation in zirconia*. Phys. Staus Solidi A, 1974. 21: p. 9-40.
- [SUB 81] Subbarao, E.C., *Advances in Ceramics*, in *Science and Technology of Zirconia*, A.H. Heuer, Hobbs, L.W., Editor. 1981, American Ceramic Society: Columbus, OH.
- [TAK 01] Takatani, K., et al., *Mathematical model for transient fluid flow in a continuous casting mold*. ISIJ International, 2001. 41(10): p. 1252-1261.
- [TAR 07] Tarsha-Kurdi, F., Landes, T., Grussenmeyer, P., *Hough-transform and extended RANSAC algorithms for automatic detection of 3d buldeing roof planes from Lidar data*. Remote Sensing and Spatial Information Sciences, 2007. 36(3): p. 407-412.
- [TEU 62] Teufer, G., *The crystal structure of tetragonal Z<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Acta Crystallogr., 1962. 15: p. 1187.

- [THO 67] Thornton, G.M., Schwab, T.D., Oxland, T.R., *Fatigue is more damaging than creep in ligament revealed by modulus reduction and residual strength*. Annals of biomedical engineering, 2007. 35(10): p. 1713-1721.
- [THU 04] Thummen, F., *Propriétés mécaniques et durées de vie des bétons réfractaires*. Thèse de doctorat. 2004, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [THU 06] Thummen, F., Godin, N., Olagnon, C., *Life time of concrete refractories*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. 26(15): p. 3357-3363.
- [TOU 79] Tou, J.T., *Dynoc - A dynamic optimal cluster-seeking technique*. International Journal of Parallel Programming, 1979. 8(6): p. 541-547.
- [TRI 95] Tribollet, J.C., et al., *How stresses develop during heating up of AZS fused-cast blocks*. Verre, 1995. 26(11): p. 26-32.
- [TRI 96] Tribollet, J.C., et al., *AZS fused cast blocks : a comprehensive study on stresses developed during heating up*. International Glass Journal, 1996. 89: p. 53-57.
- [TRU 95] Turillas, X., et al., *Synchrotron-related studies on the dynamic and structural aspects of zirconia synthesis for ceramic and catalytic applications*. Radiat. Phys. Chem., 1995. 45(3): p. 491-508.
- [TSE 00] Tseng, L.Y., Yang, S.B., *A genetic clustering algorithm for data with non-spherical-shape clusters*. Pattern Recognition, 2000. 33: p. 1251-1259.
- [TSE 01] Tseng, L.Y., Yang, S.B., *A genetic approach to the automatic clustering problem*. Pattern Recognition, 2001. 34: p. 415-424.
- [UNI 2010] *University of Leicester. Microstructural evolution in power plant materials [en ligne]*. Disponible sur : <http://www.le.ac.uk> (le 14/10/2010).
- [WAN 00] Wang, T.J., *Cooling modelling of fused-cast AZS refractories*. Inter-ceram, 2000. 49(4): p. 234-241.
- [WAN 09] Wang, X.H., Zhu, C.M., Mao, H.L., Huang, Z.F., *Wavelet packet analysis for the propagation of acoustic emission signals across turbine runners*. NDT & E Int., 2009. 42(1): p. 42-46.
- [WAN 99a] Wang, T.J., *Modelling of the cooling of the fused cast  $\alpha,\beta$   $Al_2O_3$  refractory mouldings*. Glass Technology, 1999. 40(1): p. 33-40.
- [WAN 99b] Wang, T.J., *Modelling of fused cast alumina refractory*. British Ceramic Transactions, 1999. 98(2): p. 62-71.
- [WIL 73] Wilcox, W.R., Kuo, V.H.S., *Gas bubble nucleation during crystallisation*. Journal of Crystal Growth, 1973. 19: p. 221-228.
- [WIN 00] Winterer, M., *Reverse Monte Carlo analysis of extended x-ray absorption fine structure spectra of monoclinic and amorphous zirconia*. J. Appl. Phys., 2000. 88(10): p. 5635-5644.
- [WRI 91] Wright, A.H. *Genetic algorithms for real parameter optimization*. in *Foundation Of Genetic Algorithms*. 1991.
- [WU 08] Wu, F.-X., *Genetic weighted k-means algorithm for clustering large-scale gene expression data*. BMC Bioinformatics, 2008. 9(6).
- [WUL 10] Wulfman, C., Sadoun, M., Lamy de la Chapelle, M., *Interest of Raman spectroscopy for the study of dental material : The zirconia material example*. IRBM, 2010. in press.
- [YAS 96] Yashima, M., Kakihana, M., Yoshimura, M., *Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application*. Solid State Ionics, 1996. 86-88(2): p. 1131-1149.
- [YEU 06] Yeugo Fogaing, E., Huger, M., Gault, C., *Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires*, in *Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes*. 2006, Facultés des Sciences et Techniques: Limoges. p. 202.



- [ZAN 91] Zanolì, A., Duverrière, G., Sertain, E., *High zirconia fused-cast refractories: A solution to defect and corrosion problems in special glasses*. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1991. 12(3-4): p. 496-517.
- [ZHA 02] Zha, H., Ding, C., He, X., Simon, H., *Spectral relaxation for k-means clustering*. in: TG Diettrich, S Becker, Z Ghahramani. *Advances in Neural Information Processing Systems 14 (NIPS'01) Vol. 2*. 2002, MIT Press: Cambridge, Mass. p. 1057-1064.
- [ZHO 07] Zhou, W., Wang, ZL, *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*. 14 ed. 2007: Springer. 522.

**- Liste des figures -**

Figure 1- 1. Four à boucle pour verre creux [MAS 05].	10
Figure 1- 2. Cycle de vie d'un réfractaire électrofondu (RE) [LAT 05].	10
Figure 1- 3. Contraintes de traction et modes de fissuration dans un bloc [TRI 95].	11
Figure 1- 4. Cycle typique d'attelage pour les fours float [HOT 02].	12
Figure 1- 5. Courbes de dilatation linéaire d'un AZS et d'un THTZ (ZS) [YEU 06].	13
Figure 1- 6. (a) Essai de compression à hautes températures sur un THTZ [LAT 05]; (b) limite d'élasticité de ce THTZ à 0,2 % de déformation	14
Figure 1- 7. Eprouvettes de THTZ après essais de compressions respectivement à 1000°C, 1200°C et 1400°C [LAT 05].	14
Figure 1- 8. Variation de module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1550°C pour un THTZ [YEU 06].	15
Figure 1- 9. Variation du module d'Young et analyse dilatométrique de la phase vitreuse de synthèse [YEU 06].	15
Figure 1- 10. (a) Courbes de fluage isotherme en traction 1400°C sur THTZ à 0,5, 1,5 et 2 MPa; (b) courbes de fluage en traction sur THTZ à 1 MPa à diverses températures. Selon [MAS 05].	16
Figure 1- 11. (a) Courbes de fluage en compression à 1400°C sur un THTZ ; (b) courbes de fluages à 1 MPa à différentes températures. Selon [MAS 05].	17
Figure 1- 12. (a) Comparaison des courbes de fluages sur THTZ en compression et en traction ; (b) influence de la température sur les courbes de fluage isotherme en flexion. Selon [MAS 05].	18
Figure 1- 13. Fissuration d'un grain de zircone après traitement thermique à 1000°C [LAT 05].	18
Figure 1- 14. Surface de la zircone d'un échantillon de THTZ après un traitement thermique à 1300°C. Plans intercrystallins de la zircons révélés lors de la transformation de la zircone.	19
Figure 1- 15. Sections transversales prise au hasard dans des carottes de THTZ (matériau ZS) [LAT 05].	19
Figure 1- 16. (a) Décroissance du module d'élasticité d'un THTZ à température ambiante après traitement thermique à haute température. (b) Valeur des paramètres de décroissance du module en fonction de la température maximale Tmax du cycle thermique. Selon [LAT 05].	20
Figure 1- 17. Structure cristalline de la zircone cubique [SHA 08a] et vecteurs de translation de la structure.	21
Figure 1- 18. Maille de zircone quadratique décrite selon la maille quadratique centrée et la maille pseudofluorite [ALD 85].	22
Figure 1- 19. (a) Polyèdre de coordination du zirconium dans la zircone monoclinique [GRE 02] ; (b) Structure cristallographique de la zircone monoclinique [SHA 08a] vue de la direction [131].	23
Figure 1- 20. Diagramme de phase de la zircone yttrée [HUA 95]. En vert, refroidissement des matériaux ZS et ZB. En jaune, matériau ZBY1. En rouge, matériau ZBY7.	23
Figure 1- 21. Les trois correspondances de la transformations quadratique – monoclinique la zircone et ses six relations d'orientation associées selon [KRI 90].	24
Figure 1- 22. (a) Capteur typique d'émission acoustique [MIL 87] ; (b) Schéma d'une chaîne d'acquisition de signaux d'émission acoustique.	27
Figure 1- 23. Principaux paramètres d'une salve d'émission acoustique.	29
Figure 1- 24. Evolution mécanique, microstructurale et acoustique d'un matériau THTZ soumis à une sollicitation thermique durant (a) le chauffage et (b) le refroidissement [LAT 05].	31
Figure 1- 25. Etapes d'une classification non supervisée appliqué aux données d'EA [MOE 07].	34
Figure 1- 26. Dendrogramme : résultat d'une classification hiérarchique [DAS 03].	34
Figure 1- 27. Représentation schématique, dans un espace à deux dimensions, des signaux d'EA (•), des 3 classes formées (cercles) et des centres de classes (+).	35

Figure 1- 28. Dendrogramme des descripteurs pour un essai de fatigue statique à 1200°C et 150 MPa [MOM 09b].	36
Figure 1- 29. Diagramme de corrélation entre le temps de montée et l'amplitude des signaux acquis lors d'essais de fatigue statique. (a) 1200°C – 150 MPa ; (b) 1200°C – 230 MPa [MOM 09b].	37
Figure 1- 30. Diagramme de corrélation entre le temps de montée et l'amplitude des signaux acquis lors d'un essai de fatigue statique (700°C – 0/130 MPa) [MOM 09b].	37
Figure 1- 31. Comparaison de la proportion de signaux obtenus pour chaque classe à partir des deux techniques de classification. Données EA d'un essai de fatigue statique – 700°C – 150 MPa [MOM 09b].	38
Figure 1- 32. Principales étapes d'un algorithme génétique.	42
Figure 1- 33. Exemple de roulette wheel selection pour cinq individus (A, B, C, D et E).	43
Figure 1- 34. (a) Croisement à deux points. (b) Principe de l'opérateur de mutation, le gène n°6 est ici affecté.	44
Figure 1- 35. (a) Jeu de données comportant 9 classes dont les distributions sont triangulaires ; (b) Domaines des différentes classes - [MAU 00].	45
Figure 1- 36. (a) Jeu de données proposé par Tseng [TSE 00]; (b) Résultat de la classification (4 classes).	46
Figure 1- 37. Résultats de segmentation d'une image composée de quatre textures à différentes résolutions. Niveaux (a) 0 ; (b) 1 ; (c) 2 et (d) 3.	47
Figure 1- 38. Jeu de données de Ruspini. (a) Données sources ; (b) Segmentation à quatre classes ; (c) et (d) Segmentation à cinq classes. (*) = centres des classes [LLE 04].	48
Figure 1- 39. Diagrammes de silhouettes pour les différentes segmentations. (a) pour la fig. 1-38b ; (b) pour la fig. 1-38c ; (c) pour la fig. 1-38d [LLE 04].	49
Figure 1- 40. Représentation (a) d'un plan (hkl) et (b) de plusieurs directions dans le cas d'une structure cubique.	51
Figure 1- 41. Illustration de la loi de Bragg.	52
Figure 1- 42. Principe de la formation des diagrammes d'EBSD. (a) Poire de diffusion et cônes de diffraction des électrons. (b) Formation de bandes sur l'écran interceptant les cônes de diffraction [EDP 04].	59
Figure 1- 43. Lignes de Kikuchi (a) cliché brut et (b) cliché indexé d'après S.I. Wright [KAU 89].	60
Figure 1- 44. (a) Vecteur de diffraction : différence entre le vecteur de l'onde diffusée et celui de l'onde incidente. (b) Interférence des ondes prise en compte dans le calcul du facteur de structure.	61
Figure 1- 45. Rotations suivant les angles d'Euler avec la notation de Bunge.	63
Figure 1- 46. Axes de recherche développés dans le cadre de l'étude de l'endommagement des réfractaires électrofondus.	64
Figure 2- 1. Evaluation de la raideur de la machine en compression et en flexion 4 points à l'ambiante; cas d'un échantillon du matériau ZB.	68
Figure 2- 2. Géométrie et dimensions des échantillons de compression.	69
Figure 2- 3. Dispositifs de compression : (a) à l'ambiante ; (b) en température.	69
Figure 2- 4. Configuration de l'essai de flexion 4 points.	70
Figure 2- 5. Dispositifs de flexions 4 points : (a) à température ambiante ; (b) en température.	71
Figure 2- 6. (a) Géométrie et mode de sollicitation des éprouvettes IET (mm) ; (b) Dispositif à l'ambiante.	72
Figure 2- 7. Mesures IET -système hautes températures IMCE.	72
Figure 2- 10. Géométrie du diffractomètre D8 Discover – Documentation Bruker.	74
Figure 2- 11. Granulométrie des poudres (a) du matériau ZB et (b) du matériau ZBY1.	75
Figure 2- 12. (a) Tube à rayons X ; (b) Détecteur linéaire – Documentation Bruker.	75
Figure 2- 13. Compositions des optiques primaires et secondaires.	76

Figure 2- 14. (a) Configuration du diffractomètre à l'ambiante ; (b) four haute température et support – Documentation Bruker.....	76
Figure 2- 15. (a) Identification de phase et indexation des pics d'un diffractogramme avec le logiciel EVA ; (b) Affinement de structure selon la méthode de Rietveld avec le logiciel TOPAS.....	77
Figure 2- 16. L'anneau du synchrotron de l'ESRF à Grenoble.....	78
Figure 2- 17. Géométrie des échantillons (dimensions en mm).....	79
Figure 2- 18. Principaux éléments utilisés dans l'enceinte de manipulation.....	80
Figure 2- 19. (a) Four à lampe dédié ; (b) Support capteur, guide d'onde et échantillon.....	81
Figure 2- 20. Comparaison de micrographies d'un même échantillon de THTZ obtenues par (a) MEB et (b) microtomographie X. D'après [LAT 05]. .....	81
Figure 2- 21. Diffraction des électrons rétrodiffusés et formation des pseudo-bandes de Kikuchi.....	82
Figure 2- 22. Evolution de la qualité de diffraction en fonction du type et de l'épaisseur du dépôt.....	83
Figure 2- 23. (a) Schéma de principe du dispositif ; (b) Microscope utilisée.....	85
Figure 2- 24. Vue de la chambre du microscope.....	86
Figure 2- 25. (a) Projection du point source et détermination du centre du cliché; (b) Calibration du détecteur par la méthode de grandissement du cliché. D'après [OXF 10]. .....	87
Figure 2- 26. Constitution d'un détecteur EBSD. D'après [DAY 08]. .....	87
Figure 2- 27. Efficacité de l'écran phosphorescent en fonction de la tension d'accélération.....	89
Figure 2- 29. Correction des clichés de diffraction par soustraction du bruit de fond. (a) Cliché original ; (b) Bruit de fond ; (c) Cliché corrigé.....	90
Figure 2- 30. Logiciel de cristallographie CaRine – exemple de l'oxyde d'argent. (a) Position des atomes du motif élémentaire ; (b) représentation tridimensionnelle de la maille cristalline.....	90
Figure 2- 31. (a) Cliché de diffraction ; (b) Transformée de Hough de ce cliché. Inspiré de Edax-TSL.....	91
Figure 2- 32. (a) Rotations selon les angles d'Euler et (b) code couleur pour les orientations cristallographiques.....	92
Figure 2- 33. (a) Cartographie d'un échantillon de laiton en niveau de gris, adapté de [ZHO 07] ; (b) Cartographie d'un acier martensitique, d'après [UNI 2010].....	92
Figure 2- 34. Exemples de trois figures de pôles tracées en mode point à l'aide de l'utilitaire Tango pour un alliage de cuivre.....	93
Figure 2- 35. Sensibilité aux ondes de pression selon la norme ASTM E976 des capteurs (a) R15 et (b) WD.....	94
Figure 2- 36. Comparaison des deux configurations des capteurs. (a) Capteurs aux extrémités ; (b) Capteurs sur la face supérieure.....	95
Figure 2- 37. Boîtier développé pour le monitoring par E.A. et acousto-ultrasons.....	96
Figure 2- 38. (a) Machine d'essai hydraulique Instron utilisée. (b) Positionnement de l'échantillon dans l'enceinte du four.....	97
Figure 2- 40. Schéma de principe de la mesure de vitesse de propagation.....	100
Figure 2- 41. (a) Exemple d'un dendrogramme de 18 descripteurs ; (b) Schéma représentant la transformation de l'espace de description. D'après [MOE 07]. .....	101
Figure 2- 42. Sélection du nombre adéquate de composantes principales.....	102
Figure 2- 44. Exemple de silhouettes d'un jeu de données composés de deux classes.....	103
Figure 2- 45. (a) Algorithme de classification initial, d'après [HUG 02a] et [MOE 07] ; (b) Intégration d'un algorithme génétique dans l'algorithme initial.....	105
Figure 2- 47. Codage d'un individu renfermant trois centres de classes décrits par trois coordonnées.....	106
Figure 3- 1. Courbe ATD pour le matériau ZB.....	113
Figure 3- 2. Courbes dilatométriques des matériaux de l'étude ; (a) ZS ; (b) ZB ; (c) ZBY1 ; (d) ZBY7.....	114

Figure 3- 3. Evolution du module d'Young au sein de différents médias ; (a) ZS ; (b) ZB. ....	116
Figure 3- 4. Comparaison des matériaux ZS et ZB. ....	117
Figure 3- 5. Effet de la température de palier du cycle thermique sur l'évolution du module d'Young pour le matériau ZB. ....	119
Figure 3- 6. Diffractogrammes réalisés sur un échantillon massif du matériau ZB après un palier d'une heure à différentes températures ; (a) 1500°C ; (b) 1600°C ; (c) 1700°C. ....	119
Figure 3- 7. Recouvrement des propriétés d'élasticité après un second cycle à 1700°C sur matériau ZB. ....	120
Figure 3- 8. Impact du temps de palier à 1700°C – Matériau ZB. ....	121
Figure 3- 10. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) en compression du matériau ZB au chauffage. ....	123
Figure 3- 11. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) en compression du matériau ZB au refroidissement. ....	124
Figure 3- 12. Récapitulatif des propriétés mécaniques du matériau ZB en compression. ....	126
Figure 3- 13. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) du matériau ZBY1 en compression au chauffage. ....	126
Figure 3- 14. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) du matériau ZBY1 en compression au refroidissement. ....	127
Figure 3- 15. Propriétés mécaniques du matériau ZBY1 en compression. ....	128
Figure 3- 16. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) obtenues en flexion au chauffage – Matériau ZB. ....	129
Figure 3- 17. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) du matériau ZB en flexion ; (a) à 1000°C ; (b) à 1200°C. ....	130
Figure 3- 18. Courbes ( $\sigma, \epsilon$ ) du matériau YBZ1 obtenues en flexion au chauffage ; (a) de l'ambiante à 800°C ; (b) à 1000°C ; (c) à 1200°C. ....	131
Figure 3- 19. Barrettes de flexion du matériau ZB après chauffage et retour à l'ambiante. ....	133
Figure 3- 20. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB à l'ambiante. ....	135
Figure 3- 21. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB après essai à 800C. ....	135
Figure 3- 22. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB après essai à 1000°C. ....	136
Figure 3- 23. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB après essai à 1200°C. ....	137
Figure 3- 24. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZB après essai à 1500°C. ....	137
Figure 3- 25. Barrettes de flexion du matériau ZBY1 au chauffage. ....	138
Figure 3- 26. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZBY1 à l'ambiante. ....	139
Figure 3- 27. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZBY1 après essai après essai à 800°C. ....	139
Figure 3- 28. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZBY1 après essai à 1000°C. ....	140
Figure 3- 29. Micrographies de faciès de rupture du matériau ZBY1 après essai à 1200°C. ....	140
Figure 4- 1. Observations sur le matériau ZB des deux modes de fissurations par imagerie MEB en mode BSE ; propagation longitudinale en rouge, transversale en bleu. ....	148
Figure 4- 2. Présence de domaines cristallographiques submicroniques. ....	148
Figure 4- 3. Spectre Raman du matériau ZS ; * M = monoclinique, Q = quadratique selon [WUL 10]. ....	149
Figure 4- 4. Spectre Raman du matériau ZB ; * M = monoclinique, Q = quadratique selon [WUL 10]. ....	149
Figure 4- 5. Imagerie par AFM sur le matériau ZB d'une surface libre (a) brute après élaboration et usinage ; (b) après cycle thermique à 1200°C. ....	150
Figure 4- 6. Formation de paires de variantes de petites tailles (flèches) permettant d'accommoder localement les déformations induites par la transformation tout en minimisant les contraintes résiduelles induites. Selon [DEV 04c]. ....	151
Figure 4- 7. (a) Evolution du rapport $c / a\sqrt{2}$ de la maille de zircone quadratique en fonction de la teneur en yttrium ; (b) Diagramme d'équilibre proposé par Yashima représentant les domaines d'existence de trois structures quadratiques ( $t, t'$ et $t''$ ) ; [YAS 96]. ....	154
Figure 4- 8. (a) Coefficients de dilatation thermique de la zircone en fonction de sa teneur en yttrine selon Schubert [SCH 86] ; (b) Coefficient de dilatation isotrope des matériaux de l'étude. ....	160
Figure 4- 9. Indexation d'un cliché de diffraction sur zircone monoclinique. ....	163

Figure 4- 10. (a) Zone n°1 imagée par BSE ; (b) Configuration dans la chambre du microscope.....	164
Figure 4- 11. Zone n°1 : (a) Représentation en band contrast et (b) Coloration en angles d'Euler. ...	165
Figure 4- 12. Zone n°2 : Image EBSD (all-Euler) de la zone étendue. ....	165
Figure 4- 14. Zone n°1 : (a) Indexation de 12 variantes ; (b) Reconstruction des domaines quadratiques parents.....	168
Figure 4- 15. Zone n°2 : (a) Indexation des variants monocliniques ; (b) reconstruction des domaines quadratiques parents (CBA-2) ; (c) reconstruction des domaines cubiques parents. ....	169
Figure 4- 16. Modélisation des variantes monocliniques des correspondances ABC-1 et ABC 2 ainsi que des variants quadratiques correspondants. ....	170
Figure 4- 17. Zone n°1 : Décomposition des projections des variantes monocliniques issus d'un unique domaine quadratique sur la figure de pôles $\{0\ 0\ 1\}$ . ....	171
Figure 4- 18. Zone n°1 : Comparaison des figures de pôles (a) expérimentales et (b) simulées.....	171
Figure 4- 19. Zone n°1 : (a) Fissuration au sein des domaines monocliniques et quadratiques parents ; (b) Zoom sur des zones d'arrêt de fissures. ....	173
Figure 4- 20. (a) Zone étendue imagée en mode BSE ; (b) Image EBSD cette même zone (angles d'Euler). ....	175
Figure 4- 21. Imagerie par FIB du matériau ZBY7. ....	177
Figure 4- 22. Résultat de l'acquisition d'une zone étendue sur le matériau ZBY7 ; (a) Représentation en band contrast ; (b) Représentation en angles d'Euler.....	177
Figure 5- 1. Représentation du jeu de données n°1. ....	183
Figure 5- 2. Représentation du jeu de données n°2. ....	183
Figure 5- 3. Représentation des quatre classes de signaux identifiées par la stratégie génétique pour le jeu de données n°1. ....	184
Figure 5- 4. Représentation du jeu de données n°1. Les variations de population affectent la classe 4, en bleu.....	185
Figure 5- 5. Représentation des quatre classes de signaux identifiées par la stratégie génétique. ....	187
Figure 5- 6. Représentation du jeu de données n°3. ....	188
Figure 5- 7. Représentation des quatre classes du jeu de données n°3 identifiées par la stratégie génétique.....	189
Figure 5- 8. Silhouettes des quatre classes identifiées par l'utilisation de l'algorithme génétique dans le jeu de données n°3 (silhouettes de valeur inférieure à 0,5 encadrées en rouge).....	189
Figure 5- 9. Représentation des quatre classes identifiées par l'algorithme génétique après filtrage par les silhouettes individuelles ( $si \geq 0,5$ ).....	190
Figure 5- 10. Diffractogrammes du matériau ZB ; (a) Au chauffage ; (b) Au refroidissement.....	193
Figure 5- 11. Diffractogrammes du matériau ZBY1 ; (a) Au chauffage ; (b) Au refroidissement.....	193
Figure 5- 12. Distribution des principaux descripteurs des signaux acquis.....	194
Figure 5- 13. Représentation dans des plans à deux dimensions des signaux acquis lors de l'essai. ..	195
Figure 5- 14. Partition obtenue par segmentation (stratégie génétique). ....	196
Figure 5- 15. Silhouettes des deux classes obtenues par segmentation (stratégie génétique). ....	196
Figure 5- 16. Visualisation des signaux de chaque classe dans le plan Temps / Température ; Classe 1 = signaux matériaux ; Classe 2 = bruit. ....	197
Figure 5- 17. Cavitation et évolution du taux de zircone d'une coupe tomographique à différentes températures.....	199
Figure 5- 18. Evolution de la fissuration en température ; (a) Propagation de fissures ; (b) Fermeture de fissures.....	200
Figure 5- 19. Mise en évidence de la cavitation lors du cycle thermique.....	201
Figure 5- 20. (a) Echantillons pour le monitoring par acousto-ultrasons ; (b) Echantillons pour le monitoring par émission acoustique. ....	202
<b>Figure 5- 21. Distributions de deux des descripteurs (durée et amplitude) des signaux acquis. ....</b>	<b>203</b>

Figure 5- 22. (a) Valeurs de critères de validations pour les différentes classifications ; (b) Valeurs moyennes de principaux descripteurs des signaux des classes identifiées. ....	203
Figure 5- 23. Visualisation des deux classes identifiées par l’algorithme génétique. ....	204
Figure 5- 25. Tracé des deux classes dans les plans (Temps / Température) et (Energie / Température). .....	205
Figure 5- 26. Matériau ZB : représentation de l’activité acoustique dans le plan temps / position ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire.....	205
Figure 5- 27. Matériau ZB : représentation de l’activité acoustique dans le plan température / position ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire. ....	206
Figure 5- 28. Matériau ZB : représentation des signaux dans le plan nombre de coups / amplitude ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire.....	206
Figure 5- 29. (a) Valeurs de critères de validations pour les différentes classifications ; (b) Tracé des deux classes dans le plan (Temps / Température). ....	207
Figure 5- 30. Matériau ZB : localisation des signaux des deux classes identifiées. ....	208
Figure 5- 31. Matériau ZB : représentation de l’activité acoustique lors de trois cycles thermiques successifs dans le plan temps / position ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire. ....	208
Figure 5- 32. Rapport d’amplitude et temps de propagation pour le matériau ZB au cours du refroidissement.....	209
Figure 5- 33. Distributions de deux des descripteurs des signaux acquis.....	210
Figure 5- 34. (a) Valeurs de critères de validations pour les différentes classifications ; (b) Valeurs moyennes (m) de principaux descripteurs des signaux des classes identifiées. ....	211
Figure 5- 36. Visualisation des deux classes identifiées par l’algorithme génétique. ....	212
Figure 5- 37. Tracé des deux classes dans les plans (Temps / Température) et (Energie / Température). .....	212
Figure 5- 38. Matériau ZBY1 : représentation de l’activité acoustique dans le plan température / position ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire. ....	213
Figure 5- 39. Matériau ZBY1 : représentation des signaux dans le plan nombre de coups / amplitude ; (a) classe majoritaire et (b) classe minoritaire. ....	213
Figure 5- 40. Rapport d’amplitude et temps de propagation pour le matériau ZBY1 au cours du refroidissement.....	214
Figure 5- 41. Matériau ZBY7 : (a) Représentation de l’activité acoustique globale dans le plan température / positions ; (b) Représentation des signaux dans le plan nombre de coups / amplitude. ....	215
Figure 5- 42. Rapport d’amplitude et temps de propagation pour le matériau ZBY7 au refroidissement. .....	216
Figure A1-1. Pôles des faces d'un cube. ....	227
Figure A1-2. Projection stéréographique d'un pole. ....	228
Figure A1-3. Relation entre le cliché de diffraction et la figure de pole. ....	228
Figure A2-1. Distribution énergétique des électrons rétrodiffusés : cible Ni, simulation de Monte-Carlo, $1.10^6$ électrons de 20 keV. (a) Incidence normale. (b) Echantillon incliné à $70^\circ$ ; [EDP 04]...	229
Figure A2-2. Distribution de la profondeur d’échappement des électrons rétrodiffusés : cible Ni, simulation de Monte-Carlo, 1000000 électrons de 20 keV. (a) Incidence normale. (b) Echantillon incliné à $70^\circ$ ; [EDP 04]. ....	229
Figure A2-3. Distribution de la profondeur d’échappement des électrons rétrodiffusés : cible Ni, simulation de Monte-Carlo, 1000000 électrons de 20 keV. Echantillon incliné à $70^\circ$ , $E \geq 0,975 E_0$ ; [EDP 04]. ....	230
Figure A2-4. Points d’émergence des électrons rétrodiffusés : cible Ni, simulation de Monte-Carlo, 1000000 électrons de 20 keV, sonde supposée ponctuelle. (a) Inclinaison à $70^\circ$ . (b) Inclinaison à $70^\circ$ , $E \geq 0,975 E_0$ ; [EDP 04]. ....	230

---

Figure A3-1. Distributions des amplitudes en fonction du positionnement des capteurs ; (a) sur la face supérieure de l'échantillon ; (b) aux extrémités de l'échantillon.....	232
Figure A3-2. Principaux descripteurs des signaux enregistrés ; (a) capteurs sur la face supérieure de l'échantillon ; (b) capteurs aux extrémités de l'échantillon.....	233
Figure A3-3. Distributions des amplitudes des signaux acquis ; (a) Capteurs $\mu 80$ ; (b) Capteurs R15a. ....	234
Figure A3-4. Visualisation des signaux enregistrés ; (a) Capteurs $\mu 80$ ; (b) Capteurs R15a. ....	234
Figure A3-5. Localisation des signaux enregistrés pour le matériau ZB.....	235
Figure A3-6. Représentation des signaux issus acquis pour le matériau ZB ; (a) Données brutes ; (b) Classification obtenue par l'algorithme génétique. ....	236
Figure A3-8. (a) Représentation des signaux acquis ; (b) Distribution en amplitude.....	236
Figure A5-1. Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.....	239



## - Liste des tables -

<i>Tableau 1- 1. Composition en masse des différents matériaux de l'étude.....</i>	<i>9</i>
<i>Tableau 1- 2. Paramètres pour une approximation de la loi de fluage [MAS 05]. .....</i>	<i>17</i>
<i>Tableau 1- 3. Caractéristiques des trois principales structures cristallines de la zirconne. ....</i>	<i>21</i>
<i>Tableau 1- 4. Pourcentage d'erreur des valeurs pour des valeurs de k variant de 9 à 23. ....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau 1- 5. Valeurs de M obtenues pour cinq essais successifs (a) avec l'algorithme des K-moyennes et (b) avec la stratégie génétique. [MAU 00] .....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 1- 6. Silhouettes moyennes pour une segmentation à quatre classes (<math>\bar{s}(k)</math>) et nombres optimaux de classes indiqués par les silhouettes (<math>k_{SC}</math>) [LLE 04]. .....</i>	<i>48</i>
<i>Tableau 2- 1. Gamme de polissage des matériaux de l'étude.....</i>	<i>84</i>
<i>Tableau 2- 2. Paramètres d'acquisition retenus pour l'imagerie des réfractaires électrofondus .....</i>	<i>88</i>
<i>Tableau 2- 3. Liste des descripteurs des formes d'ondes [MOE 07].....</i>	<i>99</i>
<i>Tableau 3- 1. Températures de transition vitreuse de la phase vitreuse des matériaux de l'étude. ....</i>	<i>113</i>
<i>Tableau 3- 2. Propriétés mécaniques du matériau ZB en compression au chauffage. ....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 3- 3. Propriétés mécaniques du matériau ZB en compression au refroidissement.....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau 3- 4. Propriétés mécaniques du matériau ZBY1 en compression au chauffage.....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 3- 5. Propriétés mécaniques du matériau ZBY1 en compression au refroidissement.....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau 3- 6. Propriétés du matériau ZB en flexion au chauffage. ....</i>	<i>130</i>
<i>Tableau 3- 7. Propriétés mécaniques du matériau ZBY1 en flexion au chauffage. ....</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 4- 1. (a) Maille de ZrO2 monoclinique ; (b) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZB à 25°C ; (c) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZBY1 à 25°C.....</i>	<i>153</i>
<i>Tableau 4- 2. (a) Maille de ZrO2 quadratique ; (b) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZB à 1200°C ; (c) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZBY1 à 1200°C ; (d) Paramètres de maille et positions atomiques associées – matériau ZBY7 à 25°C et 1200°C.....</i>	<i>155</i>
<i>Tableau 4- 3. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZB ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline monoclinique.....</i>	<i>156</i>
<i>Tableau 4- 4. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZBY1 ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline monoclinique.....</i>	<i>157</i>
<i>Tableau 4- 5. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZB ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline quadratique. ....</i>	<i>158</i>

<i>Tableau 4- 6. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZBY1 ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline quadratique.....</i>	<i>159</i>
<i>Tableau 4- 7. (a) Diffractogrammes sur poudre du matériau ZBY7 ; (b) Détermination des coefficients de dilatation à l'échelle de la maille cristalline quadratique.....</i>	<i>159</i>
<i>Tableau 4- 8. Evolution du volume de la maille de zircon de matériau ZB en température et détermination de la variation de volume lors des transformations cristallographiques.....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 4- 9. Evolution du volume de la maille de zircon de matériau ZBY7 en température et détermination de la variation de volume lors des transformations cristallographiques.....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 4- 10. Colonne gauche : liste des opérateurs liant les douze variants monocliniques à la phase cubique pour la relation de type 2 ; Colonne droite : liste des opérateurs liant les quatre variants monocliniques pour la relation ABC-2 de la transformation quadratique → monoclinique.....</i>	<i>167</i>
<i>Tableau 4- 11. Zone n°1 : Regroupement des variants monocliniques issus de la même correspondance. ....</i>	<i>173</i>
<i>Tableau 5- 1. Résultat du traitement du jeu n°1 par l'algorithme initial.....</i>	<i>183</i>
<i>Tableau 5- 2. Résultat du traitement du jeu n°1 par l'algorithme génétique.....</i>	<i>184</i>
<i>Tableau 5- 4. Résultats du traitement du jeu de données n°2 par l'algorithme initial.....</i>	<i>186</i>
<i>Tableau 5- 5. Résultats du traitement du jeu de données n°2 par l'algorithme génétique.....</i>	<i>187</i>
<i>Tableau 5- 6. Résultats du traitement du jeu de données n°2 par la stratégie génétique. Données décrites par les 18 descripteurs.....</i>	<i>187</i>
<i>Tableau 5- 7. Segmentation du jeu de données n°3 - Résultats obtenus avec l'algorithme initial..</i>	<i>188</i>
<i>Tableau 5- 8. Segmentation du jeu de données n°3 - Résultats obtenus par l'utilisation de la stratégie génétique.....</i>	<i>189</i>
<i>Tableau 5- 9. Valeurs moyennes des principaux descripteurs des deux classes retenues. ....</i>	<i>195</i>
<i>Tableau A6-1. Jeu de données n°1 pour l'étude de la variation de la population d'une classe (n°4) - Valeurs moyennes et écarts types des principaux descripteurs des quatre classes.....</i>	<i>241</i>
<i>Tableau A6-2. Jeu de données n°2 présentant des recouvrements de classes importants - Valeurs moyennes et écarts types des principaux descripteurs des quatre classes.....</i>	<i>241</i>
<i>Tableau A6-3. Valeurs moyennes et écarts types des principaux descripteurs des quatre classes du jeu de données n°3. ....</i>	<i>242</i>

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : SIBIL

DATE de SOUTENANCE : 16/09/2011

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Arnaud

TITRE : Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircon : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2011 ISAL 0081

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Génie des Matériaux

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

CLASSE :

RESUME :

Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'investigation des mécanismes d'endommagement de réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon. L'accent est en particulier mis sur la compréhension du phénomène de microfissuration qui semble être le mécanisme de dégradation le plus dommageable pour les matériaux. S'opérant au refroidissement lors du processus de fabrication, il conduit, dans les cas les plus défavorables, à la fracture des blocs électrofondus.

Réalisés dans le cadre du programme NOREV (NOUVEAUX REFRACTAIRES VERRIERS) soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche, les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'une collaboration avec Saint Gobain CREE, le Centre des Matériaux P.M. FORT de l'Ecole des Mines de Paris, le laboratoire GEMH de l'ENSCI de Limoges, ICAR (Innovation Conseil Assistance Réfractaire) et Euro Physical Acoustics. Ils font suite aux travaux réalisés lors du programme PROMETHEREF (2002-2005) bénéficiant également du soutien de l'ANR.

Des expériences préliminaires ont permis de définir et d'affiner les orientations de l'étude. Prenant en considération l'anisotropie de dilatation de la zircon monoclinique et quadratique décrite dans la littérature, l'imagerie des électrons rétrodiffusés a notamment permis de révéler un lien entre les frontières de domaines cristallographiques et la fissuration observée. D'autres expérimentations conduites dans le domaine de l'émission acoustique ont mis en lumière son applicabilité et ses apports pour notre problématique ainsi que la nécessité de développer un algorithme de traitement adapté.

Ainsi, trois axes de recherche ont été développés. Ils visent, par leur complémentarité, à permettre une analyse à plusieurs échelles de l'endommagement des matériaux de l'étude tout en s'appuyant sur leur comparaison. Ils permettent respectivement d'évaluer cet endommagement de manière indirecte, d'en examiner les origines à l'échelle microscopique et d'en déterminer l'occurrence en température à l'échelle globale de l'échantillon. Le premier volet consiste en une évaluation des propriétés mécaniques en températures soulignant les incidences de la fissuration. La mise en évidence de la fissuration sous-critique, l'évolution des propriétés élastiques ainsi que la détermination des propriétés à la rupture apportent autant d'éléments qui permettent ensuite d'enrichir l'étude fractographique. Le deuxième volet s'attache, après une interrogation quant à la présence simultanée de zircon monoclinique et quadratique, à déterminer les paramètres de mailles de ces deux structures pour les différents matériaux. La modélisation des mailles correspondantes se révèle alors d'un grand intérêt pour l'analyse de cartographies EBSD. Enfin, la validation et l'application d'un processus de traitement novateur des données d'émission acoustique intégrant un algorithme générique permet de quantifier l'endommagement et d'apporter des précisions quant à son action en température. Ces constatations sont confortées par un des suivis par acousto-ultrasons.

MOTS-CLES : céramique, réfractaire, zircon, fractographie, EBSD, émission acoustique

Laboratoire (s) de recherche : MATEIS (Matériaux, Ingénierie et Science) – UMR 5510

Directeurs de thèse : M. Gilbert FANTOZZI / Mme Nathalie GODIN

Président de jury : M. Francis CAMBIER

Composition du jury :	M. Francis CAMBIER	Professeur (CRIBC Mons), examinateur
	M. Cyril CAYRON	Docteur (CEA Grenoble), membre invité
	M. Thierry CUTARD	Maître-assistant HDR (Ecoles des Mines d'Albi), rapporteur
	M. Frédéric DAU	Maître de Conférences (ENSAM Bordeaux), membre invité
	M. Thierry DOUILLARD	Ingénieur (INSAVALOR Lyon), membre invité
	M. Gilbert FANTOZZI	Professeur émérite (INSA Lyon), directeur de thèse
	M. Michel GAUBIL	Docteur (Saint Gobain CREE), examinateur
	M. Christian GAULT	Professeur émérite (ENSCI Limoges), rapporteur
	Mme Nathalie GODIN	Maître de Conférences HDR (INSA Lyon), directrice de thèse
	M. David MARLOT	Ingénieur (EPA Sucy-en-Brie), membre invité