

Etude du comportement thermomécanique du zircon

H. Rhanim

Laboratoire de Caractérisation et de Contrôle des Matériaux,
Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, BP. 20 EL Jadida. Maroc

C. Olagnon

GEMPPM, URA CNRS 341,
Bat. 502, INSA de Lyon, 20 Bd. A. Einstein, 69621 Villeurbanne. France

G. Fantozzi

GEMPPM, URA CNRS 341,
Bat. 502, INSA de Lyon, 20 Bd. A. Einstein, 69621 Villeurbanne. France

A. Azim

Laboratoire de Caractérisation et de Contrôle des Matériaux,
Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, BP. 20 EL Jadida. Maroc

Résumé

L'étude du comportement thermomécanique du zircon pour des températures allant de 1000 à 1200°C sous différentes contraintes, a montré que la contrainte à la rupture et la ténacité ne commencent à chuter qu'à environ 1100°C, et a mis clairement en évidence une température de transition à partir de laquelle on a un changement de mécanisme de déformation. D'autre part les observations au MEB révèlent que la fissuration joue un rôle important dans la déformation ; ainsi, la rupture en fluage est le résultat de deux mécanismes qui opèrent en parallèle : accumulation de l'endommagement par fluage et croissance sous critique des fissures.

Abstract

The study of the thermomechanical behavior of zircon at temperatures between 1000 and 1200°C under various stresses, showed that stress at failure and toughness start to fall only with approximately of 1100°C. A transition temperature was observed from which one has a change of deformation mechanism. SEM observations of the fracture surface revealed that SCG played a major role in the failure process. The creep rupture is the result of two mechanisms which operate in parallel: accumulation of the damage by creep and subcritical cracks growth.

1. INTRODUCTION

Parmi les matériaux céramiques de type oxyde, le zircon apparaît comme un matériau prometteur pour l'utilisation comme pièce de structure à haute température en même temps que le mullite à cause de leur coefficient d'expansion thermique relativement faible ($4,1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) et leur haute résistance chimique vis à vis de la corrosion notamment aux verres silicates et borosilicates, et assez bonne résistance aux chocs thermiques. Cependant, peu d'études de fluage sur un tel matériel sont disponibles dans la littérature [1, 2, 3, 4].

Les résultats de fluage sont généralement exprimés en termes de déformation en fonction du temps. Bien que les mécanismes soient différents, la plupart des matériaux (métaux et céramiques) présentent une courbe de fluage typique qui est habituellement divisée en 3 régions appelées primaire, secondaire et tertiaire. Le stade secondaire est souvent considéré comme un fluage stationnaire puisque la vitesse de déformation est presque constante. Cette région est donc la plus importante pour la compréhension des mécanismes de fluage. Les informations concernant la vitesse de fluage sont essentielles pour prévoir la durée de vie d'un matériau donné quand il est employé dans des conditions particulières de température et de contrainte. Ces informations peuvent aussi amener les chercheurs à changer la composition des matériaux afin d'améliorer leur résistance au fluage.

Les données expérimentales sont généralement discutées en termes de vitesse stationnaire de fluage selon l'équation:

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

où $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de déformation, σ est la contrainte appliquée, n est l'exposant de contrainte, Q est l'énergie d'activation, T est la température et A est une constante qui dépend de la microstructure.

Il a été montré que les valeurs de n et Q dépendent des mécanismes de fluage. Par exemple, pour la déformation contrôlée par des dislocations, n peut prendre des valeurs s'étendant de $n = 3$ à $n = 8$. Dans le cas des céramiques le fluage par glissement aux joints de grains, l'exposant n est entre 1 et 2 ; tandis que pour le fluage par diffusion n est proche de l'unité et l'énergie d'activation est égale à celle du diffusion en volume (fluage de Nabarro-Herring) ou le long des joints (fluage de Coble) [5]. Ainsi en appliquant l'équation (1) aux résultats expérimentaux il est possible d'identifier les mécanismes de déformation. Il faut signaler également que la croissance sous-critique des fissures est souvent observée pour les céramiques à hautes températures. La propagation des fissures en fluage se produit généralement par croissance et coalescence des cavités ou des microfissures au voisinage de la fissure.

Dans les rares investigations menées sur le fluage de zircon, on a observé des valeurs d'exposant de contrainte s'étendant de 1 à 3 avec de l'énergie d'activation s'étendant de 400 à 1000 kJ/mol. [1, 9]

L'objectif de ce travail est d'évaluer le comportement de fluage du zircon afin de contribuer à la compréhension des mécanismes qui contrôlent la déformation et la rupture de ce matériau. Dans cette perspective, l'influence de la contrainte et de la température sur la vitesse stationnaire de fluage a été évaluée et reliée à l'évolution de la microstructure.

2. LE MATERIAU

Le matériau zircon "qu'on notera ZS1630HF" utilisé dans ce travail a été élaboré par ICV et CERATEN (Espagne). La poudre est lavée à l'acide HF, ce traitement visant à diminuer les impuretés (la silice) dans le matériau.

Les produits crus ont été obtenus par pressage isostatique à froid (200MPa) et leur densité est alors environ 2,8 g/cm³, ensuite le matériau est fritté à 1630°C pendant 4 heures (vitesse de chauffe 5°C/min). La microstructure initiale de la nuance utilisée a été observée au microscope électronique à balayage (MEB) après polissage fin et attaque thermique à 1500°C pendant une heure. On a remarqué la forme très arrondie des grains et la double distribution de taille de grains: d'une part un grand nombre de grains de petites tailles (environ un micron), et d'autre part, des grains environ trois fois

plus gros répartis dans tout le volume. On a aussi remarqué une porosité relativement importante (figure1).

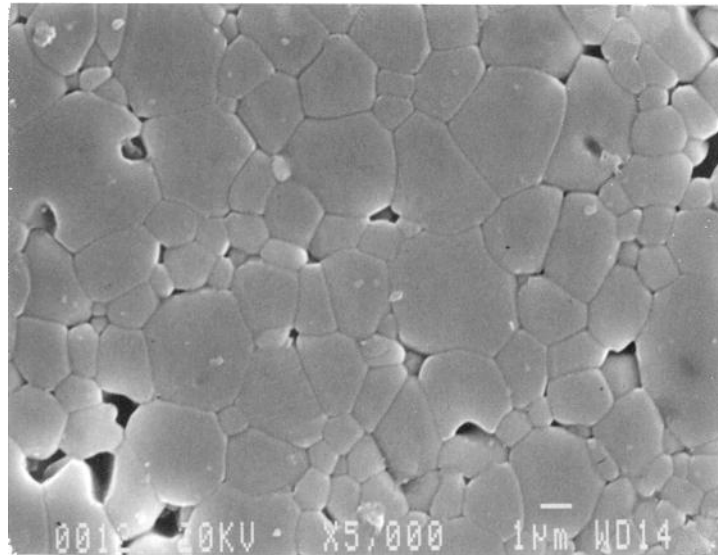


Figure 1 : La microstructure initiale de la nuance utilisée (MEB).

3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

3.1 Essais de fluage

On rappelle que les essais de fluage consistent à appliquer une charge constante à l'éprouvette et à enregistrer la déformation en fonction du temps. En fait, on enregistre la déflexion de l'éprouvette au niveau du centre de la face inférieure. Une description détaillée du montage est donnée par H. Rhanim [6]. Le problème dans le cas des essais de flexion est donc de déterminer la contrainte maximale et la déformation de l'échantillon à chaque instant.

Généralement, on applique l'analyse d'Hollenberg [7] qui, sous certaines hypothèses, permet le calcul de la contrainte et de la déformation à l'aide des relations suivantes :

$$\sigma = \frac{3(L-1)P}{Bw^2} \quad (2)$$

$$\varepsilon = K(n)y \quad (3)$$

$$K(n) = \frac{2w(n+2)}{(L-1)[L+1(n+1)]} \quad (4)$$

avec P : la charge appliquée, n : l'exposant de la contrainte, L : la distance entre les appuis inférieurs, l : la distance entre les appuis supérieurs, B : la largeur de l'éprouvette et W : la hauteur de l'éprouvette.

On note que la constante $K(n)$ dépend à la fois des distances entre les appuis L et l et de l'exposant de contrainte n . En traçant K en fonction de n pour différentes valeurs du rapport (L/l), on montre que le facteur K devient relativement indépendant de n , pour un rapport (L/l) proche de 2, c'est pourquoi on a choisi un équipement avec $L=36$ mm et $l=18$ mm.

3.2. Résistance à la rupture et ténacité

La mesure de la contrainte à la rupture a été réalisée en flexion 4-points sur une machine SCHENK-TREBEL avec un équipement adapté d'entraxes 35 mm et 10 mm. Les essais sont effectués avec une vitesse de traverse de 0.1 mm/min.

La ténacité K_{IC} est déterminée par des essais de flexion 4-points sur des éprouvettes de dimensions $6 \times 4 \times 40$ mm³, à entaille droite (SENB). Les entailles droites sont réalisées avec une meule diamantée d'épaisseur 0.3 mm et ont une profondeur de 2.4 mm, ce qui correspond à un rapport a/w égale à 0.4. La ténacité est calculée par l'intermédiaire des relations suivantes :

$$K_{IC} = Y \sigma_f \sqrt{a}$$

Avec $Y = 1.99 - 2.47(a/w) + 12.97(a/w)^2 - 23.17(a/w)^3 + 24.80(a/w)^4$
 σ_f est déterminée à l'aide de la charge à la rupture enregistrée pour chaque essai.

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Résistance à la rupture et ténacité en fonction de la température

Les figures 2 et 3 représentent les évolutions de la contrainte à la rupture et de la ténacité en fonction de la température; sur les mêmes courbes on a porté les évolutions de la contrainte à la rupture et de la ténacité du matériau ZS1630 élaboré dans les mêmes conditions que le zircon ZS1630HF, sauf qu'il n'a pas subi de pré-lavage à l'acide. En examinant ces courbes on peut distinguer deux domaines :

- De la température ambiante à 700°C, la résistance à la rupture et la ténacité des deux matériaux semblent indépendantes de la température, σ_F est égale à environ 260 MPa et K_{IC} à $2,2 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$.
- Pour des températures supérieures à 700 °C, les deux matériaux ont des comportements différents.

Pour le matériau sans pré-lavage σ_F et K_{IC} augmentent avec la température jusqu'à un maximum ($\sigma_F = 345$ MPa et $K_{IC} = 3,1 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$) aux alentours de 1000°C et chutent rapidement après. Par contre, pour le matériau qui a subi un pré-lavage à l'acide, σ_F et K_{IC} restent à peu près constantes jusqu'à 1000°C suivi d'une décroissance moins rapide.

La présence d'un pic dans la courbe de la résistance à la rupture en fonction de la température est caractéristique des céramiques oxydes ayant une phase vitreuse aux joints de grains et souvent observée pour les mullites. Cette phase vitreuse devient visqueuse à haute température et dissipe ainsi

l'énergie de propagation de fissures, ce qui se traduit par un renforcement apparent à haute température.

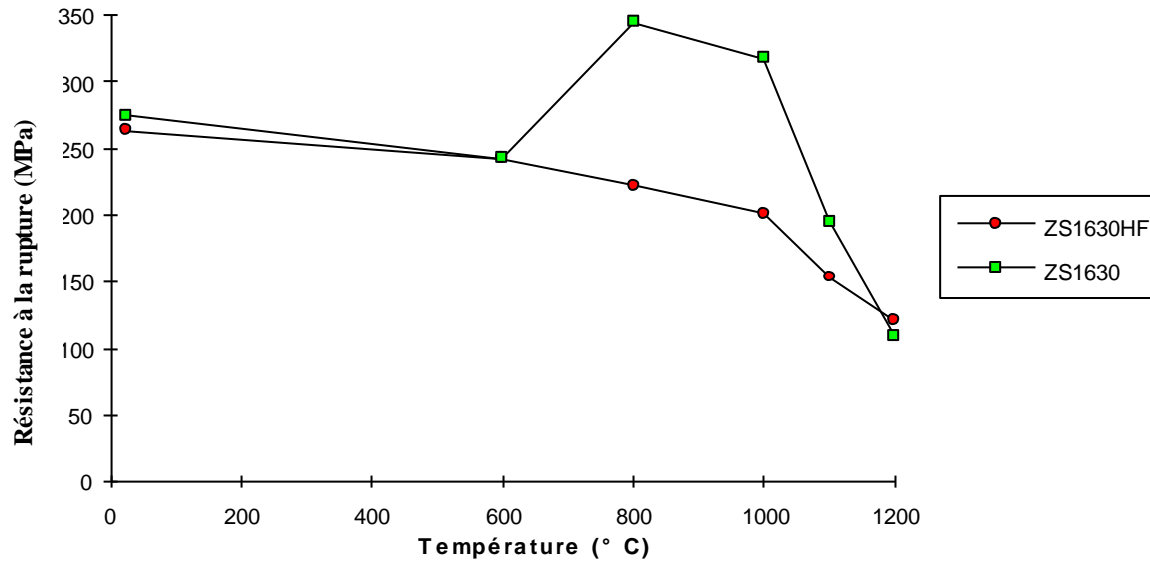


Figure 2 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la température.

Ténacité $MPa \sqrt{m}$

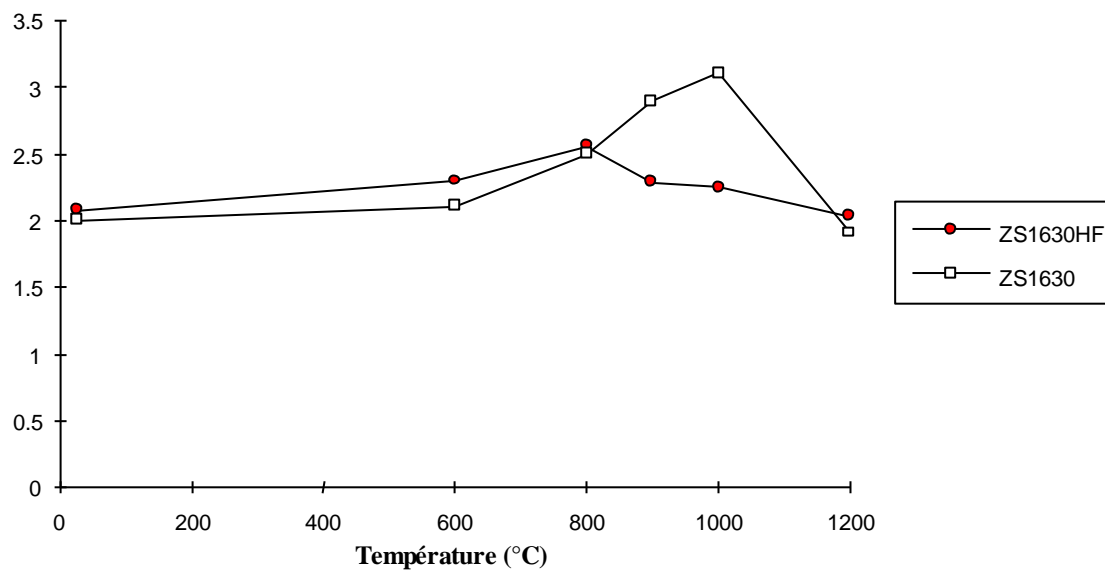


Figure 3 : Evolution de la ténacité en fonction de la température.

L'absence d'un pic pour le matériau prélavé peut être expliquée par le fait que la phase vitreuse est moins importante et elle est surtout localisée dans les poches qui se forment entre les agglomérats de grains de zircon et on peut penser que le pré-lavage a surtout changé la nature de cette phase et par conséquent sa viscosité en éliminant quelques impuretés comme le fer.

Des observations au MEB, des échantillons de ZS1630HF rompus à différentes températures, montrent que de la température ambiante jusqu'à 1000°C le matériau a un comportement parfaitement élastique et la rupture est purement fragile de type transgranulaire.

Au delà de 1000°C, le matériau a un comportement mixte (fragile-ductile) et le mode de rupture passe progressivement de type transgranulaire à intergranulaire, ce qui laisse croire que le phénomène de croissance sous-critique des fissures prend de l'importance à partir de 1000°C, ce qui est probablement dû à une chute de la viscosité de la phase vitreuse présente aux joints de grains et qui se traduit par une chute des propriétés mécaniques du zircon.

4.2 Le fluage

Nous avons effectué des essais de fluage sur le matériau Zircon ZS1630HF à trois températures différentes : 1000°C, 1100°C et 1200°C, sous des contraintes allant de 15 MPa à 100 MPa. Les figures 4, 5 représentent les courbes de déformation obtenues. Ces courbes mettent clairement en évidence un changement de mécanismes de déformation pour les essais effectués à des températures inférieures à 1200°C. En effet, on remarque qu'à 1200°C, ce matériau a une faible résistance au fluage même sous de faibles contraintes.

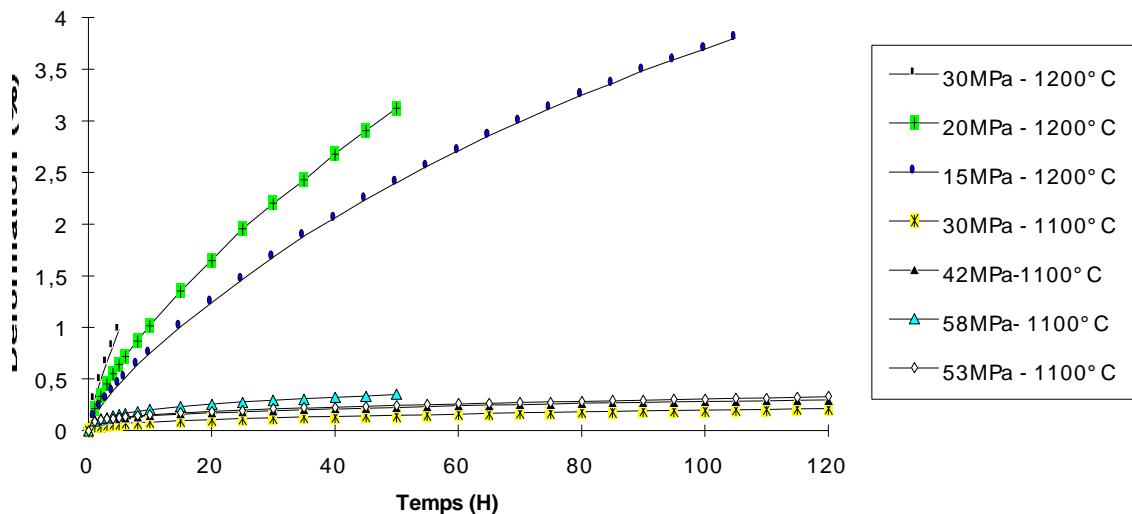


Figure 4 : Courbes de fluage du Zircon ZS1630HF à 1200°C et à 1100°C.

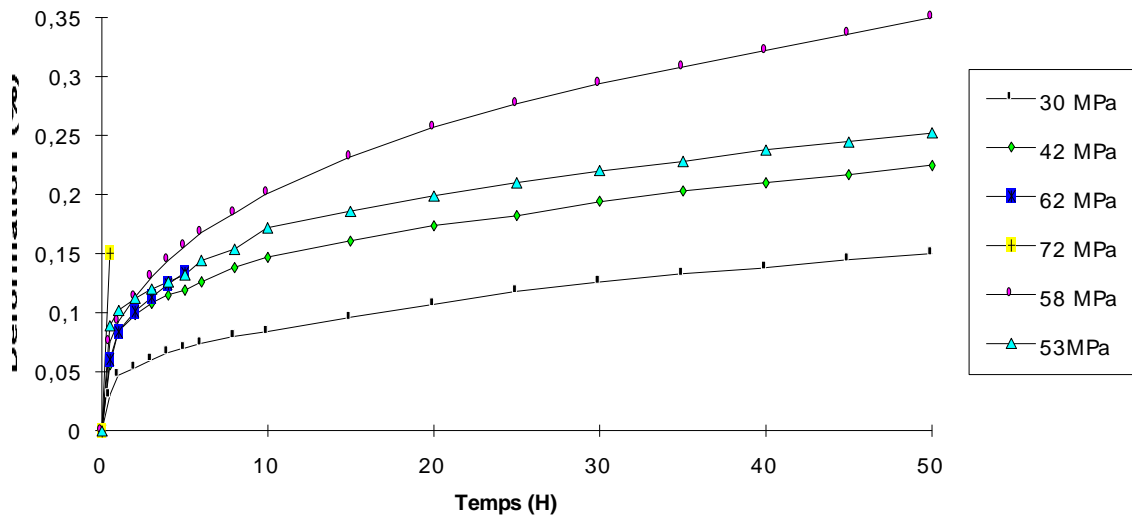


Figure 5 : Courbes de fluage du Zircon ZS1630HF à 1100°.

Ainsi, on a pour :

$$\begin{aligned} \sigma = 15 \text{ Mpa} & \quad \dot{\epsilon} = 4,90 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} \\ \sigma = 20 \text{ Mpa} & \quad \dot{\epsilon} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \\ \sigma = 30 \text{ Mpa} & \quad \dot{\epsilon} = 4,72 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Ceci est confirmé par les valeurs élevées des déformations qui sont supérieures à 3% ou bien par la rupture de l'éprouvette quelques heures après le chargement (5 heures pour 30MPa).

Par contre à 1000°C, ce matériau a une bonne résistance au fluage; comparable aux autres céramiques types oxydes sous des contraintes assez importantes. La vitesse stationnaire de fluage est de l'ordre de 10^{-10} s^{-1} et la déformation après 120 heures d'essai ne dépasse pas 0,12%.

4.2.1. Paramètres n et ΔQ

La loi la plus couramment utilisée pour exprimer la vitesse stationnaire de déformation $\dot{\epsilon}$ est :

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma/G)^n \exp(-\Delta Q/RT)$$

Les mécanismes contrôlant la déformation sont généralement déduits des valeurs expérimentales de n et ΔQ en comparaison avec les valeurs théoriques. Les figures 6 et 7 représentent les courbes utilisées pour la mesure de n et ΔQ : à

$$\begin{aligned} T = 1200^\circ\text{C} & \quad n = 3 \\ T = 1100^\circ\text{C} & \quad n = 1,3 \quad \text{pour } \sigma < 58 \text{ Mpa} \quad n = 14 \quad \text{pour } \sigma \geq 58 \text{ Mpa} \\ T = 1000^\circ\text{C} & \quad n = 1,1 \end{aligned}$$

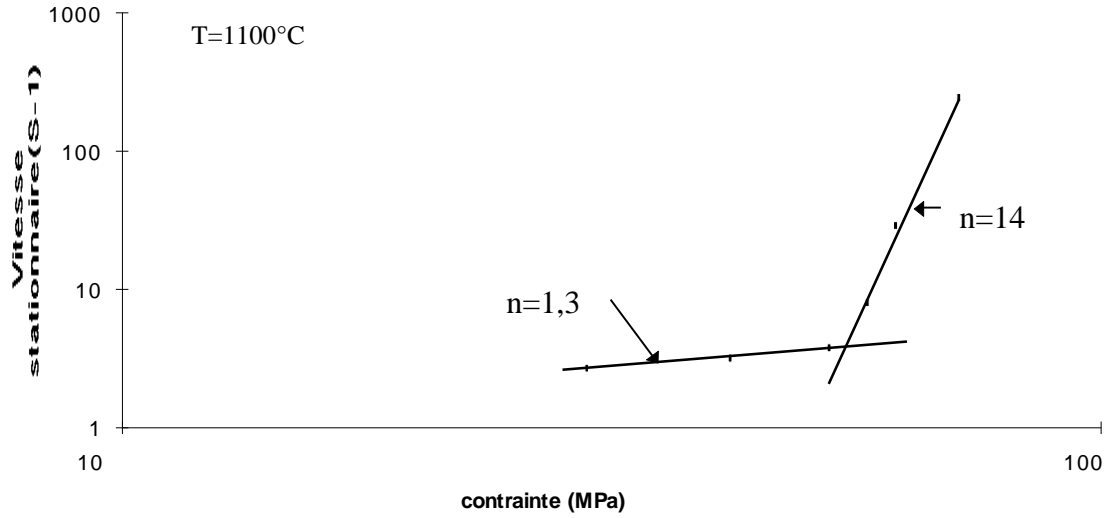


Figure 6 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée (en coordonnées logarithmiques).

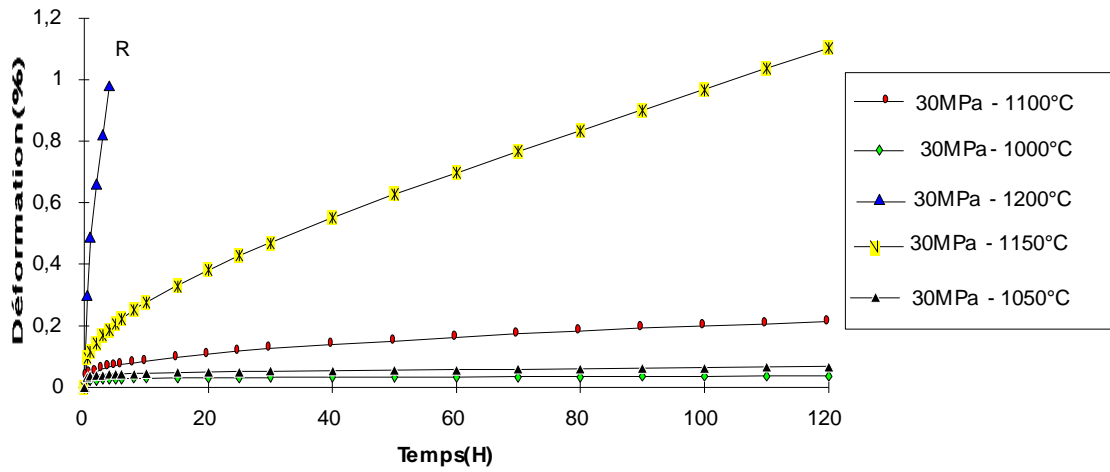


Figure 7(a): Courbes de fluage du zircon à différentes températures.

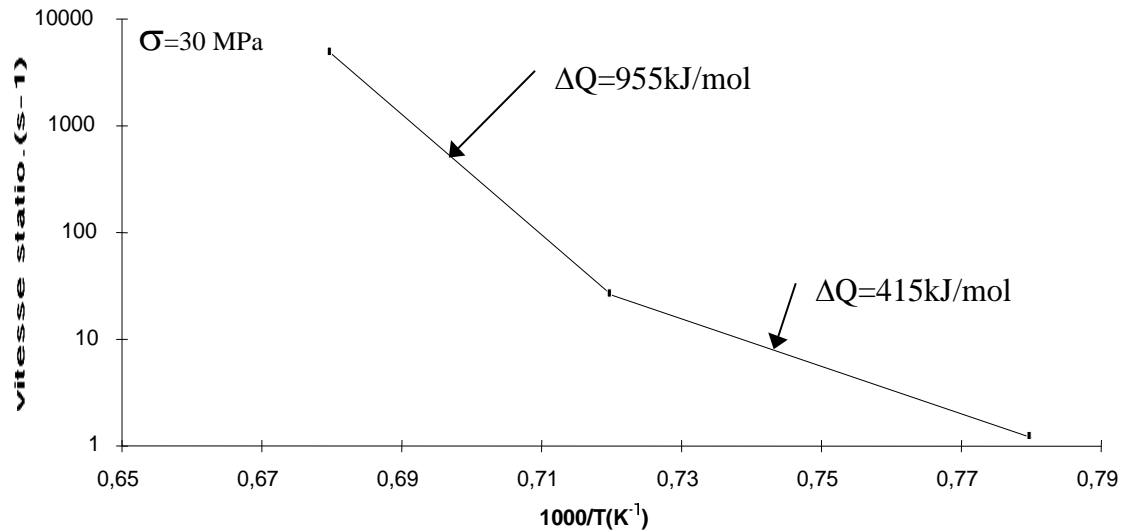


Figure 7(b) : Vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la température (en coordonnées semi-logarithmiques).

La valeur de n proche de l'unité pour les températures inférieures à 1200°C suggère que le fluage dans ces conditions est contrôlé par un mécanisme diffusionnel soit aux joints de grains (diffusion Coble) soit dans la matrice (diffusion Nabarro-Herring).

Pour des températures supérieures à 1200°C, la faible viscosité de la phase vitreuse faciliterait le mécanisme de glissement aux joints de grains sans oublier la contribution de la croissance lente des fissures.

Il faut remarquer que sous des contraintes importantes, on observe des valeurs élevées de l'exposant de contrainte à 1100°C. Mais il faut faire prendre des précautions dans l'interprétation de ces valeurs de n . En effet, si la valeur de n dans le domaine des faibles contraintes représente effectivement la dépendance de la vitesse stationnaire de déformation en fonction de la contrainte, par contre dans le domaine des contraintes élevées l'exposant n calculé ne représente que la dépendance de la vitesse au moment de la rupture en fonction de la contrainte, ce qui conduit à une surestimation de la vitesse de déformation. Le même comportement a été déjà observé pour la mullite [8].

Pour l'influence de la température, on note que les points expérimentaux ne s'alignent pas sur la même droite entre 1000°C et 1200°C; ainsi la mesure de l'énergie d'activation entre ces températures donne les résultats suivants:

$$\Delta Q = 415 \text{ kJ/mole pour } T < 1100^\circ\text{C}$$

$$\Delta Q = 955 \text{ kJ/mole pour } T > 1100^\circ\text{C}$$

4.2.2. Observations microstructurales.

L'observation au MEB de l'évolution de la microstructure a été menée sur les faces en tension et sur les faciès de rupture. En ce qui concerne les faces en tension, pour les faibles contraintes ou basses températures, on n'a pas pu observer d'importantes modifications de la microstructure, ceci peut être expliqué par la présence de nombreuses porosités et on peut supposer que la déformation se fait par des arrangements de ces pores.

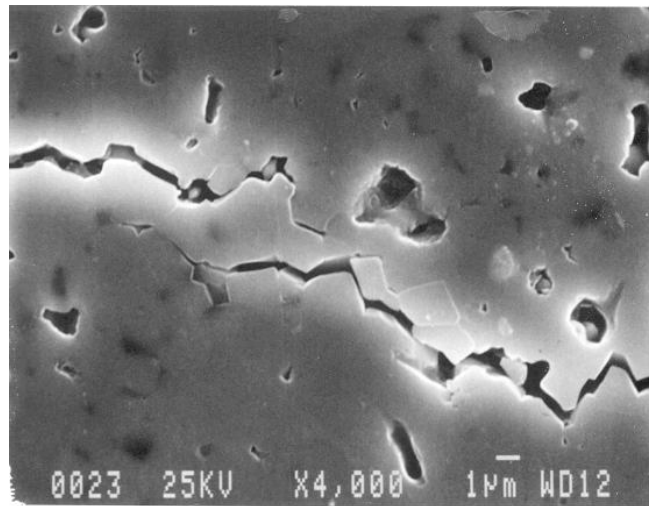


Figure 8 : Fissures sur la face en tension (53MPa-1100°C).

Par contre, pour les contraintes importantes, on a remarqué la présence de fissures qui traversent plusieurs pores en contournant les grains (Fig. 8), cette fissuration conduit à la rupture des éprouvettes. Les micrographies des figures 9 et 10 montrent les faciès de rupture d'un échantillon flué sous 42MPa et 1100°C et rompu rapidement à l'ambiante et d'un échantillon rompu au cours de l'essai de fluage. Pour le premier cas, on observe que la rupture est transgranulaire et on a un clivage surtout des gros grains, ce qui suggère que le phénomène de la croissance lente des fissures est négligeable dans ce cas. Par contre, l'observation des faciès de rupture des éprouvettes rompues pendant le fluage met clairement en évidence la nature intergranulaire de la rupture ce qui confirme le fait que la rupture est due à la croissance sous-critique des fissures. On peut donc déduire que la rupture en fluage est le résultat de deux mécanismes qui opèrent en parallèle : accumulation de l'endommagement par fluage et croissance sous-critique des fissures.

5. CONCLUSION

L'étude du comportement thermomécanique du zircon pour des températures allant de 1000 à 1200°C sous différentes contraintes, a montré que la contrainte à la rupture et la ténacité restent constantes jusqu'à environ 1100°C, et a mis clairement en évidence une température de transition à partir de laquelle on a un changement de mécanisme de déformation. La déformation est due à un écoulement visqueux et un réarrangement de la porosité existante.

D'autre part, les observations au MEB révèlent que la fissuration joue un rôle important dans la déformation ; ainsi, la rupture en fluage est le résultat de deux mécanismes qui opèrent en parallèle : accumulation de l'endommagement par fluage et croissance sous-critique des fissures.

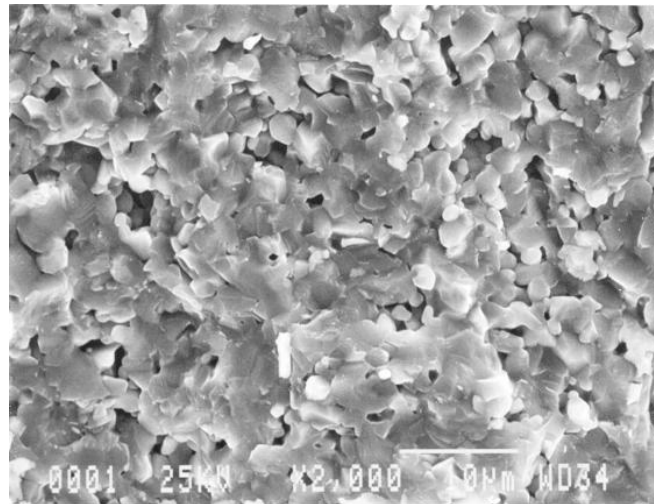


Figure 9 : Faciès de rupture d'un échantillon flué sous 42MPa-1100°C et rompu rapidement à l'ambiante.

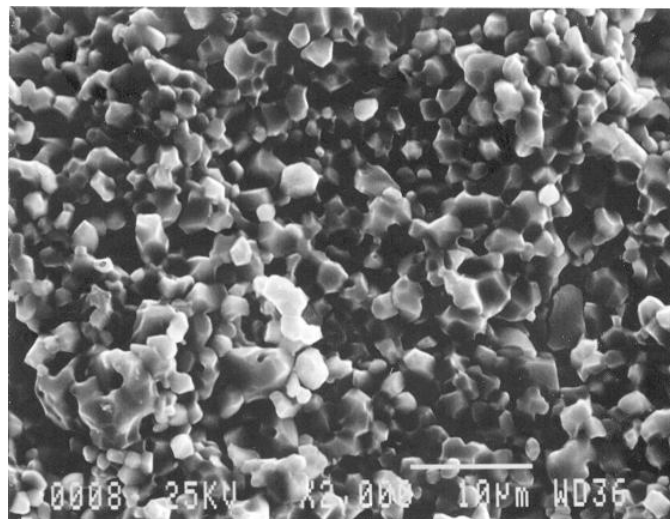


Figure 10 : Faciès de rupture après fluage (62MPa-1100°C).

REFERENCES

1. Gros H., Etude du comportement en fluage haute température de céramiques à base Alumine, Mullite et Zircon., Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1991).

2. Mori T., Yamamura H., Kobayashi H., Mitamura T., Preparation of high purity ZrSiO₄ powder using sol gel processing and mechanical properties of the sintered body, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, n° 9, pp. 2420-2426, (1992).
3. Tartaj P., Serna C.J., Moya J.S., Requena J., Ocana M., De Aza S., Guitian F., The formation of zircon from amorphous ZrO₂- SiO₂ powders, *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, n°22, pp. 6089-6094, (1996).
4. Torrecillas R., Elaboration, caractérisations microstructurale et mécanique des composites céramiques à base de mullite et zircon, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1994).
5. Ruanq O.A., Sherby O.D., On constitutive equation for various diffusion-controlled creep mechanisms, *Revue Phys. Appl.*, 23, pp. 625-637 (1988).
6. Rhanim H., Etude de la propagation lente des fissures et du comportement en fluage à haute température de la mullite, Thèse d'état, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (1996).
7. Hollenberg G.W., Terwilliger G.R., Gordon R.S., Calculation of stresses and Strains in four point bending creep tests, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 54, n° 6, pp. 196-199 (1971).
8. Rhanim H., Olagnon C., Fantozzi G., Torrecillas R., Experimental characterisation of high temperature creep resistance of mullite, *Ceramics International*, 23, n°6, pp. 497-507, (1997).
9. Carbonneau X., Etude des propriétés thermomécaniques de mullite zircone et de zircon, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1997).