



HAL
open science

Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus

Kamel Madi

► **To cite this version:**

Kamel Madi. Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT: . tel-00147059

HAL Id: tel-00147059

<https://pastel.hal.science/tel-00147059>

Submitted on 15 May 2007

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

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



ECOLE DES MINES
DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

/-/-/-/-/-/-/-/-/-/-/

THESE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité Sciences et Génie des Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Kamel MADI

le 21 décembre 2006

**Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases
sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus**

*Directeurs de thèse : Samuel FOREST
Michel BOUSSUGE*

Jury

M. D. BOUVARD	Président	Laboratoire GPM2 – INPG Grenoble
M. A. GASSER	Rapporteur	Laboratoire LMSP – Polytech'Orléans
M. T. CUTARD	Rapporteur	Laboratoire CROMeP – Ecole des Mines d'Albi Carmaux
M. J-Y. BUFFIERE	Examinateur	Laboratoire GEMMPPM – INSA de Lyon
M. M. GAUBIL	Examinateur	Centre de Recherche Saint-Gobain – CREE Cavaillon
M. D. JEULIN	Examinateur	Centre de Morphologie Mathématique – Ecole des Mines de Paris
M. S. FOREST	Examinateur	Centre des Matériaux – Ecole des Mines de Paris
M. M. BOUSSUGE	Examinateur	Centre des Matériaux – Ecole des Mines de Paris

**Centre des Matériaux P.M. FOURT de l'Ecole des Mines de Paris,
B.P. 87, 91003 EVRY Cedex**

A mes parents, Halima et Embarek

Remerciements

Au cours de cette thèse, j'ai travaillé au Centre des Matériaux au sein du groupe COCAS et du groupe CEM. C'était une belle aventure ...

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide précieuse et la collaboration de bon nombre de personnes. Mes remerciements s'adressent en premier lieu aux personnes qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail :

- Alain Gasser, rapporteur de mon mémoire, pour ses précieuses remarques,
- Thierry Cutard, rapporteur également, pour son excellente analyse du manuscrit,
- Didier Bouvard, qui a accepté la présidence du jury de thèse,
- Michel Gaubil, pour avoir suivi mon travail en l'orientant constamment vers la problématique industrielle,
- Jean-Yves Buffière, qui m'a initié à la microtomographie. Je te remercie pour tout ce que tu as fait pour Emilie et moi. Merci pour ta joie de vivre, ta générosité et tes précieux conseils!!
- Dominique Jeulin pour m'avoir transmis une partie de son héritage en morphologie mathématique. Je vous remercie tout particulièrement pour votre disponibilité, excellente réactivité et toute l'aide apportée!

Je remercie les deux acteurs principaux de cette thèse : mes directeurs de thèse, Samuel Forest et Michel Boussuge. Merci à vous deux pour m'avoir "coaché" de très près et pour toute la liberté que vous m'avez laissée. Merci à toi Michel pour ton pragmatisme légendaire, ton ouverture et ta grande disponibilité. Je me rappellerai toujours d'une de tes phrases : "Lâchez-vous!!" Merci de m'avoir fait confiance Mitch!! Longue vie à Prometheref ... oups ... Norev! Merci à toi Samuel pour m'avoir enseigné le calcul de microstructures. Merci pour ton dynamisme hors du commun, ta joie de vivre, tous tes encouragements et tes superbes idées!! Avec toi, tout est possible et désormais, j'ai du Samuel en moi :)

Je remercie Jean-Pierre Trottier et Esteban Busso de m'avoir accueilli au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris.

Je voudrais également remercier Emilie Lataste avec qui j'ai beaucoup travaillé au cours de cette thèse. Nous avons commencé notre thèse avec de la microtomographie statique sur des échantillons vierges et nous la terminons avec de la microtomographie in-situ à haute température! Merci Emilie pour ta gentillesse, ton dynamisme et ton courage : quand tu veux pour une prochaine thèse :) Un grand merci à mon ami Sylvain Gailliègue (Mac Gyver), technicien du groupe CEM. Merci pour ta simplicité et ta générosité au travail!! Je te remercie également de m'avoir soutenu et assisté pour toutes les expériences réalisées à l'ESRF. Je te tire mon chapeau pour le four que tu as conçu pour la ligne ID19 de l'ESRF en un temps record malgré le lourd cahier des charges!! Je suis très reconnaissant à Elodie Boller pour sa précieuse assistance technique lors de mes séjours à l'ESRF. Merci pour tout ce que tu as fait et que tu continues de faire avec enthousiasme!! J'adresse tous mes remerciements à François Grillon et Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon pour leur aide précieuse à l'EBSB. Merci à toi François pour tes bons conseils et ta ténacité pour obtenir ces fameuses bandes de Kikuchi!

Je remercie Luc Salvo qui a eu la gentillesse de nous passer notre première carotte sur ID15, Dominique Bernard qui nous a accueilli pendant une semaine à l'ICMCB afin d'utiliser son filtre de correction des "ring's artefacts" (étape déterminante dans mon travail de thèse)

sans oublier ... tout le personnel de l'équipe de la ligne ID19 : Peter, Paul, Wolfgang, Eva, etc. Un big merci à mon pote Franck N'Guyen pour les mini-cours en morphologie mathématique et tous les calculs que nous avons réalisés ensemble. En échange, je te lègue cephirum :) (ps : on va quand à la piscine?) Je remercie Isabelle Cabodi pour son implication et son rôle dans le programme Prometheref. Mes remerciements s'adressent également à Patrick Cordier qui m'a fait découvrir les trésors du manteau inférieur terrestre!

Je remercie Mr Pineau pour tous les échanges et discussions passionnantes sur la Science du Vivant! Je remercie tous les permanents du centre : Valérie Mounoury, Grégory Sainte-Luce, Farida Azzouz, Stephane Quilici, Jacques Besson, Georges Cailletaud, Anne Piant, Sabine Cantournet pour tout leur soutien sans oublier ... tout le personnel administratif et tout le personnel de l'atelier qui font un travail remarquable : Liliane, Martine, Isabelle, Cindy, Saro, Odile, Sylvie, Véronique M. et Véronique D., Myriam, Catherine, Antoine, Christophe, Michel, Jojo, James, Layonel (il se reconnaîtra), Francky, Julie, etc.

Un remerciement particulier à Daniel alias Patchou (merci de m'avoir transmis la course à pied!), Walter (ton humour me manque!), Valérie (j'oublierai pas ton rire!), René (Renaaaato mon compagnon), Fayçal (le musicien), Amine (Gad), Sabine, Julien (et son chat ... oups ... son tigre!), Rachid (un régime mon pote!), Haitam (reviens nous voir!), Nikolay (mon fidèle compagnon et ... poisson russe), Aurélie (t'es un rayon de soleil!) et TinMar, Mathieu (khouya!), mes amis depuis mon arrivée au centre.

Je remercie les thésards du Centre des Matériaux et du Centre de Morphologie Mathématique que j'ai côtoyés : Asmahana Zeghadi, Toufik Kanit (Mr VER), Djilali Kaddour, Sylvain Flouriot, Fouad El Houdaigui, Thierry Dillard, Ludovic Massard (j'ai transmis tes remerciements à ma maman pour le couscous!), Eladio (Zizou), Yann Duplessis Kergomard, Mélissa Delqué, Charlotte Bouchet, Nicolas Marchal, Florian Cacho et Paul-André Meury (ex-voisins), Geraldine Perrin, Eva Heripré, Julie Maisonneuve, Virginie Moreno-Lucas (ma coloc préférée), Edwige Yeugo-Fogaing, Laetitia Laurence, Guillaume Huchet, Nicolas Revuz, Raphael Salapete (Barezi), Julien Hafsaoui (1 jorky ...1 jorky!), Laurent Jeanfaivre (légendaire coach foot), Olivier Mario, Rémi Costa, Alexandre Dallloz, Olivier Amsellem, Anthony Burteau, Stephanie Nanga, Andrei Musienko, Céline Gérard, Thomas Dick, Maxime Moreaud, Romain Lerallut, Thimothée Faucon, Thibault Nion, l'équipe Foot, et ... tous ceux que j'ai oubliés!

Je voudrais rendre un hommage tout particulier à mes parents et à mes frères et soeurs. A mes parents, Halima et Embarek, je leur témoigne profondément toute mon admiration et tout mon amour. Cette thèse et toutes ces années d'études c'est pour eux, pour tous les enseignements de cette vie et pour toutes ces années où ils ont souffert en silence pour nous. A vous 2, je dis : "Bravo!! Je vous aime!!". A mes frères et soeurs, je souhaite que l'on reste toujours soudés comme les doigts d'une main. Un merci tout particulier à mon grand frère Hassen pour nous avoir transmis à tous sa passion pour les études, à ma tendre soeur Amel (Cyra) pour nous avoir apporter un peu de féminité dans cette maison de garçons, à Hakoum et son fils Salahedine pour leur humour, à Yazid (Youze) pour sa simplicité et sa patience, à Malik pour ses cascades, à Mohamed pour ses célèbres dissertations, à Bilel le petit dernier comique, à Nasser (mon septième frère) pour ses pâtisseries et ses inventions, et ... à toutes mes belles soeurs, cousins et cousines que j'ai oubliés. Une pensée également pour mon unique beau frère, Mohamed, pour sa bonne humeur et sa joie de vivre. Je voudrais rendre un spécial hommage à Youze et Wat (1 gars/1 fille) pour m'avoir soutenu toutes ces années à Paris. Merci à toi Wat pour ta complicité, t'es ma meilleure copine. Merci à toi Youze, t'es un mec en or. Je n'oublierais jamais ce que vous avez fait pour moi!! Vous êtes

exceptionnellement exceptionnels. Longue vie à vous et à mon pote Tamim !! Une big dédicace à Fifi, remarquable Tam'imitatrice, et Noonxxx, crazy comic-melo-woman, que j'ai souvent croisés pendant leur mini-séjour à Paris et qui m'ont bien fait rire (zêtes inuk!)!! Encore! Encore!

Un coucou à mes amis du 93, du 91 et du 77 : Fatna, Yamina et sa p'tite soeur Sonia, Nassima, Maité, Vanessa, Sebastien, Mohamed (Viry), Mohamed Karki (special chicken pour moi!) et tous les autres ...

Je porte un dernier hommage à mes amis d'enfance, ma seconde famille, que j'adore : Amar (qui nous a quittés trop tôt ... tu nous manques), Fateh (future Platon kho! T'es un Héros Fata!), Ouahid (le Dok ... souris un peu elkho! Quand tu veux pour des vacances à Guelma!), Nor (100% Pulp d'Amour, t'es un amour Nor!), Nouredine (Aaaah Scrogneugneu t'es unique ... Niiiiiiin!), Rafik (arrête de tricher à Risk spèce de financial manager!), Fodel (Hey Capsule!! 9 ans d'études ensemble ... ça restera gravé!), Ahmet (Mr Bean de St Martin d'Hères), Senad (la vieille... pleure pas pour le scooter!), Abdelhak (il est encore temps pour la carte d'identité), Abdelkrim (T1000 ... t'es judoka ou judorange?), F. Tebib, K. Lamsaadi, A. Gouram, N. Hamou, M. Guerfi, M. Ferkous, et tous les autres potes-ami(e)s du quartier Fontbarlettes qui se sont battus pour réussir... Je suis fier de notre parcours!!

Kamel

Résumé

Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus.

Le verre est un matériau qui connaît un réel essor. La demande accrue de nouvelles formulations pour atteindre des hauts niveaux de qualité (verre pour écrans plasma et LCD) impose des exigences toujours plus grandes pour la conception et l'optimisation des fours verriers. Les réfractaires électrofondus sont les candidats idéaux pour répondre à ces exigences. Leur procédé d'élaboration (électrofusion), proche de la fonderie des métaux, leur confère une microstructure tout à fait originale, très différente des microstructures obtenues par les procédés plus classiques (frittage) de l'industrie céramique.

L'objectif de l'étude est d'étudier les relations entre les propriétés mécaniques macroscopiques des réfractaires électrofondus, responsables de leurs propriétés d'usage, et leur structure microscopique, telle qu'elle résulte de leur procédé d'élaboration. La méthodologie utilisée dans ce travail est basée sur une approche numérique micro-macro. Nous appliquons la méthode des éléments finis à la morphologie réelle des matériaux, caractérisée par la technique de microtomographie à rayons X, à l'ESRF, au synchrotron de Grenoble.

L'exploitation de ces images permet, dans un premier temps, de mettre en évidence que les phases en présence (zircone, phase vitreuse) sont spatialement interconnectées. Si, sur une simple coupe 2D, l'allure de la microstructure s'apparente à celle d'un fritté, la réalité est beaucoup plus complexe. La forte imbrication des dendrites ("interlocking") assure l'existence d'un squelette continu de zircone. Dans un second temps, nous avons quantifié les rôles joués par les constituants à partir d'observations, par microtomographie X, d'échantillons prélevés dans des éprouvettes déformées en fluage à haute température. Le fluage semble être totalement contrôlé par la zircone, la phase vitreuse n'ayant aucun rôle structurant.

Parallèlement, des calculs par éléments finis tridimensionnels, réalisées à partir de volumes élémentaires de la microstructure réelle, permettent de modéliser une partie des phénomènes impliqués lors du refroidissement : fluage à haute température, microfissuration à basse température. La loi de fluage du squelette de zircone a été identifiée par méthode inverse à 1400°C, à partir de sa morphologie réelle 3D. Les réponses en fluage et les contraintes locales obtenues sont similaires pour les réalisations étudiées et en accord avec l'expérience. Après avoir validé notre modèle en fluage, tout l'intérêt a été de pouvoir l'appliquer à la simulation d'un refroidissement de 800°C à l'ambiante (calcul thermo-élastoviscoplastique). Les maillages des volumes étudiés contiennent un grand nombre de degrés de liberté. Nous avons donc eu recours au calcul parallèle sur un cluster de 12 bi-processeurs conduisant à des temps de calcul de 36 heures environ. Les prédictions obtenues permettent d'évaluer les niveaux de contraintes générés dans le matériau du fait du différentiel de dilatation entre les deux phases. Les risques d'endommagement par microfissuration de la phase vitreuse sont étudiés au travers d'un modèle d'endommagement non couplé, en utilisant un critère de type fragile, formulé en contrainte principale positive maximale.

Abstract

Influence of the 3D morphology of the phases on the mechanical behaviour of fused-cast refractories.

Demand of new high quality glass compositions requires a better knowledge of the design and an optimization of glass furnaces concept. Fused-cast refractories are the best candidates for this challenge. Their manufacturing process, similar to that used in metallurgical foundry, leads to an original microstructure, very different from the ones obtained by conventional techniques (sintering).

This work aims to study the macroscopic mechanical behaviour of fused-cast refractories from the knowledge of the microstructure topology and the properties of the elementary constituents. A numerical micro-macro approach is used. Finite element modeling which introduces explicitly the original microstructure morphology of the actual material, including phase distribution, is performed.

3D representations of the material have been characterized using high energy X-ray micro-tomography at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) with one of the highest resolution (0.7 microns) available on the ID19 beamline that has been used at ESRF. At first, the exploitation of these images allowed to demonstrate that both phases in the material are interconnected, contrary to sintered materials constituted of isolated grains. The sharp imbrication of the dendrites (interlocking) creates a continuous skeleton of zirconia responsible of the high creep resistance observed at high temperature. Subsequently, the roles played by the phases at high temperature (1400°C) were quantified from 3D observations of the microstructure, using X-ray micro-tomography at room temperature, of crept samples at different strain levels. Results confirm that, at high temperature, deformation is controlled by zirconia, whereas the glassy phase does not play any structural role.

In parallel, finite element simulations have been performed to simulate some of the phenomena occurring during the stage of refractories cooling : creep at high temperature and damage at low temperature. 3D grids were built from the stack of segmented images : (i) first a triangulated closed surface domain is obtained using the marching cube algorithm from 3D voxels, (ii) then an unstructured tetrahedral mesh is built on the basis of the surface triangulation using advancing front method. The creep law of the zirconia skeleton is identified by an inverse method at 1400°C, from its 3D real morphology. Numerical creep tests were performed and compared with experiments. A good agreement is revealed. Afterwards, the objective was to simulate the end of cooling (thermo-elastoviscoplastic simulations). The large size of the volumes implies grids with a high number of nodes, that require the use of a large number of parallel processors in order to perform finite element calculations. In our case, 12 bi-processors have been used (time of calculation : 36 hours). Predictions allow to quantify the level of stresses in the material caused by the differences in thermal expansion between the constituents. The large stress values calculated explain the observed microcracking of the glassy phase or of the interfaces during cooling. To quantify the risk of damage in the glassy phase, an uncoupled damage model based on the maximum positive eigen stress criterion has been formulated.

Table des matières

Introduction	v
partie A Microstructure des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon	1
I Étude bibliographique	3
I.1 Problématique	3
I.2 Les réfractaires électrofondus	3
I.2.1 Sollicitations en service	3
I.2.2 Intérêt des réfractaires électrofondus	4
I.3 Procédé de fabrication	6
I.3.1 Mise en forme de la matière	6
I.3.2 Développement de la microstructure des réfractaires électrofondus	6
I.4 Conclusion	12
II Caractérisation de la microstructure des THTZ	13
II.1 Introduction	13
II.2 Matériaux de l'étude	13
II.2.1 Analyses cristallographiques	14
II.2.2 Observations microstructurales	14
II.2.3 Analyses morphologiques	16
II.3 Propriétés des constituants	38
II.3.1 Zircon	38
II.3.2 Phase vitreuse	41
II.4 Essais de fluage à haute température	44
II.4.1 Dispositif expérimental	44
II.4.2 Résultats	44
partie B Modélisation 2D du comportement mécanique	57
III Etude bibliographique	59
IV Modélisation 2D du comportement mécanique	61
IV.1 Méthode de résolution numérique pour l'homogénéisation	61
IV.1.1 Microstructure	61
IV.1.2 Maillage	62
IV.1.3 Conditions aux limites	62
IV.1.4 Loi de comportement numérique	66

IV.2	Validation du modèle	66
IV.2.1	Propriétés des constituants	66
IV.2.2	Densité de maillage	67
IV.2.3	Surface Élémentaire	69
IV.2.4	Estimation du module d'Young effectif	71
IV.2.5	Estimation de la vitesse de fluage effective	71
IV.3	Bilan - Comparaison avec l'expérience	84
IV.3.1	Elasticité	84
IV.3.2	Fluage	84
IV.4	Influence de la topologie 3D de la microstructure ?	85
 partie C Morphologie 3D des réfractaires électrofondus		89
V	Morphologie 3D des réfractaires électrofondus	91
V.1	Microtomographie par rayons X	91
V.1.1	Le rayonnement synchrotron	91
V.1.2	Principe	92
V.1.3	La ligne ID19	94
V.2	Traitement des volumes	99
V.2.1	Filtrage des images : élimination des Rings Artefacts, artefacts annulaires	99
V.2.2	Seuillage des volumes	101
V.2.3	Représentativité des échantillons	101
V.3	Morphologie des phases	106
V.3.1	Covariance	106
V.3.2	Connectivité	107
V.3.3	Tortuosité	121
V.4	Maillage des microstructures	123
V.4.1	Algorithme de reconstruction de surface	127
V.4.2	Maillage volumique	128
 partie D Caractérisation et simulation 3D du comportement mécanique		135
VI	Caractérisation et simulation 3D du comportement mécanique	137
VI.1	Simulation du comportement élastique à 600°C	137
VI.1.1	Densité de maillage	138
VI.1.2	Volume élémentaire représentatif	138
VI.1.3	Résultats	140
VI.1.4	Influence de la quantité de phase vitreuse	140
VI.2	Étude des mécanismes de déformation à haute température	144
VI.2.1	Tortuosité	146
VI.2.2	Covariance	147
VI.2.3	Bilan	147
VI.3	Simulation numérique du fluage à haute température	158
VI.3.1	Dissolution sélective de la phase vitreuse	158
VI.3.2	Identification d'une loi en fluage pour la zircone à 1400°C	163
VI.3.3	Simulation du comportement en fluage à 1400°C	165

partie E Applications : simulation des phénomènes impliqués lors de la "recuisson"	175
VII Bibliographie	177
VII.1 Étude du refroidissement à l'échelle d'un bloc	177
VII.2 Synthèse des travaux du programme PROMETHEREF	178
VII.2.1 Étude de l'endommagement après traitements thermiques	178
VII.2.2 Mécanismes d'endommagement au cours d'un cycle thermique	179
VIII Simulation du refroidissement de 800°C à l'ambiante	185
VIII.1 Conditions de calcul	185
VIII.1.1 Conditions aux limites	185
VIII.1.2 Volumes élémentaires	185
VIII.1.3 Calcul parallèle	187
VIII.1.4 Zones sélectionnées pour l'étude	188
VIII.2 Étude des contraintes résiduelles	188
VIII.2.1 Distributions de contraintes dans la phase vitreuse	190
VIII.2.2 Distributions de contraintes dans la zircone	191
VIII.2.3 Bilan	197
VIII.3 Étude des mécanismes d'endommagement	206
VIII.3.1 Contraintes et directions principales dans les phases	206
VIII.3.2 Effet de surface libre	208
VIII.3.3 Conclusion	208
VIII.4 Estimation de l'endommagement dans la phase vitreuse	220
VIII.4.1 Indicateur d'endommagement	220
VIII.4.2 Contrainte de rupture	220
VIII.4.3 Taux d'endommagement	221
VIII.4.4 Effet du maillage sur l'endommagement	221
VIII.4.5 Comparaison avec l'expérience	222
IX Résumé et Conclusions	229
IX.1 Représentativité	229
IX.2 Synthèse des résultats	230
IX.2.1 Microstructure	230
IX.2.2 Rôle des phases à haute température	230
IX.2.3 Etude du refroidissement	231
IX.3 Perspectives	232
IX.3.1 Etude paramétrique : impact sur la fabrication	232
IX.3.2 Essais in-situ à haute température	232
IX.3.3 Vers le design de microstructure	233
partie F Annexes	235
A Estimating RVE sizes for 2D/3D viscoplastic composite materials	237
A.1 Introduction	237
A.2 Numerical tools for homogenization problems	237
A.2.1 Generic representation of the microstructure	237
A.2.2 Constitutive equations	239
A.2.3 Finite element meshing	239
A.2.4 Ensemble average	240

A.2.5	Boundary conditions	241
A.2.6	Apparent viscoplastic properties	241
A.3	Statistical definition of the size of the RVE	242
A.4	Results	243
A.4.1	2D/3D Fluctuations of the effective property	243
A.4.2	2D/3D Computations of the Integral Range	244
A.5	Discussion	246
A.5.1	Comparison with other properties	246
A.5.2	Determination of the size of the Representative Volume Element	248
A.6	Conclusions and prospects	248
B	Étude paramétrique : impact sur la fabrication	251
C	Développement d'un four pour la microtomographie	263

Introduction

CONTEXTE ET ENJEUX INDUSTRIELS

Un des premiers métiers du groupe Saint-Gobain, créé initialement par Colbert en 1665 pour fabriquer des miroirs, est la production de verre. Depuis, ce matériau connaît un réel essor et le groupe a acquis un savoir-faire exceptionnel dans les procédés de fusion à haute température et la construction des fours. Cette croissance régulière est le fruit d'une longue tradition du groupe, celle de se trouver toujours à la pointe du progrès technologique dans chacun de ses métiers tout en mettant en oeuvre une stratégie de développement basée sur des critères de développement durable (matériaux qui préservent l'environnement, matériaux pour les énergies renouvelables, recyclage des produits en fin de vie, etc.). L'activité Céramiques Réfractaires et Plastiques fait partie du pôle Matériaux Haute Performance. Elle représente 2.2 Milliards d'euros de chiffre d'affaires, soit 6% du chiffre d'affaires du groupe en 2005. Le pôle est leader mondial pour la production de réfractaires pour l'industrie verrière.

La demande accrue de nouvelles formulations, pour atteindre des hauts niveaux de qualité de verre (verres spéciaux pour écrans plasma et LCD) et pour faire face à la concurrence, impose des défis toujours plus grands pour la conception et l'optimisation des fours verriers. Parmi la gamme de réfractaires dont dispose la Branche Céramique, les réfractaires électrofondus sont les candidats idéaux pour faire face à ces exigences. Leur apparition vers 1935, puis leurs développements successifs sont à la base des progrès de l'industrie verrière. Ils sont obtenus par fusion au four électrique, puis moulage et usinage avant d'être montés et assemblés sur site pour constituer le four verrier. A titre indicatif, un four de type "float", pour la fabrication de verre plat, mesure environ 70 m de long avec un bassin de fusion qui peut atteindre plus de 500 m². La production journalière de ce type de four se situe entre 150 et 900 tonnes de verre avec une durée de vie entre 7 et 13 ans.

Techniquement et économiquement, le choix des réfractaires est un des éléments les plus importants dans la conception des fours de fusion du verre. D'un point de vue technique, leur procédé d'élaboration (électrofusion), proche de la fonderie des métaux, leur confère une microstructure tout à fait originale à l'origine des excellentes résistances à la corrosion et au fluage. D'un point de vue économique, les réfractaires représentent une part importante du coût du four. Par exemple, dans un four en boucle avec régénérateur de 80m², les réfractaires représentent 60% du coût de première installation. De plus, à chaque réparation, une grande partie des réfractaires sont changés. L'intervalle entre deux réparations (appelé "campagne") peut varier entre 5 et 12 ans, suivant la qualité des réfractaires et les conditions d'exploitation. Il faut rajouter à cela la tirée cumulée (tonnage de verre produit entre deux réparations) qui permet de chiffrer l'incidence du coût des réfractaires utilisés pour la réparation dans

le coût du verre produit. Un surinvestissement dans les réfractaires peut être rentable s'il permet d'augmenter les rendements (la tirée cumulée) et d'améliorer la qualité du verre. Il est également important d'avoir une usure homogène des réfractaires garnissant les parties du four afin d'éviter un arrêt de l'ensemble par suite d'un seul point faible dans les maçonneries.

OBJECTIFS INDUSTRIELS

Pendant des années, les recherches sur les réfractaires électrofondus se sont essentiellement orientées vers leur résistance à la corrosion par le verre en fusion qui limite la durée de vie des fours (actuellement 10 à 15 ans). Au fur et à mesure du développement des réfractaires électrofondus, les réfractoristes se sont aperçus que la faisabilité de nouveaux produits était complètement liée au comportement thermomécanique, particulièrement lors de l'étape de "recuisson", ou refroidissement contrôlé des blocs, étape critique au cours de laquelle le matériau subit des phénomènes complexes que nous décrirons plus en détail dans le manuscrit.

Le programme de recherche PROMETHEREF (PROpriétés MEcaniques et THERmiques des REfractaires) (Boussuge, 2003; Boussuge, 2004; Boussuge, 2005), dans le cadre duquel ces travaux ont été réalisés, a associé cinq laboratoires et trois groupes d'industriels pendant quatre ans pour étudier les propriétés thermomécaniques de deux types de réfractaires (bétons et électrofondus). Dans le cas des matériaux réfractaires électrofondus développés par le groupe Saint-Gobain et produits par la Société Européenne de Production des Réfractaires (SEPR, située au Pontet, près d'Avignon), les priorités industrielles sont justement d'améliorer la faisabilité des produits en augmentant les rendements, d'optimiser la conception et la fiabilité des fours verriers et d'aider au développement de nouveaux produits. Pour y parvenir, le projet est centré sur le comportement des matériaux lors de l'étape de recuisson, avec comme objectifs :

- d'identifier des modèles de comportement mécanique intégrant la viscoplasticité, qui permettront de réaliser des calculs de structure dans les conditions de refroidissement. Cela passe par le développement de dispositifs et de procédures d'essais à haute température afin de constituer une base de données expérimentales (Massard, 2005),
- d'étudier l'évolution des propriétés thermiques et mécaniques au cours de cycles ou de paliers en température afin d'investiguer les mécanismes de déformation et d'endommagement et d'établir des critères de rupture (Lataste, 2005; Yeugo-Fogaing, 2006),
- de modéliser le comportement mécanique des matériaux à partir de la connaissance de la microstructure et des propriétés des constituants, pour aider à la compréhension et à l'amélioration de la fabrication des matériaux, objectifs principaux de cette thèse.

Les différentes thèses impliquées dans ce projet se sont penchées sur différentes échelles : l'échelle des constituants, l'échelle de l'éprouvette et plus récemment l'échelle d'un bloc (Moreno, 2008). Dans le cadre de ma thèse, nous avons travaillé à l'échelle des constituants (zircone, phase vitreuse). Le matériau de l'étude est un réfractaire électrofondu à très haute teneur en zircone que nous présenterons dans la partie A. Les principaux objectifs de ce travail sont :

- de concevoir un modèle numérique de changement d'échelle capable de prendre en compte la morphologie réelle 3D des réfractaires électrofondus et les propriétés des constituants,
- d'identifier les mécanismes de déformation à haute température (fluage) et de définir les rôles joués par les constituants : zircone et phase vitreuse,
- de simuler le comportement mécanique de ces matériaux à haute température,

- de simuler les phénomènes impliqués au cours du refroidissement, pour comprendre les mécanismes de déformation et d'endommagement, dans le but d'améliorer la fabrication des matériaux.

Pour les besoins de l'étude, des matériaux modèles contenant différentes teneur en phase vitreuse ont été élaborés par le Centre de Recherches et d'Etudes Européen de Saint-Gobain (CREE) à Cavaillon. L'intérêt de ces matériaux modèles sera :

- d'étudier numériquement puis de valider expérimentalement l'influence de la quantité de phase vitreuse sur le comportement mécanique des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone : rigidité, résistance au fluage, etc.
- d'étudier l'influence de la quantité de phase vitreuse sur la morphologie des phases : agencement spatial, connectivité, etc.

In fine, la compréhension de l'influence de la morphologie des phases sur le comportement mécanique des réfractaires électrofondus permettra de formuler de nouveaux matériaux dans le sens d'une amélioration du couple faisabilité-fonctionnalité.

DEMARCHE SCIENTIFIQUE ADOPTEE

La démarche de la thèse est basée sur une approche numérique de la mécanique des matériaux hétérogènes : le calcul de microstructure, discipline en plein essor ces dernières années (Cailletaud et Forest, 2003; Forest, 2006). Le calcul de microstructure s'effectue en trois étapes essentielles :

- identifier une représentation réaliste de la microstructure (virtuelle ou réelle),
- choisir la méthode de résolution numérique du problème à résoudre. Dans ce travail, nous utilisons la méthode des éléments finis en imposant des conditions aux limites qui reflètent au mieux l'état in-situ du VER (Volume Élémentaire Représentatif),
- identifier les lois de comportement des constituants.

Lorsque la morphologie du matériau est complexe ou lorsque le contraste entre les propriétés des constituants est très important, comme c'est le cas pour les réfractaires électrofondus, les modèles analytiques (modèles auto-cohérents, bornes, etc.) ne sont pas adaptés pour déterminer les propriétés effectives. Le calcul de microstructure devient alors un outil incontournable.

Dans cette thèse, la morphologie complexe des réfractaires électrofondus a été caractérisée par la technique de microtomographie par rayons X. Cette technique non destructive permet de localiser finement toute hétérogénéité, singularité, vide ou inclusion présents dans un objet, ainsi que de vérifier l'assemblage et le positionnement des phases. L'application de cette technique dans le domaine de la science des matériaux est très récent. Par exemple, les premières expériences de microtomographie mettant en oeuvre le rayonnement synchrotron datent d'une dizaine d'années seulement. Dans cette thèse, nous nous sommes beaucoup investis dans cette voie "Imagerie 3D" en collaboration très étroite avec l'INSA de Lyon (GEMPPM : E. Lataste, J-Y. Buffière) (Lataste, 2005) et l'ESRF (E. Boller). Deux propositions d'expérience sur les réfractaires électrofondus ont été acceptées à l'ESRF, au synchrotron de Grenoble. La première a porté sur la caractérisation 3D, à température ambiante, de matériaux vierges et préalablement déformés à haute température : des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone, matériaux de l'étude, et des AZS (Alumine-Zircone-Silice) (Lataste et al., 2004). Les travaux présentés dans cette thèse exploitent ces données. La seconde proposition avait une vocation plus ambitieuse : réaliser des essais in-situ, en température, en utilisant la microtomographie par rayons X pour étudier

l'évolution de la microstructure 3D au cours d'un cycle thermique (Lataste et al., 2006). Un four répondant à un cahier des charges drastique a ainsi été conçu et développé au Centre des Matériaux d'Evry par S. Gailliègue, en collaboration active avec le personnel de la ligne ID19 de l'ESRF (Elodie Boller).

L'accès à l'information réelle 3D du matériau devient un atout déterminant en science des matériaux et présente un intérêt multiple. Couplée avec d'autres techniques expérimentales (MEB, EBSD), la microtomographie permet de décrire de manière très riche la microstructure réelle à coeur des matériaux, ce qui vient compléter et souvent corriger les observations en surface. Les parties A et C de la thèse, dédiées à des observations et caractérisations 2D et 3D de la microstructure, s'intéresseront à cet aspect. Couplée avec la microtomographie, les techniques d'analyses d'images permettent de quantifier des images 3D de matériaux déformés en fluage à haute température, ce qui procure, après comparaison avec des états vierges, une meilleure compréhension des mécanismes de déformation dans les phases. C'est l'objectif que nous nous sommes fixés dans la partie D.

Enfin, couplée avec la méthode des éléments finis, la morphologie réelle 3D obtenue permet, lorsque le comportement mécanique des constituants a bien été identifié, :

- de prévoir les propriétés physiques du matériau : module d'Young, vitesse de déformation, conductivité thermique, etc.
- d'accéder aux champs de contrainte ou de déformation à l'intérieur de la microstructure au cours d'un essai de fluage ou d'un refroidissement, démarche qui peut s'avérer très longue (voire impossible) expérimentalement, pour une meilleure compréhension des mécanismes de déformation,
- de prévoir les mécanismes locaux d'endommagement pilotés par les contraintes maximales atteintes localement au sein de la microstructure.

Ce sont les points que nous aborderons dans les parties D et E de la thèse. Les volumes de matière que nous avons considérés sont de l'ordre du millimètre cube. Cette échelle est bien inférieure à celle d'une éprouvette, d'un bloc ou d'un four verrier, ce qui soulève des questions liées aux effets d'échelle. De plus, la microstructure des réfractaires électrofondus est obtenue par un procédé de type fonderie (électrofusion). Ce type de procédé, qui confère aux matériaux de bonnes propriétés mécaniques, est à l'origine de nombreux défauts dans le matériau : porosités, répartition inégale de la phase vitreuse, effets de trempe, sédimentation, etc. Notre approche ne tient pas compte des effets d'échelle et de toutes les hétérogénéités liées au procédé. Nous avons travaillé à l'échelle des phases, zircon et phase vitreuse, sur des zones de matière homogènes.

On ne peut cependant envisager d'étudier le comportement mécanique en fluage des réfractaires électrofondus sans s'être intéressé au préalable à la taille du VER, problème crucial en homogénéisation. Comme nous allons l'étudier dans la première partie de la thèse, les réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon (matériaux de l'étude) sont fabriqués par coulée suivant un procédé de type fonderie, proche de celui des métaux. Ils sont constitués par environ 88% d'une phase dure, la zircon (polycristalline), et 12% d'une phase molle (amorphe), la phase vitreuse. Si en dessous de 600°C, le contraste entre les vitesses de déformation des constituants est encore faible (les deux phases sont élastiques avec un contraste de 3 environ entre les modules d'Young), il augmente rapidement à partir de 600°C. A 800°C, ce contraste vaut environ 1000 pour une contrainte appliquée de 10 MPa, ce qui est déjà considérable.

L'annexe A de cette thèse est justement consacrée à la notion de VER dans le cas d'un matériau biphasé viscoplastique (Madi et al., 2006a). Nous utilisons alors le calcul

de microstructure comme méthode d'homogénéisation numérique. Le VER est défini, non pas comme une taille critique minimale contenant toute l'information statistique, mais de manière statistique à partir d'un jeu de paramètres donnés : propriété attendue, contraste des propriétés entre les phases, fractions volumiques des phases, précision de l'estimation des propriétés, nombre de réalisations. Cette méthode a déjà fait ses preuves en élasticité pour de forts contrastes (Kanit et al., 2003). Elle est cependant plus facile à mettre en oeuvre lorsque la microstructure du matériau peut être générée virtuellement à partir d'un modèle aléatoire de morphologie. Pour des morphologies simples, un tel outil de modélisation de la microstructure est envisageable et représente un avantage majeur pour faire varier la taille et le nombre de réalisations d'une microstructure. La microstructure des réfractaires électrofondus est encore trop complexe pour espérer pouvoir la générer virtuellement de manière réaliste. C'est pourquoi nous avons fait le choix de privilégier une étude générique à partir d'un matériau biphasé virtuel généré à partir d'une mosaïque de Voronoï.

La démarche que nous avons utilisé pour déterminer la taille du VER est proposée dans (Kanit et al., 2003). Nous l'avons appliquée à un cas non-linéaire (fluage). La procédure consiste à étudier les propriétés apparentes de volumes de différentes tailles. Pour chaque volume, la moyenne d'ensemble est déterminée sur un nombre suffisant de réalisations et l'on étudie l'évolution de la moyenne et de la variance en fonction de la taille du volume. Une formulation de la portée intégrale en fluage est proposée et utilisée afin de relier l'erreur de l'estimation des propriétés effectives à la définition de la taille du VER. Ces travaux permettent d'estimer par exemple, pour une précision et un nombre de réalisations données, le nombre de grains à considérer pour la taille du VER (2D/3D) en fluage. Une application de ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe de recherche de Patrick Cordier au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES) de Lille (Madi et al., 2005).

La représentativité des volumes de réfractaires électrofondus, caractérisés par la technique de microtomographie par rayons X, va donc dépendre de la propriété visée, du contraste des propriétés entre les phases et du nombre de réalisations. Travaillant sur des images réelles, nous sommes limités par le nombre de réalisations. Nous avons donc pris des précautions sur le choix des volumes afin de garantir un maximum d'information statistique (partie C). Nous discuterons, en conclusion, la représentativité des volumes pour les propriétés étudiées (élasticité, fluage).

PLAN DE LA THESE

Cette thèse s'articule donc autour de cinq parties. La première partie est consacrée à une description 2D de la microstructure, étape essentielle avant tout traitement. Des observations et des analyses morphologiques des constituants de la microstructure y sont décrites. Les propriétés mécaniques des constituants sont caractérisées et discutées. A partir d'images 2D, maillées, de la microstructure, nous modélisons dans la seconde partie le comportement mécanique des réfractaires électrofondus en élasticité et en fluage. Les résultats, discutés et comparés à l'expérience, permettent de conclure qu'une représentation 2D de la microstructure est insuffisante pour expliquer l'excellente résistance au fluage des réfractaires électrofondus. Ceci nous amène à considérer la troisième direction en caractérisant la morphologie 3D des matériaux dans la partie C. Nous introduisons des concepts de morphologie mathématique pour décrire la connectivité (percolation géométrique) et la tortuosité des phases, que nous relierons aux propriétés mécaniques des matériaux. A partir de maillages volumiques du matériau, nous simulons dans la partie D le comportement mécanique : (i) la percolation géométrique et mécanique est étudiée sur des matériaux virtuels

construits à partir de la morphologie réelle, (ii) les mécanismes de déformation en fluage à haute température sont étudiés en quantifiant par analyses d'images des états vierges et déformés, (iii) le comportement en fluage de la zircone est identifié à partir de sa morphologie réelle 3D, (iv) le comportement en fluage des matériaux est simulé et les hétérogénéités de contraintes dans les phases sont étudiées. Enfin, la dernière partie est dédiée à la simulation de la fin du refroidissement. Nous étudions les contraintes résiduelles dans le matériau à la fin du refroidissement, les risques de microfissuration et les modes de rupture dominants.

Première partie

**Microstructure des réfractaires
électrofondus à très haute teneur
en zircon**

Chapitre -I-

Étude bibliographique

I.1 Problématique

Après une présentation succincte des sollicitations en service et des principaux avantages des réfractaires électrofondus, nous présenterons l'intérêt du procédé de fabrication de ces matériaux, qui leur confère une microstructure tout à fait particulière par rapport aux procédés classiques traditionnellement utilisés dans l'industrie céramique.

I.2 Les réfractaires électrofondus

En service, au contact du verre en fusion, les réfractaires électrofondus sont le siège de diverses agressions de différentes natures. Comprendre l'origine de ces sollicitations est déterminant pour améliorer les propriétés physiques des matériaux, augmenter la durée de vie des fours verriers, et, en même temps, le niveau de qualité des verres produits.

I.2.1 Sollicitations en service

Les réfractaires électrofondus sont essentiellement utilisés pour constituer les parois internes des fours verriers (figure I.1a). Suivant l'endroit où ils se trouvent dans le four, ils vont subir des sollicitations d'origines diverses : thermiques, chimiques-électrochimiques (corrosion) et mécaniques (Massard, 2005; Alper, 1966) :

- sollicitations thermiques : elles sont provoquées par la haute température et les gradients de température qui affectent une grande partie du four. Les réfractaires électrofondus ont un rôle de barrière thermique protégeant la structure externe métallique (casing) du four.
- sollicitations chimiques-électrochimiques : elles se traduisent par de la corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : (i) la corrosion du réfractaire au contact du verre et des fumées. Cette corrosion peut notamment donner lieu à la corrosion dite "coup de sabre" qui s'accompagne d'une usure du réfractaire au point triple verre-réfractaire-fumées. Cette corrosion provoque dans le verre des défauts, tels que les petites inclusions rigides de réfractaires (ou pierres) dans le verre, des cordes ou particules dissoutes dans le verre et des bulles engendrées par des réactions d'oxydoréduction au contact verre-réfractaire; (ii) la corrosion par le bain de verre en

- fusion ; (iii) l'exsudation (oxydation interne) : le procédé d'électrofusion peut conduire à la création de produits (blocs de réfractaires) réduits en raison de l'utilisation d'électrodes en graphite à haute température. Sous atmosphère oxydante (au contact du verre), les produits métalliques réduits par l'électrode s'oxydent, ce qui implique un dégagement gazeux qui fait expulser vers la surface la phase vitreuse présente dans certains produits (THTZ, AZS).
- sollicitations mécaniques : essentiellement causées par la gravité, elles sont présentes dans les parties supérieures du four et affectent les voûtes de fours (figure I.1b) qui, en service, peuvent fluer sous leur propre poids.

I.2.2 Intérêt des réfractaires électrofondus

Les matériaux réfractaires qui équipent les fours verriers se divisent en deux catégories : les réfractaires agglomérés qui sont fabriqués par un frittage classique et les réfractaires électrofondus qui sont élaborés par coulée. Le choix de la nature du réfractaire dépend de plusieurs facteurs : la nature du verre, la température, la position dans le four, etc. On peut distinguer quatre grandes familles de réfractaires électrofondus : les AZS (Alumine-Zircone-Silice), les AZSC (Alumine-Zircone-Silice-Chrome), les THTZ (Très Haute Teneur en Zircone) et les HA (Haute teneur en Alumine). Parmi ces familles de réfractaires électrofondus (Massard, 2005), deux produits ont été sélectionnés dans le cadre du programme de recherche PROMETHEREF : un AZS (référence commerciale ER1711) et un THTZ (référence commerciale ER1195). Le tableau I.1 résume les compositions moyennes de ces matériaux.

Les AZS sont certainement les réfractaires les plus anciens et les plus utilisés dans la construction des fours verriers et ont déjà fait l'objet de plusieurs études, que ce soit d'un point de vue de leur résistance à la corrosion (Alper, 1966) ou bien de leur chemin de solidification (Alper et al., 1970; Gaubil, 1996). Ils sont très utilisés dans les zones du four en contact avec le verre (Lataste, 2005; Massard, 2005). Depuis leur apparition il y a quarante ans environ, le niveau de qualité et la quantité de verre produite ont considérablement augmenté. La figure I.2a illustre la microstructure de ces matériaux. Elle se caractérise par la présence d'une zircone primaire sous forme de dendrites (en blanc), d'un eutectique corindon-zircone (blanc ou sombre, le corindon ayant dans ce dernier cas un niveau de gris proche de la phase vitreuse) et d'une phase vitreuse (en sombre).

Le THTZ est un matériau qui a connu un réel succès dans les années 1990 pour augmenter la résistance à la corrosion dans certains verres spéciaux (vitrocéramique, borosilicate, etc.) et également dans certaines parties sensibles du four (dalles, gorges, niches d'enfournement, feeders, etc.). Sa microstructure, présentée en figure I.2b, révèle un matériau biphasé constitué de cristaux de zircone primaire (gris) entourés par une phase vitreuse (sombre).

Les réfractaires électrofondus possèdent une très haute densité absolue qu'il serait difficile, et donc très coûteux, d'obtenir par frittage. La porosité dans un réfractaire électrofondu est une porosité fermée qui ne dépasse pas 5%, alors que dans un produit fritté utilisé dans les fours de verrerie, la porosité peut varier de 10 à 20% (Massard, 2005). Cette propriété confère aux réfractaires électrofondus une excellente résistance à la corrosion, environ cinq fois supérieure à celle d'un produit fritté (Massard, 2005). Cette dernière caractéristique est liée directement à la morphologie des phases cristallines et en particulier la structure cristalline de la zircone que nous allons discuter dans le paragraphe suivant. Cette morphologie qui résulte du procédé de fabrication est fondamentalement différente de celle d'un matériau obtenu par

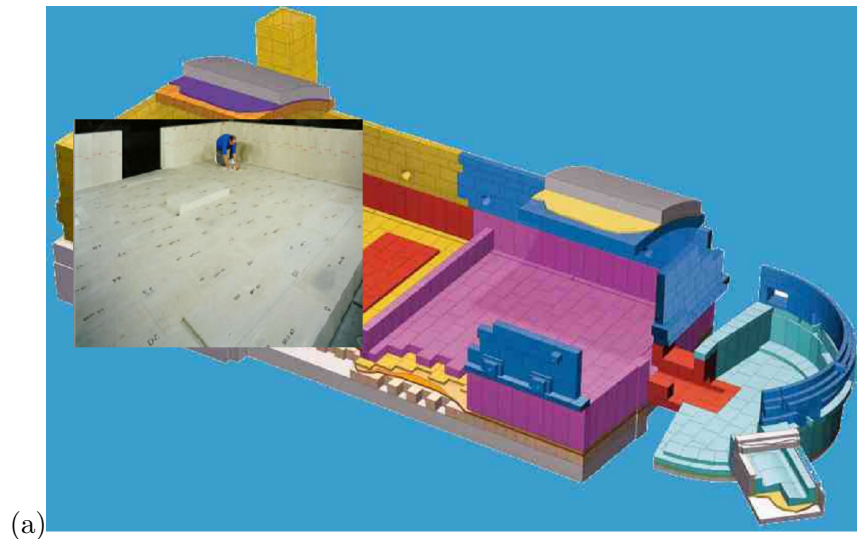


Fig. I.1 – (a) représentation schématique d'un four verrier, (b) voûte de four verrier (thèse L. Massard (Massard, 2005)).

Famille	Nom commercial (SEPR)	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Autres
THTZ	ER1195	94	4.5	1.25	0.3	0.3
AZS	ER1711	41	12	45.7	1	1.3

Tab. I.1 – Composition moyenne d’un AZS et du THTZ (en % massique).

frittage, procédé classique dans l’industrie céramique.

I.3 Procédé de fabrication

I.3.1 Mise en forme de la matière

Le procédé de fabrication des réfractaires électrofondus s’apparente à un procédé de type fonderie des métaux. La solidification permet la création de produits possédant une très haute densité. Après fusion de la matière solide (pulvérulente ou en morceaux) dans un four à arc (Zanoli, 1994) (four électrique triphasé de type Héroult à 3 électrodes, figure I.3), le liquide est coulé dans des moules puis vient l’étape de ”recuisson” ou refroidissement contrôlé des blocs, étape critique qui peut durer deux à trois semaines. Les différentes méthodes de recuisson et les types de moules utilisés dépendent de la nature des produits fabriqués et sont décrits dans (Massard, 2005). La cuve du four est constituée par une armature en acier refroidie par eau. Le liquide en fusion se solidifie au contact de la paroi et forme une paroi isolante protégeant le métal des hautes températures (technique de l’auto-creuset). Durant l’étape de ”recuisson”, le matériau est le siège de forts gradients thermiques auxquels vont s’ajouter d’autres phénomènes physiques (Massard et al., 2004; Massard, 2005; Lataste, 2005; Yeugo-Fogaing, 2006) :

- un fluage à haute température,
- le passage du changement de phase de la zircone (aux alentours de 950°C au refroidissement), qui peut affecter le comportement mécanique du matériau et qui peut conduire à un endommagement,
- une microfissuration, à des températures sensiblement inférieures à la température de transition vitreuse du verre $T_g = 780^\circ\text{C}$, créée par le différentiel de dilatation des phases et qui entraîne une chute du module d’Young entre 200°C et 400°C,
- une chute du module d’Young qui se poursuit pendant plusieurs jours à température ambiante (extension des microfissures, probablement par corrosion sous contrainte).

De manière analogue à la fonderie des métaux, les produits obtenus après solidification peuvent présenter des défauts majeurs : retassures et macro-porosités, hétérogénéités chimiques, sédimentations, zones trempées, macrofissures.

I.3.2 Développement de la microstructure des réfractaires électrofondus

Les propriétés des produits obtenus par solidification (mécaniques, résistance à la corrosion, etc.) dépendent naturellement de la structure de solidification. Afin de mieux comprendre le mode de croissance cristalline des réfractaires électrofondus (semblable aux métaux), nous allons rappeler dans un premier temps quelques concepts de base associés au processus de germination, croissance dans les métaux (Lesoult, 1986; Winegard, 1971; Kurz et Fisher, 1988; Elliott, 1983). Nous discuterons ensuite les enseignements de certaines études (Alper, 1966; Alper et al., 1970; Gaubil, 1996), qui portent sur la solidification d’une gamme de matériaux réfractaires électrofondus utilisés dans l’industrie verrière. Nous terminerons sur les travaux de J.D. Hunt et K.A. Jackson (Hunt et Jackson, 1966; Jackson et al., 1966;

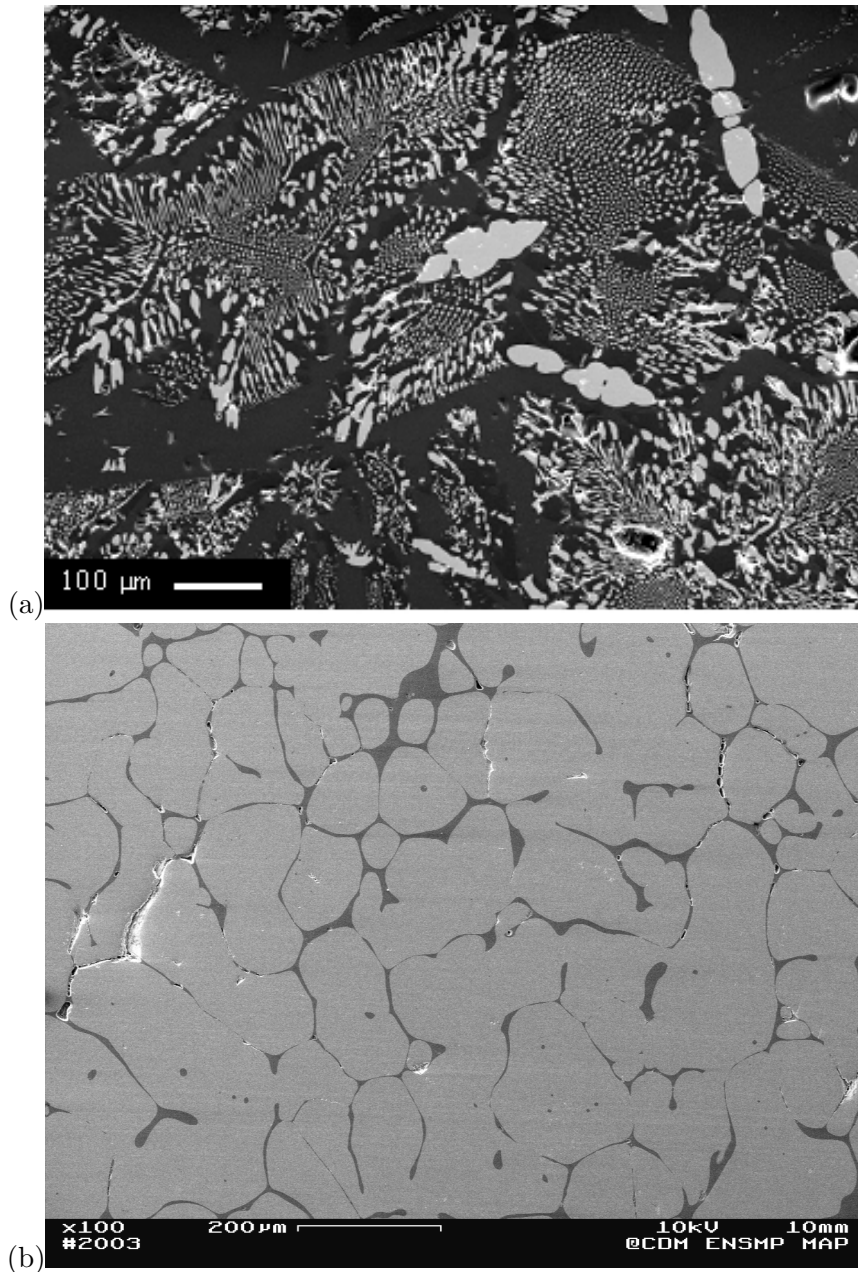


Fig. I.2 – Photos MEB (images en mode électrons secondaires) : (a) AZS (Alumine-Zircone-Silice / thèse E. Lataste ([Lataste, 2005](#))), (b) THTZ (Très Haute Teneur en Zircone).



Fig. I.3 – Électrodes d'un four à arc plongeant dans le bain en fusion.

Jackson et Hunt, 1966; Jackson et Hunt, 1965; Jackson, 1967; Jackson, 1958b; Jackson, 1958a) qui ont développé des théories pour prédire la morphologie des phases solidifiées.

a) Germination

La transformation liquide-solide, qui a théoriquement lieu à une température unique T_F (température de fusion) s'accompagne d'un dégagement de chaleur latente ou enthalpie de fusion L . Elle se traduit par un changement d'ordonnancement de courte (liquide) à longue (solide) portée et donc d'une variation d'entropie : $\Delta S_F = \frac{L}{T_F}$. Expérimentalement, on observe très souvent que la solidification commence à une température inférieure à la température de fusion (figure I.4). On dit alors que le liquide est en surfusion (état instable). La surfusion est reliée au processus de germination du premier élément solide, processus coûtant beaucoup d'énergie.

Deux formes de germination peuvent survenir lors de la solidification d'un métal : la germination homogène et la germination hétérogène. Le premier type de germination est appelé germination homogène car la formation des germes fait passer un système homogène (liquide seulement) à un système hétérogène (liquide + cristaux). Le germe homogène se forme à partir d'un amas d'atomes s'étant regroupés spontanément pour former une particule solide. Si, à une température donnée, l'amas d'atomes a un rayon inférieur à un rayon critique, il est instable et refond immédiatement. En revanche, si la particule formée est de rayon supérieur au rayon critique, elle est stable et peut être considérée comme un germe pour amorcer un futur grain. Le rayon critique r^* d'un germe qui se forme dans un liquide peut s'exprimer sous la forme :

$$r^* = \frac{2\gamma_{s/l}}{\Delta T \Delta S_F} \quad (\text{I.1})$$

où $\gamma_{s/l}$ est l'énergie d'interface solide-liquide, ΔT l'écart de température de surfusion et ΔS_F l'entropie de fusion. Plus la surfusion est grande, plus le liquide aura tendance à se transformer en solide. Dans la pratique industrielle, il est cependant bien connu que le métal liquide supporte rarement une surfusion de plus de quelques degrés sans se solidifier. Des

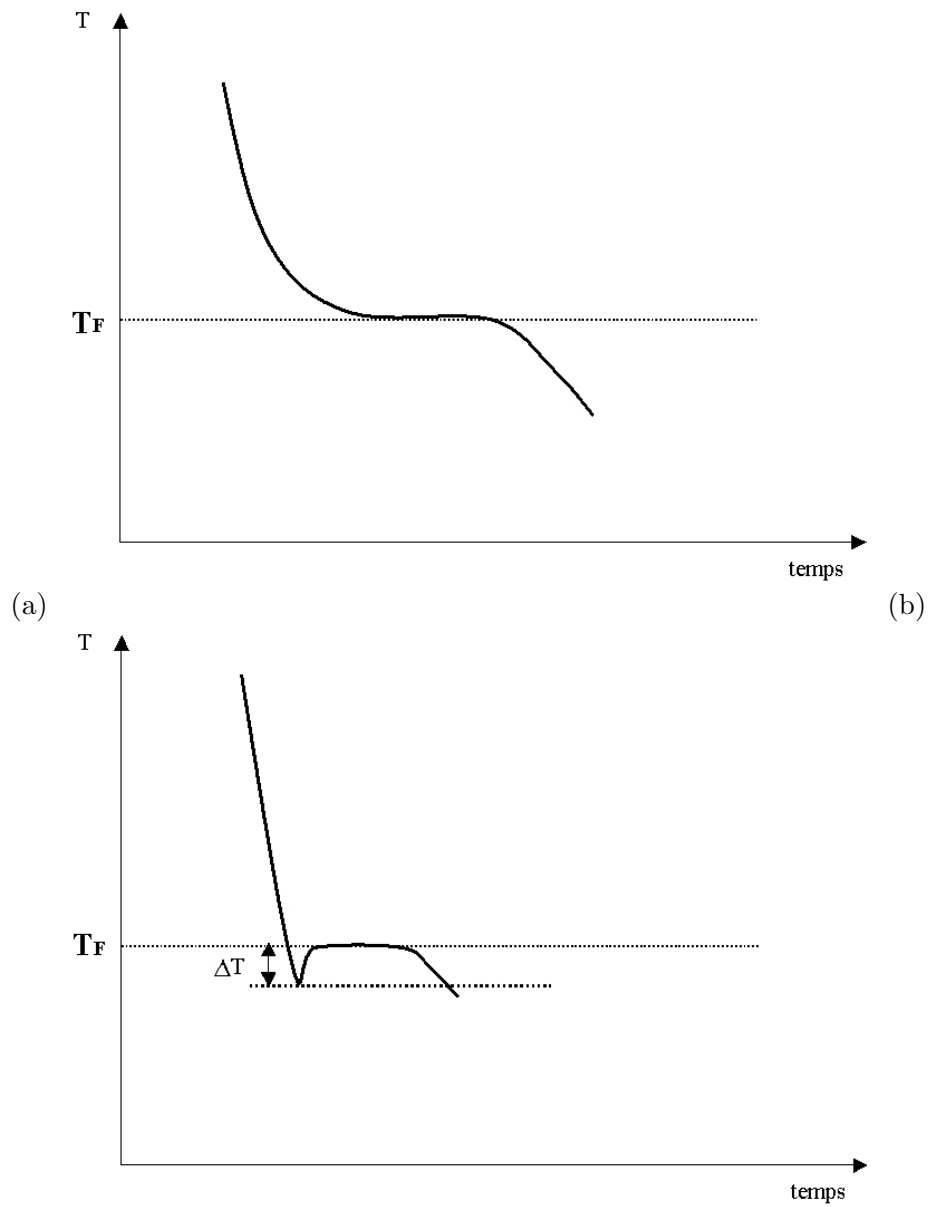


Fig. I.4 – Transformation liquide-solide : (a) solidification "classique", le passage du liquide au solide se traduit par un palier de température, (b) le déclenchement de la solidification nécessite une surfusion ΔT du liquide.

particules solides très fines, des agents inoculants sont ajoutés volontairement pour diminuer la barrière de potentiel et favoriser le déclenchement de la solidification. Il s'agit alors d'une germination hétérogène.

b) Solidification dans le système Alumine-Zircone

Dans (Alper et al., 1970; Gaubil, 1996), les auteurs tentent de comprendre expérimentalement et d'observer la morphologie des eutectiques dans le système $Al_2O_3 - ZrO_2$, à partir de la connaissance des diagrammes de phase et de l'entropie de fusion des phases eutectiques.

La figure I.5 représente le diagramme de phase du système $Al_2O_3 - ZrO_2$. Ce système présente un eutectique simple qui a très peu de solution solide à haute température. Les compositions qui se situent entre l'alumine α et l'eutectique contiennent des cristaux primaires d'alumine entourés par la composition de l'eutectique. L'eutectique est principalement formé par une matrice de cristaux d'alumine contenant de la zircone qui cristallise sous forme de fibres. En revanche, les compositions qui se situent entre l'eutectique et la zircone pure ont des microstructures formées par des cristaux de zircone primaire entourés par les phases eutectiques. Les cristaux de zircone dont les compositions sont inférieures à 60% tendent à se cristalliser de manière dendritique (aiguilles). Les compositions plus riches en zircone (> 60%) forment des cristaux de zircone primaire ayant des formes plus convexes (figure I.2b).

A.M. Alper (Alper, 1966) a mis en évidence que le mode de croissance dendritique est une des caractéristiques principales des céramiques élaborées par fusion. Cette cristallisation dendritique conduit souvent à un fort enchevêtrement (en anglais "interlocking") des cristaux entre eux, qui confère à ces matériaux une excellente résistance à la corrosion et à l'érosion par le verre en fusion. L'auteur met clairement en évidence la supériorité des réfractaires électrofondus par rapport aux matériaux frittés, vis-à-vis de la résistance à la corrosion. Dans le cas des matériaux frittés, les grains, qui sont entourés par une phase vitreuse, sont beaucoup plus petits, ce qui permet plus facilement au verre en fusion, lorsqu'il s'écoule rapidement, de déchausser les grains et les éjecter dans le bain. Ce phénomène est néfaste pour la qualité du verre à cause de la présence d'inclusions de zircone dans le verre. Dans le cas des électrofondus, la zircone possède une interface continue grâce à une imbrication forte des dendrites entre elles. Alper déclare à ce sujet : "The glass refractory interface is very sharp. This is true even though the refractory has been penetrated by molten glass. The sharp interface is caused by the interlocking of the long chains of baddeleyite crystals (monoclinic zirconia)".

Les théories développées par J.D. Hunt et K.A. Jackson, dans les années 1965, sont capables de décrire, avec un bon accord par rapport à l'expérience, la morphologie des phases solidifiées dans les métaux. Leurs travaux indiquent que la croissance des cristaux dépend beaucoup, à l'échelle atomique, de la courbure de l'interface solide-liquide. Cette courbure dépend inversement d'un paramètre $\alpha = \xi \frac{L}{RT_F} = \xi \frac{\Delta S_F}{R}$ où R est la constante des gaz parfaits et ξ un paramètre qui dépend de la cristallographie de l'interface et qui varie entre 0.5 et 1. ξ correspond au rapport entre le nombre d'atomes voisins dans le plan de l'interface et le nombre total d'atomes voisins dans le volume. Il vaut 0.5 pour les plans denses des cristaux cubiques faces centrées. Les auteurs mettent en évidence que :

- les cristaux qui ont un paramètre α inférieure à 2 ont généralement des interfaces rugueuses et une faible entropie de fusion. Quand le liquide est pur et ne présente pas de surfusion, les cristaux ont une interface plane essentiellement parallèle aux isothermes. Hors de ces conditions, la solidification conduit à une cristallisation dendritique.
- les cristaux qui ont un paramètre α supérieur à 2 développent une croissance facettée même pour des surfusions importantes.

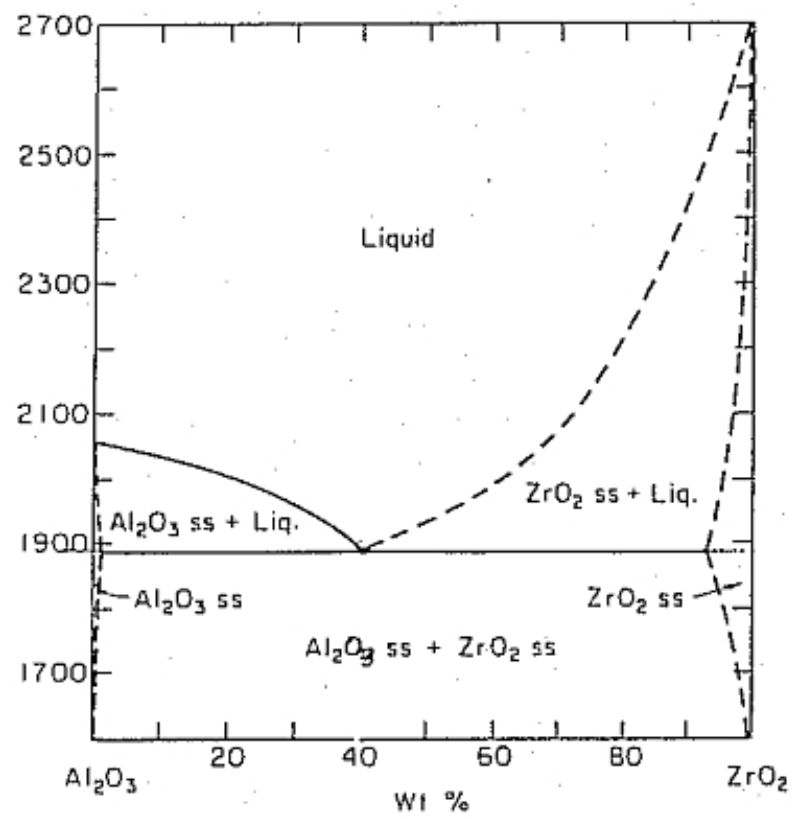


Fig. I.5 – Diagramme de phase du système Al_2O_3 – ZrO_2 (thèse M. Gaubil (Gaubil, 1996)).

A.M. Alper a repris ces théories pour expliquer la morphologie des eutectiques dans le système $Al_2O_3 - ZrO_2$. Il démontre que, pour $\alpha < 2$, le mode de cristallisation des oxydes est dendritique et, que pour $\alpha > 4$ il devient facetté. Si α est compris entre 2 et 4, les cristaux peuvent développer l'un ou l'autre des modes. Dans le cas du système $Al_2O_3 - ZrO_2$, le coefficient α vaut 3.45 pour la zirconie ($\Delta S_F = 3.4R$) et 5.5 ($\Delta S_F = 5.5R$) pour l'alumine (Gaubil, 1996).

La zirconie appartient à la région de transition et peut donc développer un mode de croissance dendritique dans des conditions de surfusion suffisantes, ou donner lieu à des morphologies plus facettées dans des conditions isothermes. L'alumine, par contre, donne lieu à des croissances facettées. Or, il est généralement admis que, lorsque l'eutectique est riche en la phase qui a la plus faible entropie de fusion, le mode de croissance est dendritique (Alper, 1966). Ici, la zirconie a une entropie de fusion plus faible que l'alumine. Il semble donc que pour les compositions très riches en zirconie, le mode de cristallisation se fait de manière dendritique, ce qui est généralement confirmé dans la pratique industrielle (Alper, 1966; Gaubil, 1996).

I.4 Conclusion

Les réfractaires électrofondus sont les candidats idéaux pour constituer les parois des fours verriers. Ces matériaux ont une très haute densité qui leur confère une excellente résistance à la corrosion par le verre en fusion ce qui conduit à une amélioration de la qualité des verres produits. La microstructure des réfractaires électrofondus, fondamentalement différente de celle d'un fritté, est le secret de cette excellente résistance à la corrosion. La mise en forme de la matière par coulée génère une microstructure dendritique caractérisée par une forte imbrication des cristaux de zirconie. La suite de ce mémoire va être consacrée aux relations qui existent entre le comportement mécanique de réfractaires électrofondus à Très Haute Teneur en Zirconie (THTZ) et leur microstructure telle qu'elle résulte du procédé de fabrication.

Chapitre -II-

Caractérisation de la microstructure des THTZ

II.1 Introduction

Le passage du microscopique au macroscopique nécessite une bonne maîtrise des relations entre la structure microscopique des matériaux, telle qu'elle résulte de leurs procédés d'élaboration, et leur comportement macroscopique qui conditionne leurs propriétés d'usage : c'est le but de la micromécanique des matériaux. Le champ d'investigation offert par la micromécanique des matériaux permet, à partir d'une échelle pertinente et de la structure d'hétérogénéité du matériau étudié, de déduire, par un traitement d'homogénéisation, un comportement macroscopique homogène équivalent. Le paramètre qui servira de référence pour la définition de cette échelle intermédiaire est la taille caractéristique des hétérogénéités microstructurales prises en compte. La microstructure hétérogène du matériau est fondée, quant à elle, sur une compréhension physique et une expérimentation adéquates. La première étape avant tout traitement d'homogénéisation est donc de bien caractériser la structure hétérogène du matériau : c'est l'étape de représentation (Bornert et al., 2001).

Cette partie a pour objectif de préciser la constitution des matériaux de l'étude. Nous répondrons en particulier à un certain nombre de questions importantes : quels sont les constituants (ou "phases") à considérer ? quelles morphologies ont-ils ? Comment sont-ils disposés ? Comment sont-ils assemblés ? Existe-t'il une échelle de longueur caractéristique ? Quelles propriétés mécaniques ont-ils ? Comment se comporte le matériau en service ?

II.2 Matériaux de l'étude

Cette section est consacrée à la caractérisation de la microstructure de la famille des réfractaires électrofondus à Très Haute Teneur en Zircone (THTZ). Ce produit, commercialement connu sous le nom d'ER1195, est utilisé principalement dans les parties du four très sensibles à la corrosion par le verre. Ces réfractaires sont constitués essentiellement de zircone primaire et d'une phase vitreuse alumino-silicatée (12% en volume). C'est cette gamme de réfractaires que nous nous proposons d'étudier. Le matériau ER1195 est le matériau industriel de notre étude. Nous le désignerons ZV12. Il est fabriqué par la Société Européenne de Production de Réfractaires, la SEPR, située au Pontet près d'Avignon. Dans le cadre de

la thèse, deux matériaux modèles ont été élaborés au Centre de Recherches et d'Etudes Européen de Saint-Gobain (CREE) à Cavaillon. Ces matériaux contiennent des quantités de phase vitreuse plus importantes que le matériau industriel ZV12. Ils sont fabriqués suivant le même procédé mais avec des dimensions très inférieures à celles d'un bloc industriel. Nous désignons ZV18 le matériau modèle contenant 18% en volume de phase vitreuse et ZV24 celui qui contient 24% en volume. La préparation des éprouvettes se fait suivant un protocole défini dans le cadre du programme de recherche PROMETHEREF. Deux grands blocs de réfractaires ont été coulés spécialement pour ce programme par le CREE. Toutes les éprouvettes sont prélevées à cœur des blocs en prenant des précautions particulières pour disposer de matériaux isotropes représentatifs notamment à cause des effets de trempe, liés au procédé, et qui se traduisent par une différence de taille de grains entre la peau et le cœur.

II.2.1 Analyses cristallographiques

Afin d'analyser la structure cristallographique (globale) de la zircone contenue dans les matériaux de l'étude, nous avons réalisé des mesures à l'aide d'un diffractomètre X. A température ambiante, la zircone est naturellement stable sous forme monoclinique. Des mesures de diffraction des rayons X sur le matériau ZV12 ont été réalisées pour vérifier que la zircone est bien monoclinique. Pour effectuer ces mesures, l'appareil de base utilisé est un goniomètre D500 Siemens. Les mesures de diffraction se font en θ - 2θ , avec comme longueur d'onde incidente celle du cuivre (0.154 nm), rendue monochromatique par un filtre de nickel. Nous avons travaillé en effectuant une analyse de 15° à 90° en 2θ , par pas de 0.032° , avec 1 seconde par pas. Le dépouillement des données est réalisée grâce au logiciel EVA. L'identification des pics se fait sur le logiciel SEARCH, grâce à une base de données ICDD (ICDD, 2006). La figure II.1 illustre les résultats obtenus pour le matériau ZV12. Les résultats mettent en évidence des pics d'intensité qui correspondent à la symétrie monoclinique. La zircone contenue dans ce matériau est donc bien monoclinique.

II.2.2 Observations microstructurales

Afin de réaliser des observations de la microstructure avec une bonne résolution, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) LEO Gemini 982, équipé d'un canon à effet de champ. Ce MEB permet de travailler avec des tensions d'accélération variant de 1 à 30 keV, avec un grandissement maximal de 800000. Toutes nos observations ont été réalisées à 5 keV, avec une distance de travail de 3 mm environ. Afin de révéler le contraste cristallin du matériau, ce MEB est équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Il possède également un deuxième détecteur d'électrons secondaires placé dans la colonne électronique au dessus de la lentille objectif.

La microstructure du matériau ZV12 et celles des deux matériaux modèles (ZV18, ZV24) sont illustrées sur la figure II.2. Ces images ont été obtenues après un polissage au papier abrasif SiC, suivi d'un polissage au diamant jusqu'à $3 \mu\text{m}$. L'observation des microstructures révèle un matériau biphasé avec :

- une phase grise, qui semble correspondre à des "grains" individualisé de zircone,
- une phase vitreuse en sombre qui semble entourer les grains de zircone,
- une porosité fermée qui ne dépasse pas 5%.

Les grains de zircone semblent être assemblés sous forme d'un réseau interconnecté (amas). L'augmentation de la teneur en phase vitreuse a pour effet de mieux délimiter les frontières des "grains" et de diminuer leur taille.

Ces microstructures biphasées peuvent également comporter certaines hétérogénéités dues au procédé de fabrication :

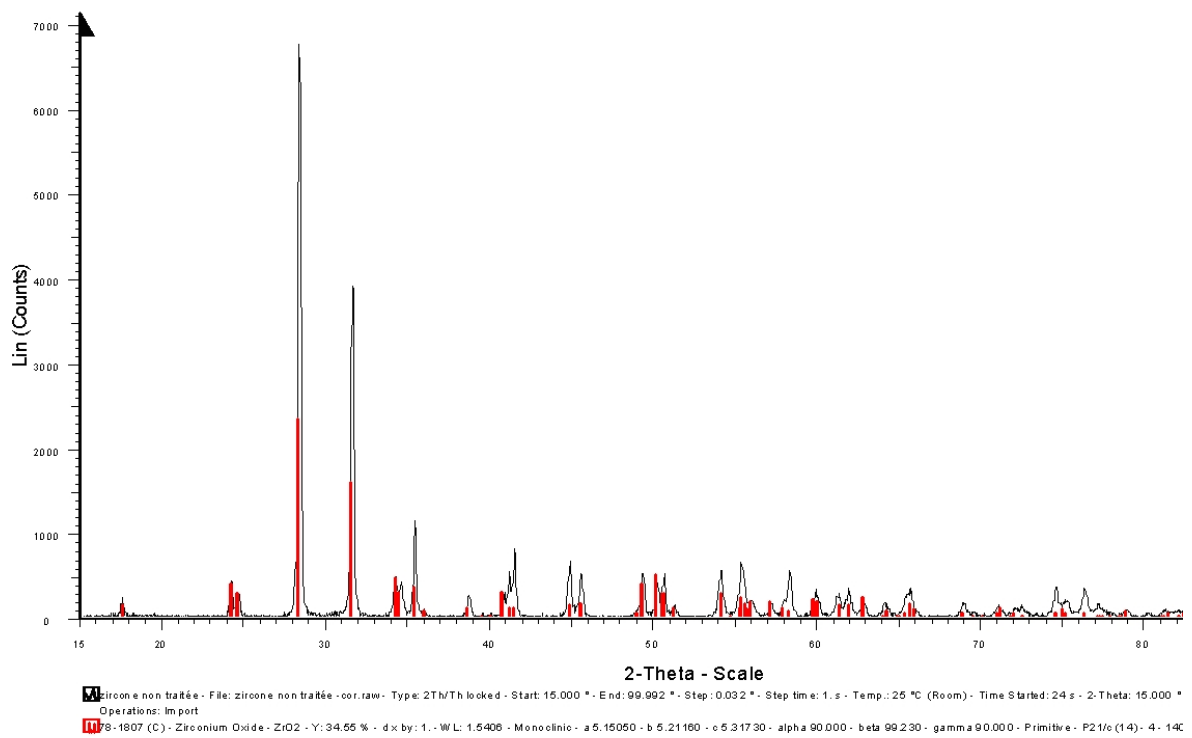


Fig. II.1 – Diagramme de diffraction aux rayons X du matériau ZV12.

- des hétérogénéités de tailles de grains comme l'illustre la figure II.3a,
- une répartition parfois inégale de la phase vitreuse comme l'illustre la figure II.3b,
- de grosses cavités liées certainement à un problème d'alimentation en liquide lors du refroidissement : retassures (figure II.3c).

L'observation de ces coupes bidimensionnelles semble donc caractéristique d'une microstructure constituée de "grains" de zircon, séparés par une phase vitreuse, proche de la microstructure d'un matériau fritté.

Néanmoins, cette conclusion ne reflète pas vraiment la réalité cachée du matériau. La microstructure des réfractaires de l'étude est en fait plus complexe qu'elle n'y paraît. Rappelons brièvement que les réfractaires électrofondus sont fabriqués par fonderie. La microstructure de ces matériaux est obtenue après solidification et le refroidissement lent d'un mélange d'oxydes liquides. Dans le cas de la zircon, et pour des vitesses de refroidissement de type industriel, nous observons généralement un mode de cristallisation dendritique (Alper, 1966; Gaubil, 1996). L'observation des dendrites est possible dans les zones sujettes à retassure. En effet, dans ces zones, le développement dendritique s'arrête au moment où il n'y a plus de liquide. Les dendrites qui étaient en cours de croissance ne baignent plus dans le liquide et leur développement en est donc interrompu, ce qui rend possible leur observation à un stade de croissance intermédiaire.

Nous avons ainsi observé au MEB certaines zones sujettes à retassure. La figure II.4 illustre des dendrites disposées en surface sous forme de paquets et permet de mieux se rendre compte de la complexité du matériau. Ce qui apparaît en coupe comme étant des "grains de zircon" ne sont en réalité que des sections de branches de dendrites primaires et secondaires.

II.2.3 Analyses morphologiques

Nous allons maintenant nous intéresser à une description plus quantitative des hétérogénéités présentes en surface des blocs. Nous avons travaillé sur des coupes bidimensionnelles. Ces hétérogénéités en surface sont constituées par des amas de sections de branches de dendrites de zircon qui semblent isolés et entourés par la phase vitreuse. Ces amas sont une combinaison (figure II.5) :

- de sections de brins secondaires de dendrites, qui ont des formes circulaires et/ou ellipsoïdales, et
- de sections de branches primaires de dendrites, entourées par la phase vitreuse.

Une approche quantitative de ces hétérogénéités pour chaque matériau peut être réalisée à partir de critères morphologiques. Nous avons utilisé ici trois outils de la morphologie mathématique :

- la covariance qui permet d'étudier l'agencement spatial des phases dans les microstructures,
- la percolation géométrique qui renseigne sur la façon dont les phases sont connectées,
- la granulométrie utilisée ici pour étudier la distribution de la taille des amas de dendrites de zircon.

a) Procédure de seuillage des images

La caractérisation de la microstructure à partir de critères morphologiques est expérimentalement accessible par analyse d'images. Ces opérations de la morphologie mathématique s'opèrent en général plus facilement sur des images binaires. Il est donc nécessaire de seuiller correctement les images obtenues au MEB. Les microstructures de l'étude sont des biphasés constitués de zircon et de phase vitreuse, qui présentent en MEB un bon contraste. La figure II.6 illustre l'histogramme des niveaux de gris obtenu

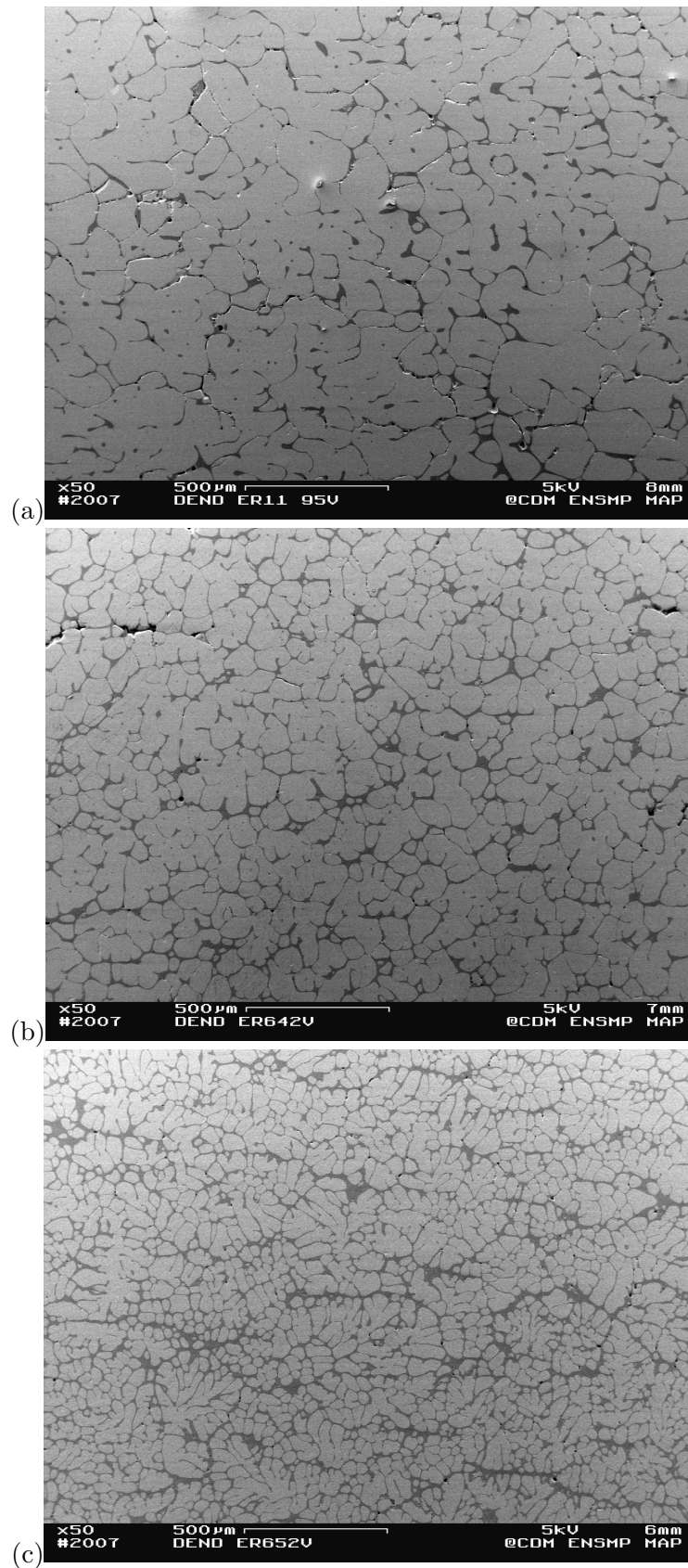


Fig. II.2 – Micrographies en MEB des matériaux de l'étude (images en mode électrons secondaires) : (a) microstructure 2D du matériau ZV12 (12% de verre en volume), (b) microstructure 2D du matériau modèle ZV18 (18% de verre en volume), (c) microstructure 2D du matériau modèle ZV24 (24% de verre en volume). Micrographies obtenues avec un grossissement de 50.

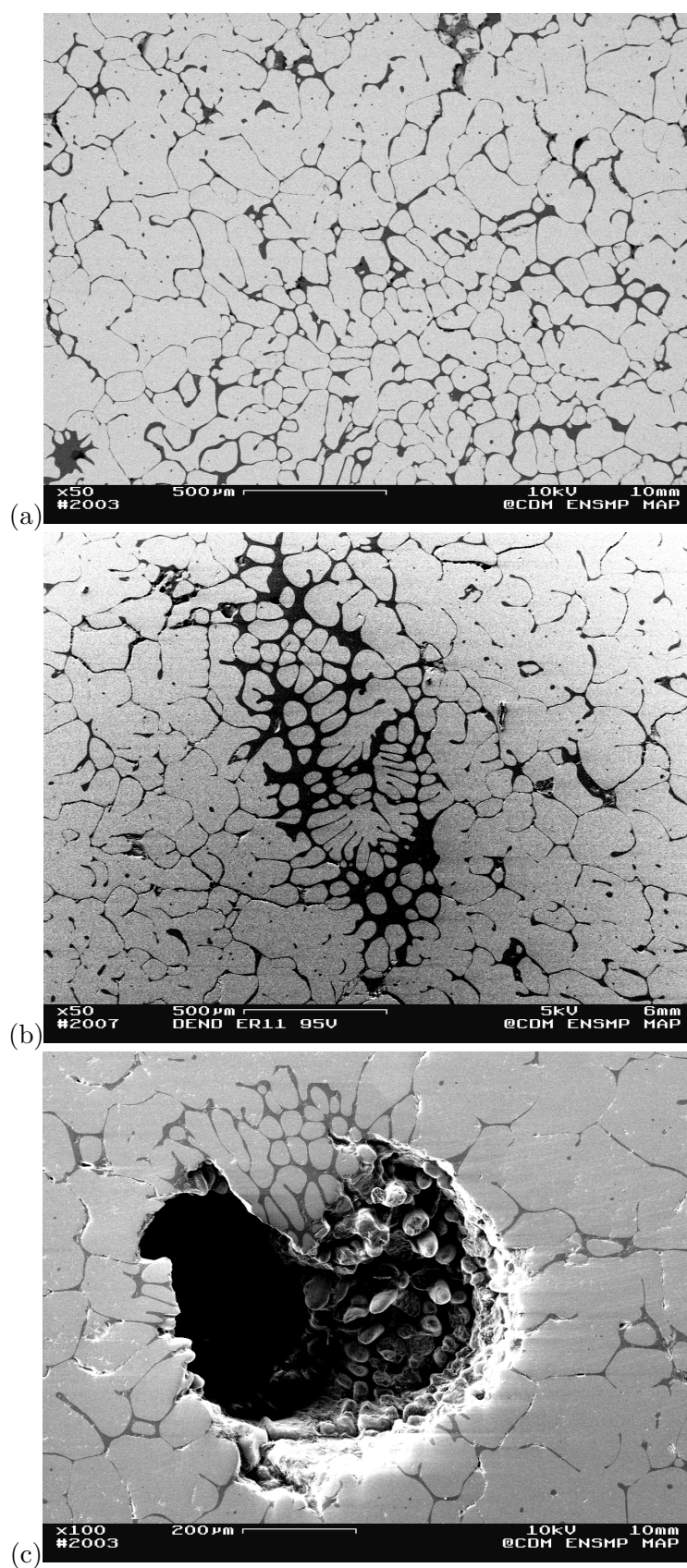


Fig. II.3 – Micrographies en MEB du matériau ZV12 illustrant (images en mode électrons rétrodiffusés) : (a) hétérogénéité de tailles de grains, (b) amas de phase vitreuse, (c) porosité.

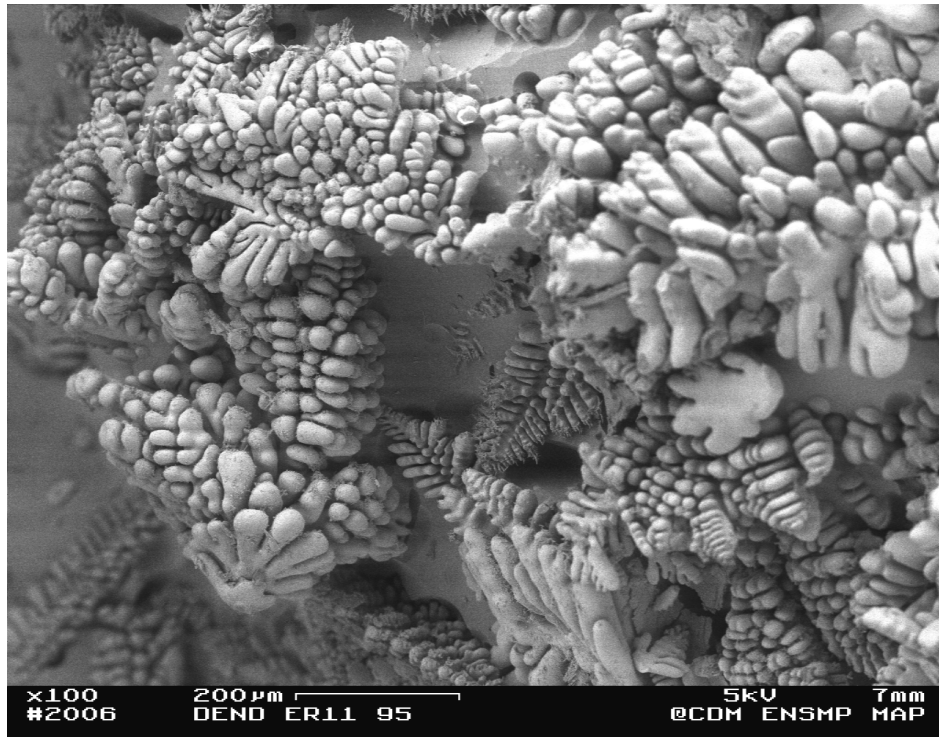


Fig. II.4 – Matériau ZV12 (images en mode électrons secondaires) : observation des dendrites dans une zone sujette à retassure.

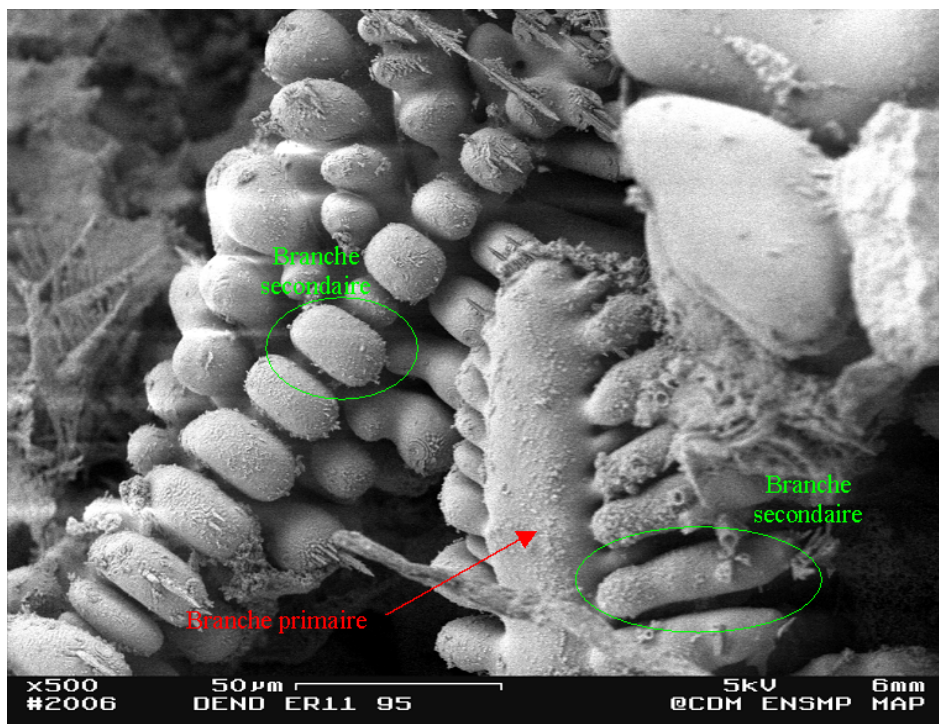


Fig. II.5 – Matériau ZV12 (images en mode électrons secondaires) : branches primaires et secondaires de dendrites dans une zone sujette à retassure.

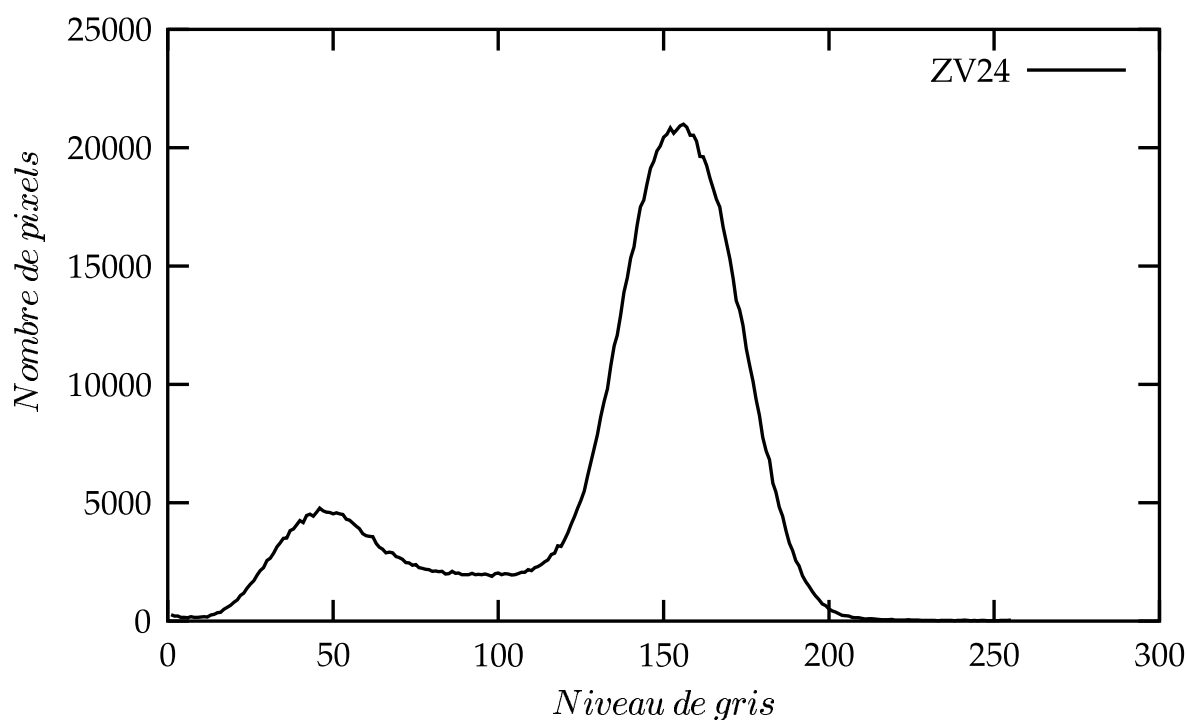


Fig. II.6 – Histogramme des niveaux de gris obtenu sur une image MEB du matériau ZV24.

sur une image MEB du matériau ZV24. Cet histogramme se caractérise par deux pics bien séparés. Pour identifier chacune des phases, un seuillage manuel est imposé. Ce seuil s'impose ici naturellement. La dernière étape consiste à éliminer le bruit dans les images. Cette opération de filtrage est réalisée par ouverture morphologique ou tamisage : érosion suivie d'une dilatation de l'image par un élément structurant carré. C'est la taille de cet élément structurant qui fixe la taille des objets (bruit) à nettoyer.

Les figures II.8b, II.9b et II.10b illustrent les images obtenues après seuillage et filtrage pour les trois matériaux.

b) Taille des images

Le choix de la taille des images est important. Les images doivent contenir assez d'information sur le matériau pour assurer une bonne représentativité. Dans notre cas, la phase vitreuse a des dimensions très fines par rapport à la taille des amas de dendrites de zircon. Le compromis entre une résolution suffisante, pour avoir une bonne image de cette phase vitreuse, et une taille suffisante d'image, va conditionner le choix du grossissement limite.

La taille des amas de dendrites dans le matériau ZV12 étant plus grande que pour les deux autres matériaux, nous avons vérifié qu'un grossissement de 50 conduisait à une zone d'étude assez grande. La figure II.2a illustre une image du matériau ZV12, obtenue avec un tel grossissement. A cette échelle de travail, la zirconne semble être interconnectée avec autour une phase vitreuse qui semble non interconnectée. Si nous travaillons maintenant à un grossissement plus grand (figure II.7), nous pouvons deviner à l'oeil des joints de phase vitreuse de dimensions encore plus faibles, si bien, qu'à cette échelle de travail, la phase vitreuse semble être interconnectée. Or, même à cette échelle, en raison de leurs faibles dimensions, de tels joints de phase vitreuse sont difficilement déconvoluables par analyse d'images. Nous avons donc fait le choix de travailler avec un grossissement de 50 pour le

matériau ZV12. Nous discuterons plus loin de l'influence de la résolution sur les résultats des analyses morphologiques. Pour les deux autres matériaux, en raison de leur plus grande quantité en phase vitreuse, nous avons constaté, aux deux échelles, une distribution des phases similaire. Pour ces deux matériaux, nous avons donc fait le choix de travailler à un grossissement de 100.

Nous avons sélectionnée pour notre étude des images ayant les dimensions suivantes : 1220 μm x 906 μm (grossissement : 100) pour les matériaux ZV18 et ZV24 et 2470 μm x 1821 μm pour le matériau ZV12 (grossissement : 50). Pour chaque matériau, nous avons travaillé sur une statistique de 5 images sélectionnées dans des zones différentes. Les résultats obtenus étant similaires, nous ne détaillons ici les résultats que pour une seule image par matériau.

c) Agencement spatial

Dans cette section, nous utilisons la covariance pour étudier la façon dont les phases sont distribuées (isotropie) et pour quantifier les échelles de longueur caractéristique.

La fonction covariance $C(x, x + h)$ d'un ensemble aléatoire A est donnée par (Jeulin, 2001) :

$$C(x, x + h) = P(x \in A, x + h \in A). \quad (\text{II.1})$$

Elle dépend seulement du vecteur h et s'écrit $C(h)$ pour un ensemble aléatoire stationnaire. Si, de plus, A est ergodique, $C(h)$ s'exprime en fonction de la fraction volumique de l'intersection entre A et le translaté de A selon h :

$$C(h) = V_v(A \cap A_{-h}). \quad (\text{II.2})$$

La covariance est estimée à partir d'images obtenues à l'intérieur d'un masque X , au moyen des covariogrammes géométriques des ensembles $A \cap X$ et X . Le résultat de l'érosion par $(x, x + h)$, qui dépend du vecteur h (par son module h et son orientation α), est caractéristique de la taille et de l'agencement d'objets connexes constituant l'ensemble A . Les propriétés principales de la covariance sont les suivantes (Matheron, 1965; Serra, 1982; Jeulin, 1981; Bornert et al., 2001) :

- $C(0) = P(x \in A) = p$, fraction volumique initiale de la teneur en X ,
- la covariance admet une valeur asymptotique théorique égale au carré de la teneur en X ; pour l'orientation α , $C(h)$ atteint son palier à la distance L_α (ou portée, échelle de longueur caractéristique de la structure) : $C(L_\alpha) = p^2$,
- la covariance présente un caractère directionnel et renseigne sur l'anisotropie de la phase X ,
- si la covariance n'atteint pas son palier asymptotique, cela signifie qu'il existe une macrostructure à plus grande échelle.

Les figures II.8c, II.9c et II.10c illustrent l'évolution de la fonction covariance $C(h)$ de la phase blanche (zircone) en fonction de la distance (μm) pour les trois matériaux de l'étude, suivant trois directions : horizontale, verticale et à 45° . Nous avons également tracé la valeur asymptotique théorique de la covariance correspondant à chacun des matériaux. Cette valeur est égale au carré de la fraction volumique de la zircone. Nous avons vérifié à partir de cette valeur que, pour les trois matériaux, la fraction volumique de la zircone est pratiquement égale à celle calculée à partir des images seuillées.

De plus, nous pouvons observer que pour les trois orientations, la covariance diminue progressivement en fonction de la distance, jusqu'à atteindre un palier, à partir d'une certaine distance L . Ce palier converge bien vers la valeur asymptotique théorique. Cette distance L caractérise la portée ou l'échelle de longueur caractéristique de la structure. Si deux points de la structure se trouvent à une distance supérieure à L alors ils ne sont plus corrélés. En pratique, la distance L est estimée en déterminant l'intersection entre la fonction covariance

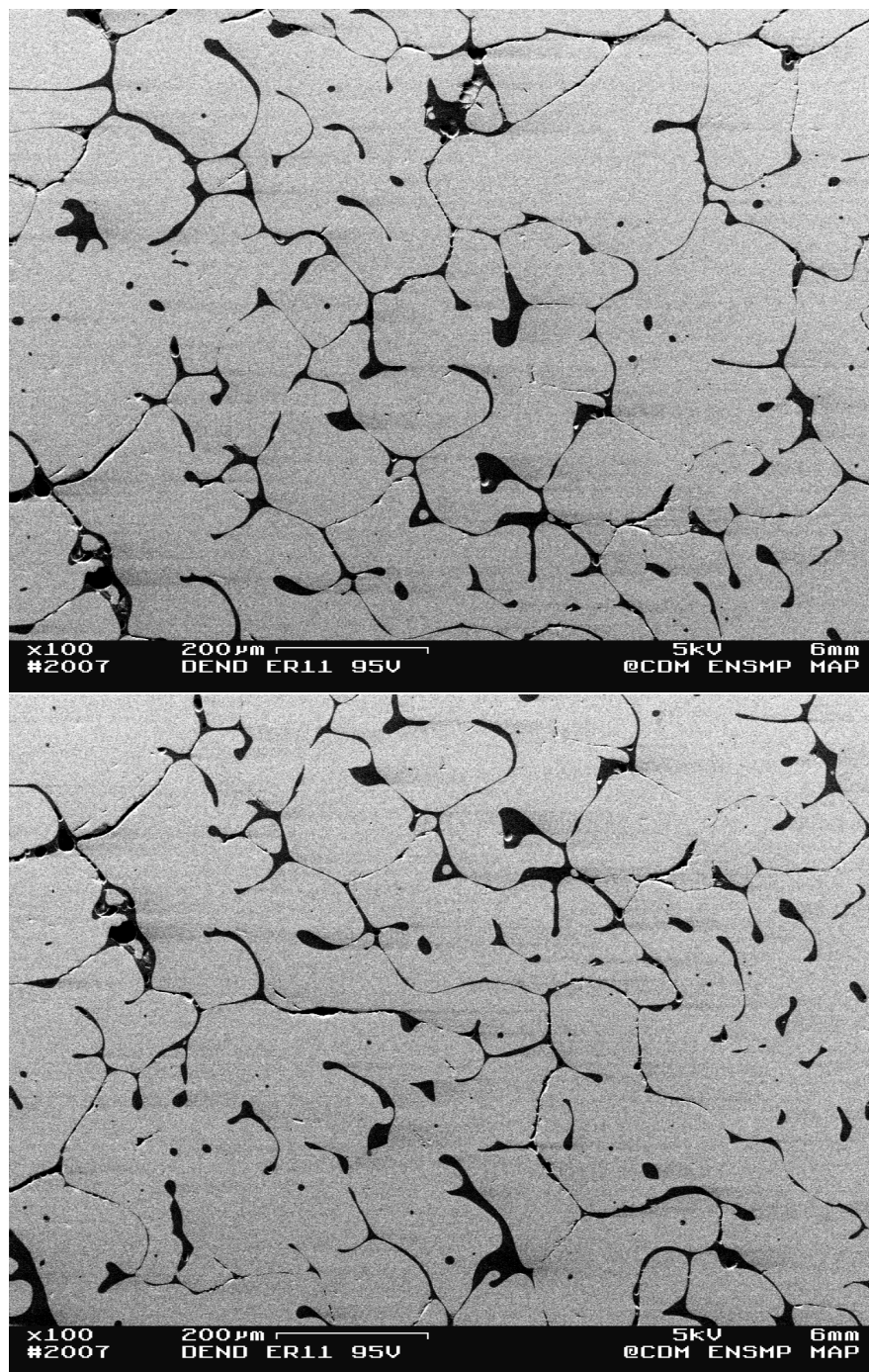


Fig. II.7 – Micrographies en MEB du matériau ZV12 obtenues avec un grossissement de 100.

et la valeur asymptotique théorique. Cette distance vaut environ $L_{ZV12} = 70 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV12, $L_{ZV18} = 55 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV18 et $L_{ZV24} = 45 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV24. L'échelle de longueur caractéristique diminue logiquement avec la quantité de phase vitreuse. De plus, pour les trois matériaux, les courbes de covariance donnent des résultats similaires suivant les trois orientations. Les phases sont donc distribuées de manière isotrope.

d) Percolation géométrique des phases

Dans cette section, nous étudions la connectivité des phases contenues dans les matériaux de l'étude. Nous verrons dans la partie B que ces résultats ont des conséquences directes sur les propriétés mécaniques.

La percolation géométrique est un concept de la morphologie mathématique utilisé pour reconstruire les parties connexes d'une phase dans un milieu hétérogène (Kanit, 2003). Son principe repose sur les notions de dilatation et reconstruction géodésique. Considérons un domaine X inclus dans un grand ensemble R ($X \subset R$). La dilatation géodésique de taille l de X dans R est définie par :

$$\delta_R^l(X) = [y \in R, d_R(y, X) \leq l] \quad (\text{II.3})$$

$d_R(y, X)$ est la plus petite distance entre le point y et le domaine X (distance géodésique, figure II.11a). Dans le cas digital (image binaire), pour l suffisamment petit ($l = 1$), la dilatation géodésique de taille 1 (élément structurant de taille unitaire) est définie par (figure II.11b) :

$$\delta_R(X) = \delta(X) \cap R \quad (\text{II.4})$$

avec :

$$\delta(X) = [y, d(y, X) \leq 1] \quad (\text{II.5})$$

où $d(y, X)$ est la distance euclidienne entre le point y et le domaine X . La dilatation géodésique de taille n est définie par itération :

$$\delta_R^n(X) = \delta(\dots\delta(\delta(X) \cap R) \cap R \dots) \cap R \quad (\text{II.6})$$

La reconstruction géodésique binaire est alors définie par une succession de dilatations géodésiques de taille 1 de X dans R jusqu'à entière exploration du domaine R . L'intérêt est que les composantes connexes de R qui intersectent X sont intégralement préservées alors que toutes les autres sont éliminées.

La figure II.12 illustre la procédure que nous avons utilisée pour reconstruire les parties connexes d'une phase dans la direction (Ox) . La phase à explorer est représentée par l'ensemble R (figure II.12a). Le marqueur X que nous avons choisi est une bande d'épaisseur un pixel, contenue dans R , et dont un des côtés appartient au bord de l'image. Nous avons ensuite réalisé une reconstruction géodésique du marqueur X dans la direction (Ox) (de A vers B), représentée par l'ensemble Rg_X^{ox} en vert (figure II.12b), et dans la direction $(-Ox)$ (de B vers A), illustrée par l'ensemble Rg_X^{-ox} en orange (figure II.12c).

Nous définissons alors deux notions importantes :

- l'intersection entre les deux ensembles Rg_X^{ox} et Rg_X^{-ox} , noté Rg_X , représente l'image (en bleu, figure II.12d) des composantes connexes de R ou encore l'image de la phase "percolante" dans R , dans la direction (Ox) ,
- le taux de percolation dans la direction (Ox) , P_x , comme étant le rapport entre la fraction volumique de la phase percolante Rg_X et la fraction volumique de l'ensemble de départ R : $P_x = \frac{f_v(Rg_X)}{f_v(R)}$. Ce rapport vaut 1 si toute la phase "percole" et devient nul lorsque cette phase est sous forme d'inclusions séparées.

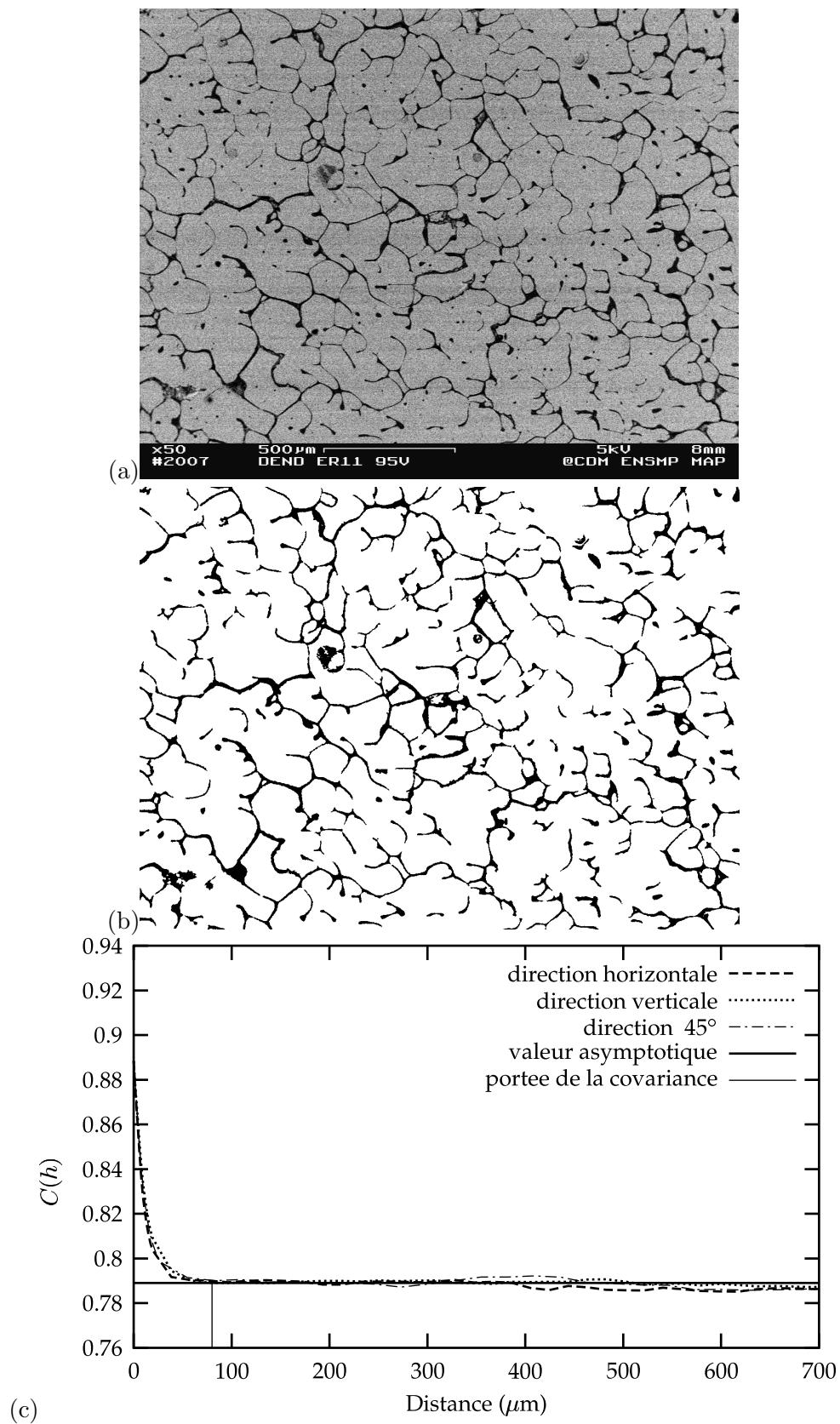


Fig. II.8 – Covariance de la zircone contenue dans le matériau ZV12 : (a) microstructure 2D du matériau ZV12 (12% de verre), (b) image seuillée et filtrée (zircone en blanc, phase vitreuse en noir, $f_{vol.}(zirc.) = 88.84\%$), (c) covariance associée (zircone, $f_{vol.}(calc.) = 88.88\%$). Les dimensions de l'image étudiée sont : $2470 \mu\text{m} \times 1821 \mu\text{m}$.

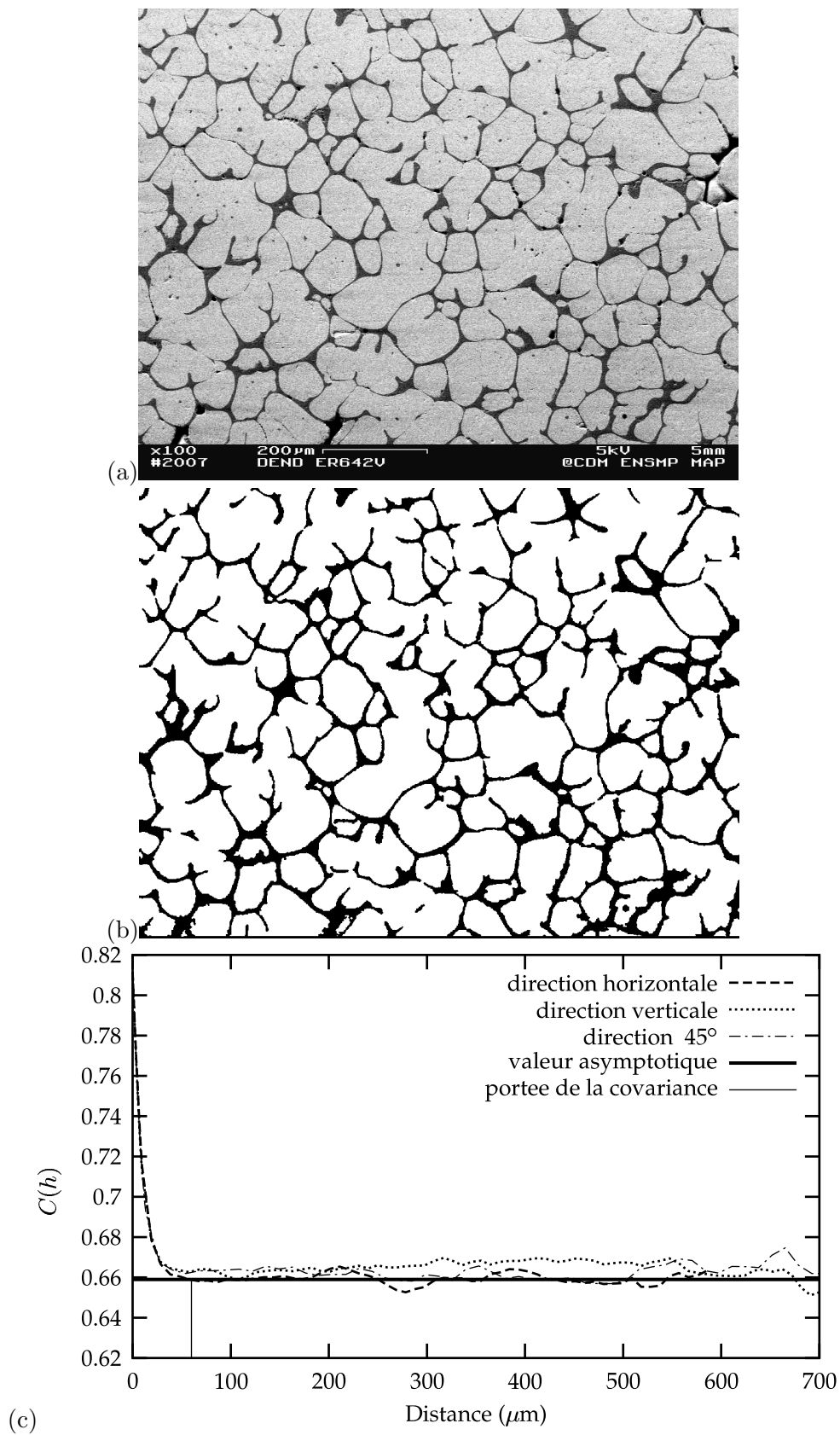


Fig. II.9 – Covariance de la zircone contenue dans le matériau ZV18 : (a) microstructure 2D du matériau modèle ZV18 (18% de verre), (b) image seuillée et filtrée (zircone en blanc, phase vitreuse en noir, $f_{vol.}(zirc.) = 82.34\%$), (c) covariance associée (zircone, $f_{vol.}(calc.) = 81.2\%$). Les dimensions de l'image étudiée sont : $1220 \mu\text{m} \times 906 \mu\text{m}$.

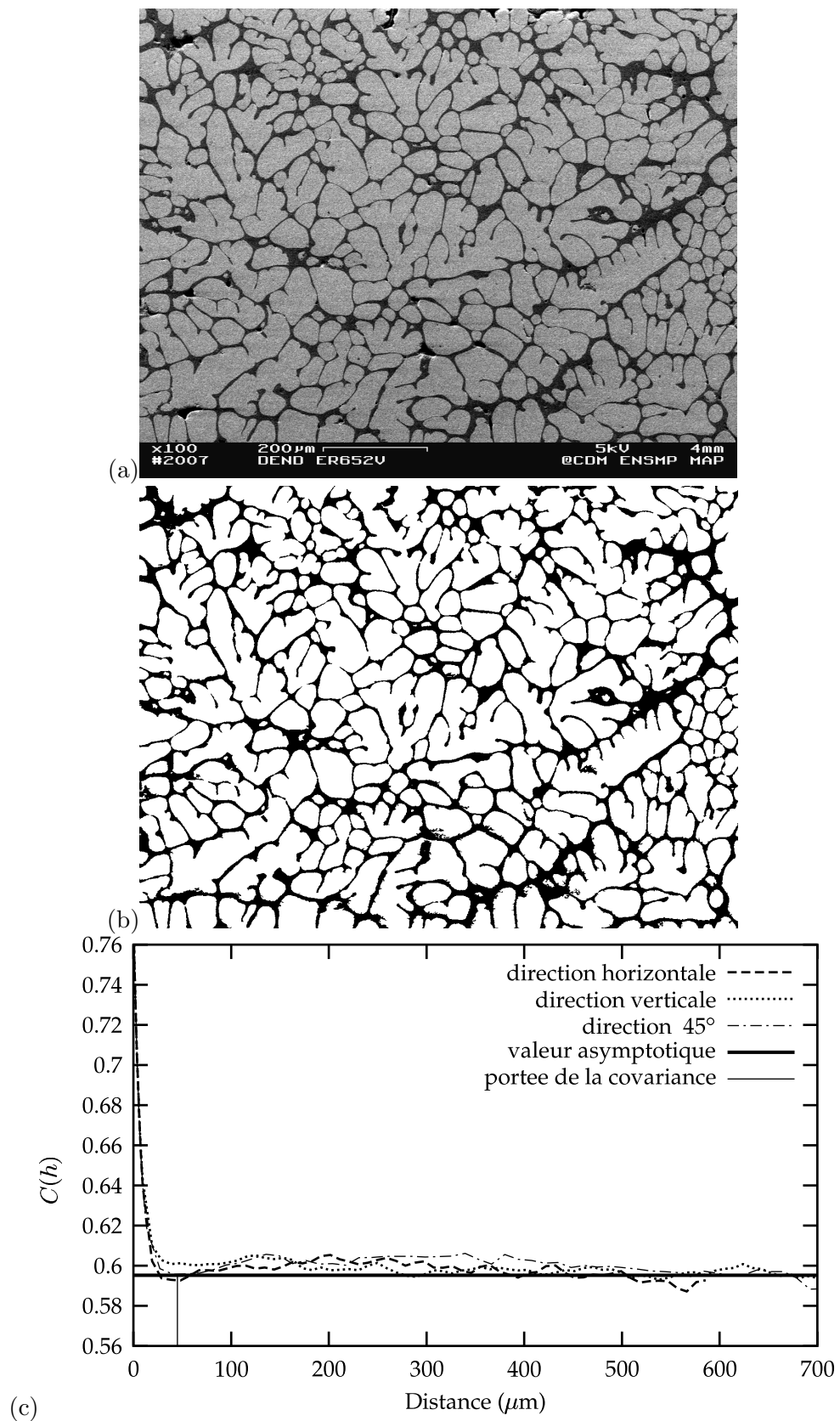


Fig. II.10 – Covariance de la zircone contenue dans le matériau ZV24 : (a) microstructure 2D du matériau modèle ZV24 (24% de verre), (b) image seuillée et filtrée (zircone en blanc, phase vitreuse en noir, $f_{vol.}(zirc.) = 77.17\%$), (c) covariance associée (zircone, $f_{vol.}(calc.) = 77.13\%$). Les dimensions de l'image étudiée sont : 1220 μm x 906 μm .

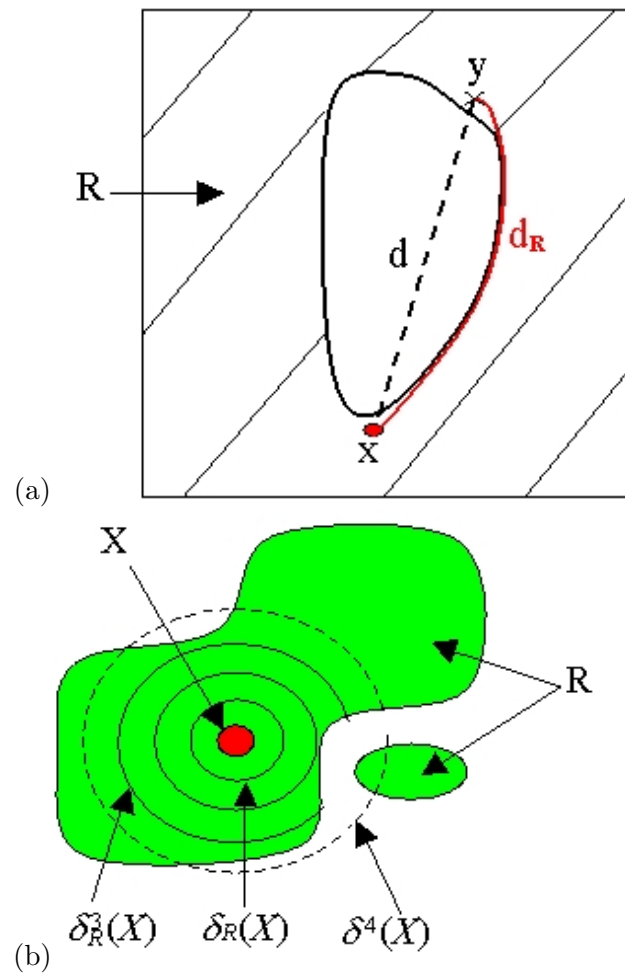


Fig. II.11 – (a) distance euclidienne d et distance géodésique d_R , (b) dilatation géodésique

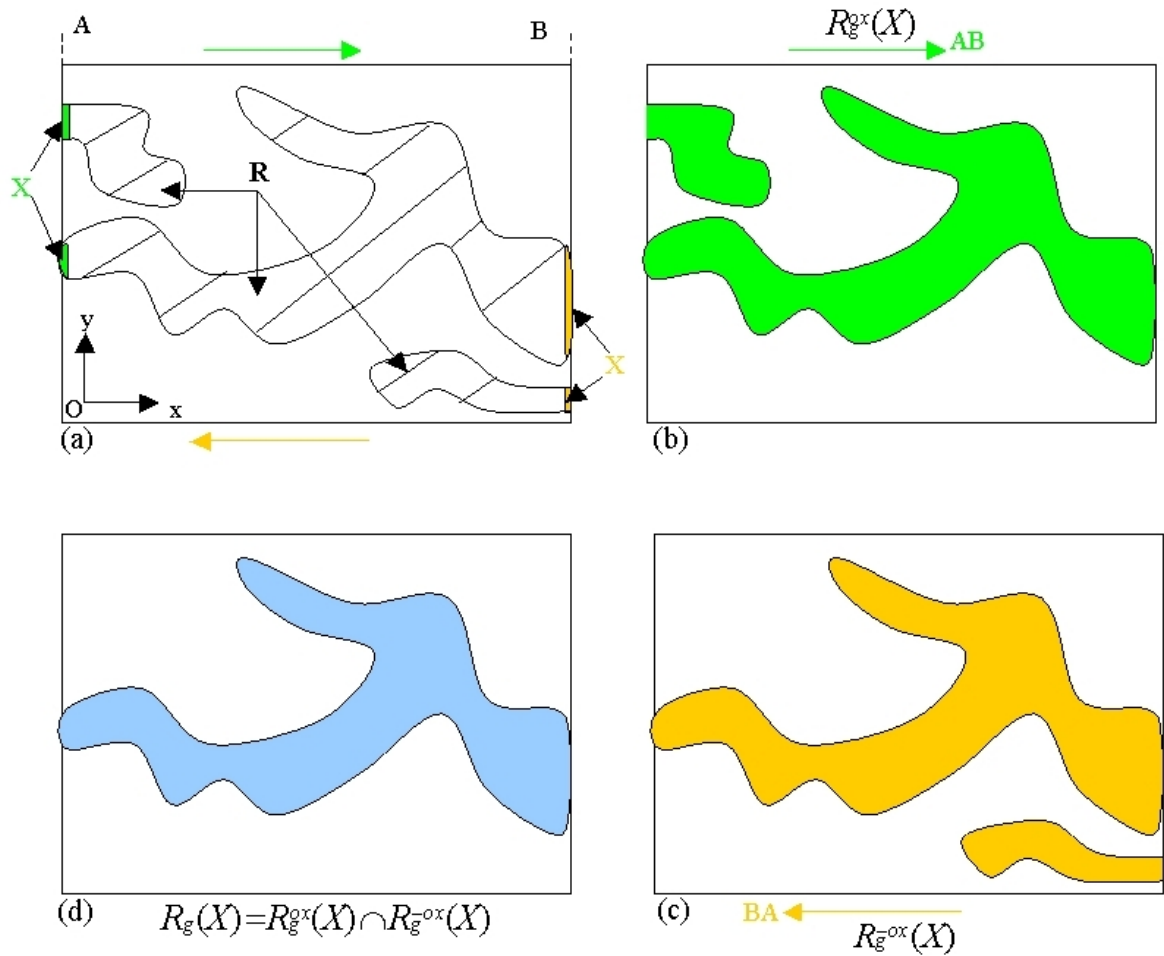


Fig. II.12 – Représentation schématique du principe de la percolation géométrique : (a) image de départ constituée par l'ensemble R (marqueur : X), (b) reconstruction géodésique dans le sens (Ox) (de A vers B), (c) reconstruction géodésique dans le sens $(-Ox)$ (de B vers A), (d) image des composantes connexes de R (les autres sont éliminées).

Nous avons appliquée cette procédure sur les images des matériaux de l'étude. La figure II.13a illustre une image binaire du matériau ZV12. Nous étudions la percolation géométrique de la zirconie (en blanc) et celle de la phase vitreuse (en noir), dans les deux directions (Ox) et (Oy) . La figure II.13b représente l'image de la zirconie "percolante" dans la direction (Ox) , identique à celle calculée dans la direction (Oy) . Le taux de percolation de la zirconie suivant les deux directions vaut 90.8% alors que le taux de percolation de la phase vitreuse est nul. En revanche, pour les matériaux ZV18 et ZV24 (figures II.14a et II.15a), c'est l'inverse qui se produit. Le taux de percolation de la zirconie est nul pour les deux matériaux. Le taux de percolation de la phase vitreuse vaut, dans les deux directions, 93.8% pour le matériau ZV18 et 97% pour le matériau ZV24. Les figures II.14b et II.15b représentent l'image de la phase vitreuse "percolante" suivant la direction (Ox) , identique à celle calculée suivant la direction (Oy) .

Ces résultats mettent en évidence que, pour les matériaux ZV18 et ZV24, les amas de dendrites de zirconie se présentent en 2D sous forme d'inclusions séparées, entourées par la phase vitreuse. Par contre, pour le matériau ZV12, ces amas de dendrites semblent former un

réseau interconnecté, avec autour une phase vitreuse non interconnecté. Nous verrons dans la partie B les conséquences de ces topologies sur le comportement mécanique des matériaux de l'étude.

e) Distribution de la taille des amas de dendrites de zircon

La granulométrie par ouverture est un concept de la morphologie mathématique qui permet de décrire la distribution de la taille d'une population d'objets (Jeulin, 2001; Coster et Chermant, 1985). Pour comprendre son principe, prenons comme exemple l'analyse de matériaux pulvérulents. Une méthode très utilisée consiste à passer la poudre dans des tamis de plus en plus fins et à peser le contenu de chaque tamis. Si l'expérience est bien menée, chaque tamis contient les grains de taille inférieure à celle du précédent et de taille supérieure à celle de celui dans lequel on recueille la poudre. La distribution de la taille en analyse d'images obéit aux mêmes principes. La granulométrie par ouverture sera utilisable aussi bien pour les ensembles constitués de grains que pour les ensembles interconnectés (amas, amas d'amas,...). Dans le cas de réseaux interconnectés, la morphologie impose cependant des conditions plus sévères, en particulier sur les hypothèses concernant l'élément structurant (Serra, 1969; Serra, 1982; Matheron, 1967). Nous utilisons ici la granulométrie par ouverture pour estimer la distribution de la taille des amas de dendrites de zircon.

Cette méthode consiste à effectuer des ouvertures de taille croissante sur une image binaire. Cette image est alors érodée puis dilatée à partir de l'élément structurant carré (matrice carré d'ordre 3 ne contenant que des 1). Après chaque ouverture par un carré de côté 2λ , il ne reste de cette image que les objets dans lesquels nous pouvons au moins inscrire un carré de taille λ . Le taux surfacique de la phase blanche considérée (zircon dans notre cas) est comptabilisé après chaque ouverture. L'évolution de ce taux surfacique Q en fonction de la taille des ouvertures l peut alors être tracé (figures II.16a, II.17a et II.18a). Les ruptures de pente de ce graphique (point d'inflexion de la dérivée de la courbe) indiquent qu'une population d'objets, ayant la même taille, vient de disparaître.

Les figures II.16b, II.17b et II.18b représentent les distributions des tailles des amas de dendrites pour les trois matériaux de l'étude. Les distributions sont pratiquement monomodales et centrées sur $200 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV12, $114 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV18 et $79 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV24. La taille moyenne des amas diminue avec l'augmentation de la teneur en phase vitreuse. En effet, en pratique, pour les matériaux riches en phase vitreuse, le liquide est épuisé en zircon avant et la croissance dendritique interrompue précocément, d'où les dendrites plus petites. Nous remarquons d'ailleurs sur les simples images 2D (figures II.8a, II.9a et II.10a) que l'augmentation de la quantité de verre se traduit par une meilleure vision des branches de dendrites.

f) Limitations

Une des limitations de cette approche réside au niveau de la résolution avec laquelle les images ont été obtenues. En effet, dans le matériau ZV12, certaines zones très fines de phase vitreuse semblent relier les phases de manière incorrecte. Pour remédier à ce problème, une solution consiste à dilater successivement de quelques pixels la phase vitreuse. On calcule ensuite, pour chaque dilatation, dans la zircon, les paramètres morphologiques étudiées. On teste ainsi la sensibilité des paramètres à l'épaisseur de phase vitreuse. Les figures II.19 et II.20 illustrent les résultats obtenus pour la covariance et la distribution des amas de zircon pour une augmentation de l'épaisseur de phase vitreuse égale à $4 \mu\text{m}$ (fraction volumique : 20% environ). Nous constatons que la portée de la covariance et la distribution des amas de zircon sont peu modifiées, en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de phase vitreuse. Dans la zone réaliste (fraction volumique réaliste : 20% environ), il semble donc que ces deux

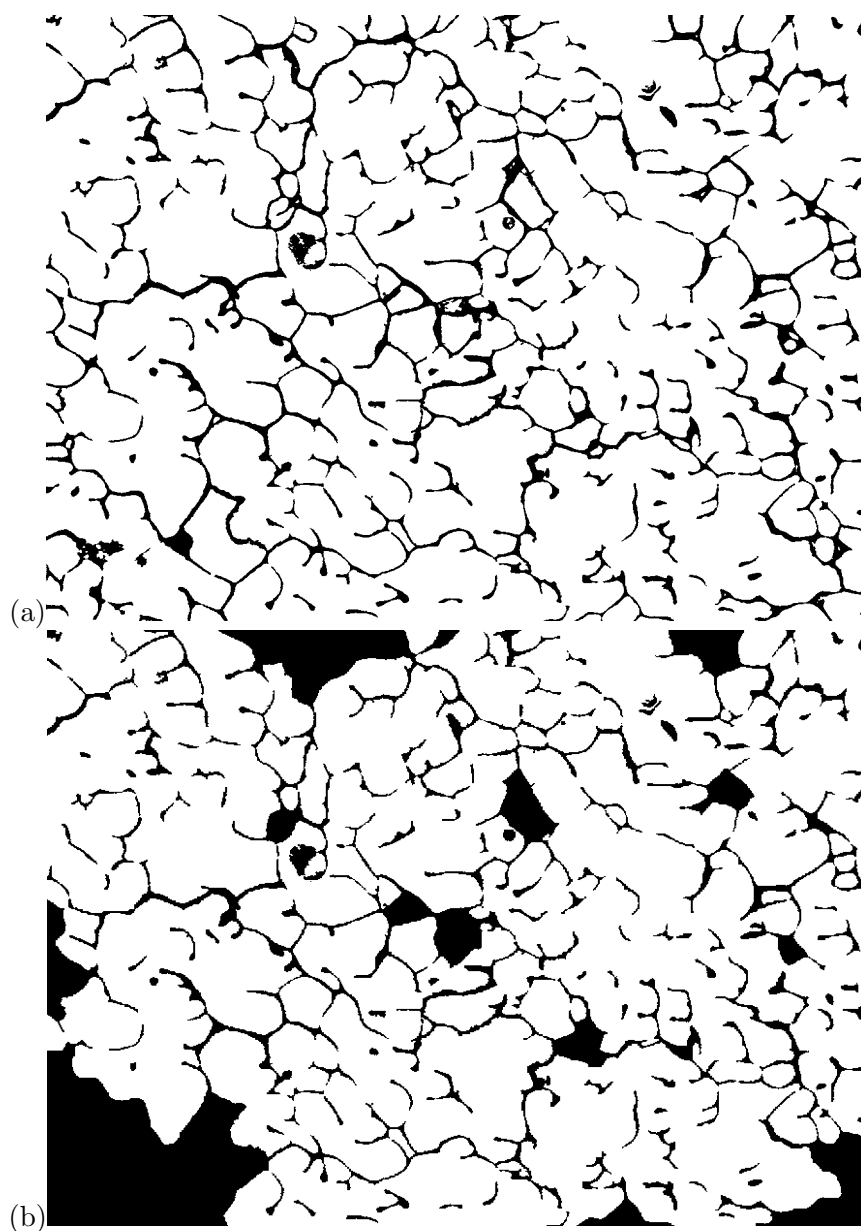


Fig. II.13 – Percolation géométrique des phases dans le matériau ZV12 : (a) image de départ (zircone en blanc, $f_v(zirc.) = 88.84\%$), (b) image de la zircone interconnectée (taux de percolation de la zircone = 90.8%, taux de percolation du verre = 0).

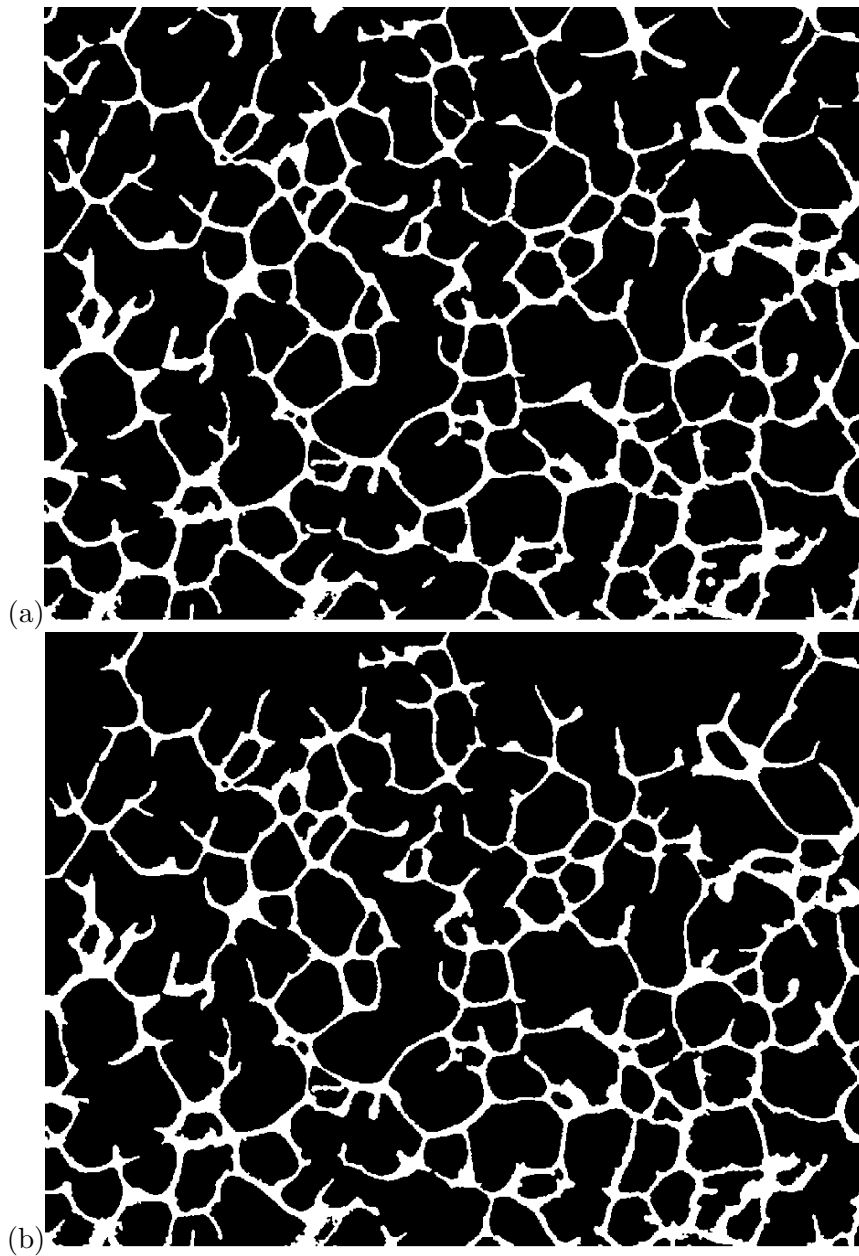


Fig. II.14 – Percolation géométrique des phases dans le matériau ZV18 : (a) image de départ (phase vitreuse en blanc, $f_v(verre) = 17.66\%$), (b) image de la phase vitreuse interconnectée (taux de percolation de la phase vitreuse = 93.8%, taux de percolation de la zircone = 0).

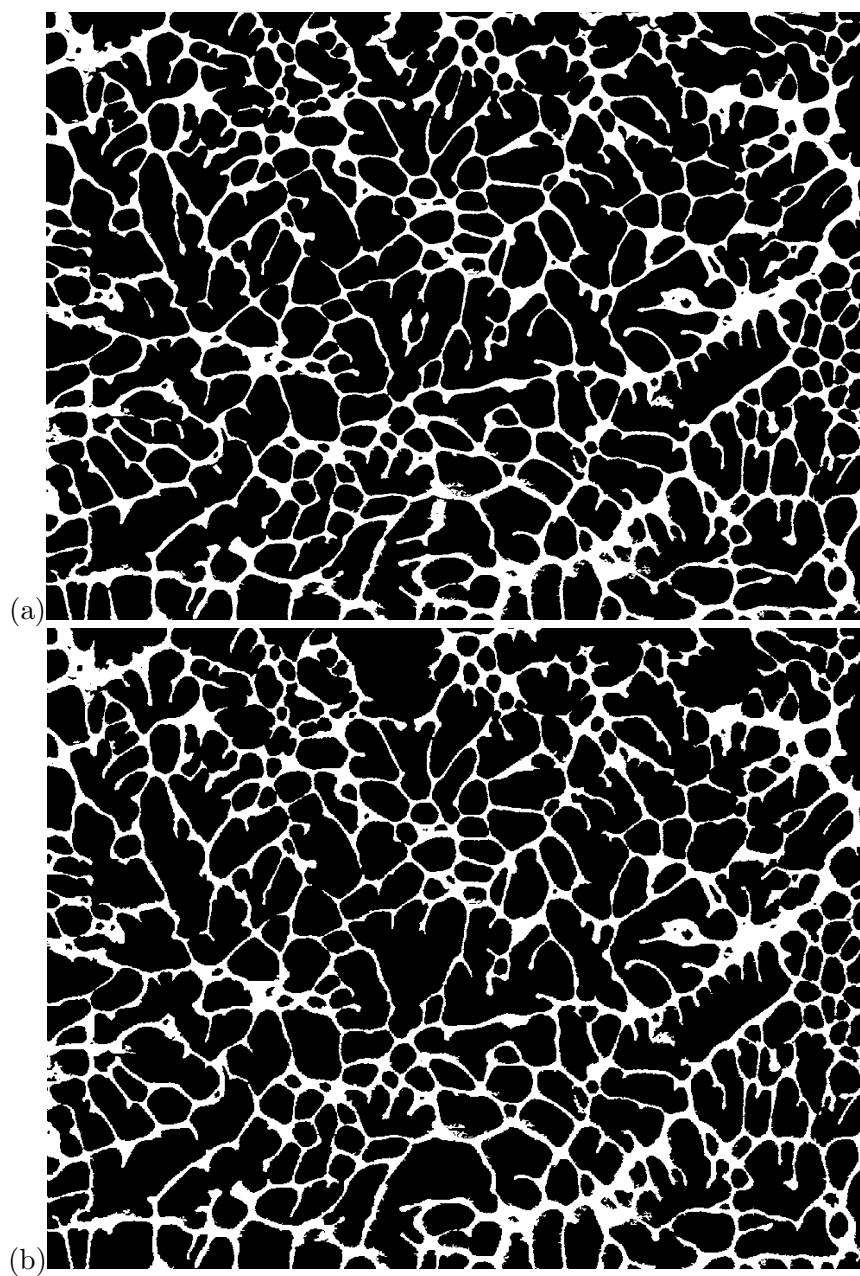


Fig. II.15 – Percolation géométrique des phases dans le matériau ZV24 : (a) image de départ (phase vitreuse en blanc, $f_v(verre) = 22.83\%$), (b) image de la phase vitreuse interconnectée (taux de percolation de la phase vitreuse = 97%, taux de percolation de la zircone = 0).

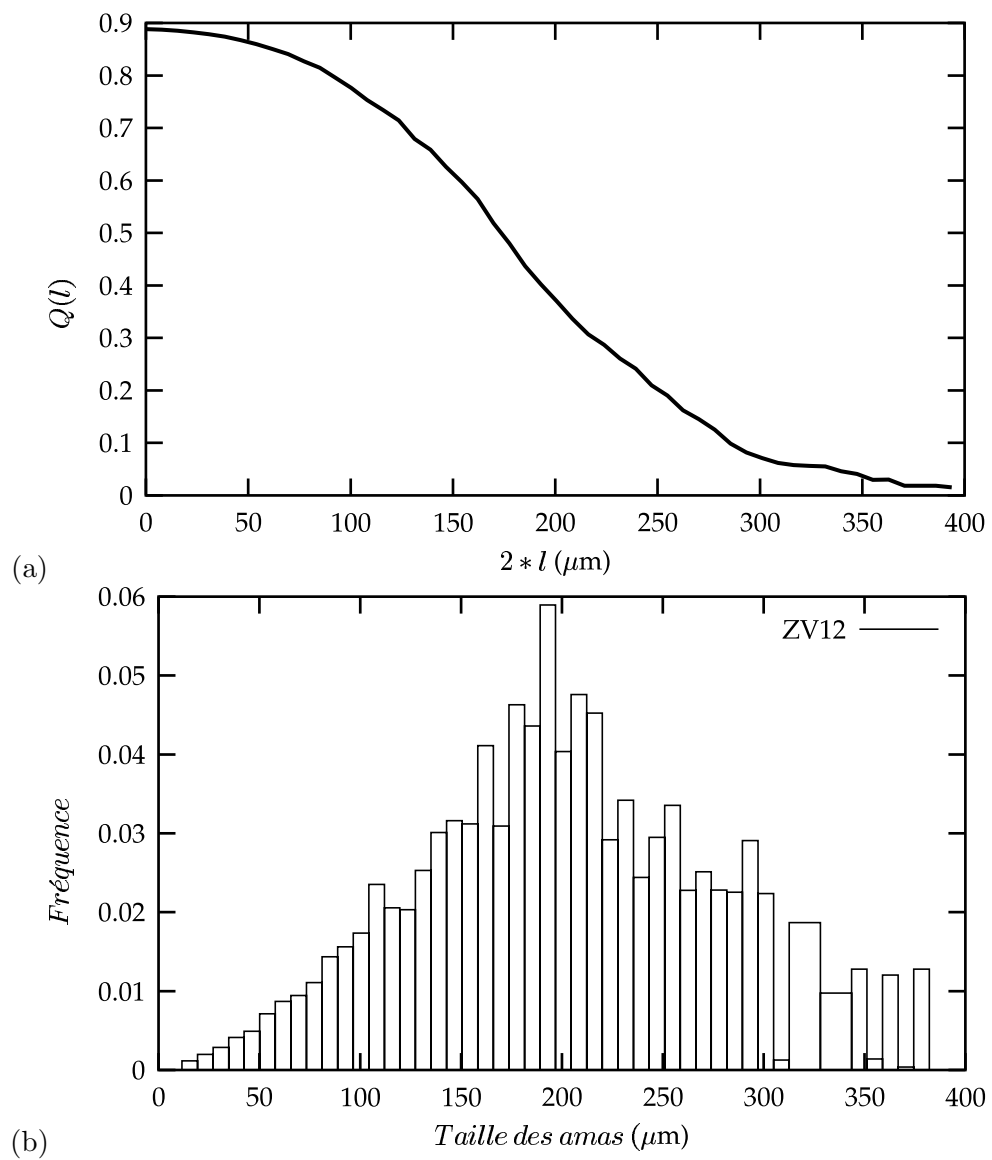


Fig. II.16 – Granulométrie par ouverture, appliquée au matériau ZV12 : (a) taux surfacique Q de la zircon en fonction de la taille des ouvertures l , (b) distribution de la taille des amas de dendrites de zircon.

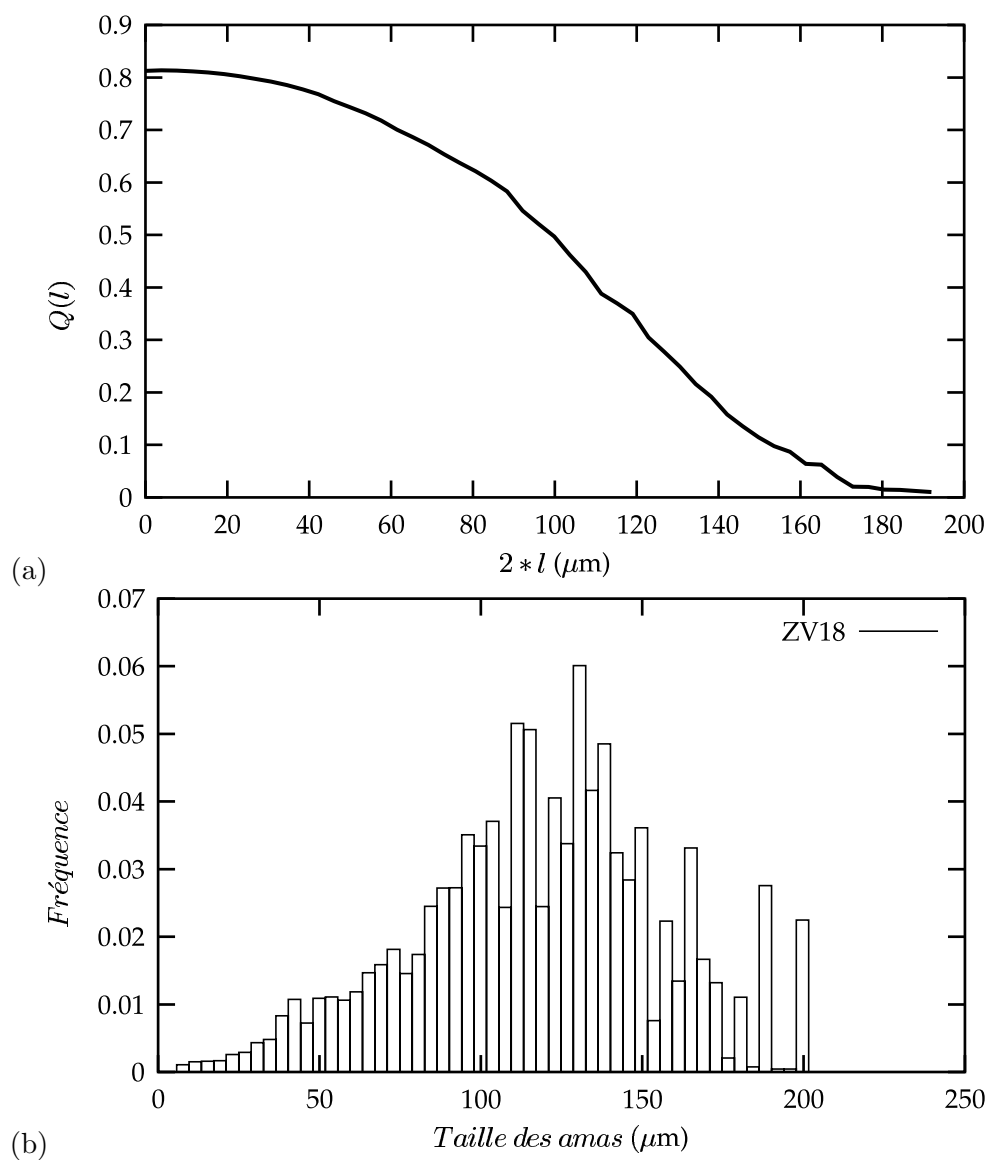


Fig. II.17 – Granulométrie par ouverture, appliquée au matériau ZV18 : (a) taux surfacique Q de la zircon en fonction de la taille des ouvertures l , (b) distribution de la taille des amas de dendrites de zircon.

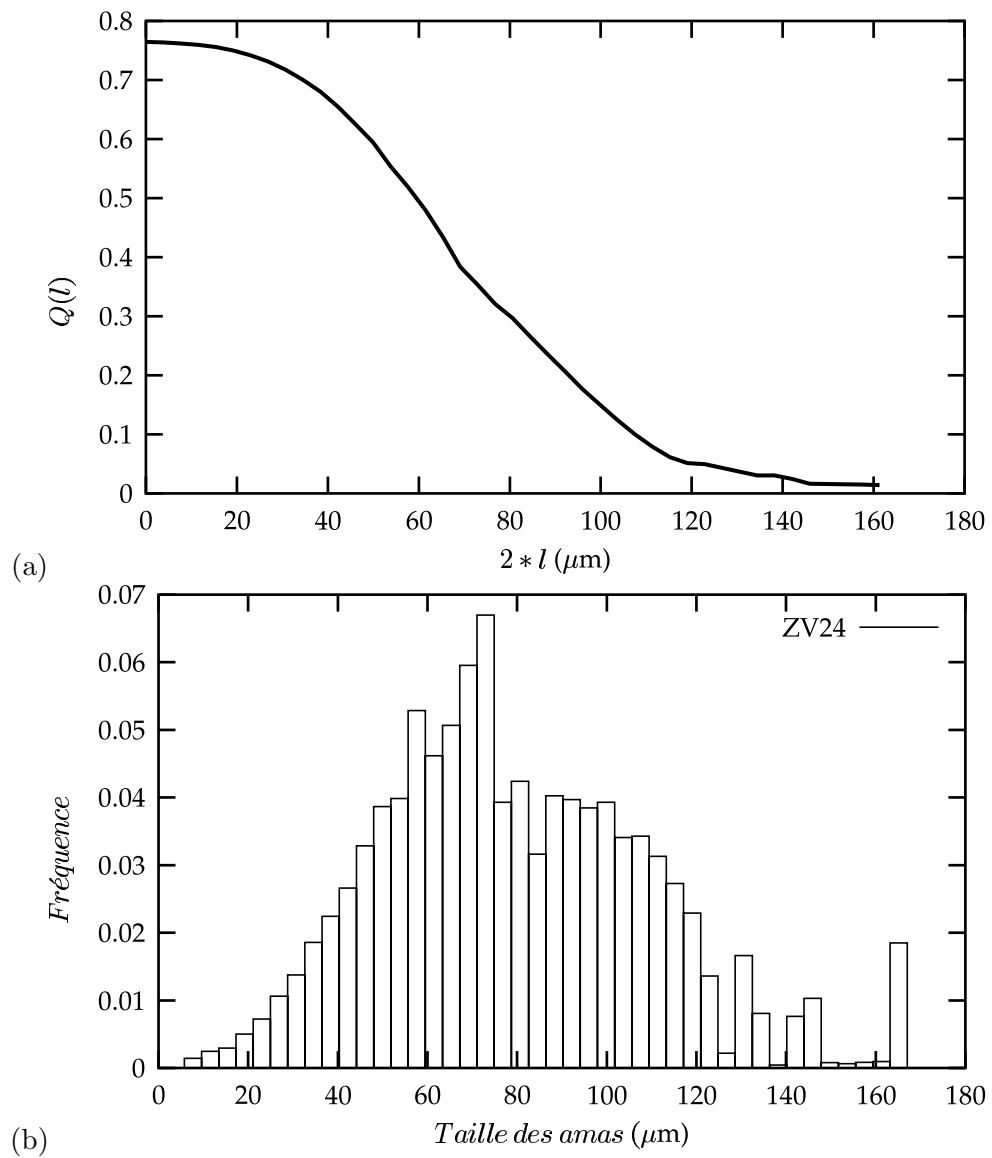


Fig. II.18 – Granulométrie par ouverture, appliquée au matériau ZV24 : (a) taux surfacique Q de la zircon en fonction de la taille des ouvertures l , (b) distribution de la taille des amas de dendrites de zircon.

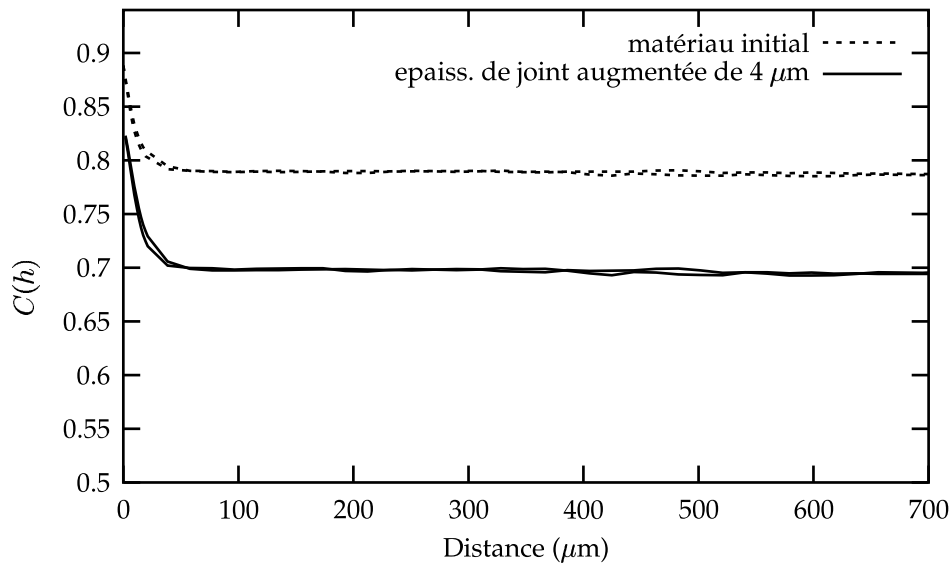


Fig. II.19 – Etude de la sensibilité de la covariance de la zircone, contenue dans le matériau ZV12, à une augmentation de 4 μm de l'épaisseur de phase vitreuse. La covariance est calculée suivant les directions horizontales et verticales.

paramètres soient peu sensibles à l'erreur introduite par la résolution avec laquelle les images ont été obtenues. En revanche, ce n'est pas le cas pour la percolation géométrique de la zircone. En effet, les calculs que nous avons effectué ont mis en évidence une chute brutale du taux de percolation de la zircone, dès une épaisseur de phase vitreuse égale à 2 μm . Nous verrons, dans la partie B, les conséquences de ce résultat sur le comportement mécanique 2D du matériau ZV12.

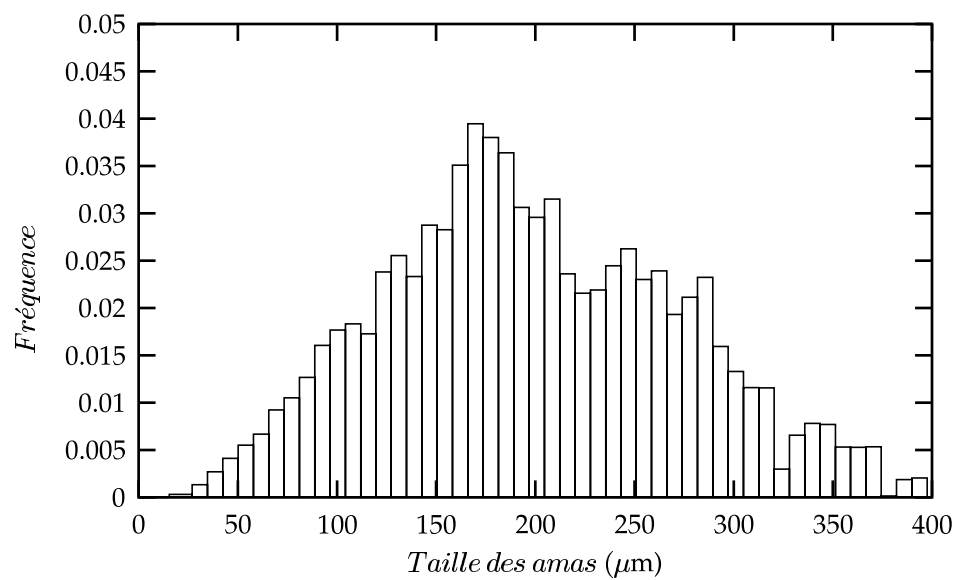


Fig. II.20 – Étude de la sensibilité de la taille des amas de zircon, contenus dans le matériau ZV12, à une augmentation de 4 μm de l'épaisseur de phase vitreuse. La distribution calculée pour le matériau initial est illustrée en figure [II.16](#).

Pour réussir le passage du micro au macro, il faut pouvoir disposer de la morphologie des phases et des propriétés des constituants. La morphologie réelle des phases a été déduite en 2D à partir d'images MEB et en 3D à partir d'images obtenues en utilisant la technique de microtomographie par rayons X, laquelle sera présentée et analysée en détail dans la partie C. Nous avons donc besoin pour compléter la construction du modèle :

- d'identifier expérimentalement les propriétés des constituants,
- de caractériser expérimentalement le comportement macroscopique des matériaux pour valider le modèle.

II.3 Propriétés des constituants

L'étape de "recuisson" ou refroidissement est une étape critique lors de la fabrication des réfractaires électrofondus. Au cours de ce refroidissement, qui peut durer deux à trois semaines, le matériau est soumis à différentes sollicitations :

- du fluage à haute température,
- des contraintes induites par la transformation de phase de la zirconne,
- une microfissuration, à basse température, provoquée par le différentiel de dilatation des phases, qui se poursuit ensuite à l'ambiante pendant plusieurs jours (corrosion sous contrainte).

Il est donc important de caractériser les propriétés élastiques et viscoplastiques des constituants en fonction de la température. Ces données serviront à alimenter les modèles numériques de changement d'échelle, afin de rendre compte des phénomènes impliqués au cours du refroidissement.

II.3.1 Zirconne

Les études concernant les propriétés mécaniques de la zirconne sont très nombreuses dans la bibliographie. La plupart des auteurs ont travaillé essentiellement sur des zircons dopés, souvent à l'yttrium ou à la magnésie, que ce soit pour étudier les propriétés élastiques (Stevens, 1986) ou viscoplastiques (Gomez-Garcia et al., 1996; Chevalier et al., 1997; Owen et Chokshi, 1998; Chokshi, 2000; Chokshi, 2003; Schaller et al., 2004; Maria Calderon-Moreno et al., 1995; Lorenzo-Martin et al., 2004; Amana et al., 1992). Les auteurs ont étudié beaucoup plus les propriétés viscoplastiques (fluage) que les propriétés élastiques (module d'Young). Néanmoins, très peu d'auteurs ont traité le cas de la zirconne pure. Cela s'explique par le fait que l'élaboration d'échantillons massifs frittés contenant de la zirconne non stabilisée est difficilement réalisable. En effet, la transformation de phase de la zirconne au refroidissement s'accompagne d'une expansion volumique qui provoque la ruine du matériau par décohérence des grains. C'est ce qui d'ailleurs confère au procédé par électrofusion un de ses intérêts. La microstructure obtenue par ce type de procédé permet de passer le changement de phase tout en conservant l'intégrité du matériau.

Dans beaucoup d'études, les auteurs mettent en évidence que le fluage est gouverné par la taille de grains, la phase vitreuse intergranulaire et la quantité de dopant. Le rôle que peut jouer l'ajout de dopant sur le comportement au fluage de polycristaux de zirconne fait encore l'objet de controverses. Dans (Owen et Chokshi, 1998; Chokshi, 2000), les auteurs ont étudié le comportement en fluage de polycristaux de zirconne dopés à l'yttrium. Ils mettent en évidence deux mécanismes de fluage. Le premier met en jeu un glissement aux joints de grains et est indépendant de la teneur en yttrium. Le second stipule que la déformation est contrôlée par une réaction d'interface très sensible à la teneur en yttrium (ségrégation de l'yttrium aux joints de grains). Dans (Chevalier et al., 1997), les auteurs concluent que la

présence de zircone stabilisée à l'yttrium n'est pas bénéfique pour la résistance au fluage et que son rôle nécessite d'être élucidé.

Les matériaux que nous étudions sont élaborés par solidification et refroidissement lent de mélange d'oxydes liquides. Les observations de la microstructure des réfractaires électrofondus mettent en évidence une microstructure dendritique, différence fondamentale avec les microstructures classiques obtenues par frittage. Or, les études bibliographiques que nous avons trouvées ne considèrent que des matériaux frittés et dopés. De plus rien ne prouve, a priori, que la zircone pure se comporte comme la zircone dopée, dont le comportement reste encore à être précisé.

Pour ces raisons, nous avons développé une procédure expérimentale pour identifier le comportement au fluage de la zircone. En revanche, pour décrire l'élasticité de la zircone pure, nous avons utilisé des valeurs expérimentales et théoriques issues de la littérature.

a) Elasticité

Les études que nous avons jugées intéressantes pour déterminer le module d'Young de la zircone en fonction de la température sont issues des travaux de Chan et al. (Chan et al., 1991), Mirgorodsky et al. (Mirgorodsky et al., 1997) et de Kisi et al. (Kisi et Howard, 1998). Chan et al. ont utilisé la technique de diffusion de Brillouin sur des monocristaux de zircone monoclinique pure, afin de mesurer, en fonction de la température (entre 20°C et 1000°C), les vitesses de propagation du son suivant plusieurs directions. Ils ont ensuite calculé les constantes d'élasticité à partir de l'équation de Christoffel par une procédure d'identification. A partir de ces données, un modèle d'homogénéisation simple a été utilisé pour calculer les modules d'élasticité. Dans (Mirgorodsky et al., 1997), Mirgorodsky et al. ont extrapolé les données de Chan et al. jusqu'à la température de transformation de phase de la zircone (monoclinique-tétraogonale) aux alentours de 1150°C. Une loi de variation du module d'élasticité en fonction de la température a été ensuite identifiée par E. Yeugo-Fogaing, entre 20°C et la transformation de phase de la zircone (t-m), en utilisant une interpolation polynomiale (Yeugo-Fogaing, 2006), afin de décrire l'élasticité de la zircone monoclinique.

En revanche, il n'existe pas de données expérimentales concernant la zircone tétraogonale. Les seules études sont basées sur des calculs analytiques. Mirgorodsky et al. (Mirgorodsky et al., 1997), ont déterminé, à partir de calculs de vibration de réseau, des valeurs de constantes d'élasticité théoriques de la zircone pure juste avant la transformation inverse de la zircone (tétraogonale-monoclinique) vers 1000°C. Kisi et al. (Kisi et Howard, 1998) ont également réalisé des calculs de vibration de réseau afin d'obtenir des valeurs de constantes d'élasticité pour la zircone tétraogonale pure à 1400 K. Une loi de variation du module d'élasticité en fonction de la température a été identifiée par E. Yeugo-Fogaing à partir de ces valeurs et extrapolée jusqu'à 1400°C, en faisant l'hypothèse que la variation du module d'Young de la zircone tétraogonale suit une loi polynomiale analogue à celle obtenue pour la zircone monoclinique (Yeugo-Fogaing, 2006).

Nous avons représenté sur une même courbe les valeurs obtenues pour les zircons monoclinique et tétraogonale (figure VII.2). La discontinuité observée traduit le passage de la zircone monoclinique à la zircone tétraogonale.

b) Fluage

Afin de déterminer le comportement au fluage de la zircone présente dans les matériaux de l'étude, une procédure expérimentale a été mise en place à 1400°C. Cette procédure permet de caractériser expérimentalement le fluage en compression de la zircone telle qu'elle se présente dans les matériaux de l'étude. Une loi de fluage est ensuite identifiée à partir d'un modèle simple puis validée ensuite sur un modèle numérique prenant en compte la morphologie

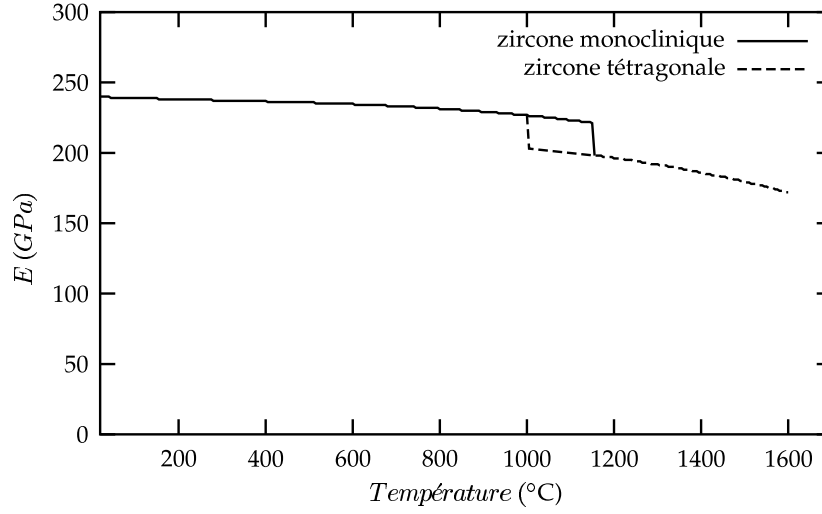


Fig. II.21 – Module d'Young de la zirconne en fonction de la température (GPa) (Thèse E. Yeugo-Fogaing (Yeugo-Fogaing, 2006)).

tridimensionnelle réelle des matériaux de l'étude (partie D). Nous présentons ici simplement la loi de fluage et les valeurs des paramètres identifiés.

La loi de fluage a été choisie à partir d'une approche phénoménologique du comportement mécanique (Lemaitre et Chaboche, 1988; Lemaitre et Chaboche, 1996). La déformation se décompose en une partie élastique et une partie viscoplastique. La partie viscoplastique s'exprime sous la forme suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^v = \dot{p} n_{ij} \quad (\text{II.7})$$

avec :

$$n_{ij} = \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} \quad (\text{II.8})$$

$$f = J_2(\sigma_{ij} - X_{ij}) - R_0 \quad (\text{II.9})$$

et :

$$\dot{p} = \left\langle \frac{J_2(\sigma_{ij} - X_{ij}) - R_0}{K} \right\rangle^n \quad (\text{II.10})$$

$$\dot{X}_{ij} = \frac{2}{3} C \dot{\varepsilon}_{ij}^v - D X_{ij} \dot{p} \quad (\text{II.11})$$

f définit la forme du critère d'écoulement (Von Mises), R_0 la valeur du seuil d'écoulement, n_{ij} la normale à la surface d'écoulement, J_2 est le second invariant du tenseur des contraintes, n et K sont les paramètres de la loi de Norton. X_{ij} caractérise la contrainte interne qui tend à s'opposer à la sollicitation extérieure. L'évolution de cette contrainte interne met en jeu un terme proportionnel à la vitesse de déformation (C) et un terme de rappel créant un effet de mémoire du fluage (D). La relation II.11 permet de décrire à la fois le fluage primaire et stationnaire, ainsi que la recouvrance de la déformation observée lors de déchargements partiels.

Avec l'hypothèse d'un seuil d'écoulement en fluage nul à cette température ($R_0 = 0$), il reste 4 paramètres à identifier (n , K , C , D). Les valeurs que nous avons obtenues sont les suivantes :

$$n = 1.69, K = 363907 \text{ (MPa.s}^{1/n}\text{)}, C = 4119 \text{ MPa et } D = 36.$$

Cette loi, qui sera discutée dans la partie D, n'a été identifiée qu'à 1400°C.

II.3.2 Phase vitreuse

Les verres industriels sont en général constitués d'oxydes dits "formateurs" de réseau vitreux (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) combinés avec d'autres éléments dits "modificateurs" de réseau. Ces agents modificateurs modifient les propriétés des verres en occupant les interstices du réseau ou encore en modifiant le réseau. Les matières premières se classifient en différentes catégories :

- les vitrifians, éléments de base qui créent la structure vitreuse,
- les fondants (Na_2O , K_2O , MgO) qui permettent d'abaisser la température de fusion des oxydes,
- les stabilisants (CaO , ZnO , Fe_2O_3 , PbO) qui modifient les propriétés physiques du verre,
- les affinants qui facilitent l'élimination des gaz provenant des réactions chimiques (K_2O),
- les colorants,
- les opalisants utilisés pour éviter des verres transparents (fluor et phosphates).

Le tableau II.1 illustre, à titre d'exemple, les compositions chimiques de quelques grandes familles de verre et le tableau II.2 résume les éléments présents dans le verre contenu dans les matériaux de l'étude. Si nous comparons les deux tableaux, nous retrouvons des éléments communs comme la silice, l'alumine et la soude. Nous remarquons cependant que les compositions sont différentes, à part pour la silice dont le pourcentage massique est pratiquement identique. De plus, des études réalisées au Centre de Recherche et d'Etude Européen (CREE) de Saint-Gobain (Cabodi, 2004; Massard, 2005) ont mis en évidence que la viscosité d'un verre de composition proche de celle contenue dans les matériaux de l'étude est beaucoup plus élevée que celle d'un verre sodocalcique classique. Les résultats indiquent que la température de transition vitreuse de la phase vitreuse contenue dans le matériau ZV12 (780°C) est plus grande que celle d'un verre sodocalcique (530°C) : elle est donc plus réfractaire. La phase vitreuse contenue dans les matériaux de l'étude possède donc des propriétés spécifiques et son comportement mécanique ne peut pas être assimilé à celui d'un verre classique. Il s'est donc avéré nécessaire de caractériser expérimentalement son comportement mécanique (élasticité, viscosité).

Pour les besoins de l'étude, une phase vitreuse de synthèse a été élaborée au CREE de Saint-Gobain. La composition chimique de cette phase, indiquée sur le tableau II.2, est légèrement différente de celle présente dans le matériau ZV12. La phase vitreuse de synthèse contient plus de soude et pas de zircon. Cette différence se justifie par des raisons de faisabilité. En effet, en pratique, il est nécessaire de travailler dans ces conditions pour éviter la cristallisation du verre (notamment sous forme de mullite) lors de son élaboration sous forme massive.

a) Elasticité

La température de transition vitreuse T_g de la phase vitreuse contenue dans les matériaux de l'étude est proche de 780°C. Cette valeur est confirmée par l'expérience grâce à des mesures de dilatation thermique menées à l'ENSCI Limoges par Edwige Yeugo-Fogaing

	SiO_2	Na_2O	BaO	Al_2O_3	CaO	MgO	Li_2O	TiO_2	K_2O	B_2O_3
Sodalcal.	72	14	/	1	10	3	/	/	/	/
Borosil.	70	7	/	/	/	/	/	/	$P_2O_5 = 3$	17
Cristal	58	/	/	/	/	/	/	/	12	$PbO = 24$
Isolation	64	13	/	3	7	3	/	/	1	5
TV	67	7	12	/	4	/	/	/	7	/
Vitrocér.	64	0.5	/	20	/	/	4	3	/	$ZrO_2 = 2$

Tab. II.1 – Composition chimique de quelques verres industriels (% massique) (thèse L. Massard (Massard, 2005)).

	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3/Na_2O
Verre ZV12	1	73	19	5.3	0.5	0.35	3.8
Verre synthèse	/	66	24.4	9.6	/	/	2.5

Tab. II.2 – Composition chimique de la phase vitreuse présente dans le matériau ZV12 et de la phase vitreuse de synthèse (% massique) (thèse L. Massard (Massard, 2005)).

(Yeugo-Fogaing, 2006). Elle a mesuré un coefficient de dilatation thermique proche de $6.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, qui reste inférieur à celui d'un verre sodocalcique (Steenhoudt, 2004). La figure II.22 représente l'évolution de la viscosité du verre de synthèse en fonction de la température. Les points expérimentaux ont été obtenus au CREE de Saint-Gobain à partir de mesures de viscosimétrie. Nous observons une diminution logique de la viscosité en fonction de la température. En dessous de T_g , la viscosité est très grande ($\log(\mu_{(Poises)}) = 13$ pour $T = T_g$). Elle décroît ensuite rapidement et vaut $\log(\mu_{(Poises)}) = 4$ à la température de travail du verre (1400°C). Nous faisons donc l'hypothèse que la phase vitreuse a un comportement essentiellement élastique pour $T < T_g$ et qu'elle se comporte comme un fluide newtonien pour $T > T_g$.

Le module d'Young de la phase vitreuse de synthèse a été mesuré par Edwige Yeugo-Fogaing, en utilisant la technique d'échographie ultrasonore (Yeugo-Fogaing, 2006). La notion de rigidité n'ayant pas de réelle signification pour un fluide, les expériences ont été réalisées jusqu'à T_g . Au dessus de T_g , la substitution du module d'Young par le module de compressibilité pourrait par exemple être envisagée. Nous verrons cependant, dans la partie B, que l'absence de valeurs de "rigidité" pour la phase vitreuse au dessus de T_g n'a pas d'incidence notable sur la prédiction numérique du module d'Young des matériaux de l'étude. Le tableau II.3 illustre les valeurs obtenues pour le module d'Young de la phase vitreuse de synthèse en fonction de la température. Nous remarquons une faible variation du module d'Young en fonction de la température (environ 1% entre l'ambiante et T_g). Les valeurs mesurées se situent dans l'ordre de grandeur du module d'Young d'un verre classique (Guillemet, 1994).

Température ($^\circ\text{C}$)	20	100	200	400	600	$T_g = 780$
E (GPa)	72.2	72.5	72.7	73.2	73.7	73.8

Tab. II.3 – Module d'Young (GPa) de la phase vitreuse de synthèse en fonction de la température ($^\circ\text{C}$) (Yeugo-Fogaing, 2006).

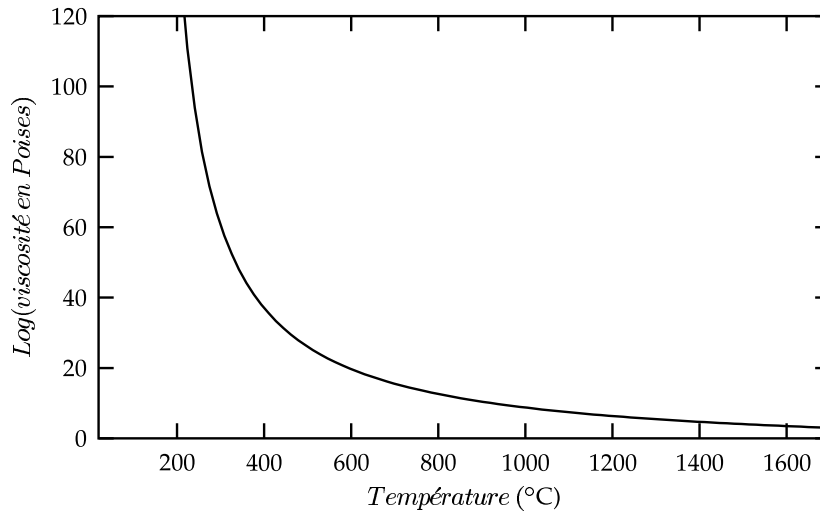


Fig. II.22 – Viscosité η du verre de synthèse en fonction de la température (Poises). (Données CREE St-Gobain)

b) Fluage

Nous avons fait l'hypothèse que la phase vitreuse se comporte comme un fluide newtonien au dessus de T_g . Pour être rigoureux, il faudrait traiter la déformation de la phase vitreuse dans le cadre de la mécanique des fluides (écoulement d'un fluide newtonien). Ne disposant pas d'outils numériques permettant le couplage fluide/solide, nous avons ramené le problème de l'écoulement de la phase vitreuse à un problème d'élastoviscoplasticité à seuil nul.

Nous avons donc approché le fluage de la phase vitreuse par une loi puissance de type Norton. L'écriture de cette loi se met sous une forme analogue aux relations VI.1, II.8, II.9, VI.3 et II.11 définies plus haut pour la zirconne :

$$\dot{\epsilon}_{ij}^v = \left\langle \frac{J_2(\sigma_{ij}) - R_0}{K} \right\rangle^n n_{ij} \quad (\text{II.12})$$

avec :

- $R_0 = 0$ qui traduit l'absence de seuil d'écoulement,
- $n = 1$ pour l'exposant de contrainte et ceci quelle que soit $T > T_g$,
- $K = 2\eta$, la contrainte d'écoulement, qui se déduit de la valeur de la viscosité de la phase vitreuse en fonction de la température (figure II.22).

Ce modèle n'est pertinent que jusqu'à 900°C environ. Au delà de cette température, il faudrait traiter la phase vitreuse comme un fluide. La figure II.23 illustre l'évolution de $K = 2\eta$ en fonction de la température. Nous remarquons qu'à partir de 1000°C la contrainte d'écoulement est pratiquement nulle. Ceci traduit le fait que la phase vitreuse se comporte comme un liquide : elle se déforme à des taux de déformation très importants pour des contraintes déviatoriques pratiquement nulles. Nous verrons, dans la partie D, qu'au delà de 1000°C, la phase vitreuse n'a pas de rôle structurant et que la déformation des matériaux est contrôlée par les cristaux de zirconne.

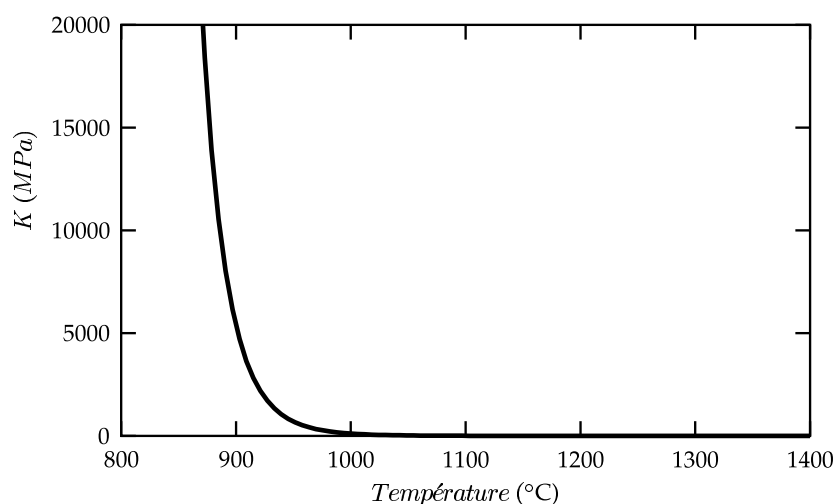


Fig. II.23 – Contrainte d'écoulement K (MPa) du verre en fonction de la température.

II.4 Essais de fluage à haute température

Ce paragraphe a pour objectif de décrire le comportement en fluage en compression à haute température des matériaux de l'étude. Ces résultats seront utilisés dans les parties suivantes pour valider les modèles numériques en fluage et identifier les mécanismes de déformation à haute température.

II.4.1 Dispositif expérimental

Afin de caractériser le comportement en fluage à haute température des matériaux de l'étude, nous avons utilisé une machine de traction-compression SCHENK. Cette machine a été conçue et réalisée au Centre des Matériaux de l'ENSMP pour réaliser des essais de flexion (trois points et quatre points) à chaud (Boussuge, 1985; Vivier, 1988). Dans le cadre de la thèse, nous l'avons modifiée pour réaliser des essais de compression. Le choix de la compression comme mode de sollicitation sera justifié dans le paragraphe suivant. La figure II.24 illustre un tel dispositif. Les éprouvettes sont parallélépipédiques de dimensions 12 mm x 15 mm x 30 mm. Le chauffage des éprouvettes est assuré par l'intermédiaire d'un four résistif équipé d'éléments chauffants en bisiliciure de molybdène. Ce four permet d'atteindre des températures de 1500°C. La mesure du déplacement s'effectue en zone froide à l'aide d'un capteur LVDT. Le déplacement mesuré résulte du déplacement relatif de deux tiges (palpeurs) en carbure de silicium (SiC), l'une en contact avec la ligne d'amarrage supérieure et l'autre en contact avec la platine inférieure sur laquelle repose l'éprouvette (figure II.25). L'utilisation du carbure de silicium permet de s'affranchir du fluage des palpeurs. Dans des conditions anisothermes, l'intérêt de ce dispositif différentiel est de permettre de réaliser des mesures fiables, indépendamment des dilatations du montage. Ce dispositif permet de mesurer un déplacement avec une incertitude de 1 μ m environ.

II.4.2 Résultats

a) Travaux antérieurs

Ludovic Massard a étudié le comportement en fluage de deux réfractaires électrofondus (Massard, 2005), dont le matériau ZV12, dans un large domaine de température (entre 900°C

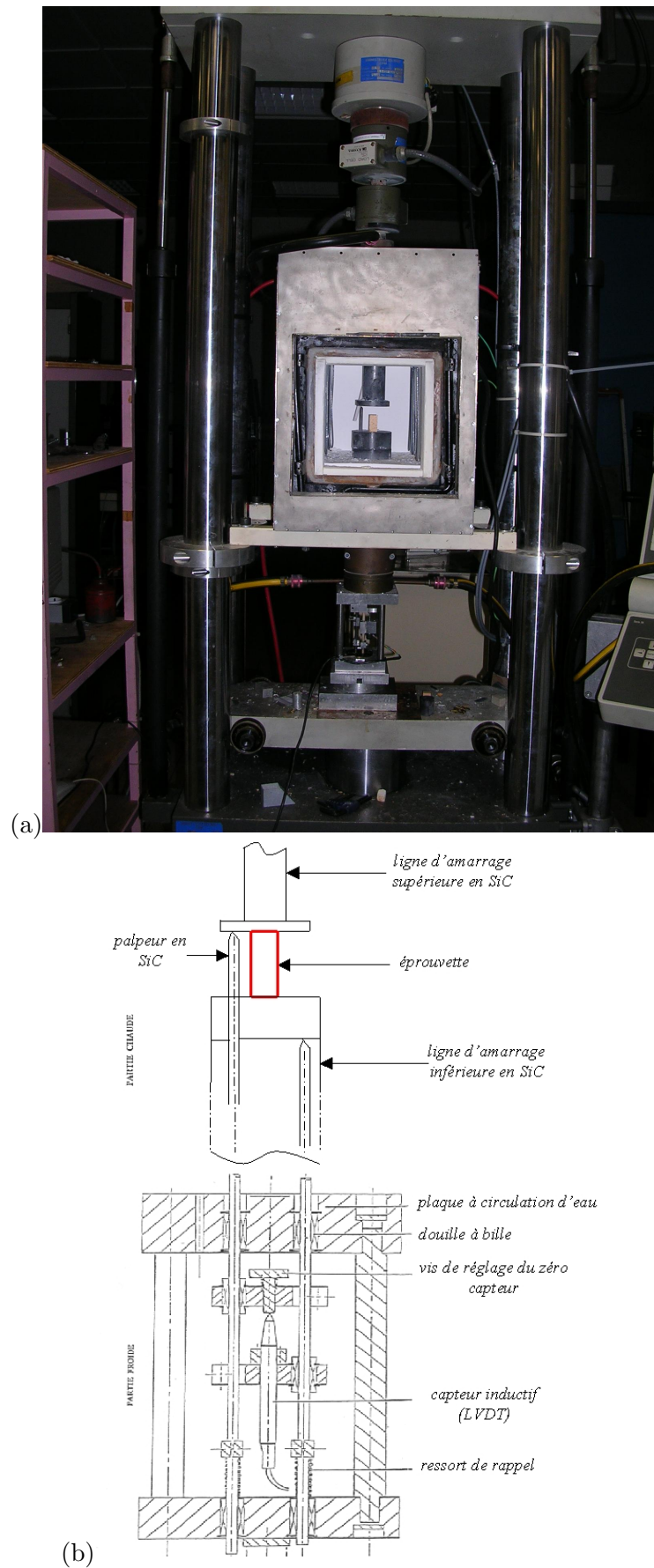


Fig. II.24 – Dispositif de compression SCHENK : (a) vue d'ensemble, (b) schéma de principe.



Fig. II.25 – Dispositif de compression SCHENK : en fonctionnement, le palpeur (en noir) situé à gauche et l'éprouvette (en jaune) sont en contact avec la ligne d'amarrage supérieure. Les éléments chauffants sont situés sur les côtés.

et 1500°C), pour des contraintes inférieures à 10 MPa. Il a ainsi constitué une riche base de données comportant de nombreux essais de fluage anisotherme et isotherme suivant trois modes de sollicitation : traction, compression et flexion. L'auteur a choisi, pour son étude, d'identifier les lois de comportement à partir d'essais réalisés sous contraintes uniaxiales et uniformes, en développant un dispositif d'essai très original de traction (Massard, 2005). Il a dans un premier temps ciblé les températures auxquelles il est intéressant de réaliser les essais de fluage isotherme :

- les températures supérieures à la température de 800°C (pas de déformation viscoplastique notée en dessous de cette température), proche de la température de transition vitreuse du verre $T_g = 780^\circ\text{C}$,
- en dessous et au dessus du changement de phase de la zirconne.

En traction et en compression, l'auteur a calculé des exposants de contrainte proches de l'unité, ce qui laisse supposer des mécanismes de fluage de nature diffusionnelle et/ou d'écoulement. Néanmoins, les résultats expérimentaux à haute température, pour de faibles contraintes (< 10 MPa), ont mis en évidence un comportement très atypique par rapport aux céramiques traditionnelles. En effet, même à plus de 600°C au dessus de la température de transition vitreuse de la phase vitreuse (cette dernière est alors tellement fluide qu'elle exsude naturellement hors du matériau sous l'effet de pressions gazeuses internes), la résistance au fluage du matériau biphasé demeure excellente, particulièrement en compression.

En traction, les vitesses de fluage secondaire mesurées se situent autour de $3 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ à une température de 1400°C sous une contrainte de 1 MPa. Parallèlement, les observations microstructurales ont mis en évidence un léger endommagement diffus par cavitation de la phase vitreuse. Ces cavités semblent se localiser aux niveaux des interfaces zirconne/verre. Même s'il semble qu'une partie de la déformation soit liée à un endommagement, l'auteur met en avant la morphologie particulière des cristaux de zirconne afin d'expliquer la bonne tenue mécanique du matériau. Nous développerons ce point plus en détail dans la partie C.

L'auteur a également étudié le comportement mécanique au passage du changement de phase de la zirconne en réalisant des essais de fluage anisotherme. La réponse du matériau est classique et typique d'un fluage thermiquement activé. L'auteur constate que l'application d'une contrainte, même faible, joue un rôle essentiel sur la déformation. Le matériau tend à s'allonger sous l'effet de la contrainte (plasticité de transformation ou endommagement) au passage de la transformation monoclinique-tétraogonale de la zirconne alors que la zirconne tendrait naturellement à se rétracter lors de cette transformation.

En compression, les résultats expérimentaux illustrent un fluage primaire très dispersé et un fluage secondaire peu dépendant de la contrainte appliquée et du pourcentage de phase vitreuse. La figure II.26 représente trois courbes de fluage obtenues pour le matériau ZV12 à trois niveaux de contrainte différents (0.5, 1 et 2.4 MPa). On peut observer qu'il n'y pas de corrélation entre la contrainte appliquée et le fluage primaire observé. Les vitesses de fluage secondaire se situent autour de $4 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ quelle que soit la contrainte appliquée (0.5, 1 ou 2.4 MPa). La figure II.26 illustre également la déformation des matériaux ZV12 (12% de phase vitreuse en volume) et AZS (Alumine-Zirconne-Silice, environ 20% de phase vitreuse en volume) après un essai de fluage à 1300°C sous une contrainte de 1 MPa. Les deux matériaux fluent pratiquement à la même vitesse. De plus, les énergies d'activation, les niveaux de déformation et les vitesses de fluage secondaire calculées en compression sont beaucoup plus faibles que celles calculées en traction. Le comportement mécanique du matériau ZV12 semble être fortement influencé par l'arrangement des phases qui le constituent et en particulier par les cristaux de zirconne, qui semblent contrôler la déformation.

La réponse du matériau à un essai de fluage anisotherme montre, lors du passage du changement de phase de la zirconne, que la contrainte de compression tend à orienter le

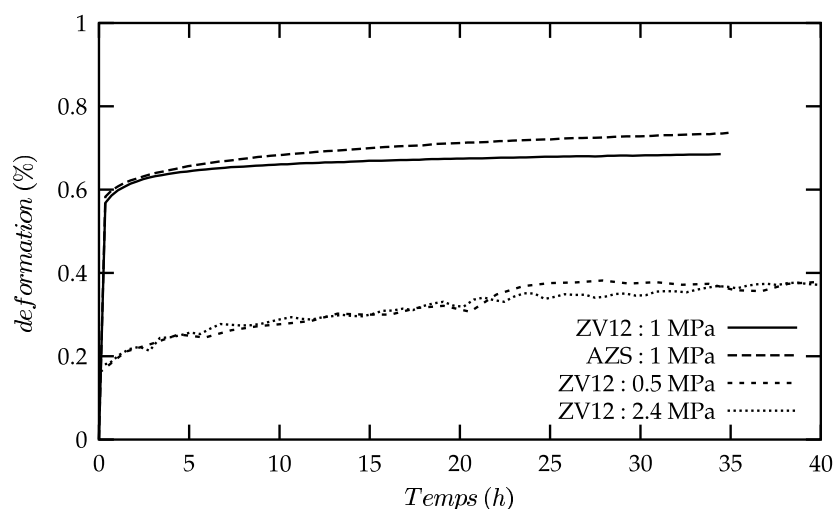


Fig. II.26 – Déformation de fluage à $T=1300^{\circ}\text{C}$ sous 1 MPa et à $T=1450^{\circ}\text{C}$ sous 0.5 MPa et 2.4 MPa obtenues pour le matériau ZV12 (12% de verre). La courbe de fluage à $T=1300^{\circ}\text{C}$ sous 1 MPa pour le matériau AZS (environ 20% de verre) a été obtenue par L. Massard (Massard, 2005).

retrait du matériau qui se déforme plus dans la direction de la contrainte que lors d'un essai dilatométrique. Par contre, après la transformation, le matériau reprend une allure similaire à la courbe de dilatation thermique. Même sous charge, le matériau résiste au fluage et continue de se dilater.

Enfin, L. Massard a exploité les résultats d'essai de flexion pour obtenir des informations supplémentaires sur la dissymétrie de comportement en traction et en compression. Il constate une forte analogie, au niveau du comportement en fluage anisotherme du matériau, entre la flexion et la compression. Sous 1 MPa, dans les deux cas, peu de fluage est observé après le changement de phase de la zircone.

Les travaux de L. Massard ont prouvé que les cristaux de zircone semblent jouer un rôle beaucoup plus important que la phase vitreuse à haute température, ce qui se traduit par une bonne résistance au fluage du matériau ZV12, particulièrement en compression. De plus, l'ensemble des résultats constitue une bonne base pour bien cibler les conditions d'essai (température, contrainte, passage du changement de phase, etc.) en vue de révéler les différents mécanismes de déformation des réfractaires à très haute teneur en zircone.

b) Etude des mécanismes de déformation

Pour l'étude qui nous concerne, les essais de fluage ont été exploités sous deux angles :

- la validation de nos modèles numériques à l'échelle macroscopique,
- l'étude des mécanismes de déformation, à partir d'images 2D, prises dans différentes zones situées sur la surface d'éprouvettes déformées en fluage à haute température et à différents niveaux de déformation, puis quantifiées par analyse d'images.

Le matériau ZV12 ayant une bonne résistance en compression, nous choisissons pour notre étude ce mode de sollicitation. Afin de pouvoir déformer les matériaux à des niveaux de déformation suffisants, nous avons travaillé à des températures supérieures à 1300°C et sur un intervalle de contraintes compris entre 1 MPa et 30 MPa. Les matériaux ZV18 et ZV24 ont été testés à des contraintes comprises entre 2 MPa et 12 MPa, alors que le matériau ZV12 est soumis à des contraintes supérieures à 10 MPa. Ces conditions permettent d'atteindre des

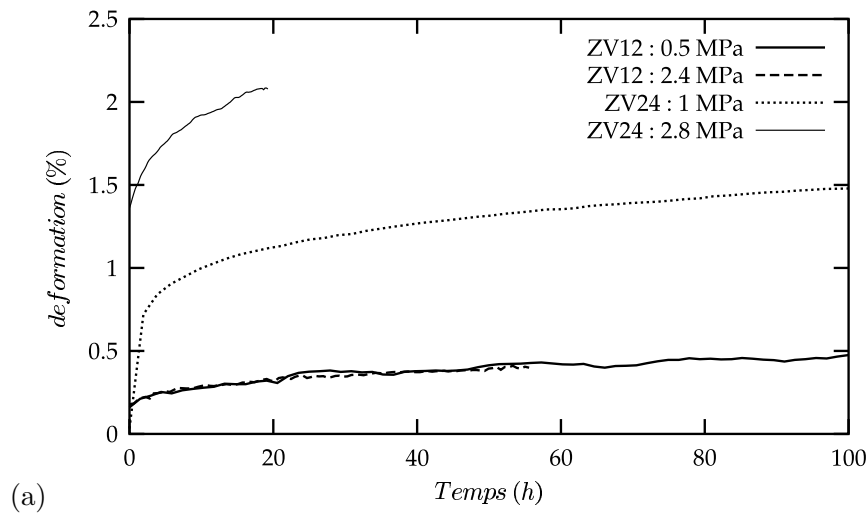


Fig. II.27 – Déformations de fluage à $T=1400^{\circ}\text{C}$ obtenues pour les 3 matériaux pour des contraintes inférieures à 10 MPa.

taux de déformation compris entre 1% et 3% sans endommagement notable. Pour vérifier cette hypothèse, après chaque essai, les éprouvettes sont découpées puis polies à cœur et en surface pour être observées au microscope optique. Tous les essais sont réalisés à haute température ($T=1400^{\circ}\text{C}$) avec une montée en température sans charge pour éviter tout endommagement au passage du changement de phase de la zircone ($T=1150^{\circ}\text{C}$ au chauffage).

Les résultats d'essais de fluage à 1400°C pour des contraintes supérieures à 10 MPa sont illustrés, pour le matériau ZV12, sur la figure II.28a. Contrairement aux faibles contraintes (<10 MPa), nous observons une influence de la contrainte sur la réponse en fluage primaire et secondaire du matériau. La vitesse de fluage secondaire vaut $8 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ sous une contrainte de 10 MPa et $3.2 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ sous une contrainte de 20 MPa. Ces résultats semblent mettre en évidence, qu'à partir de 10 MPa, un autre mécanisme de fluage et/ou d'endommagement s'active, autorisant la poursuite de la déformation en fluage du matériau ZV12.

L'influence de la quantité de phase vitreuse sur la réponse au fluage a également été étudiée. La figure II.27 illustre la réponse des matériaux ZV12 (12% en volume de phase vitreuse) et ZV24 (24% en volume de phase vitreuse) à 1400°C pour des contraintes inférieures à 10 MPa. Le comportement en fluage du matériau ZV24 semble présenter une influence logique de la contrainte, contrairement au matériau ZV12. Nous avons également testé en fluage à 1400°C , sous une contrainte de 12 MPa, les trois matériaux de l'étude : ZV12, ZV18 (18% en volume de phase vitreuse) et ZV24. La figure II.28b illustre les résultats obtenus. La vitesse de fluage secondaire augmente avec la teneur en phase vitreuse. Cette vitesse vaut $7.6 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ pour le matériau ZV12, $2.9 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ pour le matériau ZV18 et $4.5 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ pour le matériau ZV24.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de déformation, nous avons pris des images avant et après essai, pour chaque matériau de l'étude, sur une même zone située sur des surfaces d'éprouvettes déformées en fluage autour de 1400°C , sous différents niveaux de contrainte. La procédure consiste dans un premier temps à polir les faces latérales des éprouvettes vierges (polissage papier SiC puis diamant jusqu'à 3 microns). Ensuite, pour retrouver la même zone après essai, nous marquons très légèrement sur l'éprouvette des empreintes circulaires (rayures) à l'aide d'une perceuse (foret à carotter). Pour chaque empreinte, une micrographie optique est réalisée. L'éprouvette est ensuite déformée en fluage pendant plusieurs heures. Après essai, le matériau est refroidi sans charge jusqu'à l'ambiante.

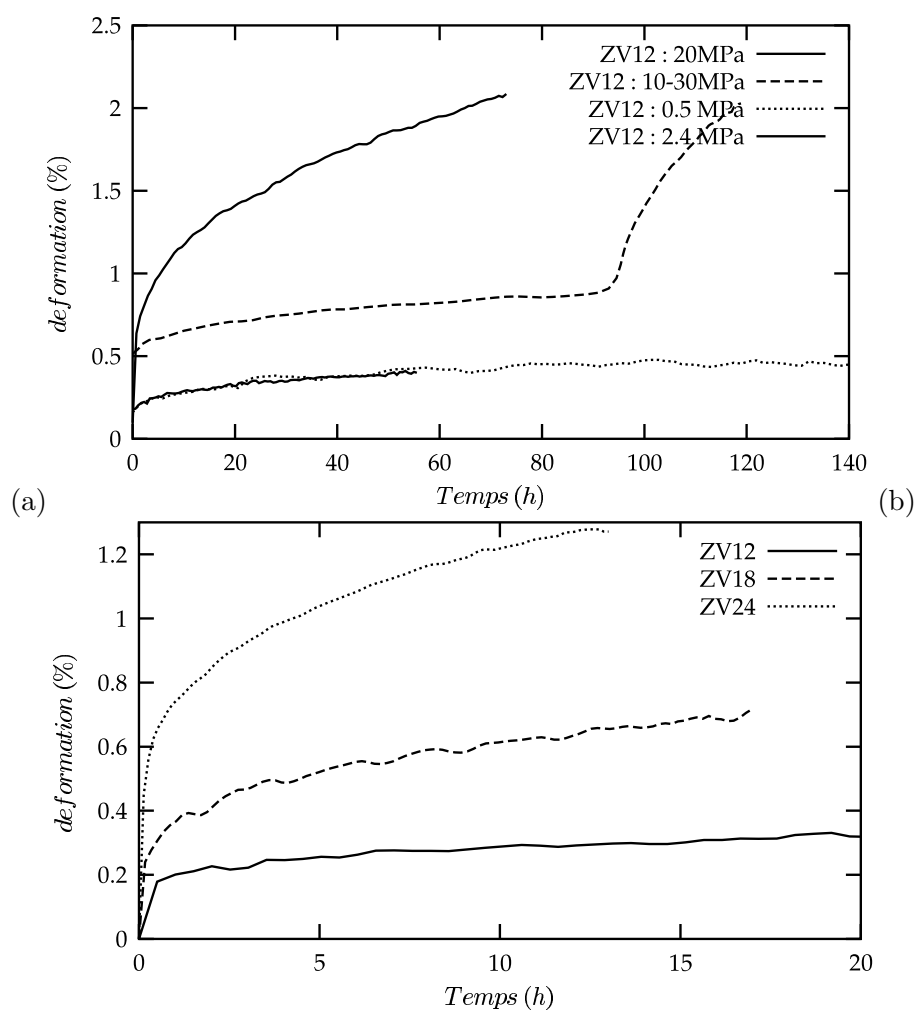


Fig. II.28 – Déformations de fluage à $T=1400^{\circ}\text{C}$ obtenues pour : (a) le matériau ZV12 à des contraintes supérieures à 10 MPa, (b) pour les 3 matériaux sous 12 MPa.

Nous reprenons une image de chacune des empreintes initiales sans aucun polissage et nous comparons les deux états.

Les figures II.29 et II.30 illustrent les résultats obtenus pour le matériau ZV12 (deux zones différentes) après un essai de fluage sous 20 MPa à 1400°C pendant 60 heures, où l'on a généré un taux de déformation de 1.1% environ. On ne constate pratiquement aucun changement de microstructure significatif, en particulier au niveau des cristaux de zircone. En revanche, on observe l'apparition de porosités aux endroits où il y avait de la phase vitreuse. Les figures II.31 et II.32 illustrent les résultats obtenus pour le matériau ZV18, que l'on a déformé à 1450°C sous une contrainte de 12 MPa (taux de déformation : 2%), et, pour le matériau ZV24, que l'on a déformé à 1400°C sous une contrainte de 2 MPa (taux de déformation : 2.8%). Les conclusions pour les deux matériaux sont identiques à celles du matériau ZV12. Il semble donc que le comportement en fluage des matériaux soit fortement dépendant, non seulement des cristaux de zircone, mais également de leur arrangement spatial. La phase vitreuse, qui est percolante et qui peut donc facilement s'écouler à l'intérieur de la microstructure, semble n'avoir aucun rôle structurant à haute température.

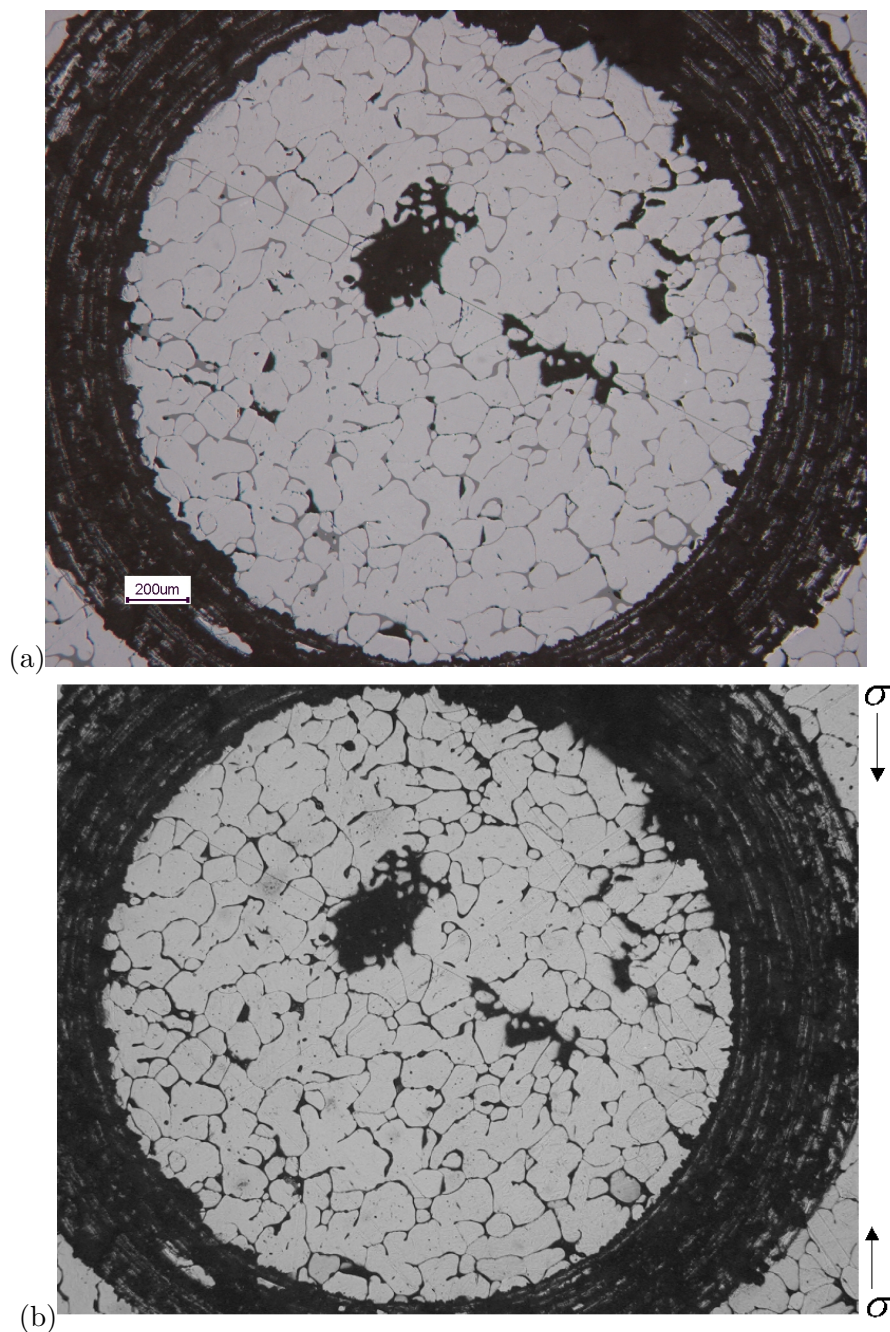


Fig. II.29 – Microstructure en surface d’une éprouvette du matériau ZV12 après un essai de fluage en compression à 1400°C sous 20 MPa, zone A : (a) état vierge (b) état déformé (taux de déformation : 1.1%). Les surfaces d’éprouvettes observées sont dans le plan parallèle au sens d’application de la contrainte.

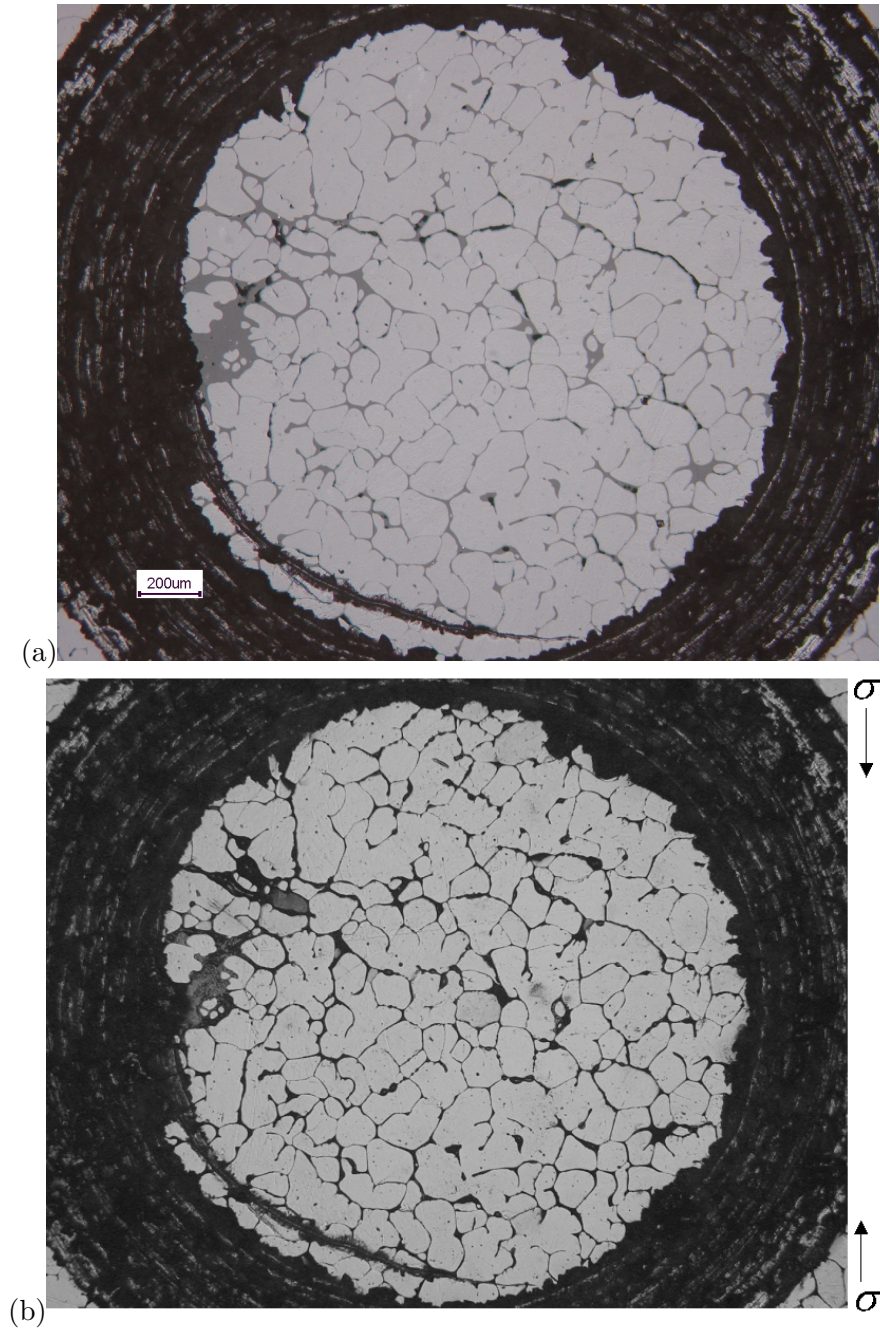


Fig. II.30 – Microstructure en surface d’une éprouvette du matériau ZV12 après un essai de fluage en compression à 1400°C sous 20 MPa, Zone B : (a) état vierge (b) état déformé (taux de déformation : 1.1%). Les surfaces d’éprouvettes observées sont dans le plan parallèle au sens d’application de la contrainte.

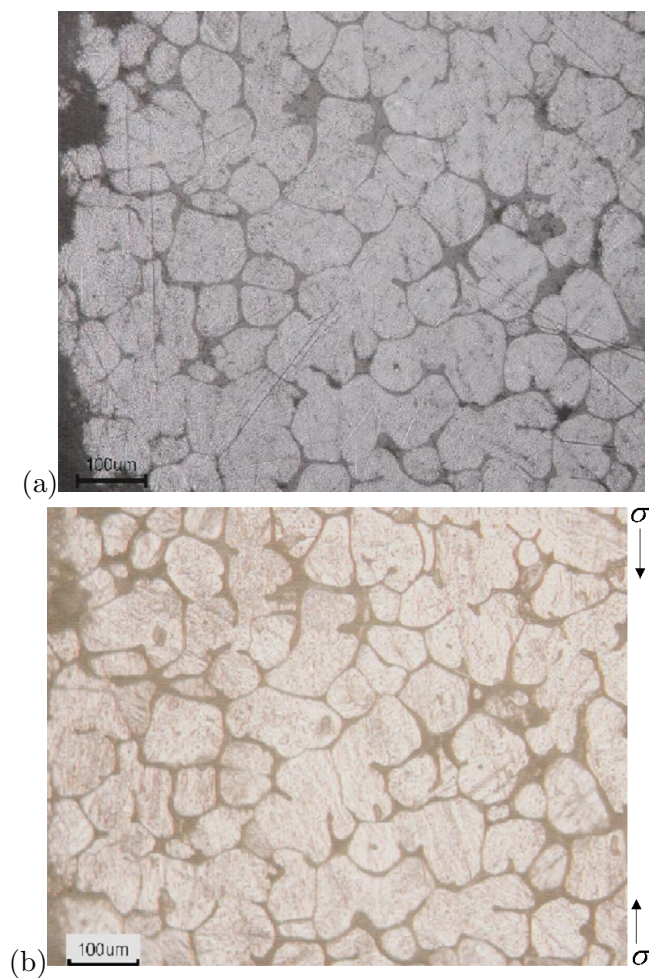


Fig. II.31 – Microstructure en surface d’une éprouvette du matériau ZV18 après un essai de fluage en compression à 1450°C sous 12 MPa : (a) état vierge (b) état déformé (taux de déformation : 2%). Les surfaces d’éprouvettes observées sont dans le plan parallèle au sens d’application de la contrainte.

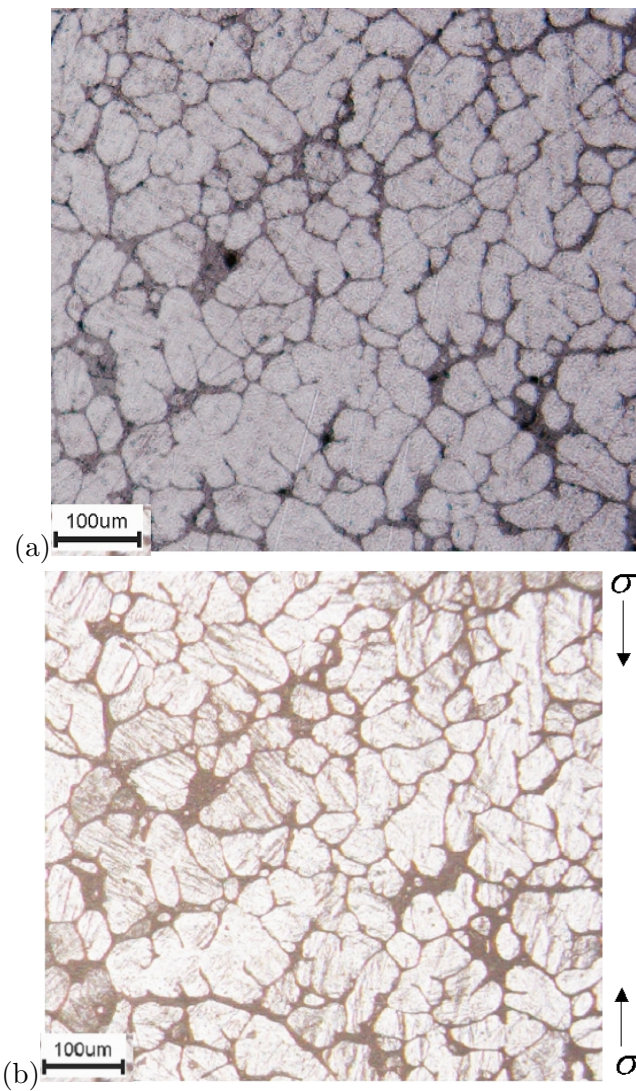


Fig. II.32 – Microstructure en surface d’une éprouvette du matériau ZV24 après un essai de fluage à 1400°C sous 2 MPa : (a) état vierge (b) état déformé (taux de déformation : 2.8%). Les surfaces d’éprouvettes observées sont dans le plan parallèle au sens d’application de la contrainte.

Deuxième partie

**Modélisation 2D du comportement
mécanique**

Chapitre -III-

Etude bibliographique

La prévision du comportement macroscopique des matériaux hétérogènes, à partir de la connaissance des propriétés des constituants, passe par des opérations complexes de changement d'échelle, représentant les phénomènes d'interaction entre les constituants : c'est dans ce cadre que se situent les méthodes d'homogénéisation. Les approches de la mécanique des matériaux hétérogènes peuvent être regroupées suivant trois voies. La première voie, que nous n'aborderons pas ici, formule le comportement effectif au travers d'une approche variationnelle qui permet la construction de bornes supérieures (Ponte Castaneda, 1991; Ponte Castaneda et Suquet, 1998; Suquet, 1993). La deuxième voie s'appuie directement sur des estimations simplifiées comme le schéma autocohérent. La dernière approche, plus récente, consiste à pratiquer l'homogénéisation numérique, outil précieux pour estimer par exemple des tailles de Volume Élémentaire Représentatif (VER).

Concernant les propriétés linéaires, de nombreux modèles ont été proposés, notamment par Voigt, Reuss et Hill, rendant ainsi actuellement l'homogénéisation linéaire bien stabilisée et aisément maîtrisable. La solution n'est pas aussi avancée en ce qui concerne les propriétés inélastiques telles que l'élastoplasticité ou l'élastoviscoplasticité des matériaux. Les premiers développements dans le domaine de l'homogénéisation non linéaire étaient plus orientés vers le cas de la plasticité cristalline. La raison en est que les premières connaissances acquises en plasticité des monocristaux rendaient inéluctable le passage aux polycristaux. Ainsi, la question de la prévision de la limite d'élasticité des polycristaux à partir de celle des monocristaux a été abordé par G. Sachs dès 1928, et développée peu de temps après par Taylor (Taylor, 1938).

Une voie nouvelle prend son essor vers le début des années 60 et vient fortifier cette conception, à l'origine plus proche de la métallurgie physique, par la mécanique des solides. Le déclic fut la solution du problème de l'inclusion résolu par Eshelby (Eshelby, 1957). Depuis, une nouvelle approche pour caractériser le comportement des milieux hétérogènes a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années : ce sont les modèles autocohérents. Cette méthode a été proposée par Kröner (Kroner, 1961) pour estimer les propriétés élastiques d'un polycristal à partir des travaux d'Eshelby sur le problème d'une inclusion noyée dans un milieu infini. Malheureusement, le modèle de Kröner revient pratiquement dans le cas non linéaire, à un facteur près, à faire une hypothèse de déformation uniforme et conduit donc à des estimations trop "raides".

Le véritable tournant est cependant marqué par Hill en 1965 (Hill, 1965) qui, s'appuyant sur les travaux de Kröner, introduit l'idée selon laquelle on peut aborder l'homogénéisation

en plasticité par un traitement incrémental linéarisé, se ramenant ainsi à chaque pas à un problème d'élasticité. Hutchinson ([Hutchinson, 1976](#)) pense alors à appliquer la méthode de Hill au fluage stationnaire des métaux. Il choisit de traiter le cas des comportements en loi puissance sans écrouissage. D'autres auteurs ont ensuite proposé des améliorations en viscoplasticité ([Molinari et al., 1987](#); [Zaoui et Masson, 1998](#)), en choisissant le modèle autocohérent pour l'homogénéisation.

Il existe également d'autres modèles permettant d'estimer les propriétés effectives d'un matériau composite constitué d'inclusions dispersées dans une matrice : il s'agit des modèles différentiels. Proposée par Bruggeman ([Bruggeman, 1935](#)) et développée ensuite par Roscoe ([Roscoe, 1952](#)), cette approche fut appliquée par Boucher ([Boucher, 1976](#)) pour estimer le comportement élastique d'un matériau composite constitué d'inclusions ellipsoïdales. D'autres schémas différentiels ont été proposés dans le cas des roches ([Sen et al., 1981](#)), des milieux poreux ([Norris, 1985](#); [McLaughlin, 1977](#); [Zimmerman, 1985](#)), et plus récemment, par El-Houdaigui ([El-Houdaigui, 2005](#)), dans le cas de biphasés viscoplastiques.

Une tendance actuelle consiste à substituer au développement de méthodes approchées, telles que le modèle autocohérent, le calcul numérique de réalisations du VER grâce à la puissance croissante des ordinateurs et le recours au parallélisme. On peut par exemple utiliser la méthode des éléments finis couplée à un modèle de simulation de microstructures réalistes. Par cette approche, on a accès à l'hétérogénéité de déformation au sein des phases, qui est ignorée dans les approches classiques. L'efficacité de cette méthode a déjà été confirmée expérimentalement par plusieurs auteurs. Dans le cas des métaux, Soppa et al. ([Soppa et al., 2001](#)) ont mis en évidence un bon accord entre la technique expérimentale qu'ils utilisent (microgrilles) et des calculs 2D de distribution des champs de déformation dans des composites Ag/Ni. Hartig et al. ([Hartig et Mecking, 2005](#)) ont investigué les effets d'interaction plastique entre une phase "molle" (cuivre) et une phase "dure" (fer) dans des matériaux biphasés. Les valeurs mesurées (déformation et contrainte macroscopique, champ de déformation élastique et texture) sont comparées aux calculs éléments finis. Les champs de déformation et de contrainte calculés sont en bon accord avec l'expérience. Le calcul par éléments finis est capable désormais de fournir une estimation des propriétés mécaniques d'agrégats (2D / 3D) à partir de morphologies réalistes ([Barbe et al., 2001a](#); [Barbe et al., 2001b](#); [Kanit et al., 2003](#); [Nygards et Gudmundson, 2002](#); [Diard et al., 2005](#); [Gusev, 1997](#)). Dans ([Kanit et al., 2003](#); [Madi et al., 2005](#)), les auteurs ont déterminé les propriétés effectives de matériaux biphasés (élastiques, viscoplastiques) par une approche numérique et statistique. Dans notre étude, la méthode utilisée s'inspire de cette approche. Nous avons utilisé la méthode des éléments finis pour réaliser des calculs sur des images réelles des matériaux de l'étude afin de prédire leur rigidité et leur comportement en fluage à des températures variant entre 600°C et 900°C.

Chapitre -IV-

Modélisation 2D du comportement mécanique

IV.1 Méthode de résolution numérique pour l’homogénéisation

La méthode utilisée est basée sur le calcul numérique : nous couplons la méthode des éléments finis à un modèle 2D représentant la microstructure réelle. Nous présenterons dans cette section :

- l’outil de modélisation de la microstructure,
- les types de conditions aux limites imposés,
- la loi de comportement numérique.

IV.1.1 Microstructure

Il est fréquent aujourd’hui de travailler avec un modèle de simulation de microstructure réaliste pour étudier les propriétés mécaniques d’un matériau hétérogène. Grâce à la puissance croissante des ordinateurs et le recours au parallélisme, le calcul numérique de réalisations devient très utile (Kanit, 2003). L’exemple célèbre est celui du modèle de la mosaïque de Voronoï très utilisée pour représenter le polycristal ou pour simuler un matériau biphasé (Decker et Jeulin, 2000). Dans (Kanit et al., 2003; Madi et al., 2005), les auteurs utilisent une approche numérique et statistique pour étudier les propriétés effectives de matériaux biphasés générés à partir du modèle de la mosaïque de Voronoï. Dans (Gusev, 1997), V. Gusev a utilisé des simulations de Monte Carlo pour générer des réalisations indépendantes d’un composite constitué de sphères noyées dans une matrice pour en étudier les propriétés élastiques.

Nous verrons dans la partie C que la complexité tridimensionnelle de la microstructure des réfractaires ne rend pas si simple la construction d’un modèle de microstructure réaliste. Dans notre étude, plutôt que de développer un modèle de simulation représentant la microstructure des matériaux de l’étude, nous travaillerons sur la microstructure réelle. Pour décrire correctement la microstructure des matériaux, nous avons sélectionné au MEB des zones homogènes constituées de zircon et de phase vitreuse. Ce sont les mêmes images qui ont servi aux analyses morphologiques de la partie A. Ces images révèlent un bon contraste entre la zircon et la phase vitreuse. Les procédures de filtrage et seuillage des images ont été

expliquées dans la partie A.

IV.1.2 Maillage

La méthode retenue pour le calcul de microstructures est la méthode des éléments finis. L'outil de maillage des microstructures est implémenté sur le logiciel Amira (Amira, 1997). Ce logiciel permet de générer des maillages volumiques à partir d'une séquence d'images 2D représentant le volume de l'étude. La pile d'images 2D peut provenir d'un modèle de simulation de microstructure ou être obtenue par une technique expérimentale (microscopie confocale, microtomographie X). Dans la partie C, dédiée à la modélisation tridimensionnelle de la microstructure, nous expliquerons plus en détail la procédure de construction des maillages 3D et son intérêt par rapport à d'autres techniques de maillage.

Pour l'étude qui nous concerne, nous avons adapté cet outil pour mailler simplement une image 2D. La procédure de maillage simplifiée est la suivante :

- (i) seuillage de l'image suivant la procédure indiquée en partie A
- (ii) génération d'un maillage surfacique (triangulation) obtenu à partir des pixels appartenant à chacune des phases en utilisant un algorithme de reconstruction de surface : le "Marching Cube" (Lorensen et Cline, 1987) ; cet algorithme permet de détecter la frontière entre les constituants et de mailler chacun d'eux en assurant une continuité à l'interface. Les constituants sont maillés avec des triangles ayant la même taille en moyenne et respectant des critères géométriques que nous détaillerons dans la partie C. Les éléments obtenus sont des triangles quadratiques à 6 nœuds et 6 points d'intégration. Un programme informatique permet ensuite d'exporter ces maillages vers notre code de calcul Zebulon.

Par précaution, afin d'éviter des éléments dégénérés, les particules isolées qui ont une taille de l'ordre de quelques pixels ne sont pas maillées. Nous les supprimons par analyse d'images en appliquant un filtre (ouverture). De plus, pour éviter la création de frontières échancrées, l'interface est lissée avant maillage. A partir de la position des pixels situés de part et d'autre de l'interface, une courbe moyenne est introduite. Cela peut modifier légèrement l'interface entre les constituants.

La figure IV.1a représente une image seuillée de la microstructure du matériau ZV24. Un exemple de maillage 2D généré à partir de cette image, en utilisant la procédure indiquée, est illustré sur la figure IV.1b. Les maillages de la zircone et de la phase vitreuse sont également représentés sur les figures IV.2a et IV.2b.

IV.1.3 Conditions aux limites

L'approche utilisée dans notre étude pour déterminer les propriétés effectives des agrégats est similaire à celle utilisée par Kanit et al. et Madi et al. (Kanit et al., 2003; Madi et al., 2005). Dans ces travaux, les auteurs estiment les propriétés effectives de matériaux hétérogènes (élasticité, viscoplasticité) à partir de la moyenne des propriétés apparentes d'un nombre suffisant de volumes. La notion de propriété apparente est en général utilisée dans le cas où les volumes (resp. surfaces) étudiés sont inférieurs à ce qu'on appelle le Volume Élémentaire Représentatif (resp. Surface Élémentaire Représentative). Les travaux de Huet et Hazanov (Huet, 1990; Hazanov et Huet, 1994) résument bien cette situation et en particulier le théorème de partition du VER. Dans notre étude cependant, les microstructures ne sont pas générées virtuellement suivant un modèle de microstructure, ce qui limite considérablement les calculs par rapport aux approches considérées dans (Kanit et al., 2003; Madi et al., 2005). Pour compenser cette limitation, nous avons choisi des images au MEB avec le souci d'y intégrer le

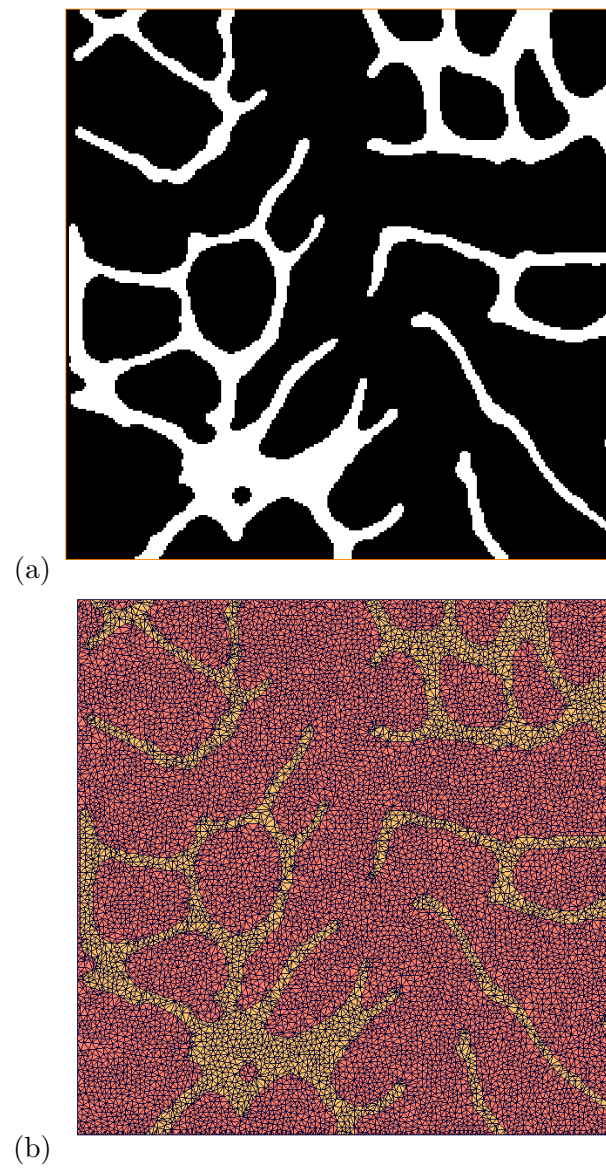


Fig. IV.1 – (a) Image filtrée et seuillée du matériau ZV24 ($150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$), (b) Maillage surfacique associée.

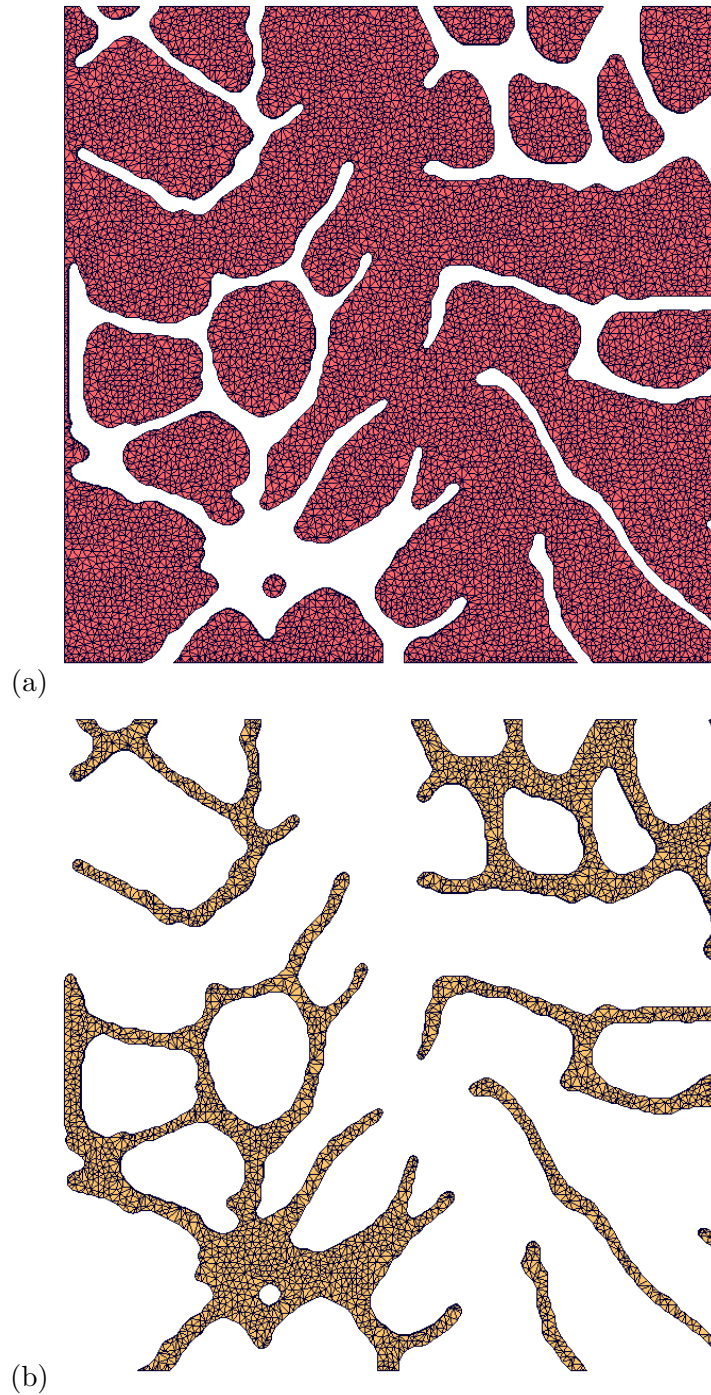


Fig. IV.2 – (a) Maillage surfacique de la zircone, (b) Maillage surfacique de la phase vitreuse.

maximum d'information statistique. Nous discuterons plus loin de la représentativité de ces images.

Les notations utilisées sont classiques dans le cadre de la mécanique des matériaux hétérogènes (Suquet, 1997) :

- les champs de déformation et de contrainte à l'intérieur des éléments de surface sont notés $\varepsilon_{ij}(x_k)$ et $\sigma_{ij}(x_k)$,
- les tenseurs de contrainte et de déformation macroscopique sont définis par leur moyenne sur chaque surface considérée :

$$E_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij} dV \quad (\text{IV.1})$$

$$\Sigma_{ij} = \langle \sigma_{ij} \rangle \quad (\text{IV.2})$$

Afin d'étudier le comportement élastique et viscoplastique des matériaux, il faut pouvoir prescrire des conditions aux limites. Les conditions aux limites doivent refléter au mieux l'état in-situ du VER. On considère un domaine V de contour ∂V représentant un biphasé. Afin de déterminer les propriétés effectives de ce biphasé, on peut imposer trois types de conditions aux limites :

- déformation homogène au contour (KUBC) : le champ de déplacement u_i est imposé à chaque point x_i du contour ∂V avec :

$$u_i = E_{ij} x_j \quad \forall x_i \in \partial V \quad (\text{IV.3})$$

E_{ij} est un tenseur symétrique du second ordre indépendant de x_i . En utilisant la compatibilité de $\varepsilon(u_i)$ et la continuité supposée du déplacement u_i dont il dérive, on obtient, par utilisation du théorème de Gauss, la relation suivante :

$$\langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij} dV = E_{ij} \quad (\text{IV.4})$$

Ainsi, les déformations macroscopiques E_{ij} , vues de manière homogène sur son contour par le VER, sont égales à la moyenne spatiale des déformations locales dans le VER. Le tenseur macroscopique des contraintes est alors défini par la moyenne spatiale :

$$\Sigma_{ij} = \langle \sigma_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij} dV \quad (\text{IV.5})$$

- contrainte homogène au contour (SUBC) : le vecteur contrainte est imposé à chaque point x_i du contour :

$$\sigma_{ij} n_j = \Sigma_{ij} n_j \quad \forall x_i \in \partial V \quad (\text{IV.6})$$

Σ_{ij} est un tenseur symétrique du second ordre indépendant de x_i . La normale à ∂V au point x_i est notée n_j . En utilisant l'équilibre des contraintes en l'absence de forces réparties, et par utilisation du théorème de Gauss on a la relation suivante :

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij} dV = \Sigma_{ij} \quad (\text{IV.7})$$

Ainsi, les contraintes macroscopiques Σ_{ij} , vues de manière homogène sur son contour par le VER, sont égales à la moyenne spatiale des contraintes locales dans le VER. Le tenseur macroscopique des déformations est alors défini par la moyenne spatiale :

$$E_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij} dV \quad (\text{IV.8})$$

	$E_{600^\circ C}$ (GPa)	$E_{900^\circ C}$ (GPa)	$n_{900^\circ C}$	$K_{900^\circ C}$	Coeff. Poisson
Zircone	235	230	/	/	0.25
Phase vitreuse	73.7	/	1	5383	0.25

Tab. IV.1 – Valeurs des propriétés mécaniques des constituants à 600°C et à 900°C.

– condition périodique (PER) : le champ de déplacement est imposé en tout point du volume V :

$$u_i = E_{ij}x_j + v_j \quad \forall x_i \in V \quad (\text{IV.9})$$

La fluctuation v_j est périodique. Deux points homologues sur les faces opposées du volume V ont la même fluctuation et des réactions $\sigma_{ij}n_j$ opposées.

Pour l'étude de l'élasticité (essais de compression à vitesse de déformation imposée) nous imposons des conditions de type KUBC. Pour l'étude du fluage (essais de compression à contrainte imposée), nous imposons des conditions aux limites mixtes qui combinent les conditions de type KUBC et SUBC. Les conditions périodiques sont en réalité de loin les plus intéressantes par rapport aux deux autres car les effets de bord y sont moins marqués (Kanit et al., 2003). Ces conditions sont facilement utilisables lorsque l'on utilise des maillages réguliers (Barbe et al., 2001a; Lippmann et al., 1997). Les maillages que nous générons sont des maillages non structurés (libres), rendant ainsi difficile l'utilisation de ces conditions.

IV.1.4 Loi de comportement numérique

Pour décrire le comportement mécanique des constituants, il faut disposer d'une loi de comportement numérique adaptée. Pour cette étude 2D, nous avons choisi de travailler aux basses températures ($T < 1000^\circ\text{C}$). Nous ne tiendrons pas compte du fluage de la zircone, hypothèse qui sera justifiée plus loin. Le code de calcul utilisé est Zebulon 8.4. Nous travaillons en contraintes planes. La loi de comportement implémentée est une loi élastoviscoplastique sans écrouissage avec un critère de Von Mises (relation II.12).

IV.2 Validation du modèle

Cette section sera consacrée à la validation des modèles numériques en élasticité et en fluage. Dans un premier temps, nous déterminerons les densités de maillage à considérer pour les matériaux de l'étude. Dans un second temps, nous estimerons les modules d'Young effectifs à 600°C et les vitesses de fluage effectives à 900°C à partir de calculs réalisés sur des surfaces élémentaires représentatives. Les résultats seront comparés à l'expérience.

IV.2.1 Propriétés des constituants

Pour valider les modèles numériques en élasticité, nous avons travaillé à 600°C (en dessous de T_g). A cette température, les deux phases, zircone et verre, sont élastiques. La détermination des propriétés élastiques des phases en fonction de la température est détaillée en partie A. Le tableau IV.1 illustre les valeurs des modules d'Young des phases mesurées à 600°C. Le contraste des modules entre la zircone et la phase vitreuse est d'environ 3 à cette température.

Pour la validation des modèles en fluage, le contraste des propriétés élastoviscoplastiques entre la zircone et la phase vitreuse devenant très fort vers la température de transition

T (°C)	500	600	700	$T_g = 780$	900	1000	1100
$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	5×10^{-20}	1.2×10^{-13}	1.3×10^{-8}	3.9×10^{-6}	1.8×10^{-3}	8×10^{-2}	1.9

Tab. IV.2 – Vitesses de fluage stationnaire du verre (s^{-1}), sous une contrainte de 10 MPa, en fonction de la température (°C).

vitreuse T_g du verre (780°C), nous avons choisi de travailler à 900°C. Le tableau IV.2 illustre les valeurs de la vitesse de fluage stationnaire de la phase vitreuse en fonction de la température sous une contrainte de 10 MPa (contrainte à laquelle les calculs seront réalisés). Cette vitesse est calculée analytiquement à partir de la loi de fluage de type Norton du verre de synthèse identifiée dans la partie A. En dessous de T_g , les vitesses obtenues sont faibles ($< 10^{-6} s^{-1}$). En revanche, 100°C à peine au dessus de T_g , la phase vitreuse se déforme déjà à $10^{-3} s^{-1}$, ce qui est loin d'être négligeable.

A 900°C, la phase vitreuse étant déjà très fluide, il faudrait lui affecter un module d'Young très faible, ce qui peut perturber numériquement les calculs. Toutefois, ayant considéré une loi de fluage sans écrouissage pour la phase vitreuse, l'élasticité n'entre pas vraiment en compte et la valeur du module d'Young n'a pas grande importance. Nous avons donc fait le choix de conserver comme valeur de module d'Young de la phase vitreuse celle mesurée à 600°C. Concernant la zircone, nous traiterons dans un premier temps le cas limite en la supposant élastique à 900°C. Suite aux conclusions de ce cas limite, nous verrons qu'il n'est pas nécessaire de traiter le cas du fluage de la zircone. Les valeurs des propriétés des constituants à 900°C sont représentées sur le tableau IV.1.

IV.2.2 Densité de maillage

La méthode pour déterminer la densité de maillage consiste à étudier l'influence du raffinement du maillage sur la réponse du biphasé. On estime ainsi le nombre de pixels par élément à considérer, avec le souhait de s'affranchir des erreurs numériques engendrées par le maillage.

Nous déterminons les densités de maillage en élasticité et en fluage pour le matériau ZV12 (12% de verre) et pour le matériau ZV24 (24% de verre). Pour le matériau ZV18 (18% de verre), nous ferons une moyenne des deux densités obtenues. Les images utilisées pour cette étude ont des dimensions de 350 pixels x 350 pixels. Les surfaces considérées sont de $336 \mu\text{m} \times 336 \mu\text{m} = 112896 \mu\text{m}^2$ pour le matériau ZV24 et $675 \mu\text{m} \times 675 \mu\text{m} = 455625 \mu\text{m}^2$ pour le matériau ZV12.

a) Elasticité

Dans cette partie, nous avons réalisé des essais de traction suivant la direction 2 sur une même microstructure en faisant varier le nombre d'éléments finis (triangles quadratiques) de 5000 à 50000. Nous avons imposé des conditions aux limites mixtes. Les faces supérieures et inférieures sont sollicitées en traction tandis que les faces latérales sont laissées libres. Pour chaque raffinement, le module d'Young suivant la direction 2, rapport entre la contrainte macroscopique Σ_{22} et la déformation macroscopique E_{22} , a été calculé. Les figures IV.3 et IV.4 illustrent la convergence du module d'Young en fonction du nombre d'éléments pour les matériaux considérés. Les résultats mettent en évidence que la réponse du biphasé ne dépend pratiquement plus du raffinement du maillage à partir d'une densité de $40 \mu\text{m}^2/\text{élément}$ pour le matériau ZV24 et $93 \mu\text{m}^2/\text{élément}$ pour le matériau ZV12 : l'erreur est alors inférieure à 0.5%.

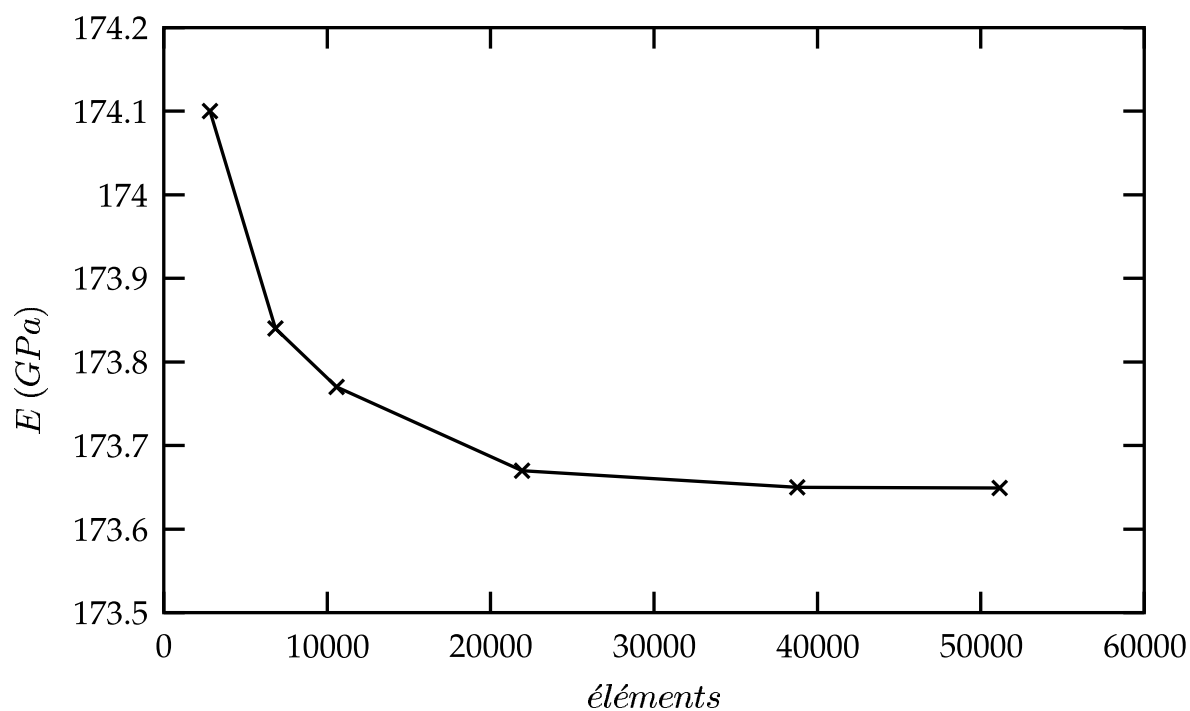


Fig. IV.3 – Evolution du module d'Young (GPa) à 600°C calculé pour le matériau ZV24 en fonction du nombre d'éléments.

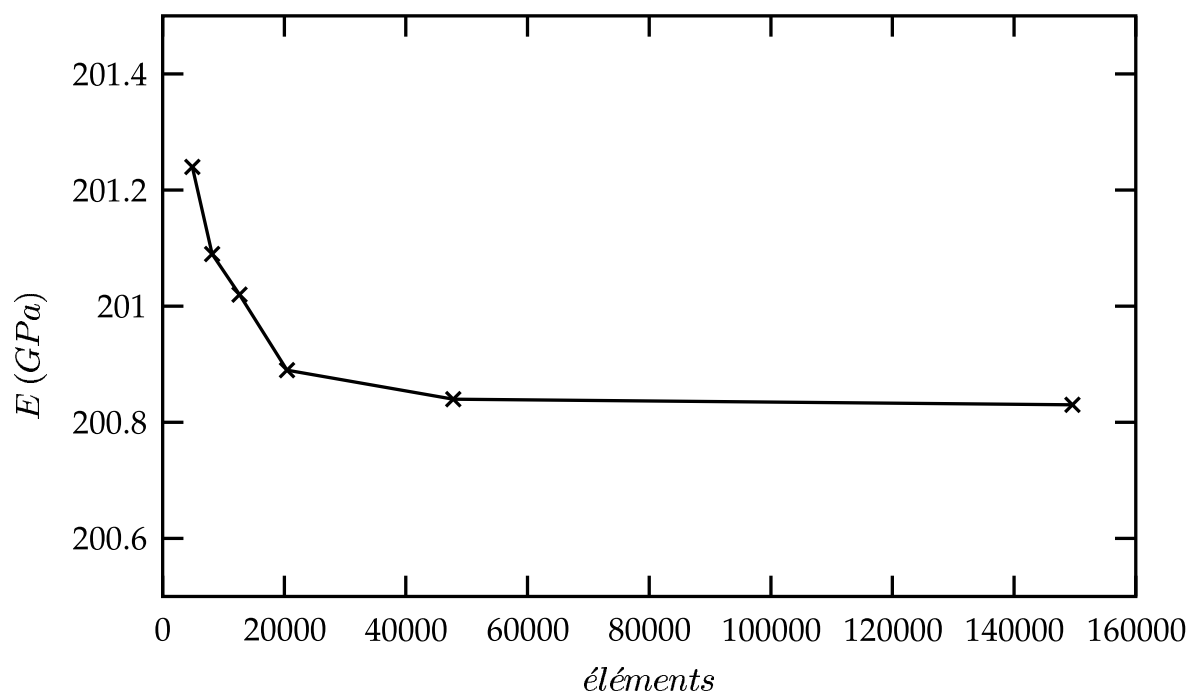


Fig. IV.4 – Evolution du module d'Young (GPa) à 600°C calculé pour le matériau ZV12 en fonction du nombre d'éléments.

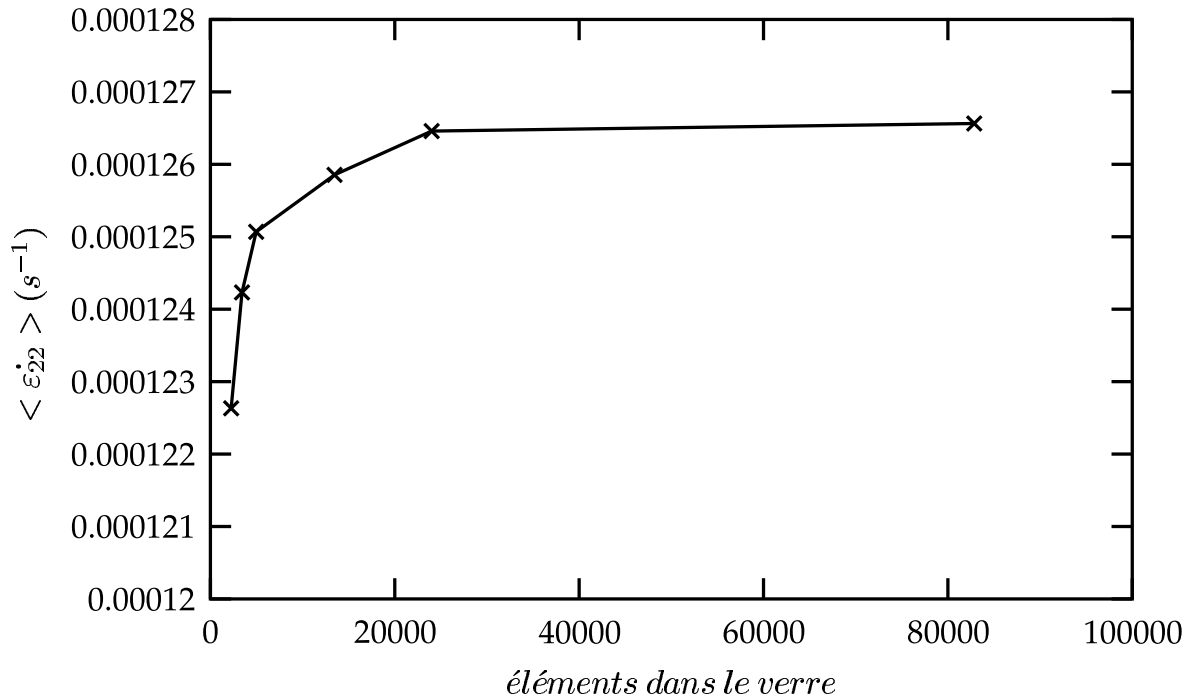


Fig. IV.5 – Vitesse de fluage stationnaire macroscopique (s^{-1}) à $900^{\circ}C$ calculée pour le matériau ZV24 en fonction du nombre d'éléments dans le verre. Le nombre d'éléments dans la zircone est constant et fixé à 25000.

b) Fluage

En fluage, la méthode est identique à celle utilisée en élasticité. Par contre, la zircone étant élastique et la phase vitreuse viscoplastique, le raffinement des maillages se fait progressivement dans la phase vitreuse. Le nombre d'éléments dans la zircone est constant et fixé à 25000. Nous avons réalisé des essais de fluage en compression sous une contrainte de 10 MPa, suivant la direction 2, sur une microstructure donnée, en faisant varier le nombre d'éléments dans la phase vitreuse de 5000 à 100000. Pour chaque raffinement, nous estimons la vitesse de fluage stationnaire macroscopique \dot{E}_{22} du biphasé. Les figures IV.5 et IV.6 représentent les convergences de cette vitesse en fonction du nombre d'éléments dans le verre pour chaque matériau. Les résultats montrent que la réponse ne dépend plus du raffinement de la phase vitreuse à partir d'une densité de $23 \mu m^2/\text{élément}$ pour le matériau ZV24 et $57 \mu m^2/\text{élément}$ pour le matériau ZV12 : l'erreur est alors inférieure à 1%.

IV.2.3 Surface Élémentaire

Les images doivent contenir un maximum d'informations statistiques pour être représentatives de la microstructure des matériaux de l'étude. La condition qui permet ce traitement est la condition de séparation des échelles (Bornert et al., 2001) :

$$d_0 \ll d \ll l \ll L \quad l \ll \lambda \quad (\text{IV.10})$$

d_0 est la taille critique au-dessous de laquelle les outils de la mécanique des milieux continus ne sont plus valables ; d est la taille caractéristique des hétérogénéités prises en compte ; l est la taille de l'ensemble de ces hétérogénéités : taille de la Surface Élémentaire Représentative ; L est la taille de la structure ; λ est la longueur d'onde typique du spectre spatial de sollicitation.

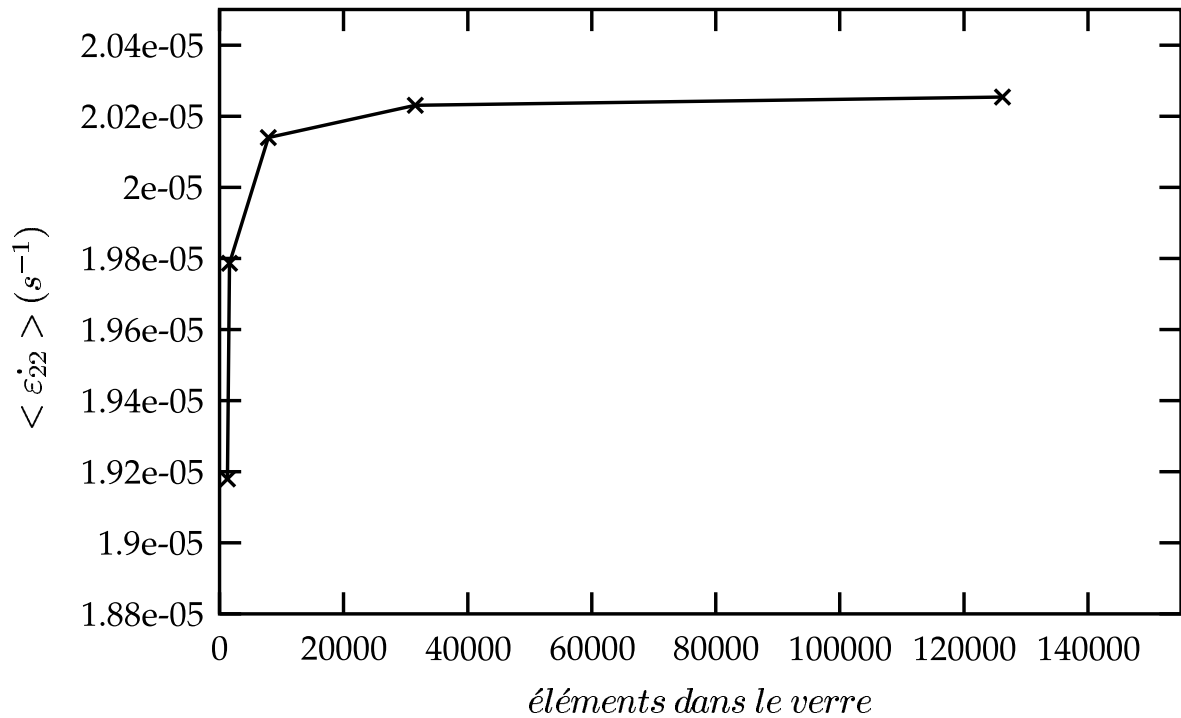


Fig. IV.6 – Vitesse de fluage stationnaire macroscopique (s^{-1}) à 900°C calculée pour le matériau ZV12 en fonction du nombre d'éléments dans le verre. Le nombre d'éléments dans la zircone est constant et fixé à 25000.

$l \ll L$ est la condition pour que l'on puisse traiter la structure comme un milieu continu et y déterminer des champs continus de contraintes et de déformations; $d \ll l$ est une condition nécessaire pour que l'on puisse affecter aux points macroscopiques de la structure un comportement mécanique homogène. Enfin, la condition $l \ll \lambda$ impose des conditions homogènes de sollicitations de la SER. En effet, il est évident que la notion de SER perdrait toute efficacité sans cette condition.

Dans la partie A, nous avons déterminé la taille caractéristique des hétérogénéités pour chacun des matériaux en utilisant la fonction covariance. Nous avons montré que cette taille vaut environ $d_{ZV12} = 70\mu\text{m}$ pour le matériau ZV12, $d_{ZV18} = 55\mu\text{m}$ pour le matériau ZV18 et $d_{ZV24} = 45\mu\text{m}$ pour le matériau ZV24. Nous avons travaillé sur des images ayant les dimensions suivantes : $l_1 = 1220 \mu\text{m} \times l_2 = 906 \mu\text{m}$ pour les matériaux ZV18 et ZV24 et $l_1 = 2470 \mu\text{m} \times l_2 = 1821 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV12. Nous observons que le rapport l_2/d entre la plus petite dimension des images et la taille caractéristique des hétérogénéités vaut $l_2/d_{ZV12} = 22$ pour le matériau ZV12, $l_2/d_{ZV18} = 15$ pour le matériau ZV18 et $l_2/d_{ZV24} = 20$ pour le matériau ZV24. Nous pouvons donc considérer que la condition $d \ll l$ est vérifiée. Les images que nous avons sélectionnées contiennent donc assez d'informations statistiques. La condition $l \ll L$ est également vérifiée puisque la taille des images est très inférieure à la taille des éprouvettes (a fortiori à celle des blocs industriels). Pour la suite de l'étude, nous réalisons donc des calculs sur les images qui ont servi préalablement pour les analyses morphologiques. La représentativité des surfaces est étudiée pour le module d'Young à 600°C à partir de plusieurs réalisations.

IV.2.4 Estimation du module d'Young effectif

Dans cette section, nous estimons les modules d'Young des matériaux à 600°C. Pour chaque matériau, nous avons sélectionné cinq images au MEB dans des zones différentes. Ces images sont traitées par analyse d'images pour éliminer le bruit, puis maillées suivant la densité de maillage estimée plus haut. Pour chaque microstructure, nous avons simulé des essais de compression suivant la direction 2. Nous avons imposé des conditions aux limites de type KUBC :

- une déformation de 10% est appliquée sur les nœuds de la face supérieure,
- les nœuds de la face inférieure sont bloqués suivant la direction 2 et un nœud extrémité est bloqué suivant la direction 1,
- les faces latérales sont laissées libres.

Le module d'Young suivant cette direction est donné par le rapport entre la contrainte moyenne et la déformation moyenne suivant cette direction : $E = \frac{\langle \sigma_{22} \rangle}{\langle \varepsilon_{22} \rangle}$. Les valeurs des modules d'Young des constituants à 600°C sont rappelées sur le tableau IV.1. Les tableaux IV.3, IV.4 et IV.5 illustrent les valeurs des modules d'Young calculés numériquement pour chaque réalisation des trois matériaux. Le tableau IV.6 représente la moyenne des modules qui est comparée aux bornes analytiques de Voigt et Reuss. La dispersion des résultats obtenus est relativement faible. L'erreur relative maximale commise par rapport à la moyenne est inférieure à 1% pour les trois matériaux. La valeur du module d'Young moyen du matériau ZV12, $\overline{E^{ZV12}}$ (moyenne d'ensemble), est pratiquement égale à la moyenne des bornes analytiques de Voigt et Reuss. En revanche, les modules d'Young moyens des matériaux ZV18, $\overline{E^{ZV18}}$, et ZV24, $\overline{E^{ZV24}}$, sont plus proches de la borne de Reuss que de la borne de Voigt. De plus, nous pouvons remarquer que :

$$\frac{\overline{E^{ZV18}}}{\overline{E^{ZV12}}} = 0.90, \quad \frac{\overline{E^{ZV24}}}{\overline{E^{ZV18}}} = 0.93.$$

Le passage du matériau ZV12 (10.5% de verre en moyenne) au matériau ZV18 (17.5% de verre en moyenne) s'accompagne d'une baisse du module d'Young de 10% environ. Le passage du matériau ZV18 au matériau ZV24 (23.5% de verre en moyenne) le fait baisser de 7% environ.

IV.2.5 Estimation de la vitesse de fluage effective

Ce paragraphe concerne la simulation du comportement en fluage des matériaux à 900°C. Les valeurs des propriétés des constituants à cette température sont répertoriées dans le tableau IV.1. Nous avons travaillé sur les mêmes images que pour l'élasticité. Nous simulons des essais de fluage en compression suivant la direction 2 sous une contrainte macroscopique $\Sigma_{22} = -10$ MPa. Nous imposons des conditions aux limites mixtes qui sont une combinaison des conditions de type KUBC et SUBC :

- une pression de -10 MPa est appliquée sur la face supérieure après une mise en charge qui dure 1s,
- les nœuds de la face inférieure sont bloqués suivant la direction 2 et un nœud extrémité est bloqué suivant la direction 1,
- les faces latérales sont laissées libres.

Dans un premier temps, nous calculons la vitesse de fluage stationnaire macroscopique pour chacune des réalisations des trois matériaux. Dans un second temps, nous analysons, pour une réalisation donnée de chaque matériau, les réponses locales en contrainte et en déformation.

Matériau ZV12	fraction volumique (%)	$E(GPa)$	$\dot{E}_{22}(s^{-1})$
réalisation 1	10	203	3.7×10^{-7}
réalisation 2	10.6	201	6.7×10^{-7}
réalisation 3	10.8	201	6.8×10^{-7}
réalisation 4	11.5	198	7.6×10^{-7}
réalisation 5	12.3	196	8.5×10^{-7}

Tab. IV.3 – Estimations numériques du module d’Young (GPa) à 600°C et de la vitesse de fluage stationnaire macroscopique $\dot{E}_{22}(s^{-1})$ à 900°C sous 10 MPa pour cinq réalisations du matériau ZV12.

a) Comportement macroscopique

Les valeurs des vitesses de fluage en régime stationnaire sont représentées pour chaque réalisation des trois matériaux sur les tableaux IV.3, IV.4 et IV.5. La moyenne des vitesses pour chaque matériau est donnée sur le tableau IV.6. Nous remarquons que :

$$\frac{\dot{E}_{22}^{ZV18}}{\dot{E}_{22}^{ZV12}} = 117, \quad \frac{\dot{E}_{22}^{ZV24}}{\dot{E}_{22}^{ZV18}} = 1.81.$$

Il existe un facteur 100 environ entre la vitesse de fluage stationnaire du matériau ZV18 (17.5% de verre en moyenne) et celle du matériau ZV12 (10.5% de verre en moyenne). Ce facteur vaut environ 2 entre la vitesse de fluage stationnaire du matériau ZV24 (23.5% de verre en moyenne) et celle du matériau ZV18. Le tableau IV.7 met en évidence, pour une réalisation donnée de chaque matériau, le rapport de la vitesse de fluage stationnaire du verre seul sur celle du biphasé. Le ratio $\frac{\dot{E}_{verre}}{\dot{E}_{agreg.}}$ vaut environ 22 pour le matériau ZV18 et 12.8 pour le matériau ZV24. Ce ratio est très grand pour le matériau ZV12 (2600). Il semble donc que la participation de la phase vitreuse à la déformation de l’agrégat soit plus importante pour les matériaux ZV18 et ZV24 que pour le matériau ZV12.

Ce résultat s’explique par le caractère interconnecté de la phase vitreuse contenue dans les matériaux ZV18 et ZV24. Pour ces deux matériaux, nous avons montré, dans la partie A, que les amas de zircon se présentent sous forme d’inclusions séparées, entourées par la phase vitreuse, ce qui se traduit par un taux de percolation géométrique nul pour la zircon et élevé pour la phase vitreuse. Dans le matériau ZV12, les amas de zircon (taux de percolation : 90.8%) forment un réseau interconnecté avec autour une phase vitreuse non interconnectée (taux de percolation nul), ce qui rend le modèle plus rigide. En réalité, dans ce matériau et pour le grossissement auquel nous avons travaillé, les phases sont certainement reliées de manière incorrecte, comme nous l’avons vu dans la partie A. Une augmentation de l’épaisseur de phase vitreuse de quelques microns seulement entraîne en effet une chute de la percolation géométrique de la zircon. Cette description incorrecte justifie le seuil de percolation en fluage obtenu numériquement, lorsque l’on augmente la quantité de phase vitreuse.

b) Réponses moyennes par phase

Les contraintes moyennes Σ_{22} de chaque phase dans l’agrégat sont représentées sur les figures IV.7b, IV.8b et IV.9b en fonction du temps, pour les trois matériaux. Deux régimes sont visibles :

- le premier est un régime transitoire qui correspond à une redistribution des contraintes locales dans les phases. Au bout d’une seconde, la contrainte moyenne dans les phases est proche de -10 MPa. Ensuite, les niveaux de contrainte augmentent dans la zircon et diminuent dans la phase vitreuse. La durée du régime transitoire est de 200 s environ pour les deux phases.

Matériau ZV18	fraction volumique (%)	$E(GPa)$	$\dot{E}_{22}(s^{-1})$
réalisation 1	18.7	179.8	7.9×10^{-5}
réalisation 2	16.9	183.7	3.1×10^{-5}
réalisation 3	17.1	182.9	3.6×10^{-5}
réalisation 4	17.25	182.4	4.2×10^{-5}
réalisation 5	18.6	178.3	8.4×10^{-5}

Tab. IV.4 – Estimations du module d'Young (GPa) à 600°C et de la vitesse de fluage stationnaire macroscopique $\dot{E}_{22}(s^{-1})$ à 900°C sous 10 MPa pour cinq réalisations du matériau ZV18.

Matériau ZV24	fraction volumique (%)	$E(GPa)$	$\dot{E}_{22}(s^{-1})$
réalisation 1	23.2	169.7	8.7×10^{-5}
réalisation 2	23.1	171.6	1.8×10^{-4}
réalisation 3	23.8	170.4	1.1×10^{-4}
réalisation 4	23.3	168.5	9.3×10^{-5}
réalisation 5	22.5	167.7	8.5×10^{-5}

Tab. IV.5 – Estimations du module d'Young (GPa) à 600°C et de la vitesse de fluage stationnaire macroscopique $\dot{E}_{22}(s^{-1})$ à 900°C sous 10 MPa pour cinq réalisations du matériau ZV24.

Matériau	$\overline{f_{volum.}}$ (%)	$\overline{E}(GPa)$	$E^{Voigt}(GPa)$	$E^{Reuss}(GPa)$	$\overline{\dot{E}_{22}}(s^{-1})$
ZV12	10.5	201.8	215.6	186.1	5.2×10^{-7}
ZV18	17.5	182.2	205.9	168.6	5.5×10^{-5}
ZV24	23.4	170.1	196.3	154	1.1×10^{-4}

Tab. IV.6 – Moyenne sur 5 réalisations du module d'Young calculé à 600°C et de la vitesse de fluage stationnaire macroscopique calculée à 900°C sous 10 MPa, pour les trois matériaux.

Matériau	fraction volumique (%)	$\frac{\dot{E}_{verre/agreg.}}{\dot{E}_{verre}}$ (%)	$\frac{\dot{E}_{verre}}{\dot{E}_{agreg.}}$ (%)
ZV12	10.6	0.34	2600
ZV18	18.7	22	22
ZV24	23.2	32	12.8

Tab. IV.7 – Rapports de la vitesse de fluage stationnaire du verre dans l'agrégat sur celle du verre seul et de la vitesse de fluage stationnaire du verre seul sur celle de l'agrégat, à 900°C sous 10 MPa, pour les trois matériaux.

- le second est un régime stationnaire caractérisé par un niveau de contrainte moyenne constant dans les phases. La contrainte moyenne dans la phase vitreuse contenue dans le matériau ZV12 converge vers une valeur nulle. Cette contrainte vaut environ -3 MPa pour le matériau ZV18 et -4 MPa pour le matériau ZV24. La contrainte dans la zircone ne varie pas beaucoup entre les matériaux et se situe autour de -11.5 MPa.

L'évolution de la déformation moyenne E_{22} dans le biphasé et dans les phases, pour chaque matériau, est présentée sur les figures IV.7a, IV.8a et IV.9a.

Nous observons pour les matériaux ZV18 et ZV24 un fluage purement secondaire. La déformation macroscopique des agrégats est plus proche de la réponse de la phase vitreuse dans l'agrégat que de celle de la zircone dans l'agrégat. Expérimentalement, dans le cas des matériaux granulaires (obtenus par frittage), on observe généralement un régime de fluage primaire suivi d'un régime secondaire. Pour de faibles contraintes, la contrainte de compression provoque en général une redistribution de la phase vitreuse (diffusion intergranulaire) et un tassement des grains, à l'origine du régime primaire. Notre modèle ne tient pas compte du contact entre les grains. De plus, la loi de fluage que nous avons introduite pour la phase vitreuse est une loi sans seuil et sans écrouissage. La zircone étant disposée en amas et entourée par la phase vitreuse, la déformation du biphasé calculée numériquement est donc proche de celle de la phase vitreuse.

En revanche, pour le matériau ZV12, nous pouvons observer la présence d'un fluage primaire qui dure environ $400s$ suivi d'un fluage secondaire. Ce fluage primaire est attribué à un effet de structure lié au caractère interconnecté du squelette de zircone, conséquence de la description incorrecte des phases.

Le tableau IV.7 met en évidence, pour une réalisation donnée de chaque matériau, le rapport de la vitesse de fluage stationnaire du verre dans l'agrégat sur celle de la phase vitreuse seule. Nous remarquons que :

$$\frac{\dot{E}_{verre/agreg.}^{ZV12}}{\dot{E}_{verre}} = 0.34\%, \quad \frac{\dot{E}_{verre/agreg.}^{ZV18}}{\dot{E}_{verre}} = 22\%, \quad \frac{\dot{E}_{verre/agreg.}^{ZV24}}{\dot{E}_{verre}} = 32\%$$

La phase vitreuse dans le matériau ZV18 se déforme à hauteur de 20% environ par rapport à la phase vitreuse seule et à hauteur de 30% dans le cas du matériau ZV24. Pour le matériau ZV12, cette contribution est très faible : 0.34%.

c) Contraintes et déformations locales dans les phases

Les calculs par éléments finis fournissent une description détaillée des contraintes et déformations locales à l'intérieur des phases au cours de l'essai de fluage. Les figures IV.10, IV.11 et IV.12 illustrent l'évolution de la contrainte équivalente de von Mises en régime transitoire (à $t = 109s$) et en régime stationnaire (à $t = 948s$) pour les trois matériaux. Nous remarquons, pour le matériau ZV12, que la contrainte est déjà hétérogène au début du régime transitoire. Les plus hauts niveaux de contrainte sont localisés préférentiellement là où la phase blanche (zircone) est connexe (figure IV.10a). Ces lignes de compression maximale apparaissent en marron sur la figure IV.10b. Ensuite, la phase vitreuse continue à donner lieu à une relaxation alors que la zircone se durcit et ralentit la déformation suivant la direction de chargement. La figure IV.14a met en évidence que les plus hauts niveaux de déformation (maximum : 1.4%) sont atteints dans la phase vitreuse. Dans le cas des matériaux ZV18 et ZV24, la phase vitreuse est pratiquement totalement interconnectée et entoure les dendrites. C'est elle qui va encaisser les plus hauts niveaux de déformation (maximum : 90%) comme l'illustrent les figures IV.14b et IV.14c. Pour mieux comprendre la façon dont les contraintes se transmettent entre la zircone et le verre, nous avons représenté sur la figure IV.13 une carte des contraintes locales σ_{22} dans une zone agrandie. Nous remarquons que les joints de phase vitreuse qui sont perpendiculaires à la contrainte appliquée sont en compression alors que les joints parallèles à la contrainte appliquée sont en traction. Les lignes de compression

maximale sont représentées en marron sur les figures [IV.11c](#) et [IV.12c](#). Ces lignes sont moins nombreuses que celles du matériau ZV12.

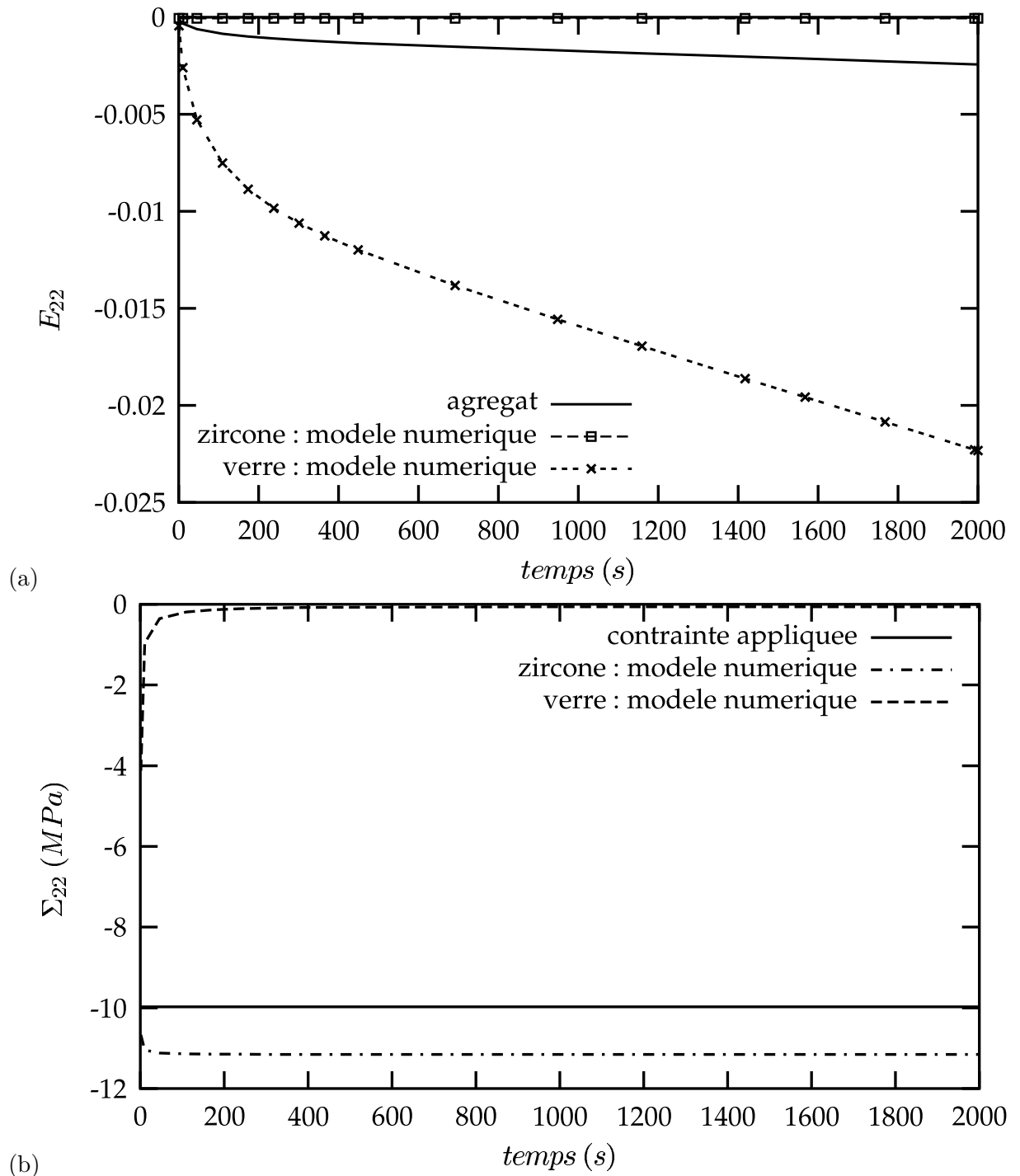


Fig. IV.7 – Simulation du fluage du matériau ZV12 à 900°C : (a) déformation macroscopique et déformation moyenne dans les phases en fonction du temps, (b) contrainte appliquée et contrainte moyenne dans les phases en fonction du temps.

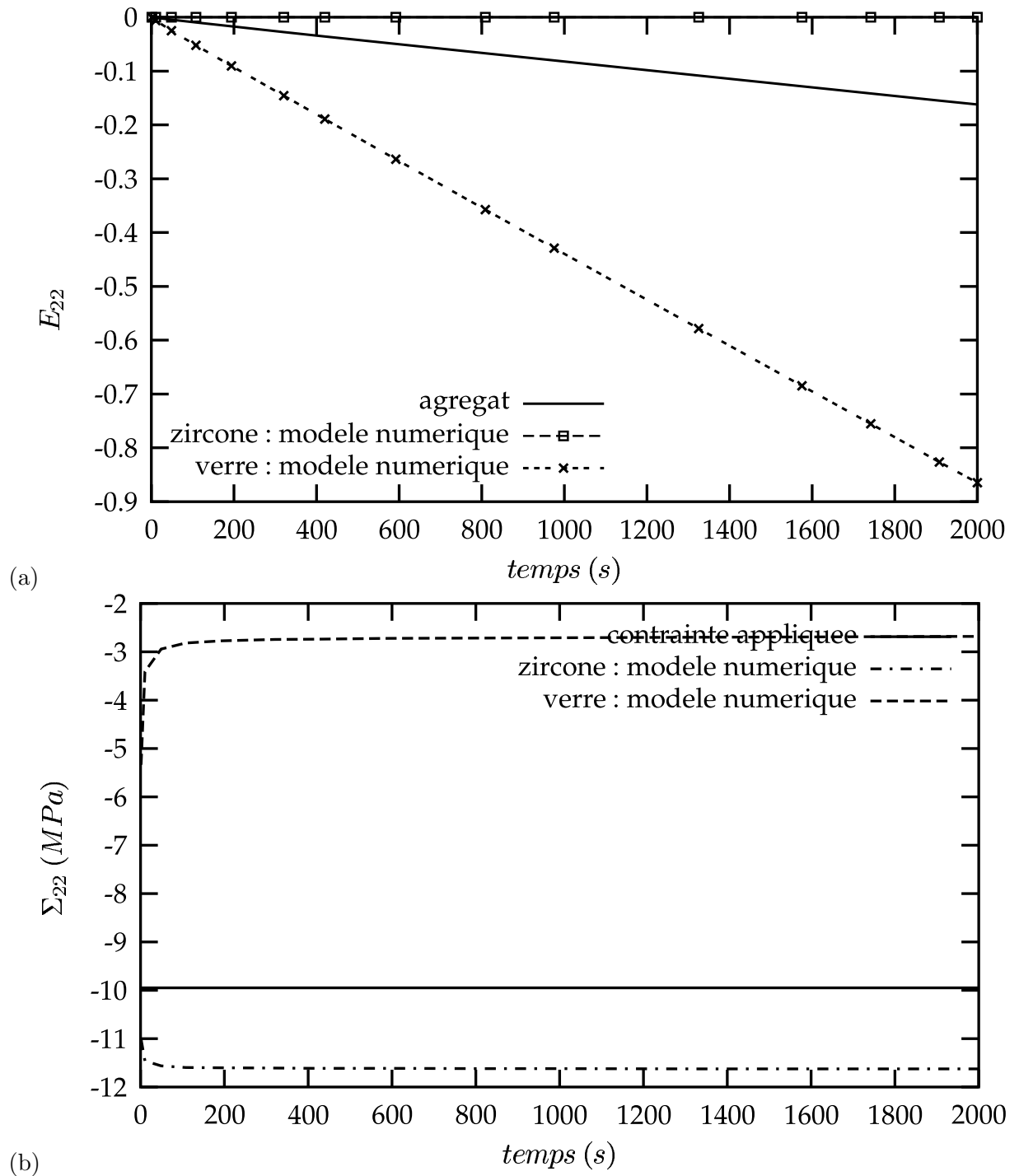


Fig. IV.8 – Simulation du fluage du matériau ZV18 à 900°C : (a) déformation macroscopique et déformation moyenne dans les phases en fonction du temps, (b) contrainte appliquée et contrainte moyenne dans les phases en fonction du temps.

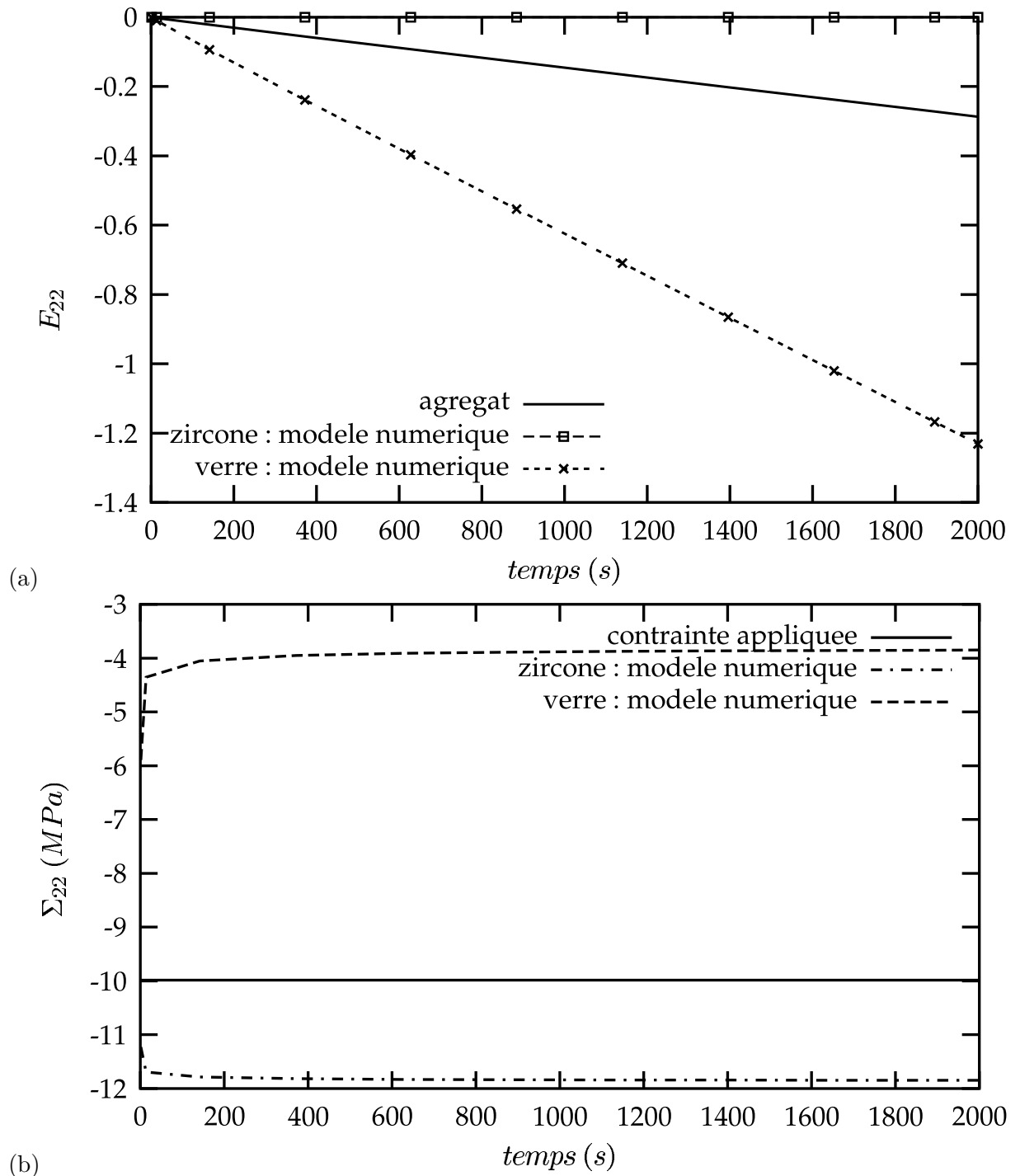


Fig. IV.9 – Simulation du fluage du matériau ZV24 à 900°C : (a) déformation macroscopique et déformation moyenne dans les phases en fonction du temps, (b) contrainte appliquée et contrainte moyenne dans les phases en fonction du temps.

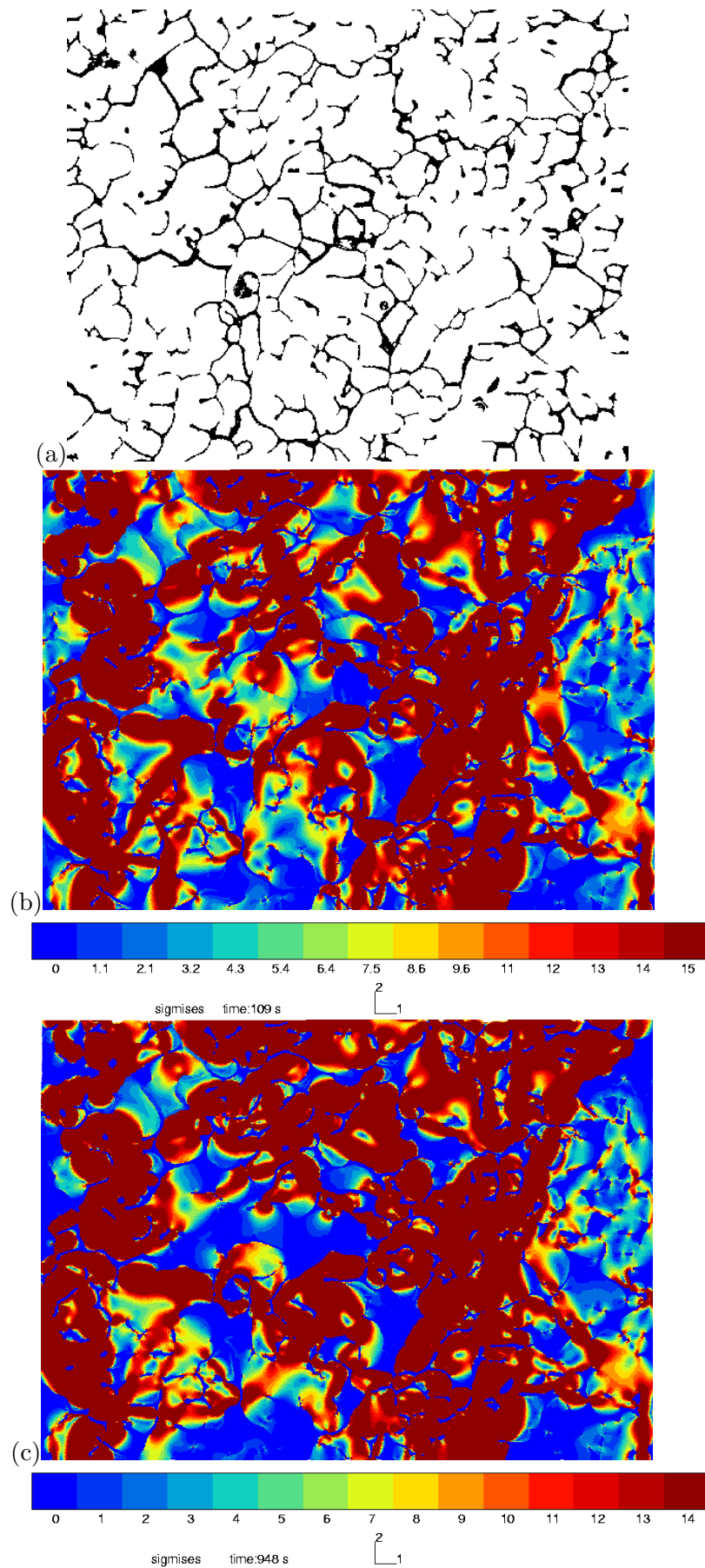


Fig. IV.10 – Carte des contraintes de Von Mises (MPa) dans le matériau ZV12 : (a) réalisation considérée, (b) régime transitoire (à $t=109$ s), (c) régime stationnaire (à $t=948$ s). Une contrainte macroscopique $\Sigma_{22} = 10$ MPa est appliquée.

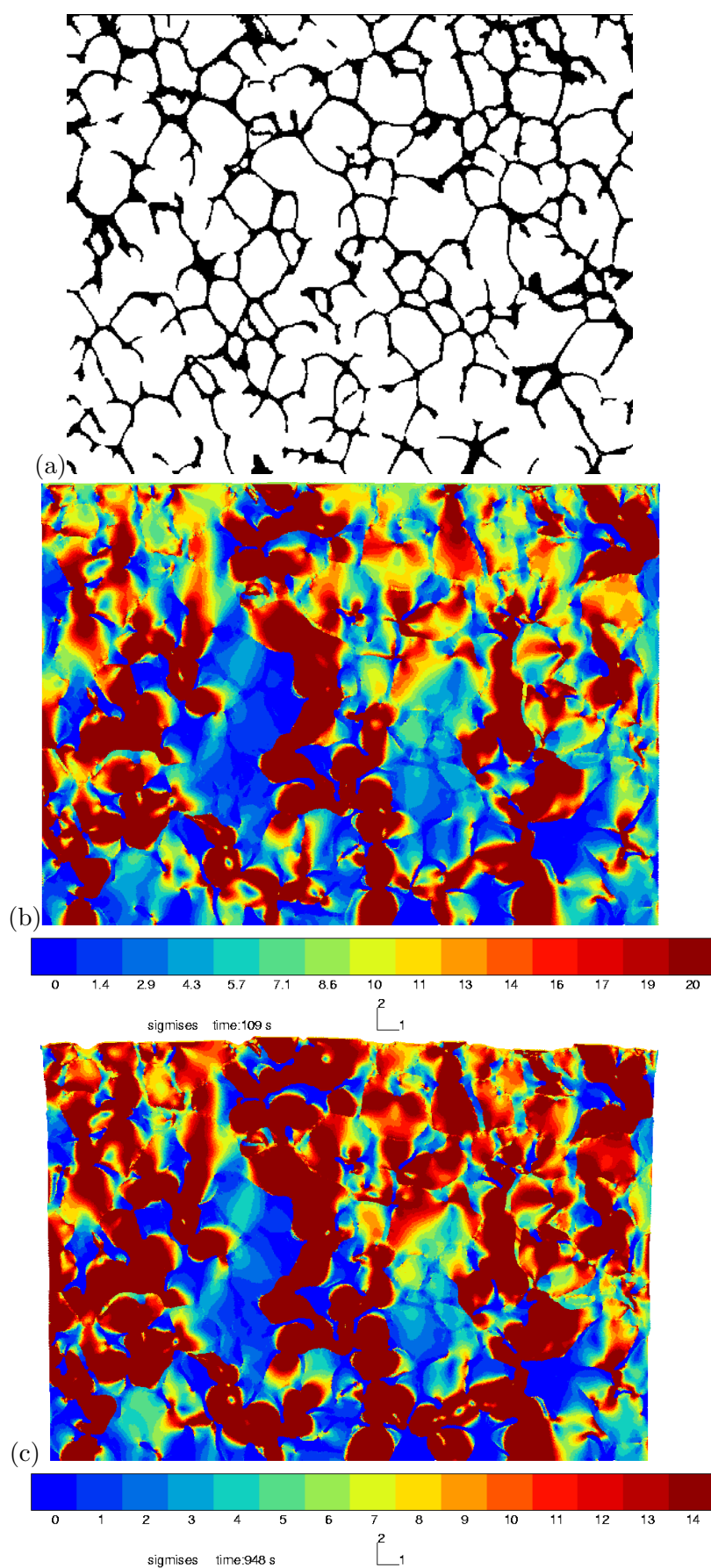


Fig. IV.11 – Carte des contraintes de Von Mises (MPa) dans le matériau ZV18 : (a) réalisation considérée, (b) régime transitoire (à $t=109$ s), (c) régime stationnaire (à $t=948$ s). Une contrainte macroscopique $\Sigma_{22} = 10$ MPa est appliquée.

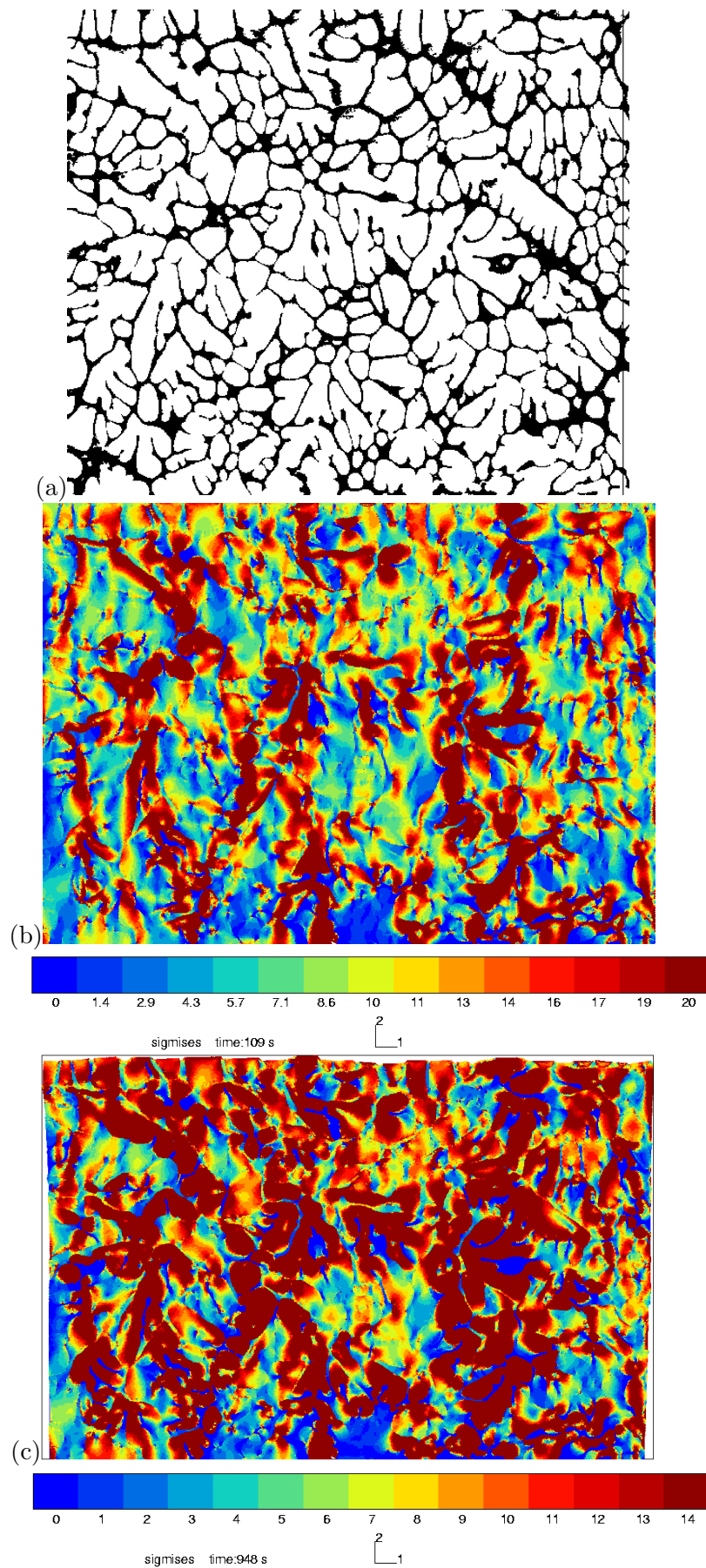


Fig. IV.12 – Carte de contrainte de Von Mises (MPa) dans le matériau ZV24 : (a) réalisation considérée, (b) régime transitoire (à $t=109$ s), (c) régime stationnaire (à $t=948$ s). Une contrainte macroscopique $\Sigma_{22} = 10$ MPa est appliquée.

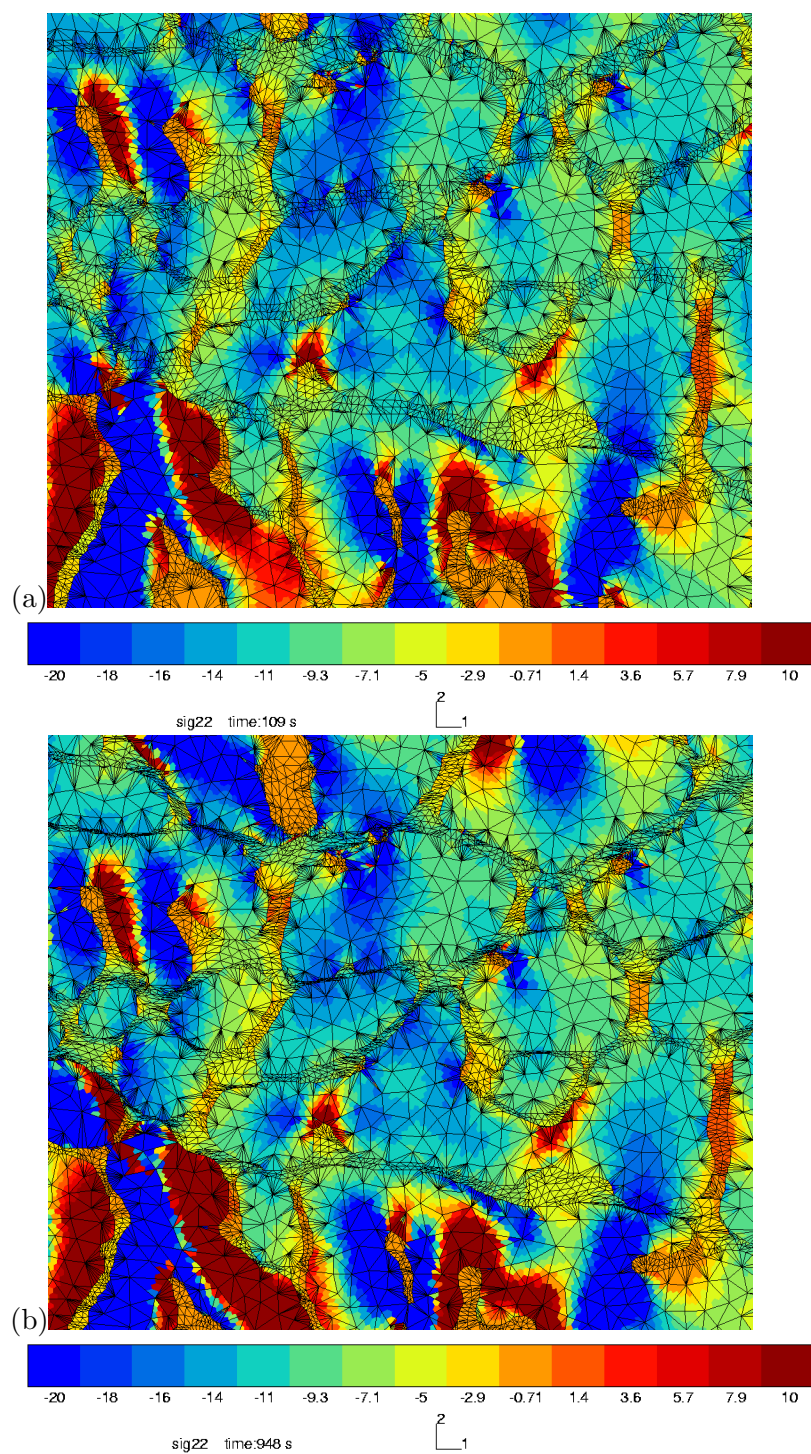


Fig. IV.13 – Contrainte locale σ_{22} dans le matériau ZV24 : (a) régime transitoire (à $t=109$ s), (b) régime stationnaire (à $t= 948$ s). Une contrainte macroscopique $\Sigma_{22} = 10$ MPa est appliquée. Pour une meilleure compréhension des mécanismes de déformation, les déformées sont amplifiées.

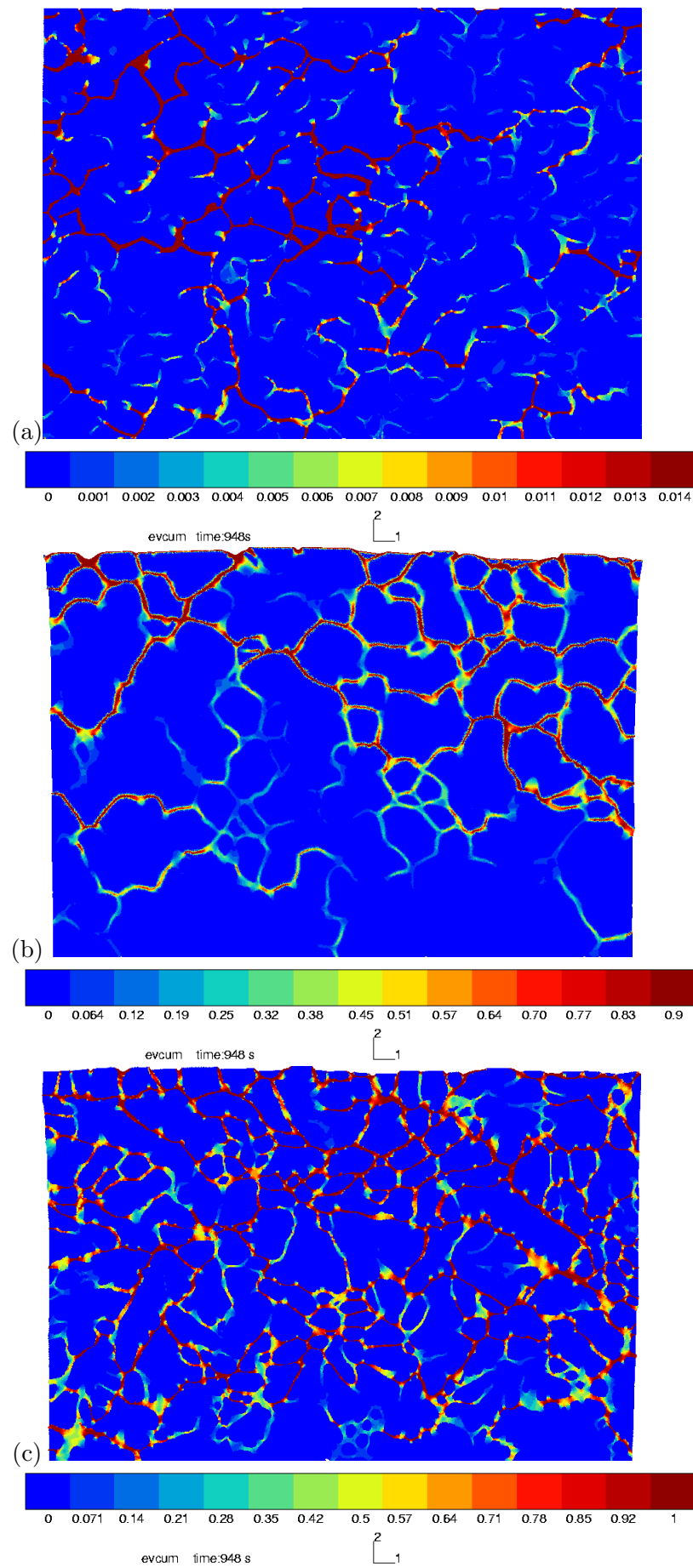


Fig. IV.14 – Carte de déformation plastique équivalente p à $t=948$ s : (a) matériau ZV12, (b) matériau ZV18, (c) matériau ZV24.

Matériau	$\dot{E}_{900^{\circ}C}^{num.}(s^{-1})$	$\dot{E}_{900^{\circ}C}^{exp.}(s^{-1})$	$\dot{E}_{1400^{\circ}C}^{exp.}(s^{-1})$
ZV12	5.2×10^{-7}	7.5×10^{-10}	7.6×10^{-9}
ZV18	5.5×10^{-5}	/	2.9×10^{-8}
ZV24	1.1×10^{-4}	/	4.5×10^{-8}

Tab. IV.8 – Comparaison des vitesses de fluage numériques et expérimentales, à 900°C, sous une contrainte de 10 MPa.

IV.3 Bilan - Comparaison avec l'expérience

IV.3.1 Elasticité

Le module d'Young expérimental a été mesuré en fonction de la température par deux techniques différentes :

- une technique d'échographie ultrasonore utilisée par Edwige Yeugo-Fogaing à l'ENSCI de Limoges (Yeugo-Fogaing, 2006),
- une technique de vibration de barreau utilisée par Emilie Lataste à l'INSA de Lyon (Lataste, 2005).

L'expérience a été réalisée uniquement pour le matériau ZV12. Les deux valeurs mesurées à 600°C sont proches de 160 GPa. Nous constatons que cette valeur est en dehors des bornes de Voigt (215 GPa) et de Reuss (186 GPa). Ceci peut être attribué à un endommagement du matériau au cours du refroidissement. Cet endommagement, confirmé expérimentalement (Yeugo-Fogaing, 2006; Lataste, 2005), est causé par le différentiel de dilatation des phases. La valeur calculée numériquement est de 201.8 GPa et correspondrait à celle d'un matériau non endommagée. L'erreur relative entre la valeur numérique et la valeur expérimentale pourrait traduire la baisse de rigidité liée à cet endommagement (20% environ). Nous discuterons ce point plus en détail dans la partie E où nous simulons la fin du refroidissement à partir de la morphologie réelle 3D.

IV.3.2 Fluage

Nous pouvons comparer les réponses des modèles numériques avec l'expérience. Le tableau IV.8 représente, pour les trois matériaux, les vitesses de fluage numériques et expérimentales en régime stationnaire à 900°C. Les vitesses de fluage stationnaire expérimentales à 1400°C sont également illustrées.

Dans les matériaux ZV18 et ZV24, les modèles numériques fournissent des réponses trop souples par rapport à la réalité. Dans ces matériaux, les amas de zircone se présentent en 2D sous forme d'inclusions séparées, entourées par la phase vitreuse. La déformation est ici gouvernée essentiellement par la phase vitreuse puisque notre modèle ne tient pas compte des contacts entre grains. Dans le matériau ZV12, au grossissement auquel nous avons travaillé, les phases sont reliées de manière incorrecte. Les amas de zircone forment un réseau interconnecté, avec autour une phase vitreuse non interconnectée, ce qui conduit logiquement à un modèle numérique plus rigide. Malheureusement, même pour ce modèle, la vitesse de fluage en régime secondaire surestime toujours trop la réalité. Les trois modèles numériques, établis à 900°C, surestiment même beaucoup l'expérience à 1400°C alors que l'on se trouve pratiquement 600°C au dessus de la température de transition vitreuse du verre $T_g = 780^{\circ}C$. Rappelons également que dans les modèles numériques nous avons considéré le cas limite d'une zircone élastique. Le cas viscoplastique nous conduirait forcément à des réponses encore plus souples.

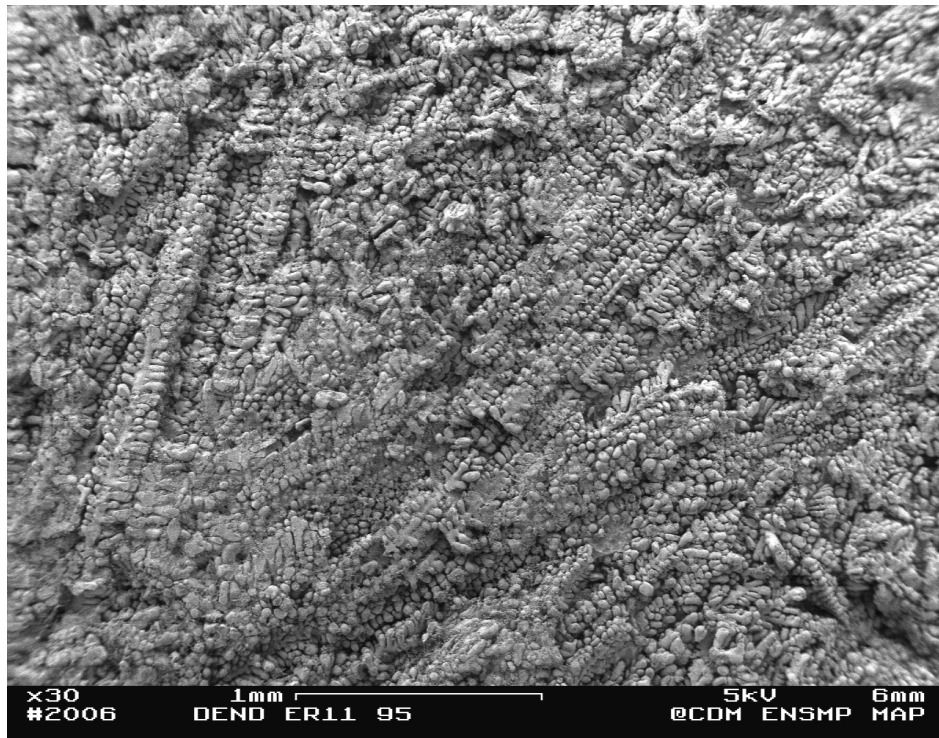


Fig. IV.15 – Dendrites disposées suivant des orientations différentes.

IV.4 Influence de la topologie 3D de la microstructure ?

Pour les trois matériaux, les vitesses de fluage stationnaire obtenues par l'approche numérique 2D surestiment largement l'expérience. La description 2D semble donc insuffisante pour décrire correctement l'excellente résistance au fluage à haute température des matériaux de l'étude. Il semble nécessaire de s'intéresser à la troisième direction, pour prétendre obtenir une meilleure description du comportement mécanique. Pour mieux comprendre, il faut revenir à ce que disait déjà A.M. Alper en 1966 pour expliquer le secret de l'excellente résistance à la corrosion des réfractaires électrofondus : "The glass refractory interface is very sharp. The sharp interface is caused by the interlocking of the long chains of baddeleyite crystals (monoclinic zirconia)". La forte imbrication des dendrites de zircon dans ces matériaux semble donc expliquer à la fois leur très bonne résistance à la corrosion, comme le suggère Alper, mais également leur excellente résistance au fluage.

Pour s'en convaincre, nous avons observé à faible grandissement au MEB l'agencement des dendrites de zircon dans des zones sujettes à retassure et dans des poches de phase vitreuse. Nous pouvons observer en haut à droite de la figure IV.15 une première famille de branches principales de dendrites, toutes alignées les unes sur les autres et ayant pratiquement la même orientation. Ces dendrites semblent provenir du même germe. Cette famille de dendrites semble donc appartenir au même grain.

Plus en haut à gauche de la figure IV.15, apparaît une autre famille de dendrites avec une orientation différente de la première, mettant ainsi en évidence un deuxième grain. Le prolongement des axes des branches principales de ces deux familles de dendrites permet vraisemblablement de localiser en bas à gauche leur zone de croisement, frontière entre les grains. La figure IV.16 illustre une zone de croisement entre dendrites ayant différentes orientations. Nous pouvons constater la complexité de la microstructure dans cette zone.

Celle-ci se caractérise par une imbrication et un enchevêtrement très forts des dendrites entre elles.

On se rend bien compte, sur la figure IV.17, qui illustre une vue en coupe et à cœur de la microstructure du matériau ZV24, que la description initiale de la microstructure fondée sur des amas de dendrites de zircone entourés par une phase vitreuse est incomplète. Sur une coupe, la microstructure est bien constituée d'amas de dendrites de zircone isolés et entourés par une phase vitreuse percolante. Par contre, à cœur, les branches principales de dendrites sont imbriquées entre elles et entourées par la phase vitreuse (figure IV.18). Il semble donc que la microstructure des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone se caractérise par une forte connectivité tridimensionnelle de la zircone. Cette forte connectivité semble être à l'origine de la bonne résistance au fluage à haute température des matériaux de l'étude.

Dans la partie C, nous allons caractériser la morphologie tridimensionnelle des réfractaires électrofondus. La représentation 3D des matériaux sera obtenue par la technique de microtomographie par rayons X. Nous discuterons plus en détail de l'arrangement tridimensionnel des phases et de ses conséquences sur la résistance au fluage des matériaux à haute température.

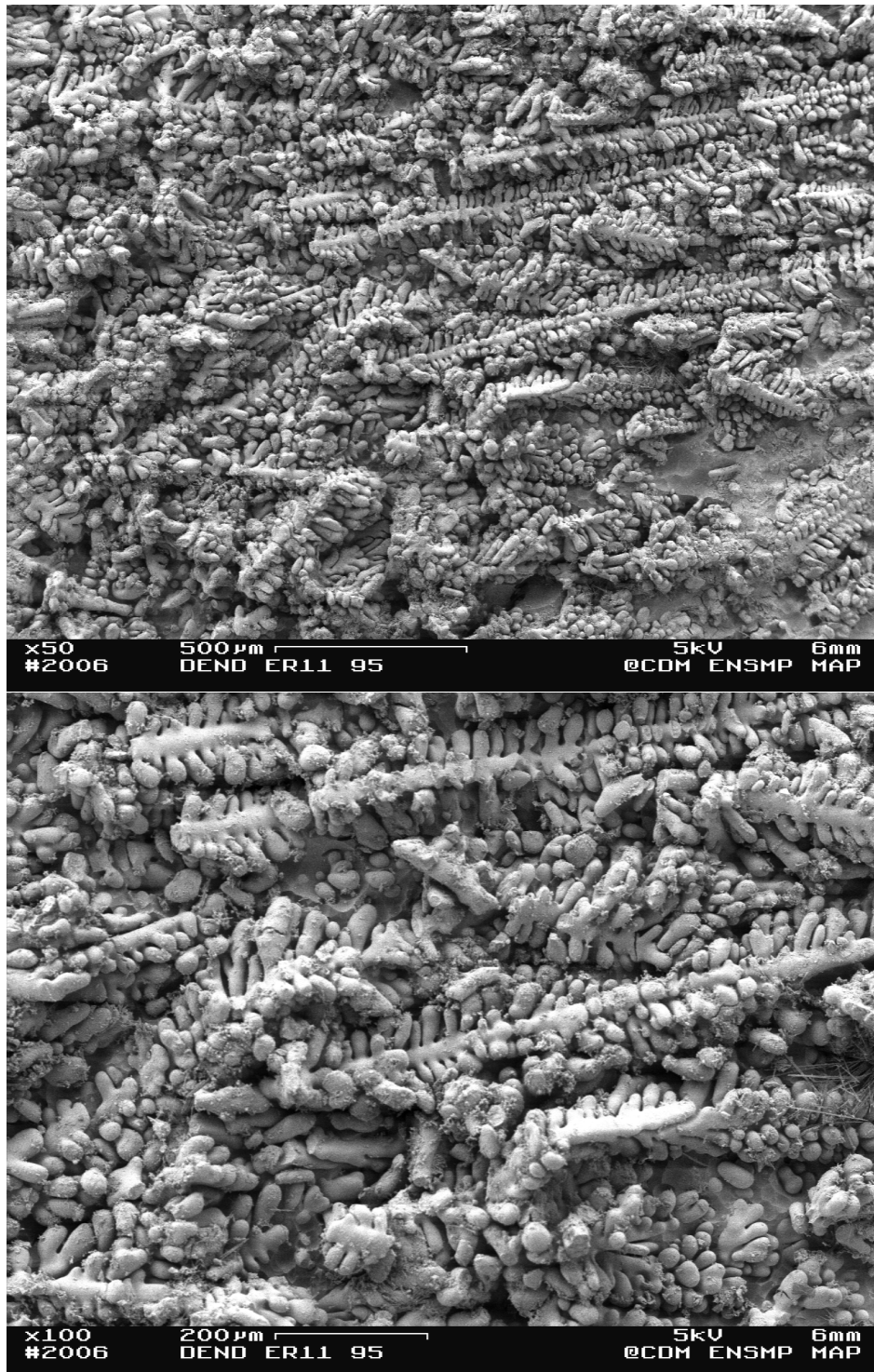


Fig. IV.16 – Croisement de plusieurs orientations : (a) vue d'ensemble, (b) zoom. Nous pouvons observer un très fort enchevêtrement des dendrites entre elles.

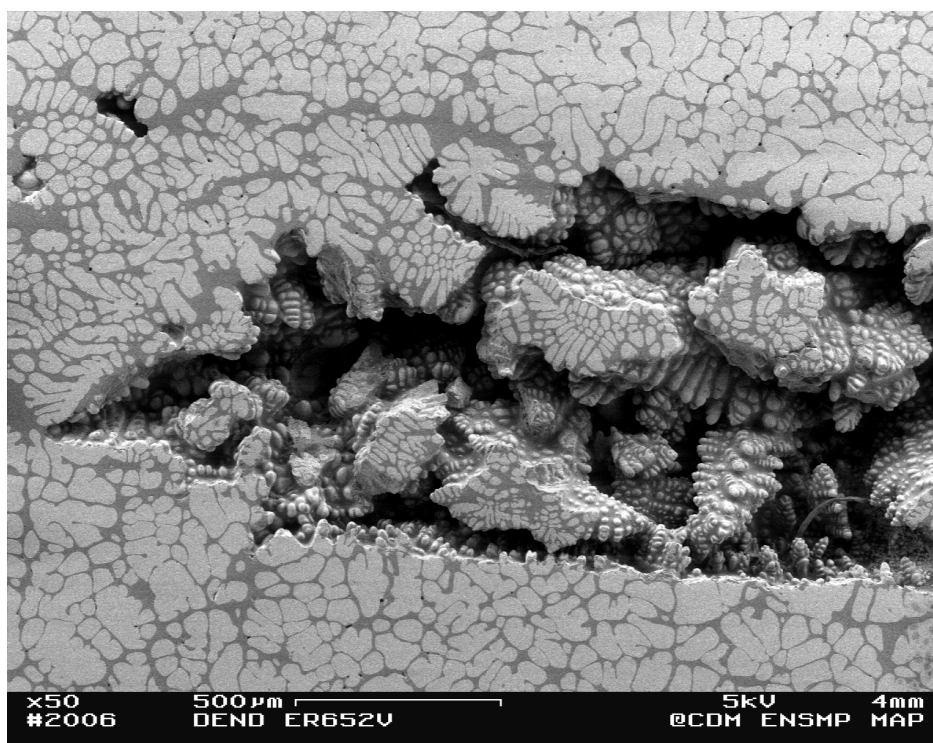


Fig. IV.17 – Vue en coupe et à cœur de la microstructure.

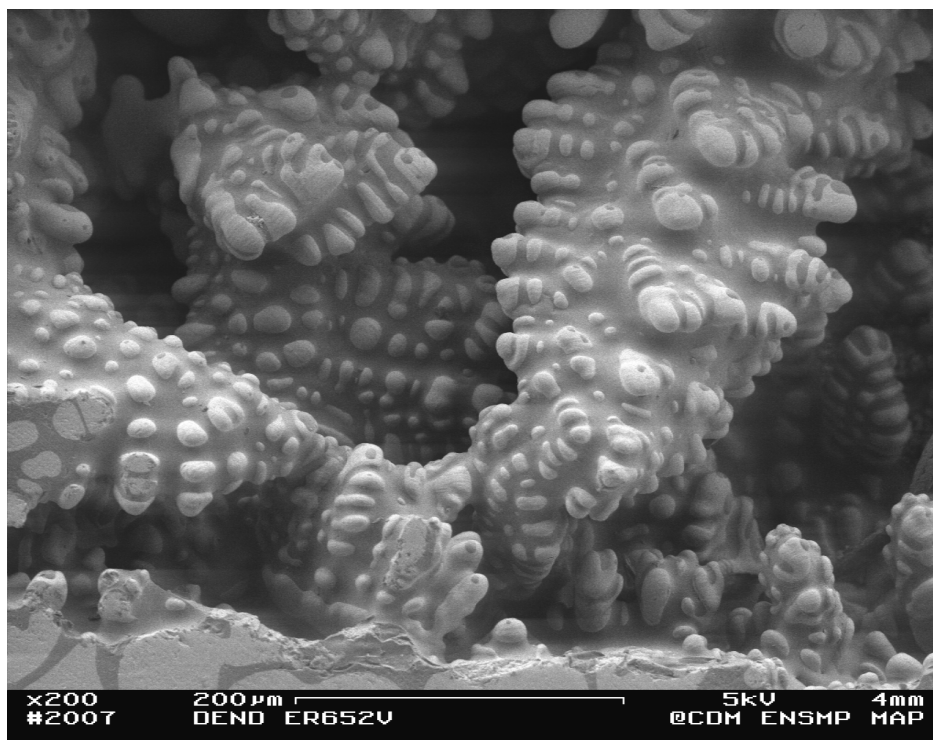


Fig. IV.18 – Dendrites entourées par la phase vitreuse.

Troisième partie

**Morphologie 3D des réfractaires
électrofondus**

Chapitre -V-

Morphologie 3D des réfractaires électrofondus

V.1 Microtomographie par rayons X

La microtomographie par rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'un objet à trois dimensions à partir de sections. Ce paragraphe est consacré à la présentation de cette technique. Après une description succincte du synchrotron de Grenoble (ESRF), nous expliquerons le principe de la microtomographie et nous présenterons les caractéristiques du laboratoire de la ligne ID19 où ont été réalisées les expériences. Ce travail sur la ligne ID19 de l'ESRF est le fruit d'une collaboration très active entre le Centre des Matériaux de l'École des Mines d'Evry, l'INSA de Lyon (E. Lataste, J-Y. Buffière), l'ESRF à Grenoble (ligne ID19 : E. Boller, P. Cloetens, E. Pereiro) et l'ICMCB Bordeaux (D. Bernard).

V.1.1 Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron (troisième génération) est un rayonnement électromagnétique émis par des particules chargées de très haute énergie. Il a été mis en évidence pour la première fois en 1947. L'installation du rayonnement synchrotron de l'ESRF est constitué de quatre parties principales (Buffière, 2002) (figure V.1a) :

- l'accélérateur linéaire (linac) : son rôle est d'accélérer les électrons, produits par un canon à électrons, grâce à des champs électriques pulsés dans des cavités radio fréquence,
- le synchrotron : c'est un accélérateur circulaire qui récupère les électrons à la sortie du linac et qui augmente leur énergie ; l'énergie des électrons à la sortie de cet accélérateur est de 6 GeV,
- l'anneau de stockage : c'est un grand anneau circulaire (circonférence : 844 m) à l'intérieur duquel les électrons sont stockés et circulent sous un vide poussé. Dans cet anneau, la trajectoire des électrons est en partie contrôlée par des aimants de courbure. Ces aimants forcent les électrons à suivre une trajectoire quasi circulaire,
- les lignes de lumière : ce sont des laboratoires situés tangentiellement à l'anneau ; ces lignes récupèrent le rayonnement synchrotron. La figure V.1b illustre l'ensemble de ces lignes. La ligne ID19 en fait partie, nous la décrirons plus loin.

Le rayonnement synchrotron offre un certain nombre d'avantages qu'il serait difficile d'obtenir avec des sources de rayonnement X classiques (Buffière, 2002). De meilleures images

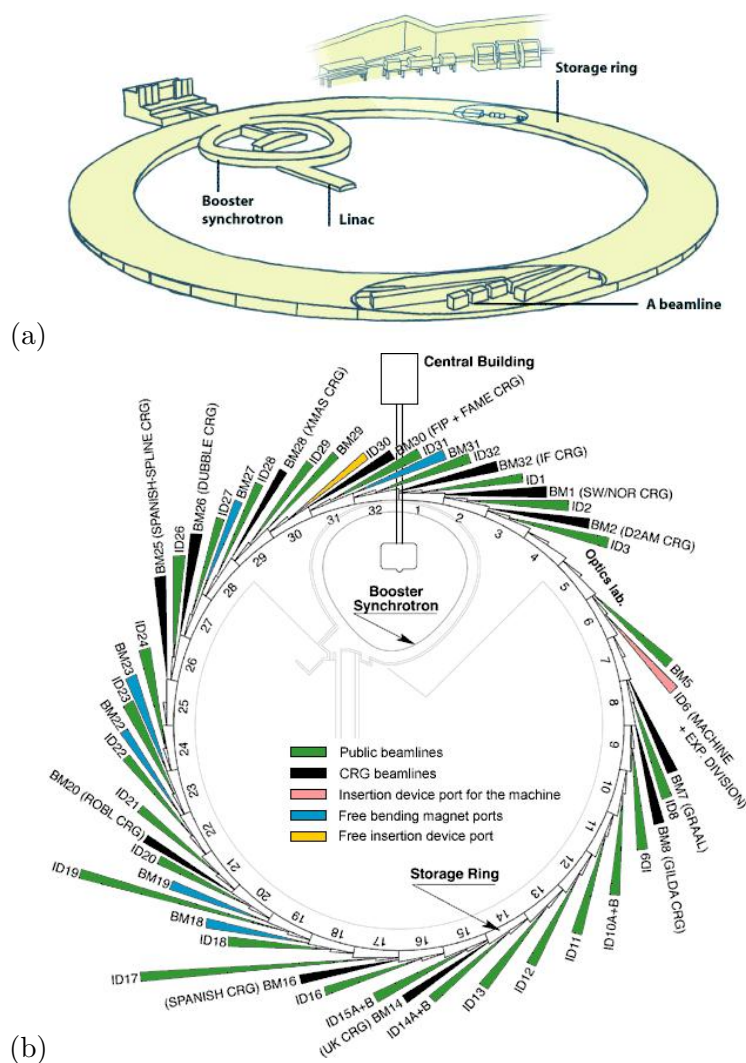


Fig. V.1 – (a) Installation du rayonnement synchrotron, (b) Lignes de lumière installées tangentiellement à l’anneau (?).

en termes de résolution spatiale, de rapport signal sur bruit et d’exploitation quantitative sont obtenues par un rayonnement synchrotron. Le faisceau X synchrotron est un faisceau pratiquement parallèle, qui possède une intensité très élevée, et qui permet de n’utiliser qu’une partie du spectre grâce à un monochromateur. La forte énergie du faisceau (> 100 keV) permet de traverser des matériaux très atténuants (numéro atomique élevé). De plus, grâce au faisceau parallèle, les images produites sont obtenues sans grandissement. La taille des hétérogénéités détectées résulte principalement de la taille du pixel du détecteur qui peut varier entre $0.3 \mu\text{m}$ et $30 \mu\text{m}$.

V.1.2 Principe

Le terme "tomographie" désigne une technique de caractérisation non destructive qui permet de décrire qualitativement une section d’un échantillon. Par extension, ce terme traduit la reconstruction du volume complet de l’échantillon, résultat de l’empilement des

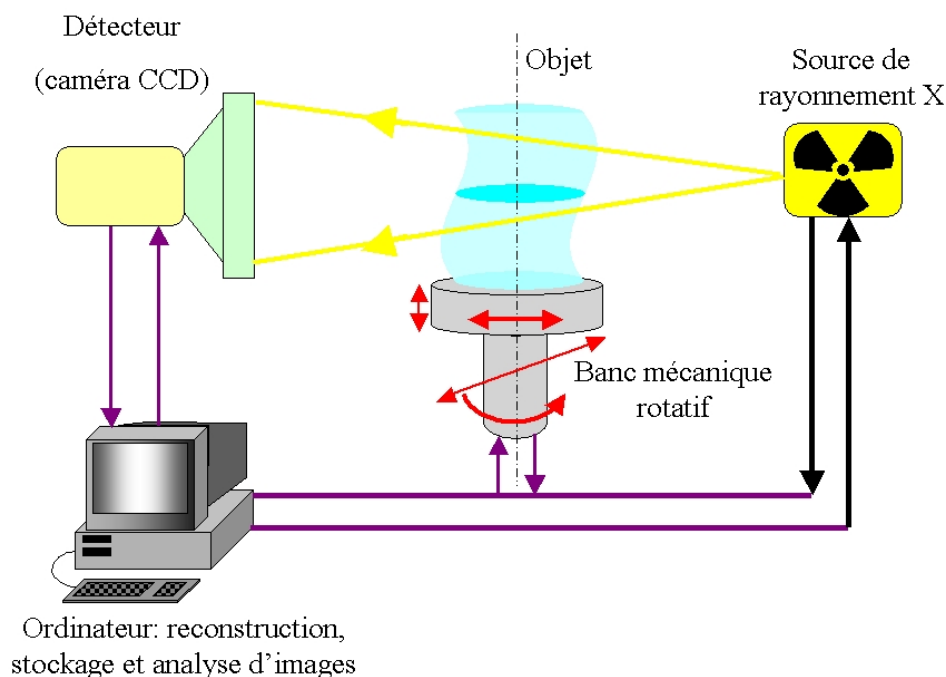


Fig. V.2 – Représentation schématique du principe de la technique de microtomographie par rayons X.

sections obtenues. Dans le domaine de la science des matériaux, la taille des détails que l'on souhaite observer est généralement voisine du micron : on parle alors de microtomographie. Dans ce cas, la technique principalement utilisée est la microtomographie par rayons X en atténuation que nous allons développer.

La figure V.2 illustre le principe de la technique de microtomographie par rayons X. Ce principe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière. L'échantillon de l'étude est placé entre le faisceau de rayons X et un détecteur (caméra CCD). L'échantillon, qui repose sur un banc rotatif, est tourné sur 180° par petites rotations ($< 0.3^\circ$). Pour chaque rotation, on enregistre expérimentalement le rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente, qui traduit l'atténuation du matériau.

Dans le cas d'un matériau homogène d'épaisseur L qui reçoit un faisceau parallèle de N_0 photons monochromatiques, le nombre de photons N_t transmis est donné par la loi de Beer Lambert :

$$N_t = N_0 e^{-\mu L} \quad (\text{V.1})$$

μ est une caractéristique du matériau et représente le coefficient d'atténuation linéique des rayons X. Dans le cas d'un matériau hétérogène, le nombre N_θ de photons X qui traversent une section de l'échantillon, située dans le plan (x,y) à une altitude z , peut s'écrire (figure V.3a) :

$$N_\theta = N_0 e^{-\int \mu_E(x(u,v)_\theta, y(u,v)_\theta, z) dv} \quad (\text{V.2})$$

Pour chaque valeur de θ , connaissant le nombre de photons incidents N_0 et transmis N_θ , on peut remonter expérimentalement à l'intégrale du coefficient d'atténuation le long de la

ligne traversant l'échantillon :

$$p_\theta = \ln\left(\frac{N_0}{N_\theta}\right) = \int \mu_E(x(u, v)_\theta, y(u, v)_\theta, z) dv \quad (\text{V.3})$$

Pour chaque valeur de θ , p_θ est la projection de la section z de l'échantillon. L'ensemble de ces projections, représentées dans le plan (u, θ) , est appelé sinogramme (transformée de Radon de la coupe z) (Bloch, 2000). La figure V.3b illustre un sinogramme obtenu sur une section d'un cylindre du matériau ZV12. L'objectif est ensuite de déterminer les valeurs du coefficient μ_E , à partir de toutes ces projections, en utilisant des méthodes mathématiques de reconstruction. Dans notre étude, nous avons utilisé une méthode de reconstruction analytique basée sur un algorithme dit de "rétroprojection filtrée" (Bloch, 2000). Après reconstruction, une image tridimensionnelle représentant la distribution des coefficients d'atténuation de l'échantillon est reconstruite en niveaux de gris.

En pratique, les énergies des photons incidents sont comprises entre 10 et 100 keV. Pour ces énergies, l'atténuation des rayons X, quantifiée par le coefficient μ_E , provient en partie de deux mécanismes d'interaction (Buffière, 2002) : l'effet photoélectrique (l'énergie du photon est utilisée pour éjecter un électron des atomes de la cible) et la diffusion Rayleigh-Thomson (le faisceau de photons change de direction après collision élastique avec les noyaux des atomes du matériau, sans modification de sa longueur d'onde). Dans le cas de la diffusion Thomson, le coefficient d'atténuation est proportionnel à la masse volumique ρ et au numéro atomique Z de l'élément traversé. Dans le cas de l'effet photoélectrique, le coefficient d'atténuation se met sous la forme suivante (E est l'énergie des photons incidents, K est une constante) (Buffière, 2002) :

$$\mu_E = \rho K \frac{Z^4}{E^3} \quad (\text{V.4})$$

Cette relation met en évidence, pour une énergie donnée, une forte dépendance du coefficient d'atténuation avec le numéro atomique du matériau étudié.

V.1.3 La ligne ID19

a) Caractéristiques

Notre campagne d'expériences a été menée sur la ligne ID19 de l'ESRF. Sur cette ligne, la distance entre la source de rayons X et l'échantillon à étudier est de 150 m. Cette grande distance, couplée avec la petite taille de la source (dimensions : 120 μm x 30 μm), permet d'avoir un faisceau pratiquement parallèle (permettant d'obtenir des images sans grandissement), polychromatique et avec une grande cohérence latérale. Cette grande cohérence peut être utilisée pour faire de la tomographie par contraste de phase (Buffière, 2002), qui permet d'augmenter le contraste radiographique d'objets ayant une faible atténuation. La tomographie par contraste de phase tire profit de la différence d'indice de réfraction des différentes phases du matériau, qui induit un déphasage entre les rayons X transmis. Ce mode, surtout utilisé lorsque la différence entre les coefficients d'atténuation (ou encore les numéros atomiques) des phases est faible, offre une sensibilité accrue par rapport à l'atténuation seule. Dans notre cas, les éléments qui composent les matériaux de l'étude sont : le zirconium ($Z_{Zr} = 40$) et une phase vitreuse constituée essentiellement d'aluminium ($Z_{Al} = 13$), de silicium ($Z_{Si} = 14$) et d'oxygène ($Z_O = 8$). Le zirconium possède un fort numéro atomique par rapport aux éléments constituant la phase vitreuse, ce qui le rend beaucoup plus absorbant. La microtomographie en mode atténuation convient donc parfaitement. Toutes nos expériences ont été menées suivant ce mode.

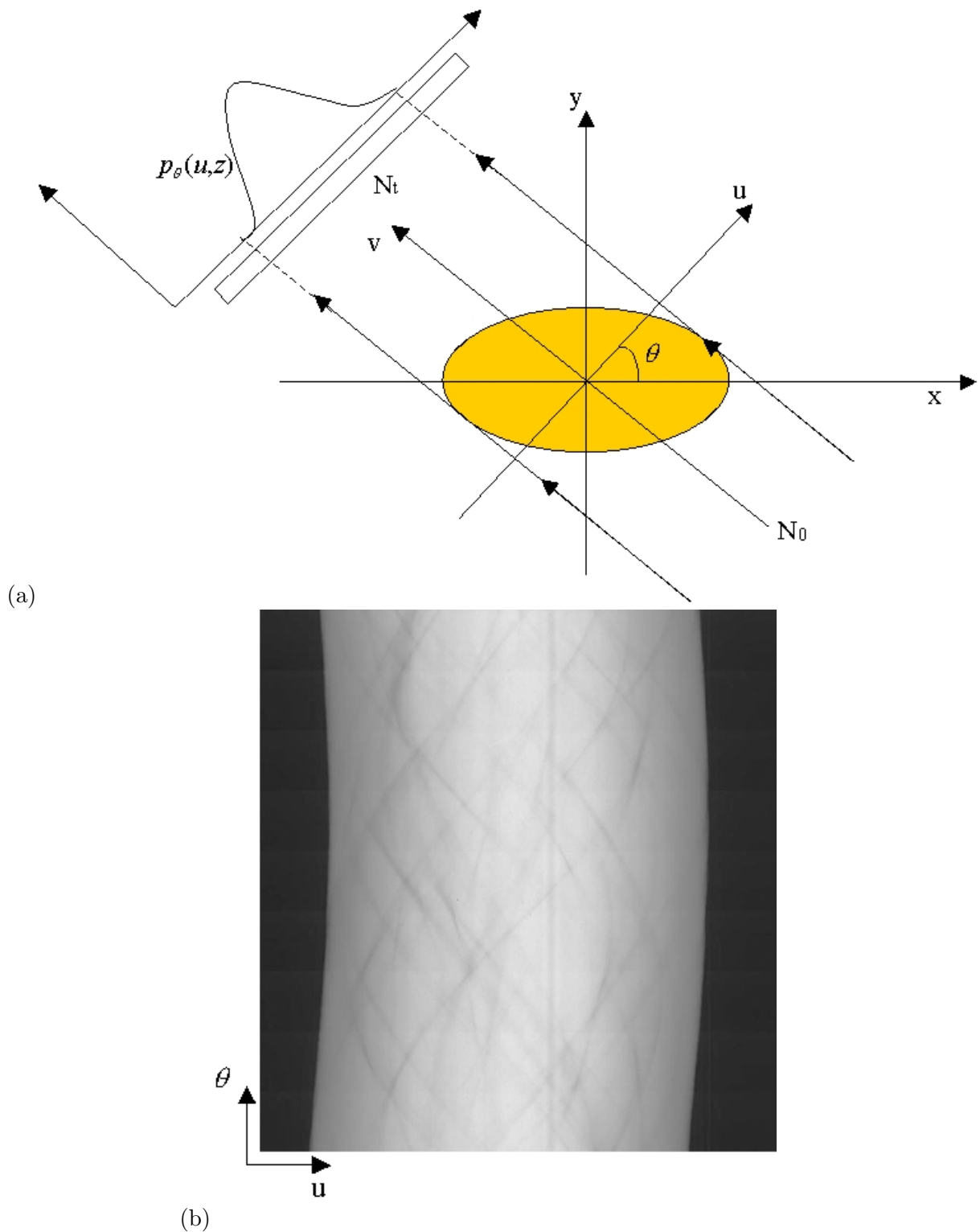


Fig. V.3 – (a) Représentation schématique de la géométrie d’acquisition d’une image en transmission, sous une incidence angulaire θ . La section de l’échantillon analysée est dans le plan (x,y) en $z = z_i$. La distribution p_θ représente la projection de l’échantillon sous l’incidence θ . Son intensité dépend de la nature de la portion de matière traversée, (b) Sinogramme : image en niveaux de gris représentant l’ensemble des 1500 projections, dans le plan (u, θ) , mesurées expérimentalement sur une section d’une carotte du matériau ZV12.

Les figures V.4 et V.5 illustrent le dispositif expérimental de la ligne ID19 de l'ESRF que nous avons utilisé pour obtenir des images de nos matériaux. Avant de rencontrer l'échantillon, le faisceau est rendu monochromatique par un réseau de diffraction. L'orientation du monochromateur permet de faire varier l'énergie jusqu'à 100 keV. Pour les besoins de notre étude, nous avons travaillé à une énergie d'environ 37 keV. L'échantillon, monté sur un plateau tournant, reçoit donc un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques. Les photons X transmis sont absorbés par un écran fluorescent (scintillateur) qui produit une lumière visible détectée ensuite par des capteurs développés à l'ESRF. La caméra que nous avons utilisée pour réaliser nos essais est une caméra CCD composée de 2048 x 2048 détecteurs. La taille des pixels de ces détecteurs peut varier, en fonction de la résolution choisie, entre 0.3 et une dizaine de microns. La résolution à laquelle nous avons travaillé est de 0.7 μm (taille du pixel du détecteur). La résolution des images correspond à peu près à deux fois la taille du pixel, soit 1.4 μm . Le nombre de projections enregistrées lors d'un scan est de 1500. La durée d'un scan est d'environ 25 minutes. La reconstruction des images 3D (durée d'une reconstruction : environ une heure) est ensuite réalisée sur des stations de travail de la ligne ID19 à partir de la méthode de rétroprojection filtrée. Après reconstruction, les données brutes obtenues sont de très grande taille (environ 15 Go). Pour réduire la taille des données, l'image est recodée sur 1 octet en utilisant un programme développé à l'ESRF (Salvo et al., 2003). Ce programme, qui utilise l'histogramme des coefficients d'atténuation seulement dans la zone utile (là où il y a de la matière), permet de recalibrer l'image sur 256 niveaux de gris. Dans notre cas, la taille finale des images est d'environ 1.5 Go.

b) Campagne d'essais

Les échantillons que nous avons testés sont des cylindres. La zircone étant très absorbante par rapport à la phase vitreuse, le diamètre des cylindres est calculé en considérant le cas le plus défavorable pour lequel l'échantillon est constitué de 100% de zircone. L'énergie à laquelle nous avons travaillé est de 37 keV. Le coefficient d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ de la zircone à cette énergie vaut 8.5 cm^2/g . En pratique, la condition qui permet d'obtenir une image de l'échantillon est conditionnée par une valeur du rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente, $\frac{I_t}{I_i}$ fixée à 10%. A partir de la relation de Beer Lambert, pour un matériau homogène (relation V.1), on peut donc calculer la valeur de l'épaisseur L de matériau à considérer. Dans notre cas, cette valeur vaut 500 μm et correspond au diamètre de nos carottes. Nous observons que, pour un élément donné (ici la zircone), c'est en partie l'énergie des photons incidents qui va conditionner les dimensions des sections admissibles des échantillons. Pour imager plus de matière, il faudrait augmenter l'énergie des photons. Cependant, en pratique, sur la ligne ID19, on rencontre des difficultés pour les hautes énergies liées au détecteur.

Le choix de la résolution des images est, dans notre cas, conditionné par les épaisseurs des films de phase vitreuse. Sur des images prises au MEB à un grossissement de 100, ces épaisseurs peuvent varier en moyenne entre 1 μm et 50 μm suivant les matériaux. Nous avons réglé notre montage pour travailler avec l'une des meilleures résolutions disponibles : 0.7 μm . Les films de phase vitreuse inférieurs à cette résolution ne sont pas pris en compte. Cette résolution de travail fixe alors la taille de la troisième direction des images soit : 2048 pixels x 0.7 μm = 1433 μm . Chaque cylindre a donc un diamètre de 500 μm et une hauteur de 1433 μm . Ces cylindres ont des dimensions très inférieures à celles d'une éprouvette ou d'un bloc industriel. Nous discuterons plus loin de leur représentativité. Remarquons simplement, qu'expérimentalement, compte tenu de la forte absorption de la zircone et des conditions de travail de la ligne ID19, la résolution de 0.7 μm correspond aux limites de la technique.

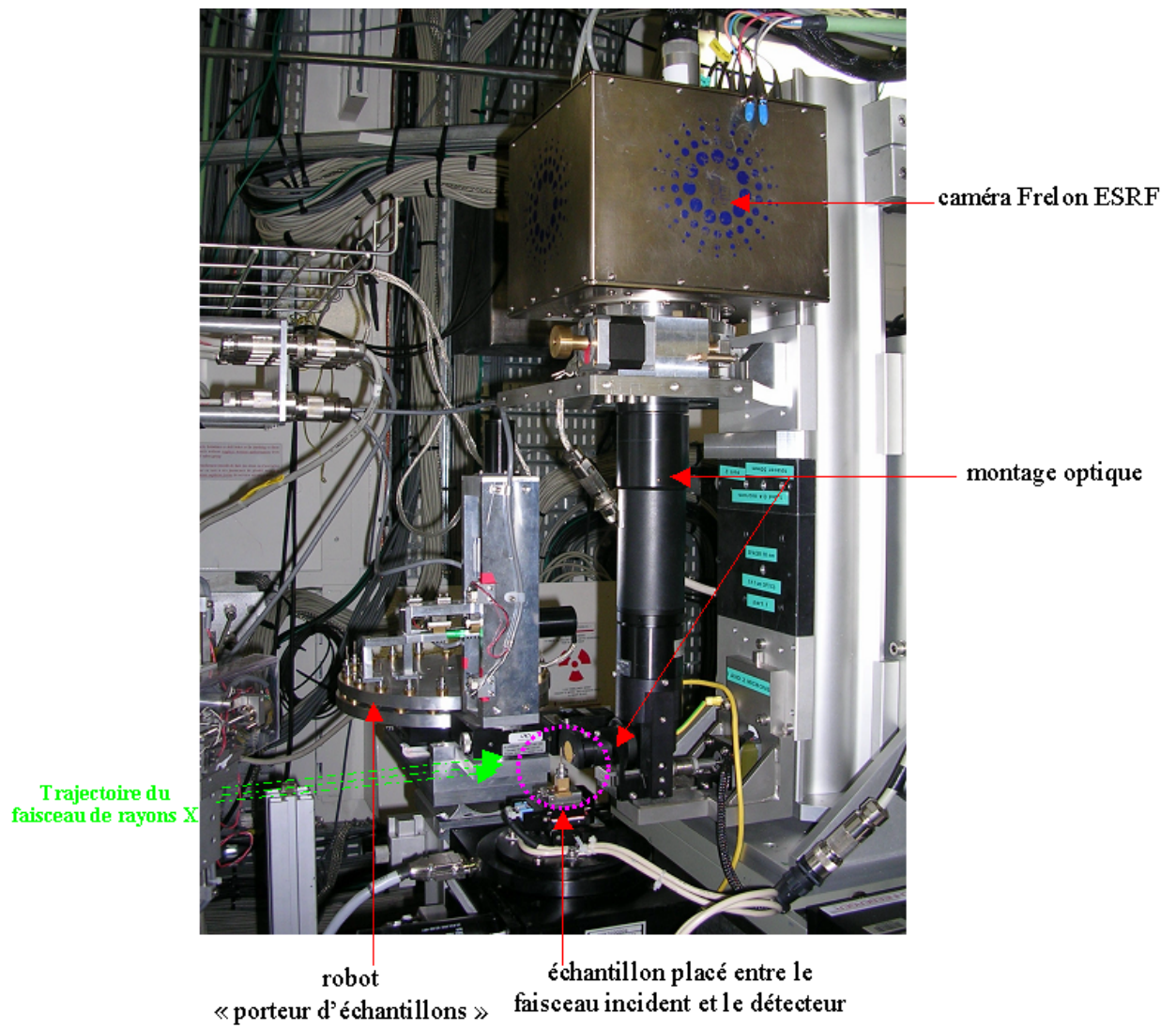


Fig. V.4 – Dispositif expérimental de la ligne ID19 de l'ESRF : vue d'ensemble.

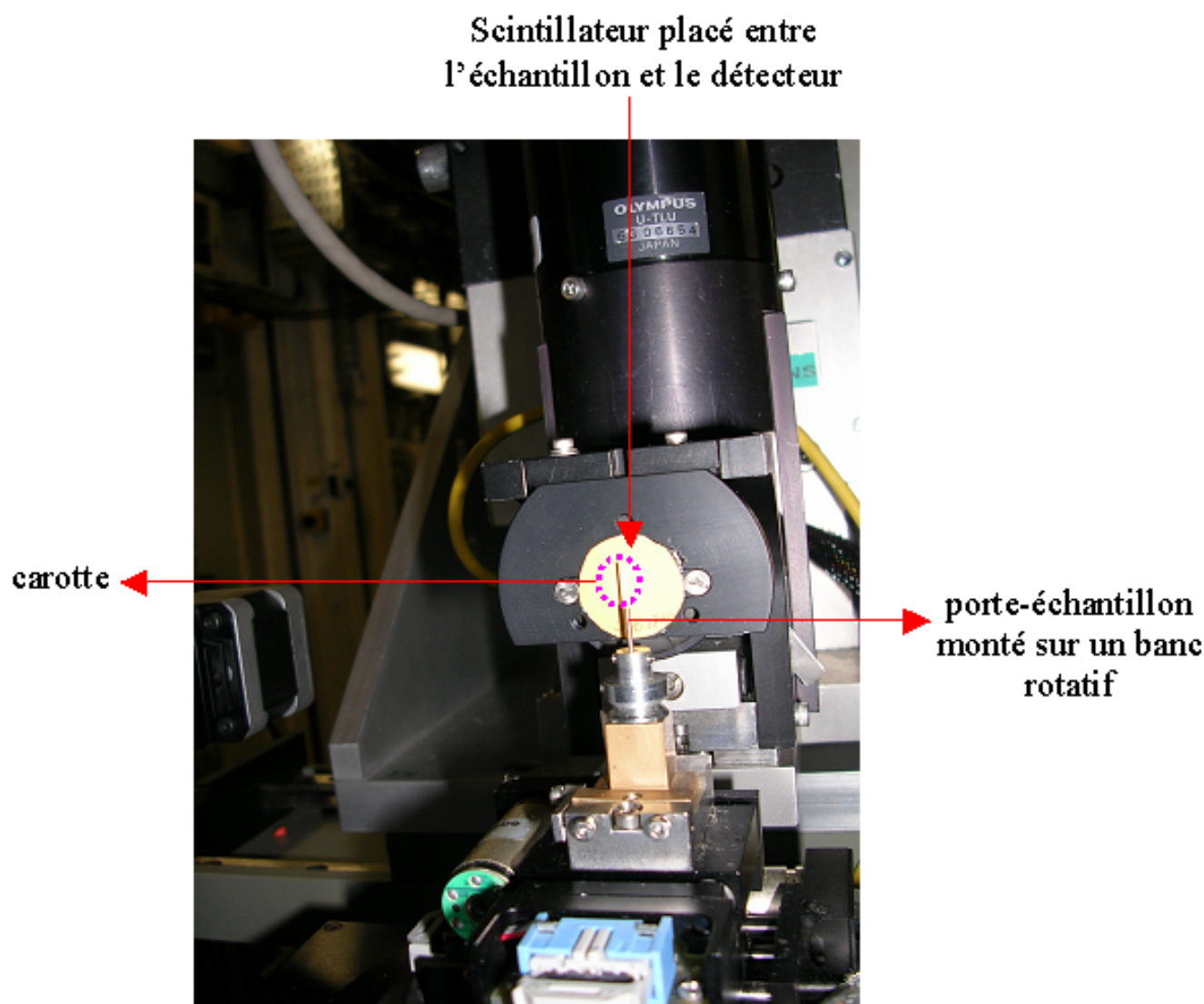


Fig. V.5 – Dispositif expérimental de la ligne ID19 de l'ESRF : agrandissement centré sur l'échantillon.

Les matériaux que nous avons testés à température ambiante sur la ligne ID19 sont des THTZ au nombre de trois : le matériau ZV12 (12% de phase vitreuse en volume), le matériau ZV18 (18% de phase vitreuse en volume) et le matériau ZV24 (24% de phase vitreuse en volume). L'usinage des cylindres a été réalisé par la société Micropierre située à Besançon (rectifieuse Centerless). Pour chaque matériau, quatre cylindres ont été obtenus. La figure V.6 illustre, pour chaque matériau, une image 3D d'un cylindre correspondant obtenue après reconstruction. La visualisation des volumes se fait sur le logiciel Amira ([Amira, 1997](#)).

V.2 Traitement des volumes

Les images obtenues après reconstruction permettent de bien distinguer la zircone et la phase vitreuse. La figure V.7a illustre, sur une coupe 2D d'un cylindre du matériau ZV12, le bon contraste obtenu entre les constituants. Néanmoins, les images présentent du bruit qu'il nous a fallu traiter, avant d'identifier les phases par analyse d'images (seuillage).

V.2.1 Filtrage des images : élimination des Rings Artefacts, artefacts annulaires

Il est fréquent, lorsque l'on utilise la technique de microtomographie par rayons X, de récupérer du bruit sur les images reconstruites et ceci malgré toutes les précautions prises. En particulier, les sections reconstruites sont souvent imprégnées d'anneaux appelés "rings artefacts", illustrés sur la figure V.7a. L'origine de ces artefacts est souvent attribuée à un comportement non-linéaire de certains pixels du détecteur durant l'acquisition, ou encore à la présence de défauts sur la surface du scintillateur. A chaque projection angulaire ce bruit se cumule et, à la fin d'un scan, cela se traduit par des anneaux. La présence de ces anneaux rend très difficile l'exploitation des images, d'autant plus qu'un simple seuillage manuel est impossible compte tenu de la proximité des niveaux de gris des artefacts et de la phase vitreuse. Ceci est illustré sur la figure V.7b. De plus, dans notre cas, ces rings apparaissent pratiquement dans toutes les sections des volumes scannés. Il est donc nécessaire de filtrer ces artefacts par une procédure adéquate.

La procédure que nous avons utilisée pour éliminer ces rings a été développée par l'équipe de Dominique Bernard à l'ICMCB Bordeaux ([Bernard, 2005](#); [Bernard et Chirazi, 2006](#)) et agit directement sur les sinogrammes, ensemble des projections radiographiques de l'échantillon, avant toute reconstruction du volume. Le critère utilisé par ce filtre tire profit de la géométrie circulaire des anneaux. Si l'on se place en coordonnées cylindriques (r, θ, z) , où r représente le niveau de gris u , θ la position angulaire et z la section de la coupe, un anneau devient une droite dans le plan (u, θ) . Pour éliminer les rings, il est donc intéressant de travailler directement sur les sinogrammes, qui sont une représentation des données microtomographiques dans le plan (u, θ) pour une section z donnée.

En effet, en pratique, on constate qu'un ring artefact, de grande épaisseur, est souvent associé à une ligne verticale dans le sinogramme qui lui correspond, comme l'illustre la figure V.7c. La procédure de filtrage consiste à lisser cette ligne verticale pour éliminer le ring artefact. Pour y parvenir, nous traçons la courbe qui représente la somme, sur toutes les positions angulaires θ , des niveaux de gris u , traduisant la projection radiographique, en fonction de u . Cette courbe est illustrée sur la figure V.7d. Les décrochements observés sur cette courbe traduisent la présence de rings. Un moyen de s'affranchir de ces discontinuités est d'extrapoler cette courbe par sa moyenne.

L'efficacité de ce filtre est illustrée sur une coupe 2D sur la figure V.8. Sur cet exemple, la fraction surfacique de phase vitreuse, avant nettoyage des rings, est de 9% environ. Après

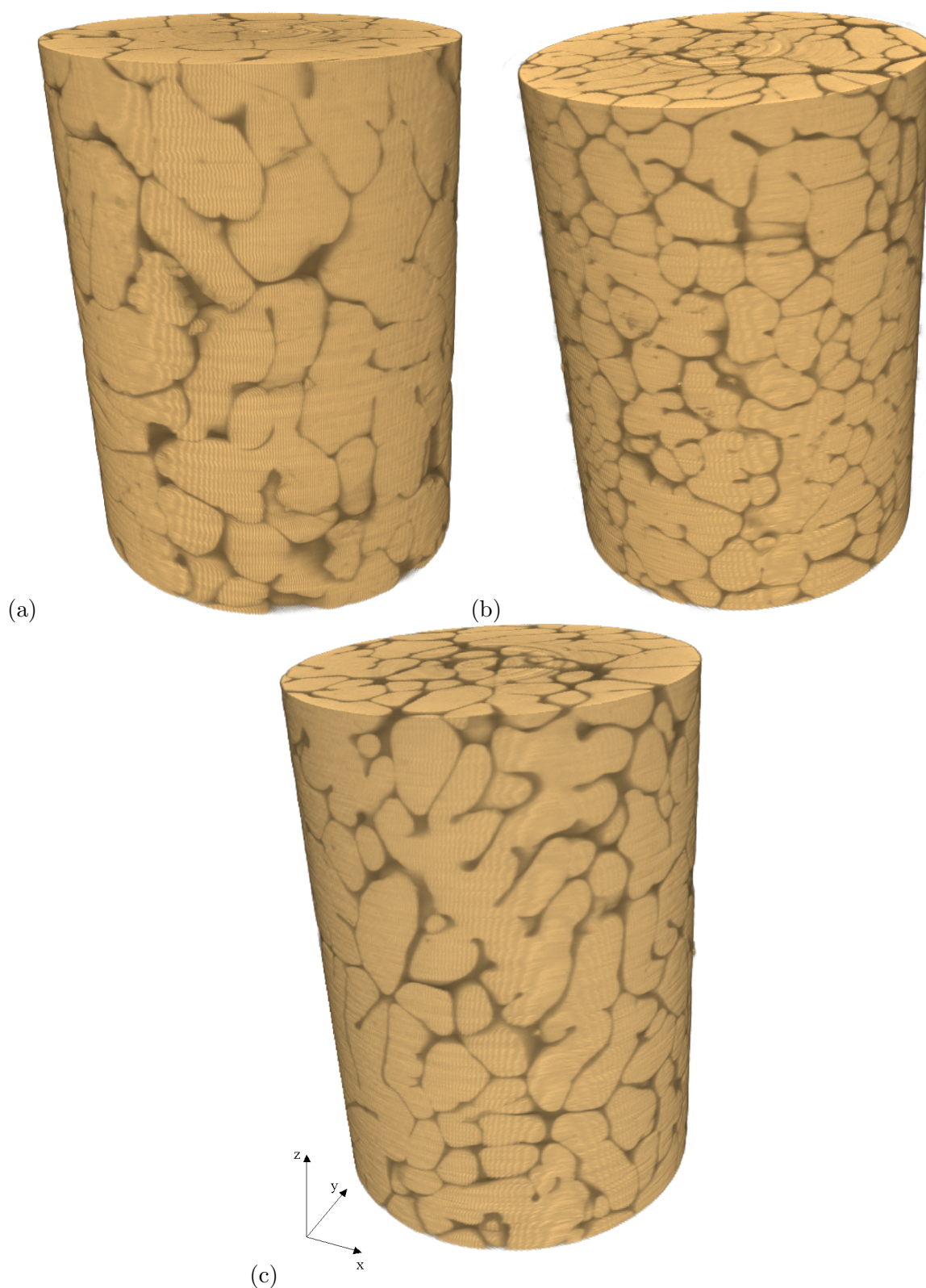


Fig. V.6 – Représentation 3D d'un cylindre obtenu, pour chaque matériau, par la technique de microtomographie par rayons X au synchrotron de Grenoble à l'ESRF : (a) matériau ZV12, (b) matériau ZV18, (c) matériau ZV24. La zircone est en jaune et la phase vitreuse en noir. Les dimensions des cylindres sont : $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m} \times 1433 \mu\text{m}$ (714 pixels x 714 pixels x 2048 pixels).

nettoyage, elle vaut 6% environ. La fraction surfacique de rings nettoyés n'est donc pas négligeable. Cette procédure est ensuite appliquée sur les sinogrammes de chacune des sections du volume. Le volume est ensuite reconstruit suivant la procédure classique déjà mentionnée (rétroprojection filtrée).

V.2.2 Seuillage des volumes

Après avoir nettoyé les rings artefacts, nous avons seuillé les volumes reconstruits afin d'identifier les phases. La figure V.10 représente l'histogramme des niveaux de gris dans une carotte du matériau ZV24. Nous pouvons observer deux pics bien séparés correspondant à chacune des phases (zircone, phase vitreuse). Pour déconvoluer les phases, nous avons appliqué un seuillage manuel, qui s'impose ici naturellement. Le résultat est illustré sur la figure V.11 pour le matériau ZV24. La valeur du seuil imposé est 162. Nous avons testé la sensibilité de la fraction volumique de phase vitreuse à une légère variation de la valeur du seuil. La figure V.12 représente la fraction volumique de verre calculée lorsque l'on fait varier le seuil entre 152 et 172. Une erreur inférieure à 6% sur la fraction volumique est commise entre la valeur minimale et la valeur maximale. Nous vérifions donc bien qu'une légère modification du seuil n'entraîne pas une grande variation de la fraction volumique.

A titre de comparaison, nous avons également calculé la fraction volumique de phase vitreuse dans un volume contenant des rings et dans le même volume débarassé des rings (figure V.9). L'erreur commise est de 10% pour ce volume, ce qui montre bien l'intérêt de l'application du filtre de nettoyage des rings.

V.2.3 Représentativité des échantillons

Pour chaque matériau vierge de l'étude, trois cylindres, de dimensions $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m} \times 1433 \mu\text{m}$, ont été observés par la technique de microtomographie par rayons X. Ces dimensions sont très inférieures à celles d'un bloc de réfractaire ; il existe environ un facteur 10^9 entre le volume d'un bloc et le volume de l'étude, ce qui est considérable. Le choix du volume de matière doit donc se faire avec le plus grand soin afin de garantir le maximum d'information statistique.

Deux critères ont été retenus pour s'en assurer :

- la fraction volumique de phase vitreuse doit être proche de la fraction volumique réelle moyenne du matériau considéré,
- les dimensions du volume de zircone doivent être assez grandes par rapport à la taille caractéristique des hétérogénéités.

D'après nos analyses morphologiques 2D (partie A), la taille caractéristique des hétérogénéités se situe entre $45 \mu\text{m}$ (matériau ZV24) et $70 \mu\text{m}$ (matériau ZV12) et reste donc très inférieure aux dimensions des volumes choisis. Ces ordres de grandeur, pour l'échelle de longueur caractéristique, sont vérifiés en volume par des calculs de covariance que nous présentons dans la partie suivante.

La représentativité des volumes dépend de la propriété étudiée, de la précision souhaitée, du contraste des propriétés entre les constituants, du nombre de réalisations et de la fraction volumique des constituants (cf. annexe A). Dans cette thèse, pour chaque propriété que nous étudierons (élasticité, fluage, endommagement), nous considérerons, quand nous en aurons la possibilité, plusieurs réalisations.

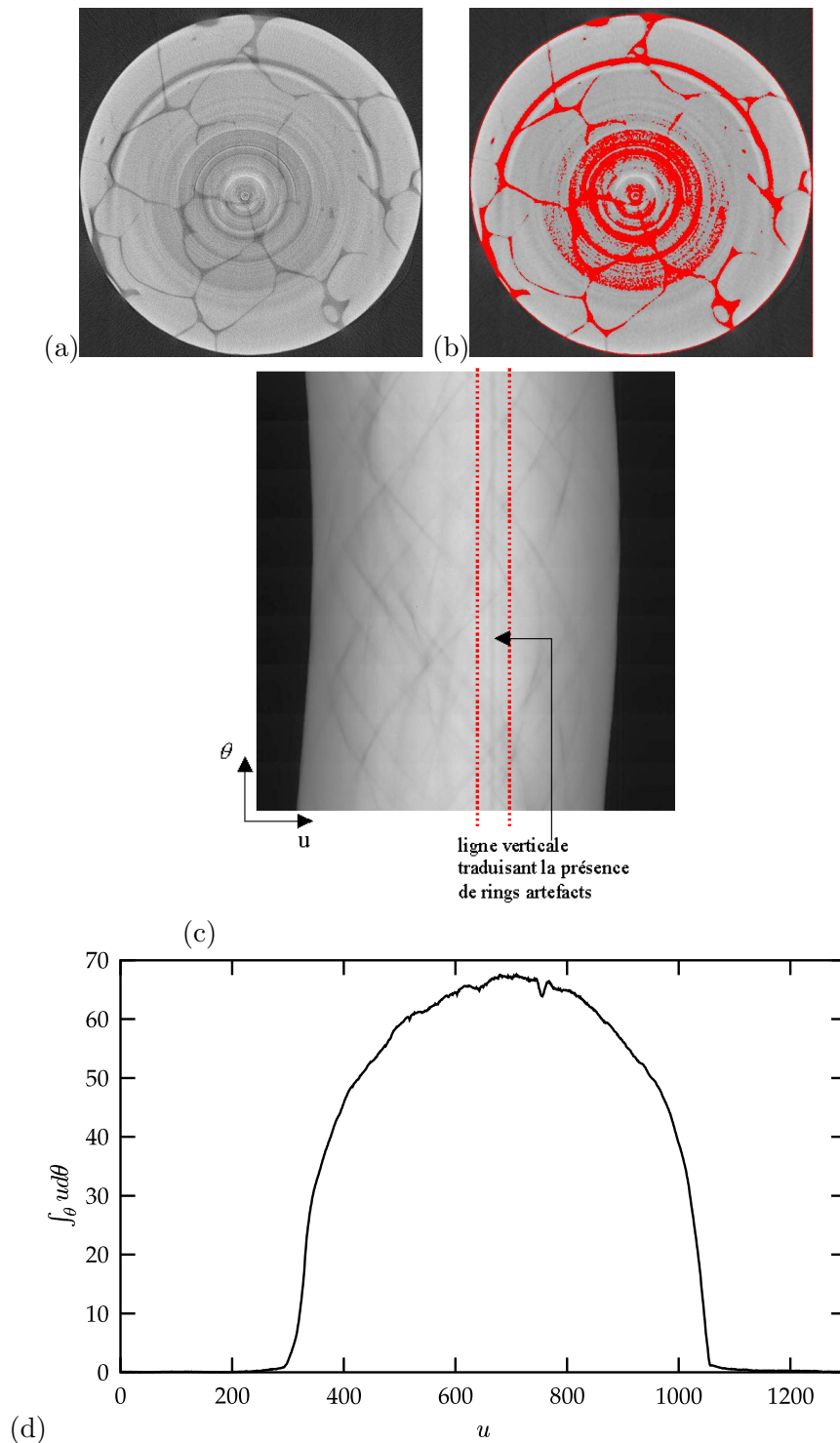


Fig. V.7 – Procédure de filtrage des "rings artefacts" : (a) Section d'un cylindre du matériau ZV12 imprégnée de "rings artefacts" (anneaux); la zircone est en gris et la phase vitreuse en sombre, (b) Seuillage manuel; les rings ont des niveaux de gris très proches de ceux de la phase vitreuse, (c) Sinogramme de cette section (plan (u, θ)); une ligne verticale traduit la présence d'un ring artefact, (d) Courbe représentant la somme sur θ des projections (en niveaux de gris u), $\int_{\theta} u d\theta$, en fonction de u . Les décrochements observés sur cette courbe illustrent la présence de rings artefacts. Un lissage de cette courbe par la moyenne permet de s'en affranchir.

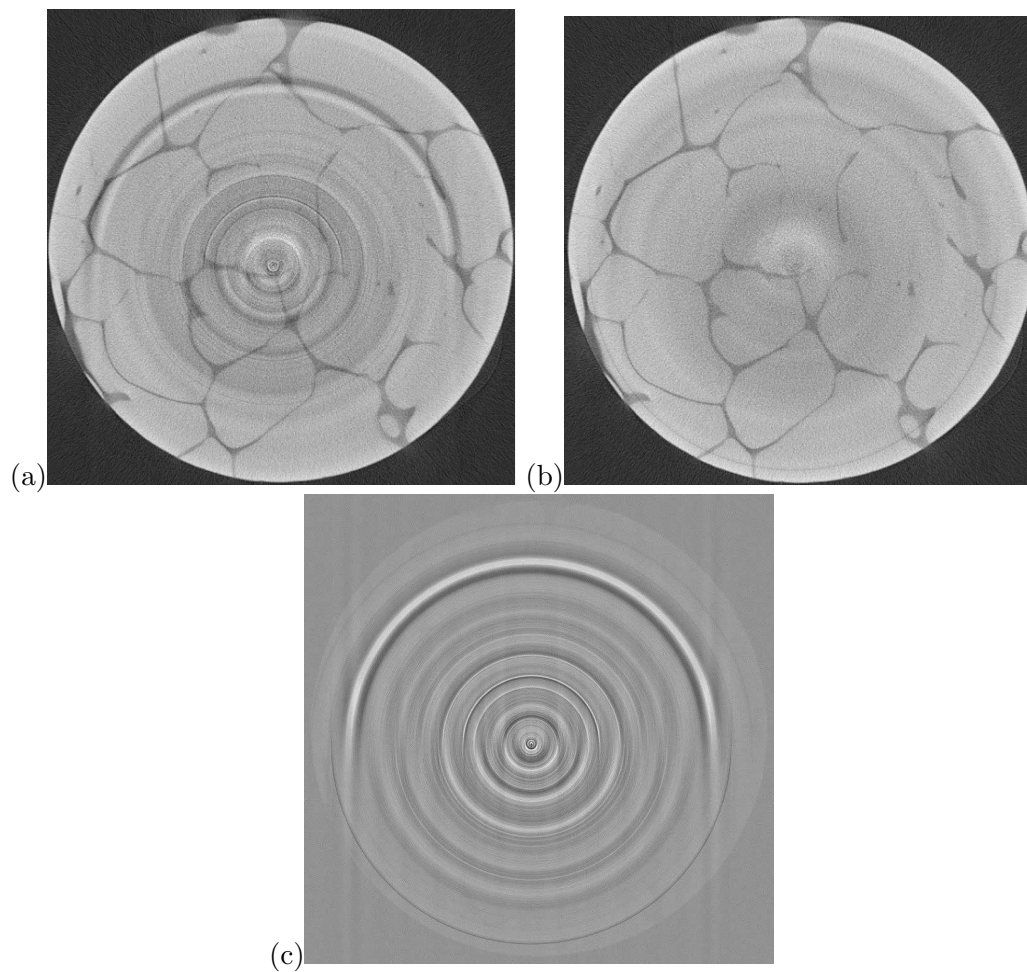


Fig. V.8 – Application du filtre de correction des rings : (a) Image avant correction (fraction surfacique de phase vitreuse : 9%), (b) Image après correction (fraction surfacique de phase vitreuse : 6%), (c) Différence entre les deux images.

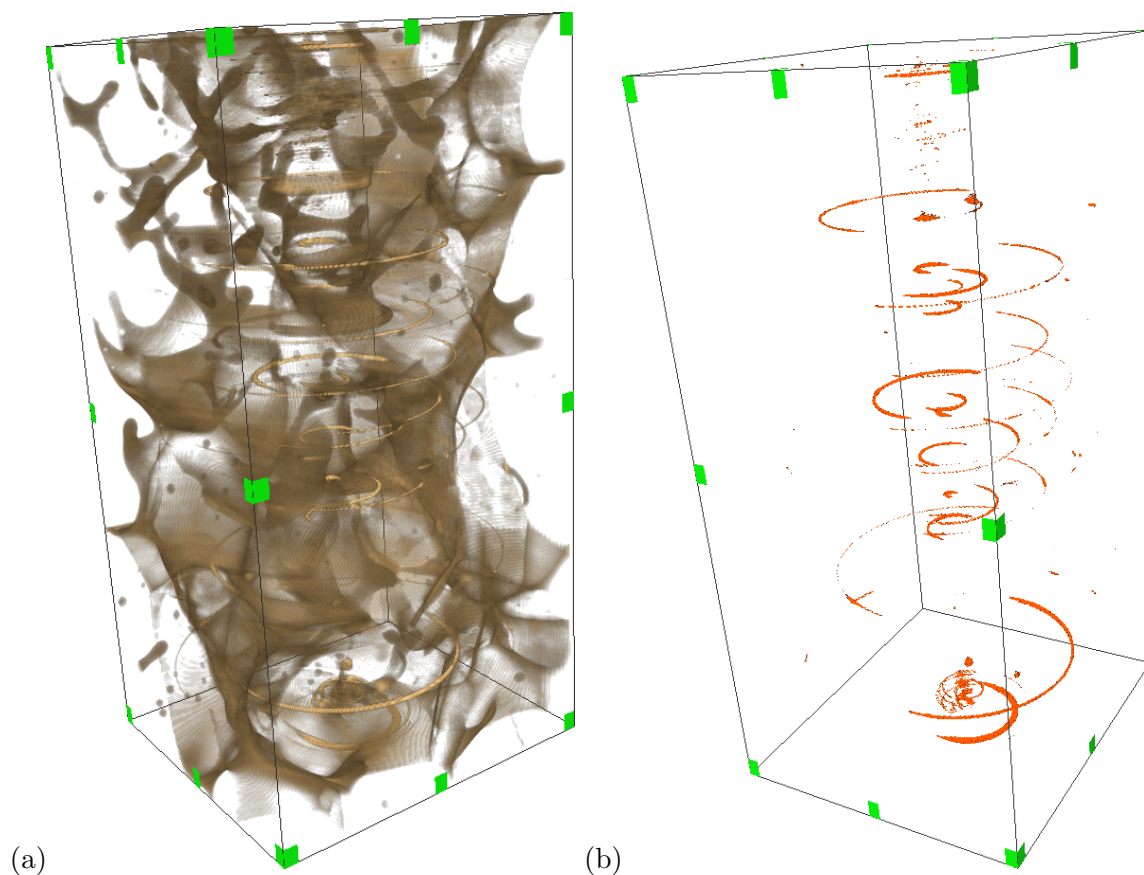


Fig. V.9 – Visualisation 3D des rings artefacts contenus dans un volume après reconstruction : (a) les rings (en clair) se confondent avec la phase vitreuse (en sombre) et rendent difficile l'exploitation des images, (b) visualisation 3D des rings.

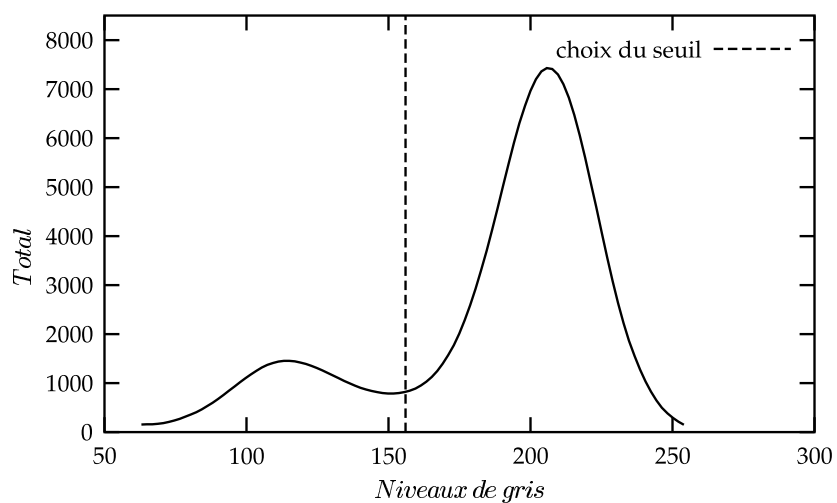


Fig. V.10 – Histogramme des niveaux de gris dans une carotte du matériau ZV24.

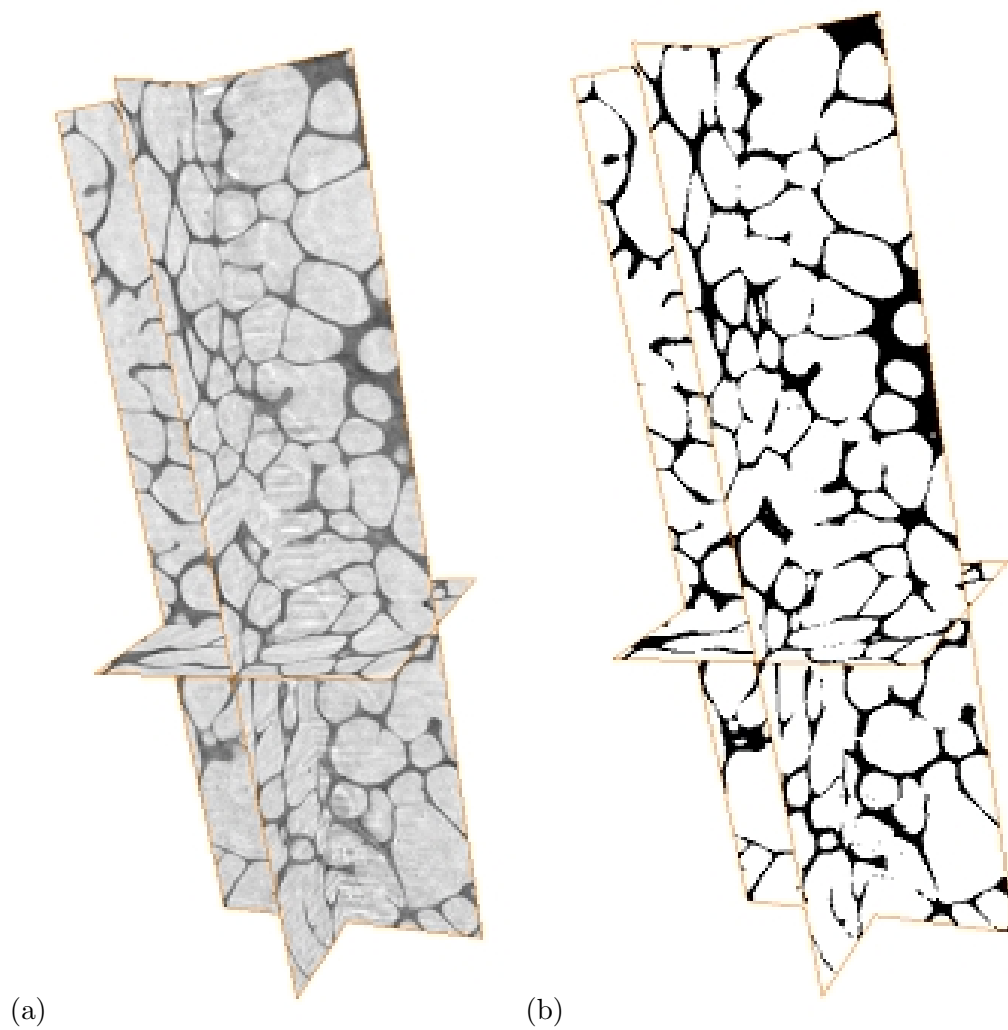


Fig. V.11 – Traitement des volumes : (a) Volume brut "scanné" et débarassé des "rings" (matériau ZV24), (b) Volume binarisé ($350\ \mu\text{m} \times 350\ \mu\text{m} \times 700\ \mu\text{m}$). Par souci de clarté, nous avons représenté seulement 3 sections perpendiculaires.

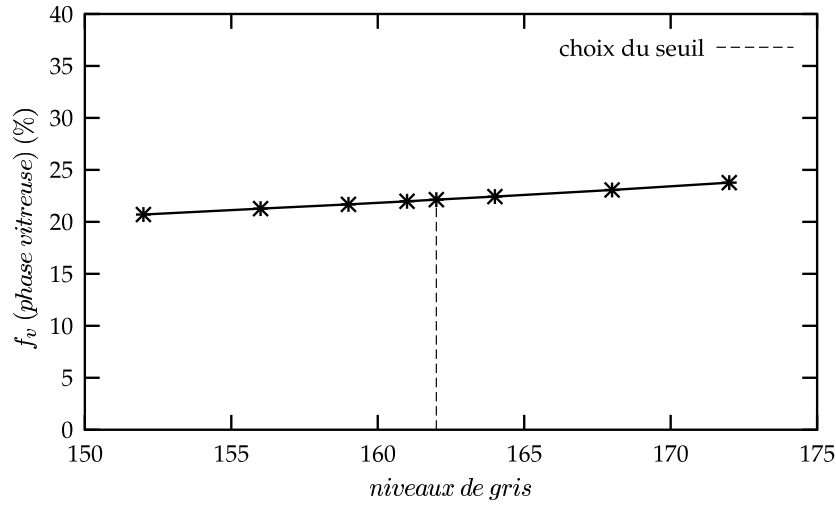


Fig. V.12 – Sensibilité de la fraction volumique de phase vitreuse à une légère variation du seuil choisi pour la binarisation des volumes. La valeur du seuil imposé est 162.

	ZV12 (ech1)	ZV12 (ech2)	ZV18 (ech1)	ZV18 (ech2)	ZV24 (ech1)	ZV24 (ech2)
f _v	12.5%	11.7%	17.1%	16.8%	22.1%	22.45%

Tab. V.1 – Fractions volumiques de phase vitreuse, dans les volumes de l'étude, obtenues après binarisation. Deux échantillons par matériau sont considérés. Les dimensions des volumes sont : 481 x 443 x 1800 voxels soit $(x = 336) \times (y = 310) \times (z = 1260) \mu\text{m}^3$.

V.3 Morphologie des phases

Dans cette section, nous allons étudier en 3D l'agencement spatial, la connectivité et la tortuosité des phases dans les matériaux de l'étude. Nous avons utilisé trois outils de la morphologie mathématique : la covariance et la percolation géométrique, déjà présentées dans la partie A, et la tortuosité, concept très utile pour comparer, en particulier, la forme des cristaux de zircon dans les trois matériaux de l'étude.

V.3.1 Covariance

Les volumes de l'étude se composent d'une succession de coupes 2D, parallèles au plan (Ox, Oy) , suivant l'axe (Oz) . Pour toute l'étude, x et y représentent les dimensions en μm des sections 2D, alors que z caractérise l'épaisseur en μm de la tranche de matériau considéré. Pour des raisons liées à la taille des images, nous avons fait le choix d'étudier des volumes qui contiennent 481 x 443 x 1800 (383549400) voxels soit $(x = 336) \times (y = 310) \times (z = 1260) \mu\text{m}^3$. Pour chaque matériau, deux cylindres prélevés dans des zones différentes sont considérées. Les termes "ech1" et "ech2" désignent pour chaque matériau les deux échantillons étudiés. La segmentation des phases dans les matériaux est réalisée à l'aide de la procédure indiquée plus haut. Cette opération permet de binariser l'image. Les fractions volumiques de phase vitreuse calculées sur ces volumes après segmentation sont représentées sur le tableau V.1.

Le principe de la covariance est rappelé dans la première partie. Nous l'avons appliqué à nos volumes 3D. La covariance en 2D se calcule en calculant la fraction volumique de l'intersection entre l'image de départ et son translaté, d'une distance h , suivant une direction. Puisqu'elle est additive, une méthode possible pour calculer la covariance en 3D est de réaliser

une moyenne, pour une direction donnée, des covariances obtenues pour toutes les sections du volume. Nous l'avons appliquée à la zircon, pour chaque matériau, suivant les trois directions (Ox), (Oy) et (Oz). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.13. Par souci de clarté, nous n'avons représenté que les directions (Ox) et (Oz). Nous avons vérifié, pour chaque volume, que la valeur asymptotique est bien égale au carré de la fraction volumique de la zircon. La covariance diminue logiquement en fonction de la distance jusqu'à atteindre la portée L . Cette portée vaut environ $60 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV12, $48 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV18 et $40 \mu\text{m}$ pour le matériau ZV24. Ces dimensions sont du même ordre de grandeur que celles trouvées en 2D. Nous remarquons également que les covariances sont identiques suivant les trois directions (la covariance calculée suivant la direction (Oy) est identique aux deux autres). Les matériaux sont donc isotropes.

V.3.2 Connectivité

En 3D, la notion de percolation géométrique des phases est identique à celle définie en 2D dans la partie A. On étudie la percolation géométrique des cristaux de zircon et de la phase vitreuse dans chacun des volumes. On démarre à la première coupe et l'on calcule le taux de percolation des deux phases suivant les directions (Ox) et (Oy). On rajoute ensuite successivement plusieurs coupes, suivant l'axe (Oz), et, pour chaque épaisseur, on calcule le taux de percolation dans les trois directions. Pour toute l'étude, les termes "interconnexion" et "percolation" sont équivalents et désignent les parties connexes d'un ensemble. Les résultats étant pratiquement identiques pour les deux échantillons, nous interpréterons les résultats seulement pour l'échantillon 1.

Les courbes des figures V.17a, V.17b et V.17c représentent l'évolution, pour les trois matériaux de l'étude, du taux de percolation de la zircon, suivant les trois directions, en fonction de l'épaisseur de matière considérée.

Pour le matériau ZV12, l'évolution du taux de percolation de la zircon suivant la direction (Ox) est identique à celle calculée suivant la direction (Oy). A la première coupe, on remarque que le taux de percolation, suivant (Ox) et (Oy), est déjà très élevé (90.6%). Il augmente ensuite rapidement avec l'épaisseur considérée et, à partir de $40 \mu\text{m}$, pratiquement tout l'ensemble est interconnecté (99.8%). La figure V.14 représente l'image des parties connexes de la zircon en fonction de l'épaisseur considérée. Nous remarquons également que, suivant la direction (Oz), la zircon est pratiquement totalement interconnectée quelle que soit l'épaisseur ajoutée.

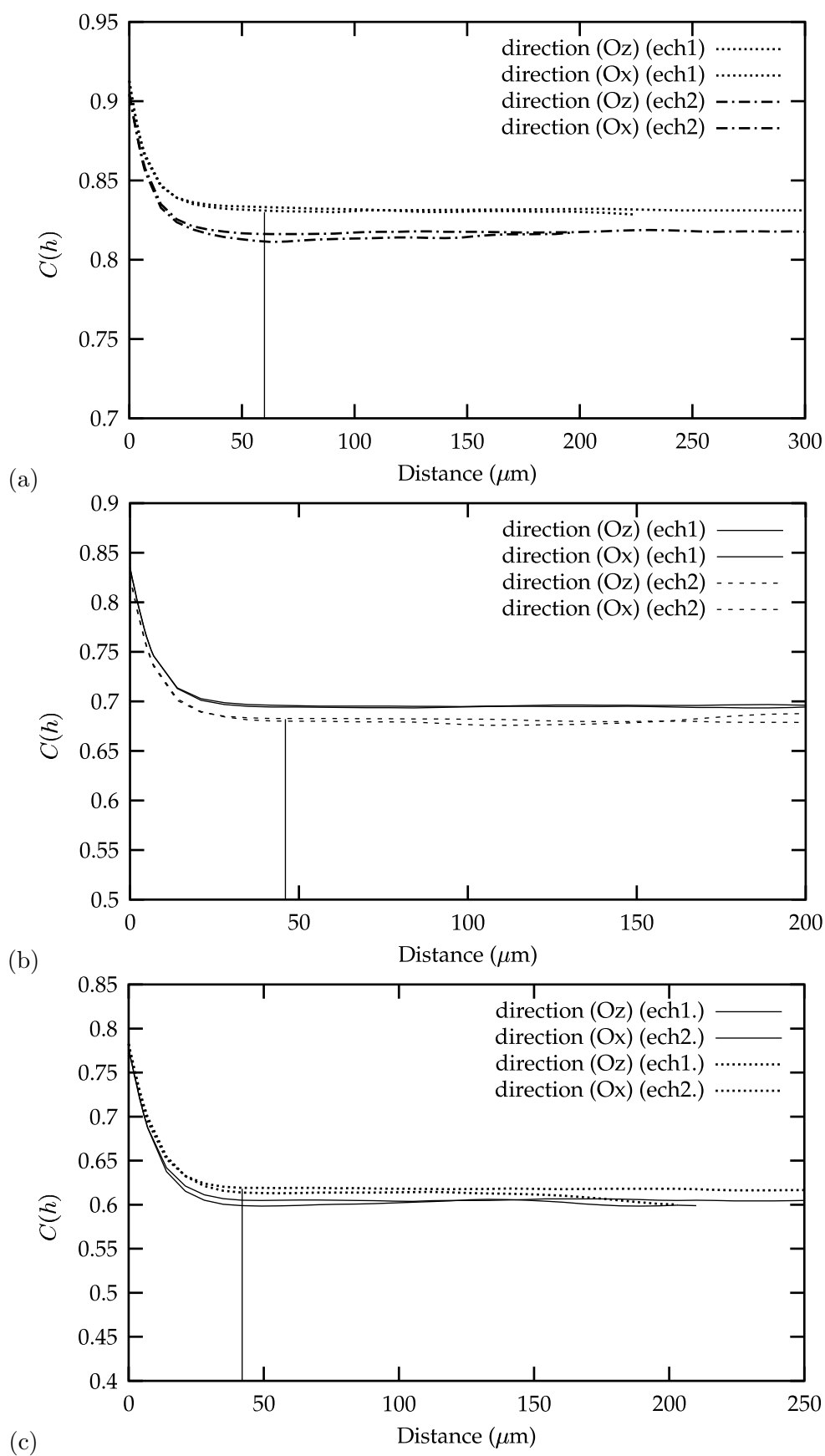


Fig. V.13 – Covariance 3D, calculée pour chaque matériau, suivant les directions (Ox) et (Oz) : (a) matériau ZV12, (b) matériau ZV18, (c) matériau ZV24.

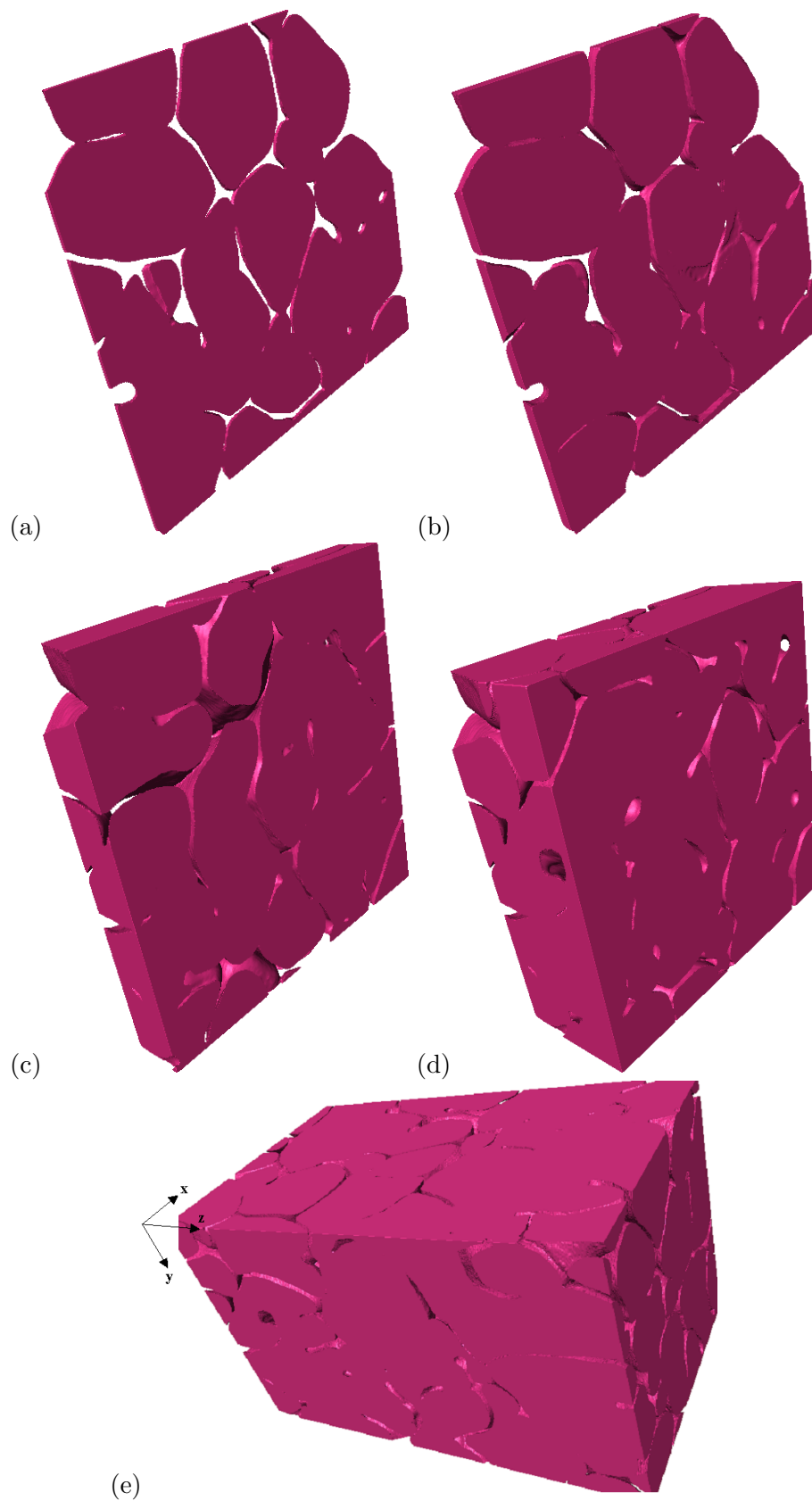


Fig. V.14 – Image des parties connexes de la zircone contenue dans le matériau ZV12 en fonction de l'épaisseur, suivant la direction (Oy) : (a) $3.5 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 93.3%), (b) $10.5 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 93.1%), (c) $44.8 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 99.5%), (d) $118.3 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 99.8%), (e) $560 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 99.9%).

Pour le matériau ZV18, on remarque que le taux de percolation de la zirconne est nul, jusqu'à une épaisseur de $32 \mu\text{m}$, suivant la direction (Ox), et jusqu'à une épaisseur de $45 \mu\text{m}$, suivant la direction (Oy). Il augmente ensuite progressivement mais moins rapidement que pour le matériau ZV12, avec le nombre de coupes considérées. A partir de $166 \mu\text{m}$, pratiquement tout est interconnecté (99.4%) suivant ces deux directions. Nous pouvons observer quelques petits décrochements sur ces courbes, indiquant une légère diminution du taux de percolation. Ceci est attribué à la présence de petites inclusions isolées de zirconne situées aux bords de l'image (effets de bord), comme l'illustre la figure V.19, qui diminuent légèrement le taux de percolation. Le matériau ZV12 en contient beaucoup moins (figure V.18). Le taux de percolation suivant la direction (Oz) est pratiquement toujours égal à 1. La figure V.15 représente l'image des parties connexes de la zirconne en fonction de l'épaisseur.

Pour le matériau ZV24, le taux de percolation de la zirconne est nul, jusqu'à une épaisseur de $116 \mu\text{m}$, suivant la direction (Ox), et, jusqu'à une épaisseur de $6 \mu\text{m}$, suivant la direction (Oy). Il augmente ensuite pratiquement à la même vitesse que pour le matériau ZV18 et, à partir de $166 \mu\text{m}$, pratiquement tout est interconnecté (95%) dans les deux directions. Nous observons également quelques petits décrochements, qui diminuent légèrement le taux de percolation, traduisant la présence d'inclusions comme l'illustre la figure V.20. Le taux de percolation suivant la direction (Oz) varie autour de 95%. La figure V.16 représente l'image des parties connexes de la zirconne en fonction de l'épaisseur.

Les courbes des figures V.21a, V.21b et V.21c représentent l'évolution, pour les trois matériaux de l'étude, du taux de percolation de la phase vitreuse, suivant les trois directions, en fonction de l'épaisseur de matière.

On remarque que les taux de percolation des matériaux ZV18 et ZV24 suivant les directions (Ox) et (Oy) suivent pratiquement la même évolution. A la première coupe, le taux de percolation de la phase vitreuse vaut 75% pour le matériau ZV18 et 79% pour le matériau ZV24, dans les deux directions. Il augmente ensuite rapidement pour les deux matériaux et, à partir de $32 \mu\text{m}$, pratiquement tout est interconnecté (99.9%). Le taux de percolation suivant (Oz) est égal à 1 pour les deux matériaux, quelle que soit l'épaisseur. Les figures V.23 et V.24 illustrent l'image des parties connexes de la phase vitreuse contenue dans les deux matériaux, en fonction de l'épaisseur.

Pour le matériau ZV12, la convergence est moins rapide. Le taux de percolation de la phase vitreuse est nul jusqu'à une épaisseur de $9 \mu\text{m}$, suivant la direction (Ox), et jusqu'à une épaisseur de $26 \mu\text{m}$, suivant la direction (Oy). Il augmente ensuite progressivement et, à partir de $150 \mu\text{m}$, pratiquement tout est interconnecté (99.8%). Quelques décrochements sont également observés liés à la présence d'inclusions. Le taux de percolation suivant (Oz) est pratiquement toujours égal à 1. La figure V.22 illustre l'image des parties connexes de la phase vitreuse, contenue dans le matériau ZV12, en fonction de l'épaisseur.

Une limitation de cette approche réside au niveau de la résolution avec laquelle les images ont été obtenues : $0.7 \mu\text{m}$. De manière analogue au cas 2D, nous avons testé la sensibilité du taux de percolation de la zirconne, contenue dans le matériau ZV12, à une augmentation de l'épaisseur de phase vitreuse. Les résultats sont illustrés dans le tableau V.2, où nous avons représenté le taux de percolation de la zirconne dans les trois directions, en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de phase vitreuse (jusqu'à $6 \mu\text{m}$ environ). Nous constatons, dans les trois directions, que le taux de percolation dans la zirconne varie très peu avec l'augmentation de l'épaisseur de phase vitreuse. Nous avons vérifié ces résultats sur les autres matériaux de l'étude. Il semble donc que le taux de percolation de la zirconne soit peu sensible à l'erreur introduite par la résolution avec laquelle les images ont été obtenues.

Les résultats obtenus mettent ainsi en évidence, qu'à partir de $150 \mu\text{m}$ environ, les deux phases dans les matériaux de l'étude sont pratiquement totalement interconnectées. En particulier, le fort taux de percolation de la zirconne est attribué à la forte imbrication

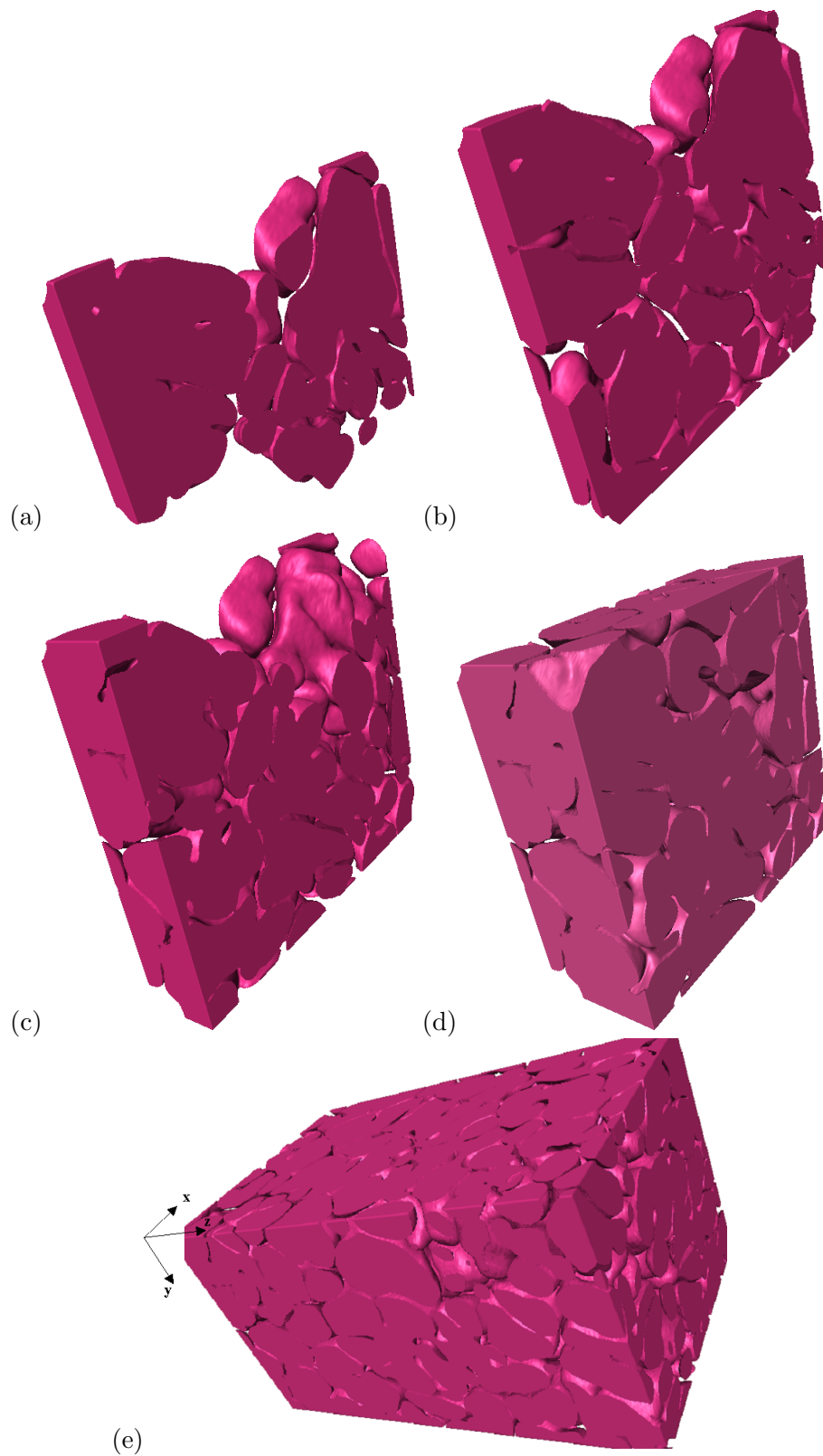


Fig. V.15 – Image des parties connexes de la zircone contenue dans le matériau ZV18 en fonction de l'épaisseur, suivant la direction (Oy) : (a) $18.9 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 65.7%), (b) $30.1 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 94.5%), (c) $65.8 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 91.8%), (d) $118.3 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 99.1%), (e) $560 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 99.7%).

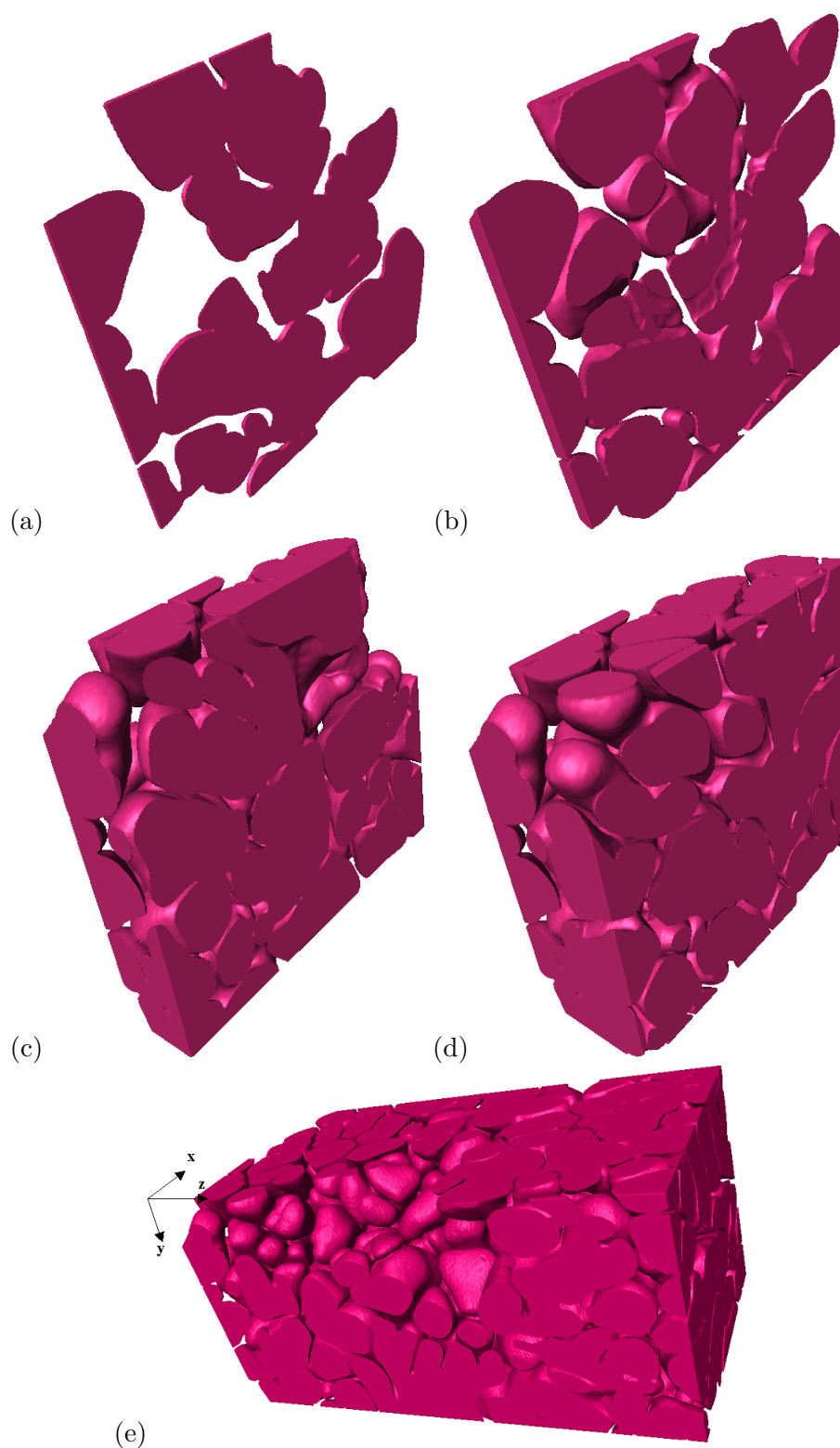


Fig. V.16 – Image des parties connexes de la zircone contenue dans le matériau ZV24 en fonction de l'épaisseur, suivant la direction (Oy) : (a) $3.5 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 72.1%), (b) $13.3 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 83.5%), (c) $65.8 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 93.9%), (d) $118.3 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 98%), (e) $630 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 98.2%).

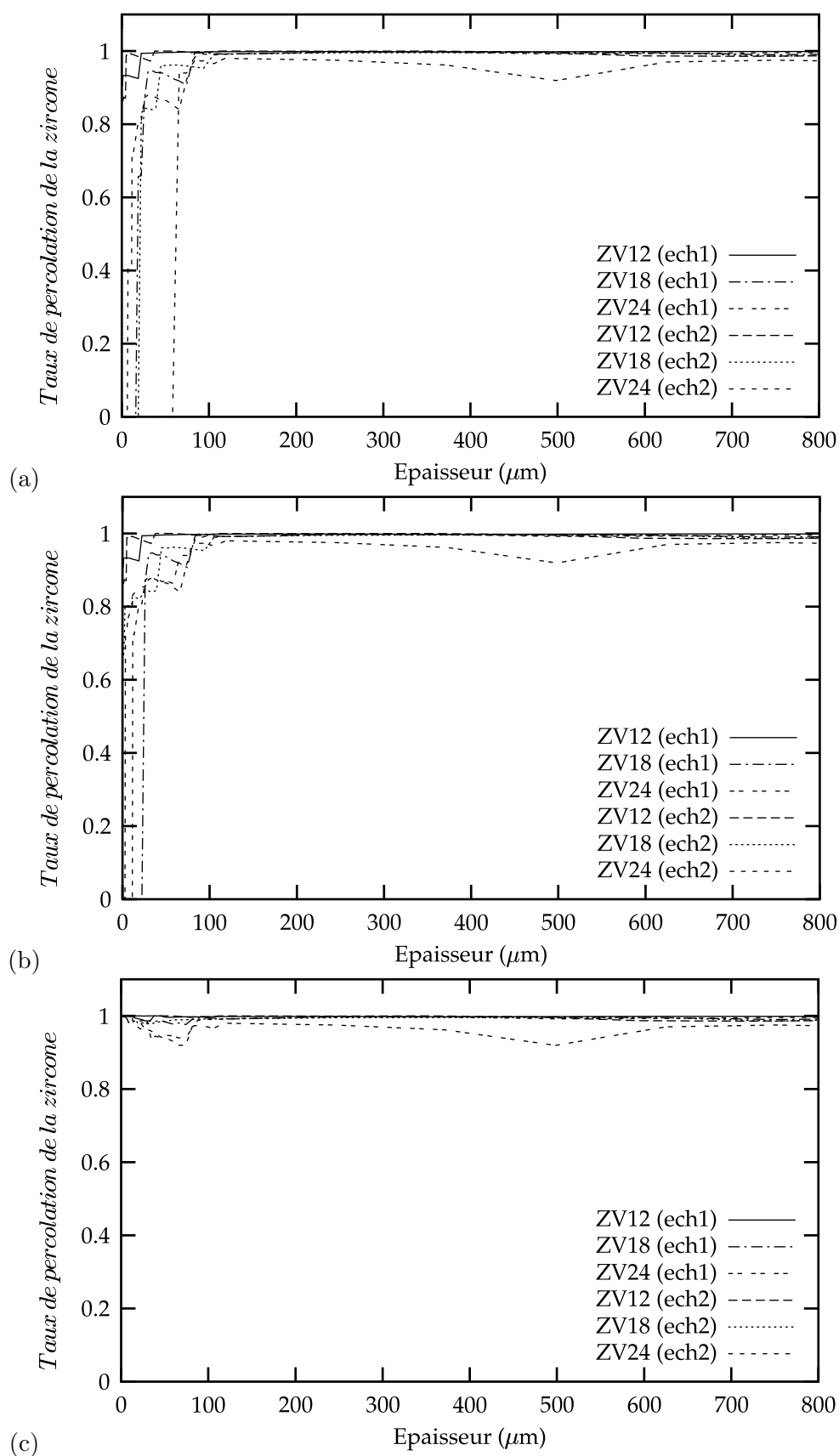


Fig. V.17 – Taux de percolation de la zircone pour les 3 matériaux dans les 3 directions : (a) (Ox), (b) (Oy), (c) (Oz). Par souci de clarté, nous avons réduit de 1200 μm à 800 μm l'abscisse des courbes.

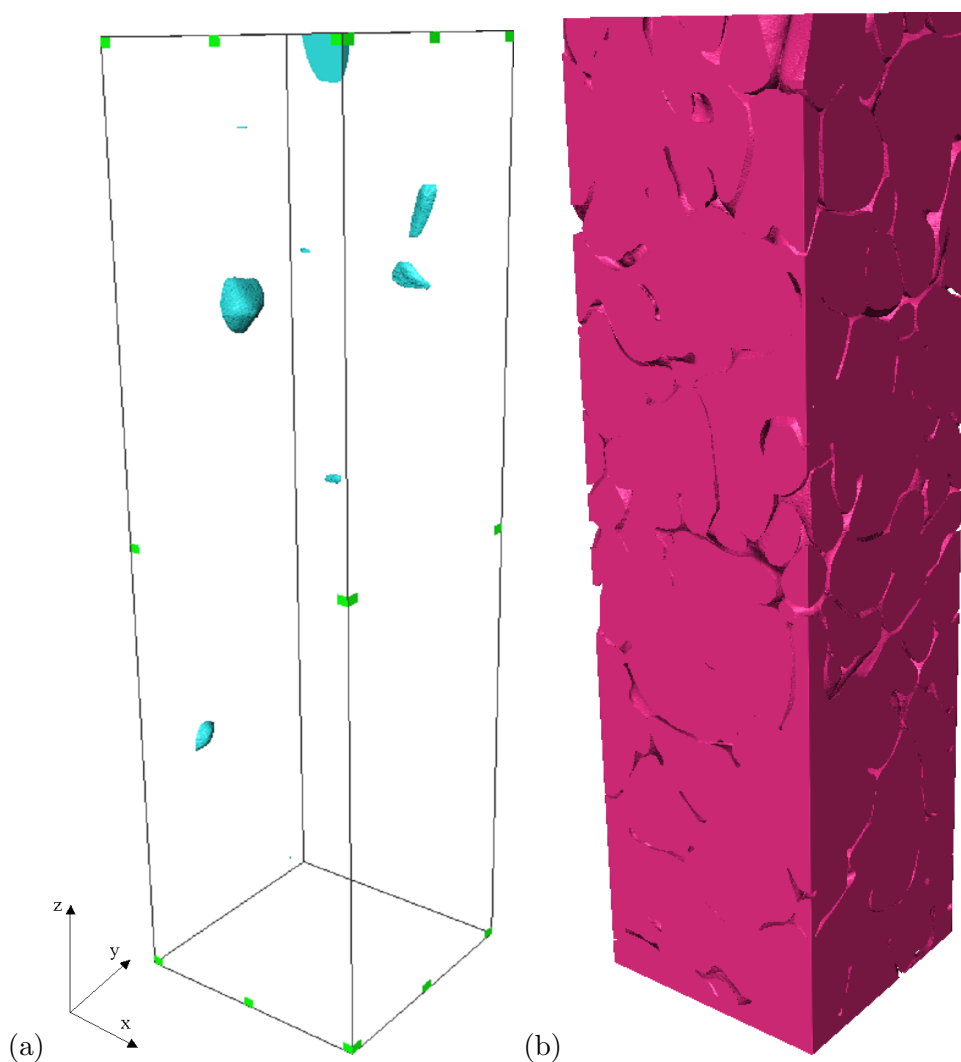


Fig. V.18 – Matériau ZV12 : (a) Différence entre l'image 3D de la zircone contenue dans le volume brut et l'image 3D des parties connexes de la zircone dans ce volume, (b) Image 3D des parties connexes de la zircone. Dimensions : $336 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 1260 \mu\text{m}$.

épaisseur de phase vitreuse (μm)	f_v (%)	P_x	P_y	P_z
1.4	16.4	0.997	0.997	0.997
2.8	21.6	0.997	0.997	0.997
4.2	26.7	0.992	0.992	0.992
5.6	31.81	0.93	0.93	0.93

Tab. V.2 – Sensibilité du taux de percolation de la zircone, contenue dans le matériau ZV12, à l'augmentation de l'épaisseur de phase vitreuse .

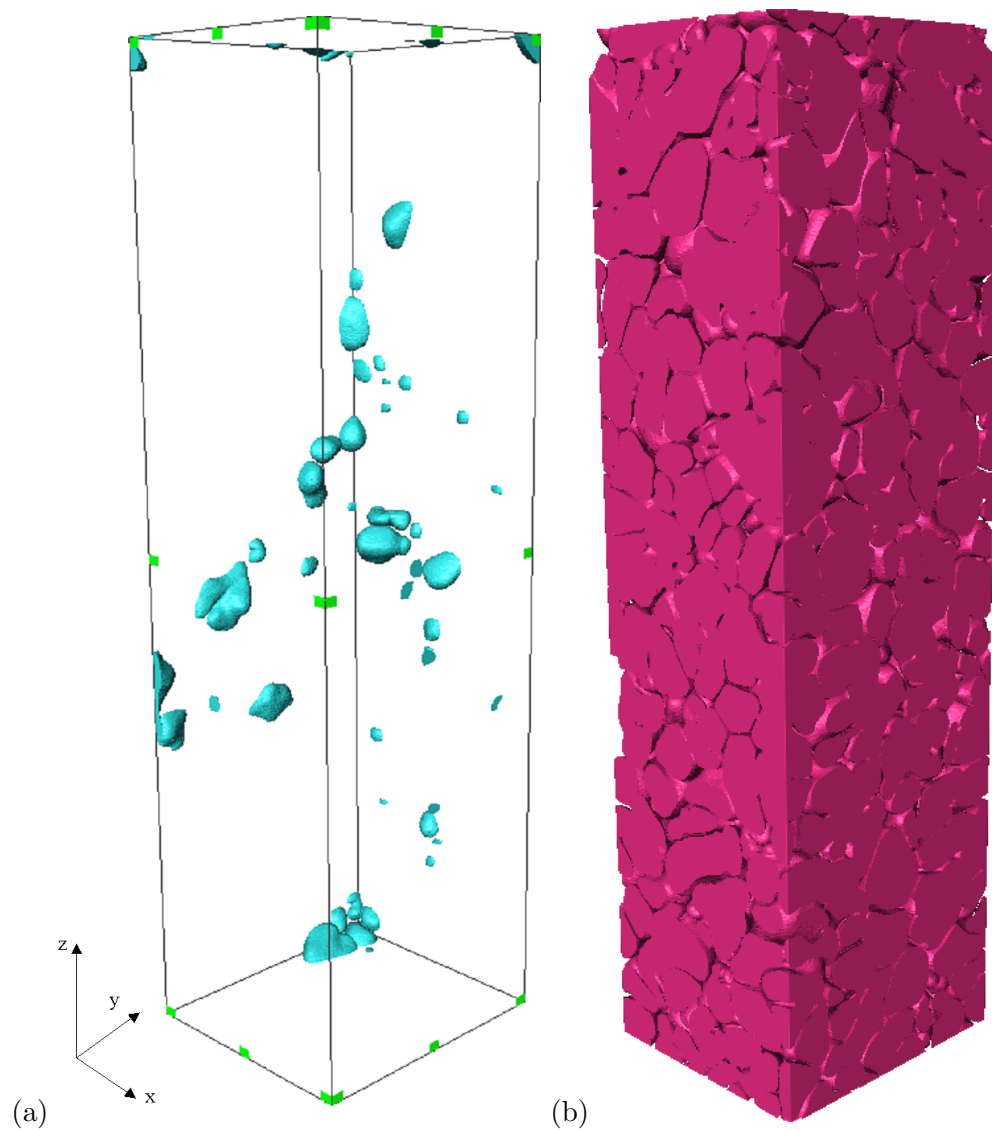


Fig. V.19 – Matériau ZV18 : (a) Différence entre l'image 3D de la zircone contenue dans le volume brut et l'image 3D des parties connexes de la zircone dans ce volume, (b) Image 3D des parties connexes de la zircone. Dimensions : $336 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 1260 \mu\text{m}$.

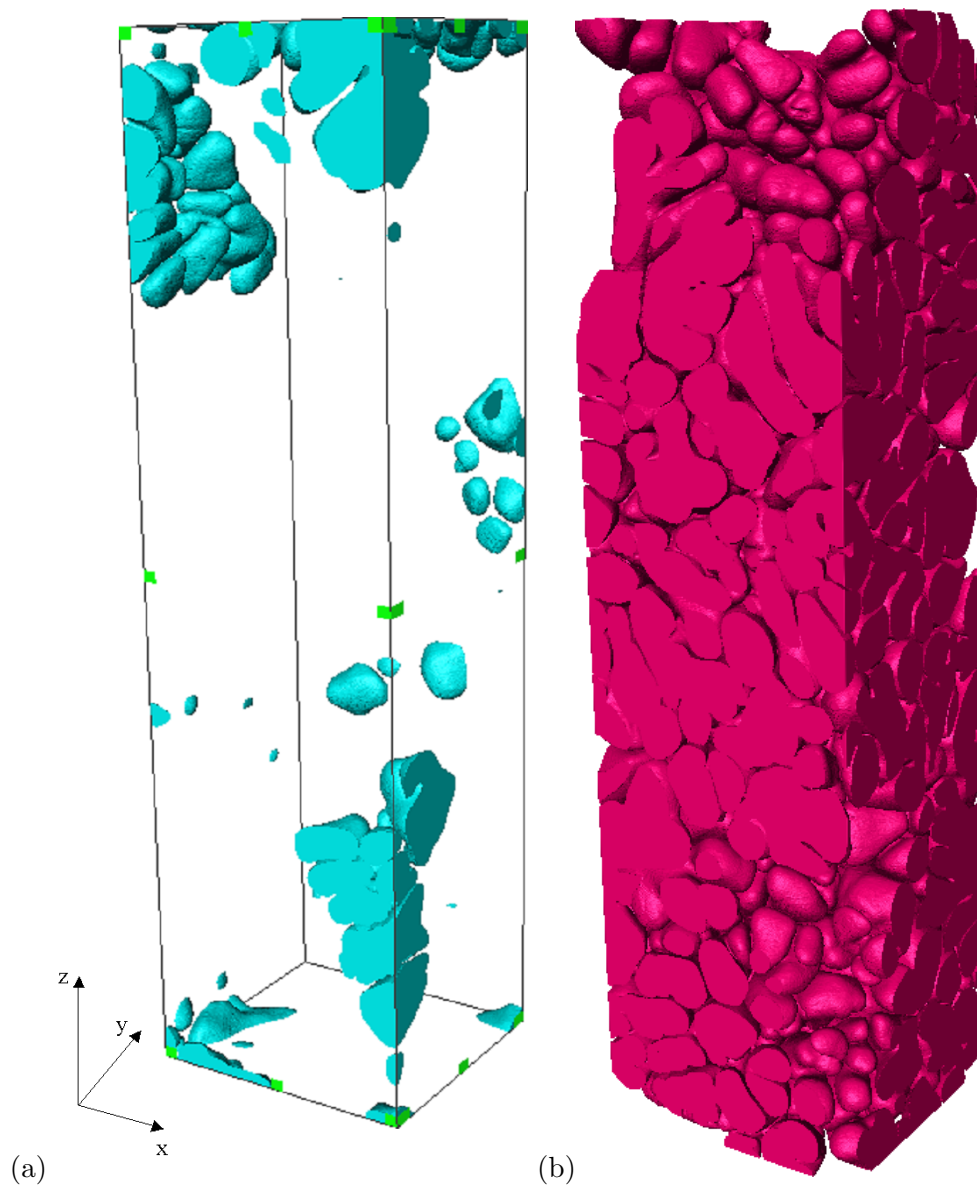


Fig. V.20 – Matériau ZV24 : (a) Différence entre l'image 3D de la zircone contenue dans le volume brut et l'image 3D des parties connexes de la zircone dans ce volume, (b) Image 3D des parties connexes de la zircone. Dimensions : $336 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 1260 \mu\text{m}$.

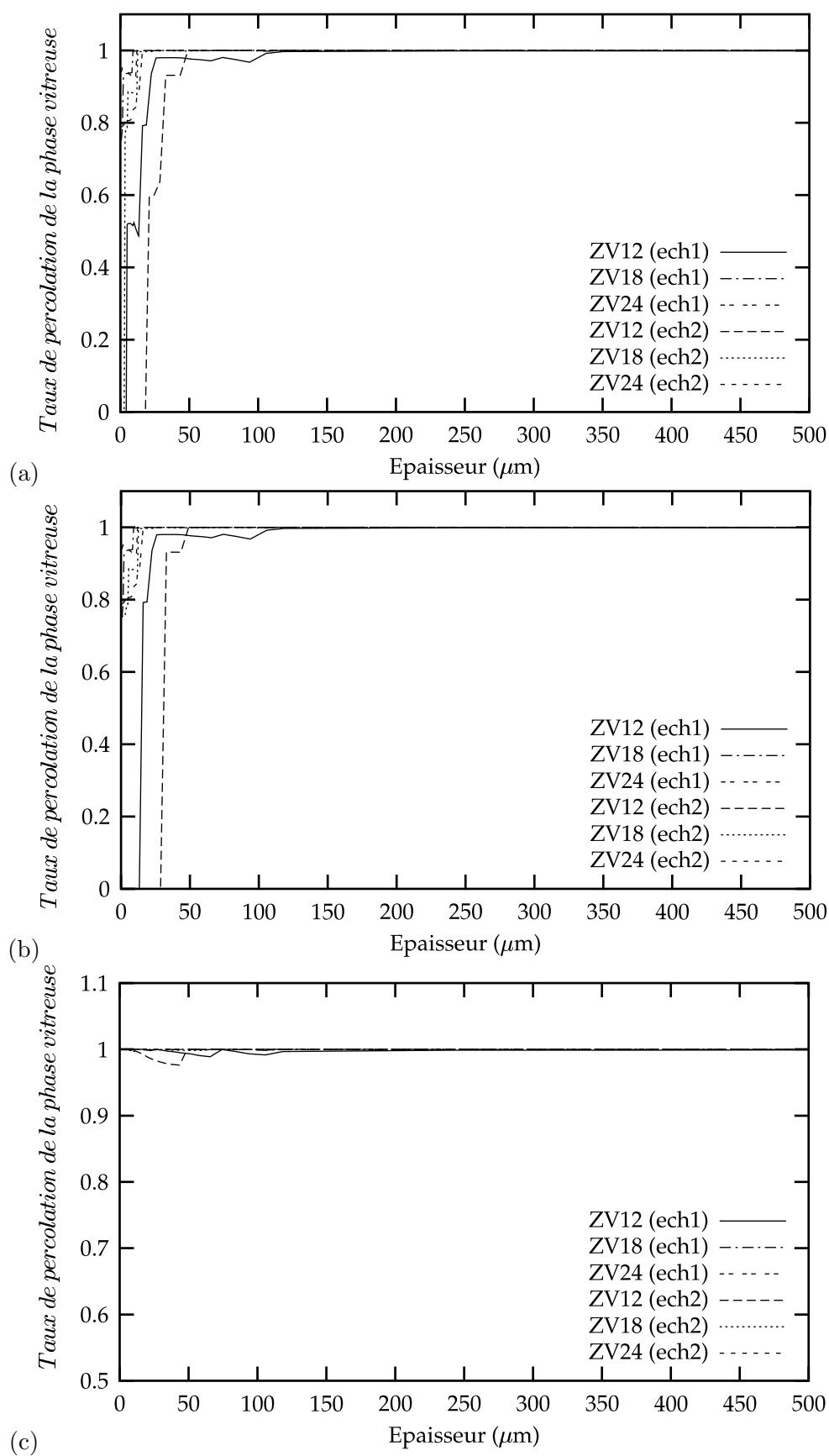


Fig. V.21 – Taux de percolation de la phase vitreuse pour les 3 matériaux dans les 3 directions : (a) (Ox), (b) (Oy), (c) (Oz). Par souci de clarté, nous avons réduit de 1200 μm à 500 μm l'abscisse des courbes.

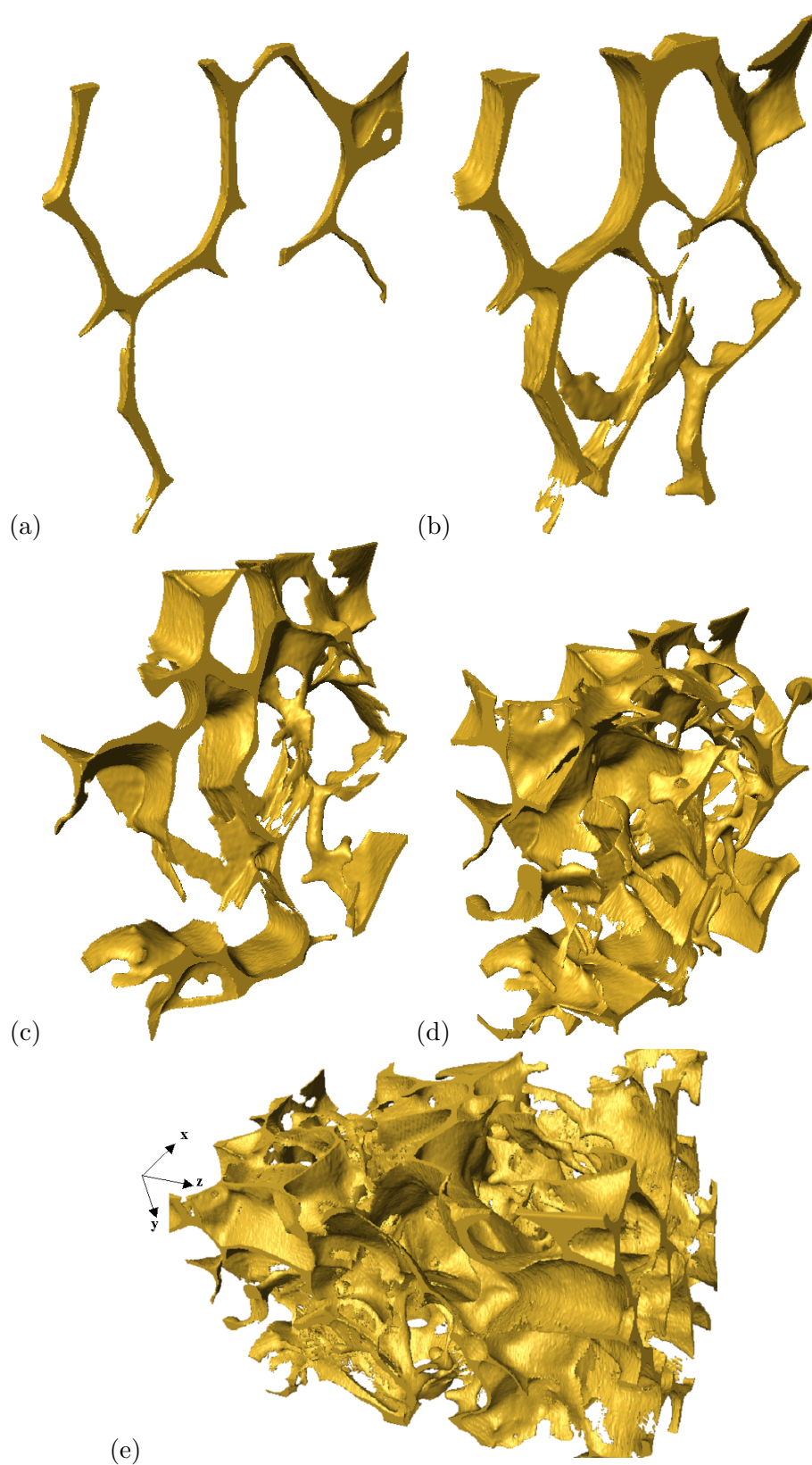


Fig. V.22 – Image des parties connexes de la phase vitreuse contenue dans le matériau ZV12 en fonction de l'épaisseur, suivant la direction (Oy) : (a) $7 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 52.1%), (b) $21 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 79.3%), (c) $49 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 97.6%), (d) $118.3 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 99.6%), (e) $560 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 100%).

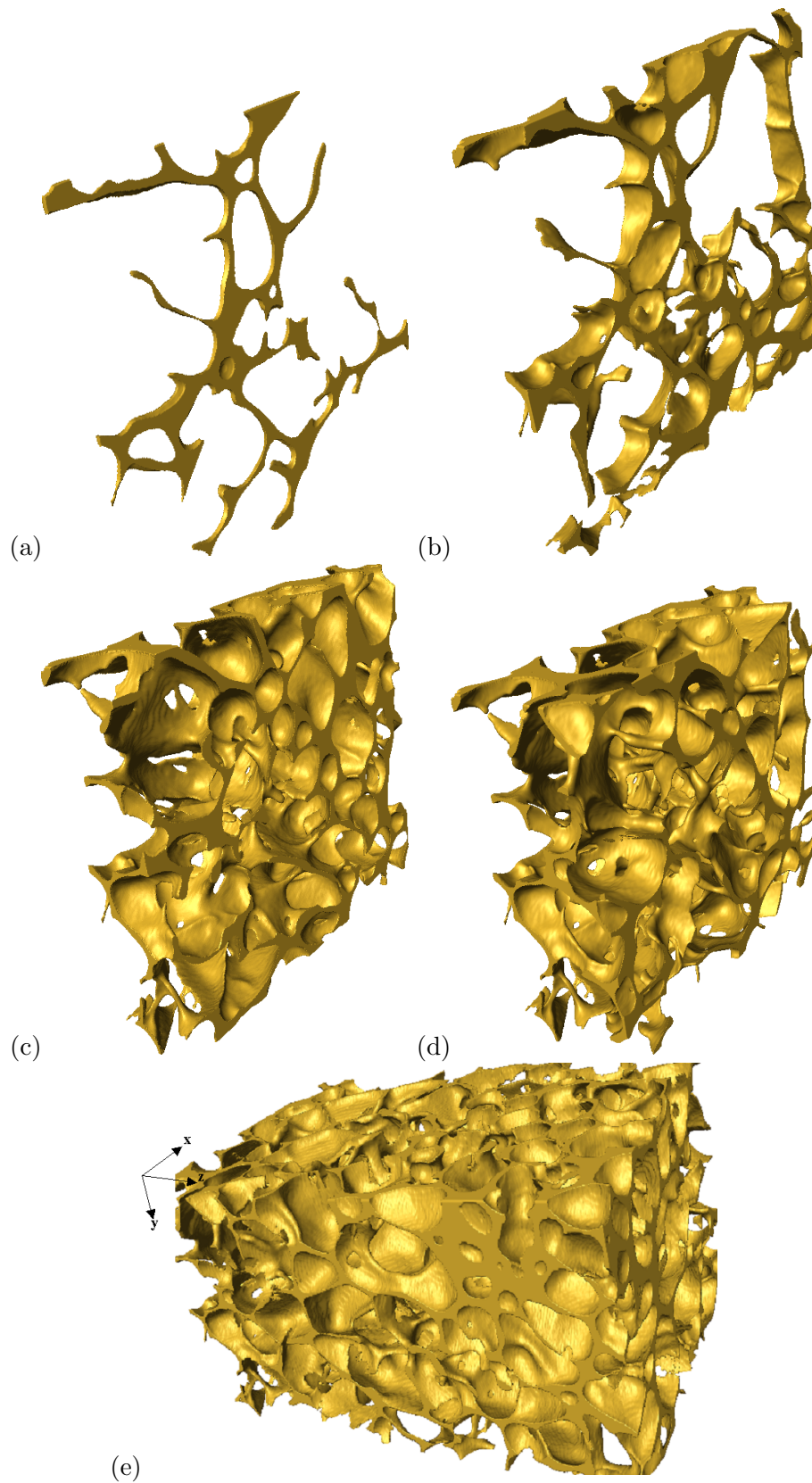


Fig. V.23 – Image des parties connexes de la phase vitreuse contenue dans le matériau ZV18 en fonction de l'épaisseur, suivant la direction (Oy) : (a) $3.5 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 93.5%), (b) $18.9 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 99.9%), (c) $65.8 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 100%), (d) $118.3 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 99.9%), (e) $560 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 100%).

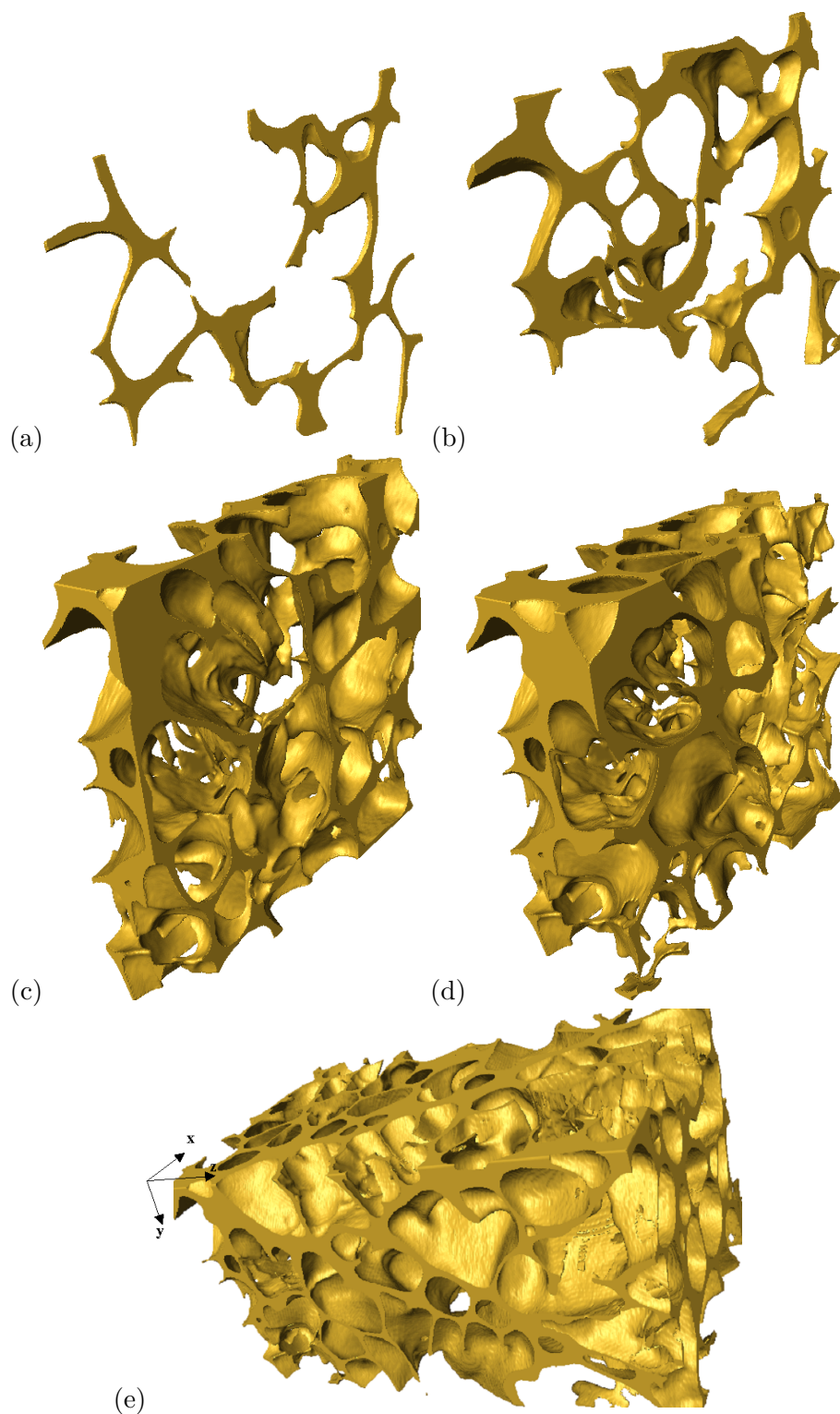


Fig. V.24 – Image des parties connexes de la phase vitreuse contenue dans le matériau ZV24 en fonction de l'épaisseur, suivant la direction (Oy) : (a) $3.5 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 79.7%), (b) $13.3 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 87.5%), (c) $65.8 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 100%), (d) $118.3 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 100%), (e) $560 \mu\text{m}$ (taux de percolation : 100%).

des dendrites qui assure l'existence d'un squelette continu de zircone, la percolation de la phase vitreuse explique quant à elle l'exsudation. Dans la partie D, nous vérifierons expérimentalement l'existence du squelette de zircone. Dans la partie suivante nous étudions la façon dont la zircone est interconnectée en introduisant un concept de la morphologie mathématique : la tortuosité.

V.3.3 Tortuosité

Les phases constitutives des matériaux de l'étude ont des morphologies tridimensionnelles assez complexes. En particulier, nous pouvons constater sur les figures V.18b, V.19b et V.20b que la géométrie du squelette de zircone présente plus de courbures lorsque l'on augmente la quantité de phase vitreuse. Une augmentation de la quantité de phase vitreuse se traduit, lors de la solidification, par un arrêt plus précoce de la cristallisation de la zircone et donc une meilleure vision des branches de dendrites. Nous proposons dans cette section d'étudier la géométrie des phases contenues dans les matériaux de l'étude en utilisant la notion de tortuosité, outil de la morphologie mathématique (Jeulin, 2004; Decker et al., 1998).

a) Principe

Considérons deux points x_1 et x_2 appartenant à un objet X (figure V.25a). La distance euclidienne sera donnée par la longueur du segment $[x_1, x_2]$ indépendamment de X. En revanche, la distance géodésique correspondra à la distance la plus courte entre x_1 et x_2 selon un chemin totalement inclus dans X. Le principe de la tortuosité, qui repose sur ces notions de distance euclidienne et géodésique, est illustré sur la figure V.25b. Sur cette figure, nous considérons une image qui contient deux phases : une phase blanche et une phase rouge qui est la phase à explorer. Nous définissons alors la tortuosité au point C, appartenant à la phase rouge, suivant la direction (Oz) comme étant le rapport entre, la distance la plus courte ou distance géodésique ($d_1 + d_2$) pour aller du bord supérieur au bord inférieur de l'image en passant par le point C et, la distance euclidienne d :

$$Tortuosite(C)_{(Oz)} = \frac{d_1 + d_2}{d} \quad (V.5)$$

Le principe de détermination des chemins géodésiques repose sur la notion de propagation géodésique expliquée dans la partie A. La procédure a été implémentée par Romain Lerallut, sur le logiciel Morphée (Lerallut et Enficiaud, 2004), au Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau :

- Nous réalisons une propagation géodésique par dilatations successives dans la direction (-Oz), d'un marqueur, situé sur le bord supérieur de l'image et contenu dans la phase rouge à explorer, jusqu'au point C. Un algorithme permet au cours de la propagation de déterminer, parmi tous les chemins possibles, la distance la plus courte pour arriver au point C. Cette distance vaut d_1 .
- Nous réalisons une propagation géodésique dans la direction (Oz), d'un marqueur, situé sur le bord inférieur de l'image et contenu dans la phase rouge à explorer, jusqu'au point C. Nous déterminons alors la distance d_2 .
- Nous répétons cette procédure pour l'ensemble des points de la phase à explorer.

b) Résultats

Les volumes que nous avons étudiés sont identiques à ceux utilisés pour l'étude de la connectivité tridimensionnelle des phases. Nous rappelons les dimensions des volumes : 481 x 443 x 1800 voxels soit $(x = 336) \times (y = 310) \times (z = 1260) \mu\text{m}^3$. Nous avons étudié, pour chaque

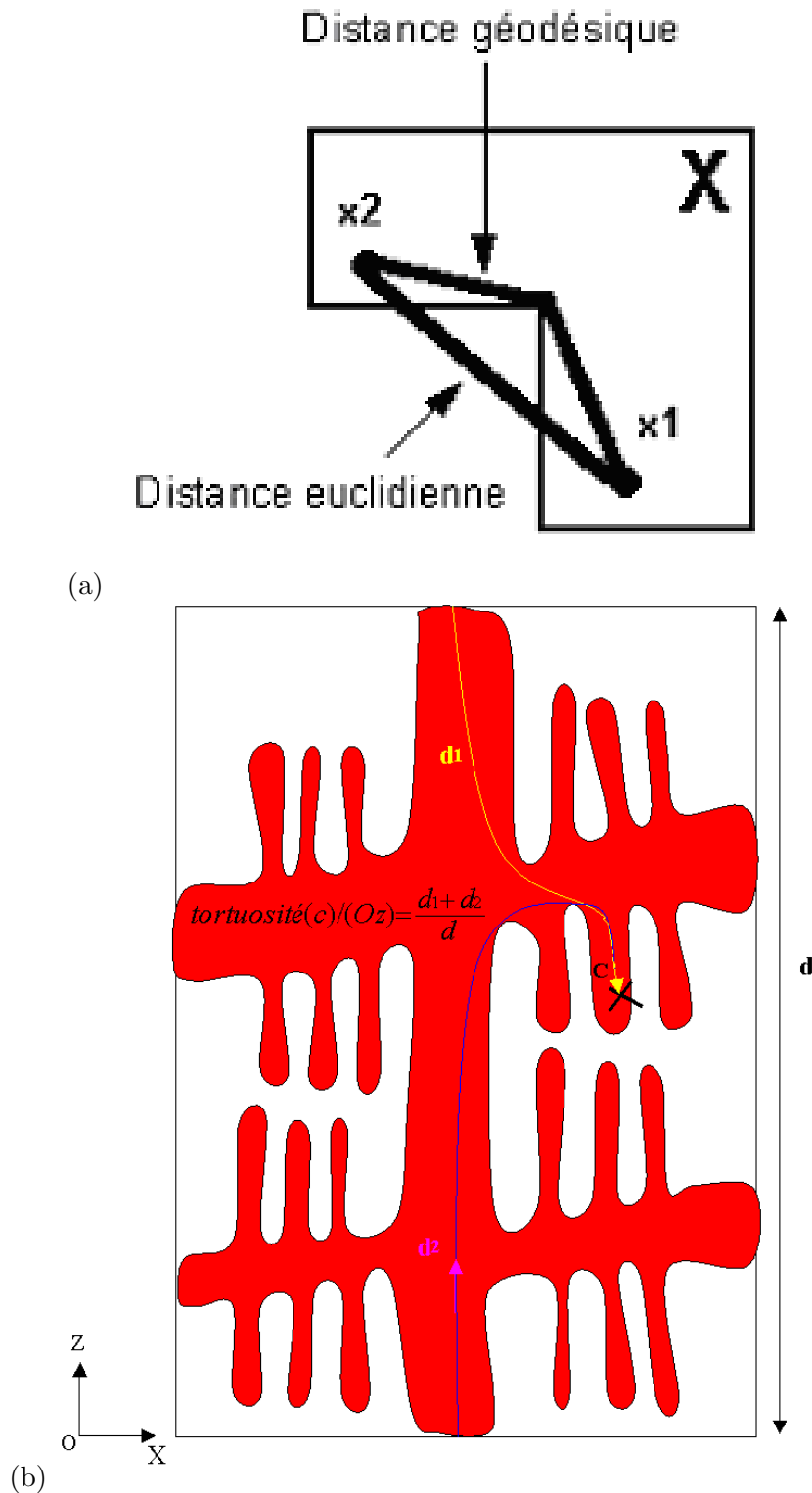


Fig. V.25 – Représentation schématique du principe de la tortuosité : (a) distance euclidienne et géodésique, (b) calcul de la tortuosité au point C appartenant à la phase rouge. La tortuosité au point C, suivant la direction (Oz), est le rapport entre la distance la plus courte, ($d_1 + d_2$), pour aller du bord supérieur au bord inférieur de l'image en passant par le point C et la distance euclidienne, d .

matériau, la tortuosité suivant la direction (Oz) de l'ensemble des points (voxels) appartenant à chacune des phases. La figure V.26a illustre pour les trois matériaux l'histogramme des tortuosités dans la zirconie. Par souci de clarté, nous avons réduit l'échelle des abscisses (figure V.26b). Nous pouvons observer, pour le matériau ZV12, une distribution des tortuosités qui a une allure d'exponentielle décroissante avec une moyenne égale à 1.01 et un maximum égal à 1.27. La distribution des tortuosités dans le matériau ZV18 suit également une allure en forme d'exponentielle décroissante mais plus étalée avec une dispersion plus importante. La moyenne vaut 1.04 avec un maximum égal à 1.54. En revanche, le matériau ZV24 a une distribution très aplatie avec une moyenne égale à 1.12 et un maximum égal à 1.53. La figure V.26c illustre pour les trois matériaux l'histogramme des tortuosités dans la phase vitreuse. Nous pouvons remarquer, pour les matériaux ZV18 et ZV24, que les distributions des tortuosités sont pratiquement similaires. Elles ont des formes d'exponentielle décroissante, avec un maximum égal à 1.13 pour le matériau ZV18 et 1.15 pour le matériau ZV24. Par contre, les distributions sont plus étalées pour le matériau ZV12 avec un maximum égal à 1.66.

Le premier résultat de cette étude met logiquement en évidence qu'une augmentation de la quantité de phase vitreuse se traduit par une augmentation de la tortuosité dans la zirconie et une diminution de la tortuosité dans la phase vitreuse. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux sur la tortuosité pour des morphologies dendritiques. Nous ne pouvons donc pas comparer nos résultats. A titre indicatif, dans (Decker et al., 1998), les auteurs ont étudié en 3D la tortuosité d'un milieu poreux et l'ont reliée au coefficient de diffusion. Il calculent des tortuosités comprises entre 1 et 3.4.

Un second résultat est pertinent si l'on s'intéresse plus particulièrement à la tortuosité de la zirconie contenue dans le matériau ZV24. Dans ce matériau, la dispersion des tortuosités étant plus grande, nous avons visualisé l'image des points de la zirconie correspondant à différentes classes de tortuosité. Les figures V.28a, V.28b, V.28c et V.28d illustrent l'image des points de la zirconie ayant respectivement une tortuosité comprise dans l'intervalle [1.005 et 1.02], [1.01 et 1.03], [1.01 et 1.07] et [1.01 et 1.12]. Les classes sont rangées dans l'ordre croissant. Lorsque l'on passe d'une classe à une autre, nous observons que les entités qui apparaissent semblent correspondre à une famille de branches de dendrites. Ces familles, orientées différemment, semblent s'imbriquer parfaitement entre elles pour former une seule entité de zirconie interconnectée. Lorsque l'on diminue la quantité de phase vitreuse, les branches sont moins visibles, ce qui est illustré sur la figure V.27 pour le matériau ZV18. Ces résultats sont en accord avec les observations en MEB que nous avons présentées dans la partie B : la forte imbrication des dendrites semble être à l'origine de l'existence d'un squelette de zirconie.

V.4 Maillage des microstructures

Compte tenu de la complexité topologique de la microstructure des réfractaires électrofondus, le recours à des méthodes numériques est indispensable pour une modélisation des phénomènes. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode des éléments finis que nous couplons à la microstructure réelle obtenue par microtomographie. La construction de maillages par éléments finis tridimensionnels, à partir des voxels issus des données tomographiques, représente une difficulté majeure car les maillages doivent décrire fidèlement les phases dans le matériau. En particulier, la frontière entre les phases (interface), que nous appellerons l'isosurface, doit être bien décrite avant la création de maillages volumiques.

Les techniques conventionnelles tirent directement profit de la description numérique de l'image sous forme de voxels. Une méthode, encore très utilisée, est la méthode voxel/élément

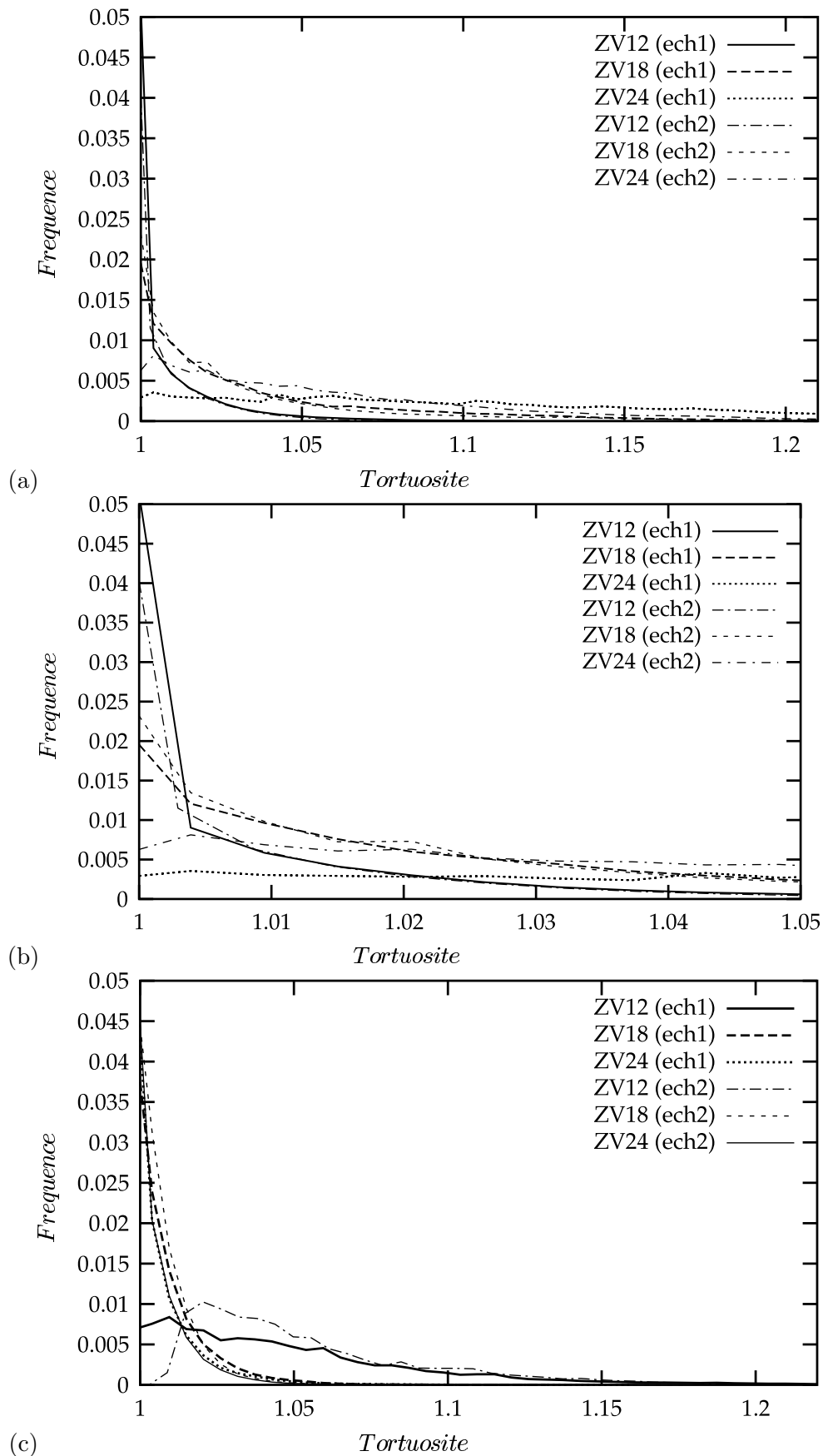


Fig. V.26 – Histogramme des tortuosités dans la zircone et la phase vitreuse contenue dans les matériaux vierges : (a) zircone, (b) zircone (agrandissement), (c) phase vitreuse.

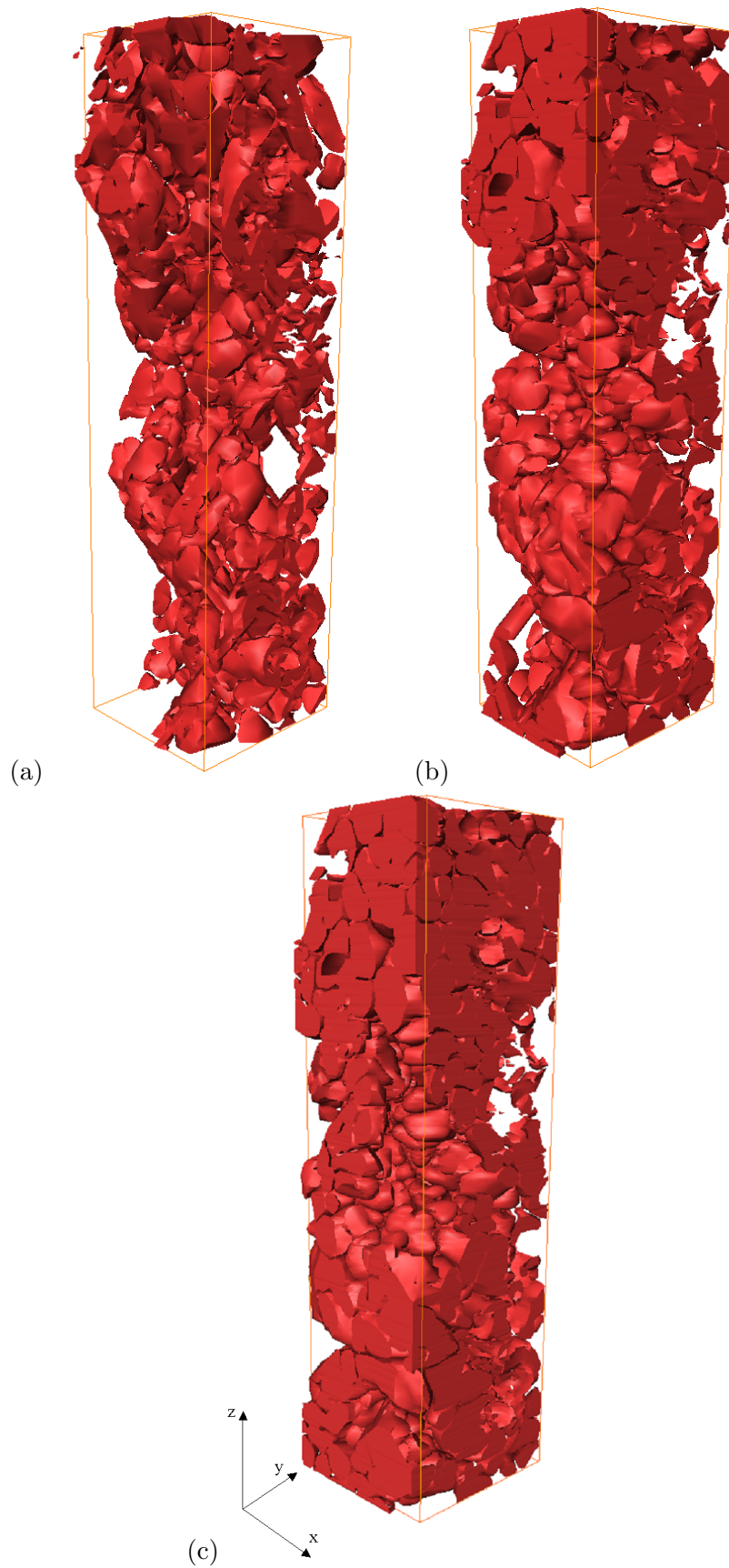


Fig. V.27 – Image des points de la zircone, contenue dans le matériau ZV18, ayant une tortuosité comprise entre : (a) 1.005 et 1.02, (b) 1.01 et 1.07, (c) 1.01 et 1.12.

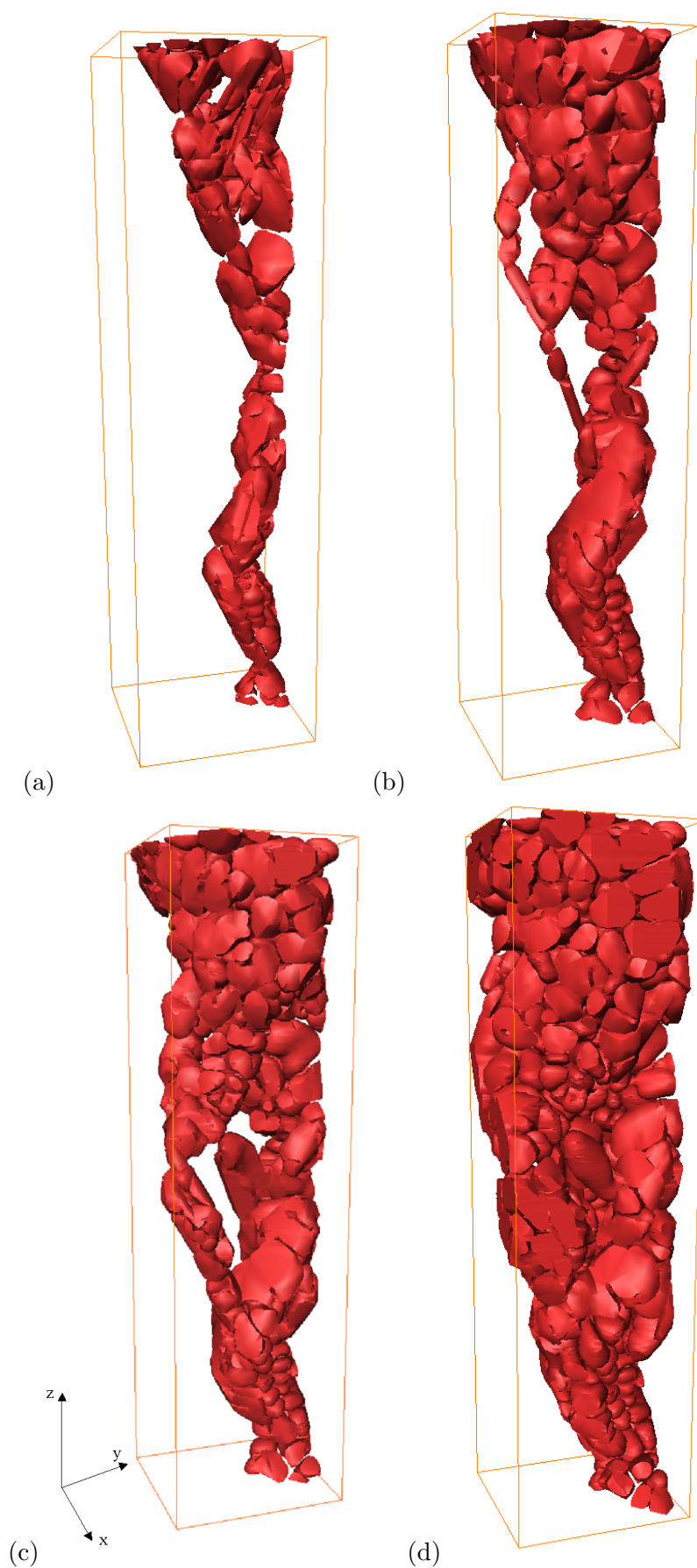


Fig. V.28 – Image des points de la zircone, contenue dans le matériau ZV24, ayant une tortuosité comprise entre : (a) 1.005 et 1.02, (b) 1.01 et 1.03, (c) 1.01 et 1.07, (d) 1.01 et 1.12.

(Maire et al., 1999; Garboczi et Day, 1995). Dans ce cas, à chaque voxel correspond une brique à 8 nœuds, ce qui fournit des maillages avec des éléments ayant une même taille qui correspond à la résolution de l'image. Cependant, même si cette méthode a l'avantage d'être facile à implémenter, elle conduit à des maillages très fins contenant un très grand nombre de nœuds, ce qui la rend très "gourmande" en moyens de calcul et nécessite le recours au calcul parallèle. D'autres solutions, qui ressemblent à la première, ont également été proposées pour mailler des images 3D (Barbe et al., 2001a; Suquet, 1997). La technique des éléments multiphasés, utilisée dans beaucoup d'applications (Barbe et al., 2001a; Barbe et al., 2001b; Kanit et al., 2003; Madi et al., 2005), repose sur la superposition d'un maillage régulier sur l'image de la microstructure. Les points d'intégration de chaque élément sont affectés du comportement mécanique de la phase dans laquelle ils se trouvent. Toutes ces méthodes donnent en général des résultats corrects pour l'estimation des propriétés mécaniques macroscopiques des matériaux. Par contre, l'inconvénient majeur réside dans leur mauvaise description de l'interface entre les phases. Ces méthodes conduisent en général à une interface en "dents de scie", ce qui peut conduire à des imprécisions au niveau local.

Une autre approche consiste à rajouter une étape intermédiaire : "l'extraction" de l'isosurface. Cette méthode consiste à construire un modèle surfacique épousant fidèlement la géométrie des interfaces et de remplir ensuite l'espace par les phases par des tétraèdres. Cette technique, qui a déjà été utilisée par S. Youssef (Youssef et al., 2005) pour l'étude de mousses métalliques, est celle que nous avons utilisée pour notre étude. Nous présentons ici le principe de cette méthode, implémentée dans le logiciel Amira (Amira, 1997). Cette méthode permet de générer des maillages tétraédriques non structurés, à partir de surfaces obtenues par triangulation.

V.4.1 Algorithme de reconstruction de surface

Les maillages surfaciques sont construits suivant un algorithme appelé "Marching Cube" (Lorensen et Cline, 1987; Wang et al., 2005; Rajon et Bolch, 2003) qui permet de détecter l'interface entre les phases (isosurface). Dans cette méthode, un cube, dont les 8 sommets correspondent à 8 pixels voisins, explore tous les voxels de l'image 3D. Si certains voxels du cube ont un niveau de gris inférieur à une valeur fixée, l'isovaleur, alors que d'autres ont un niveau de gris supérieur à cette valeur, c'est que le cube doit chevaucher l'isosurface. Nous illustrons sur un exemple 2D (figure V.29) avec des carrés (au lieu de cubes) le principe de cet algorithme. Nous considérons une image (figure V.29a) contenant 6 x 6 pixels. Chaque pixel possède un niveau de gris compris entre 0 et 3. L'isovaleur est fixé à 1.5. Nous superposons sur cette image une matrice carré d'ordre 5 représentant la position du centre des carrés (figure V.29b). Chaque carré a ses sommets situés au centre de quatre pixels adjacents de l'image initiale avec un point noir sur chacun des sommets qui voit un niveau de gris supérieur à l'isovaleur (1.5). Les segments dont un des sommets, et seulement un, possède un point noir, seront traversés par l'isocontour. La ligne noire illustrée sur la figure V.29c représente la position de l'isocontour. La dernière étape consiste à repositionner l'isocontour en interpolant les niveaux de gris des sommets adjacents qu'elle traverse (figure V.29d).

Les 4 sommets du carré sont utilisés pour décider si oui ou non l'isocontour chevauche le carré et pour calculer ensuite les points d'intersection. Chacun des sommets pouvant se trouver au dessus ou en dessous de l'isovaleur, il existe plusieurs configurations qui conduisent à des points d'intersection différents. En 2D, on en compte 16 et elles sont listées dans (Rajon et Bolch, 2003). En 3D, le principe est le même. Chaque intersection est dans ce cas un polygone et il existe 256 configurations possibles de cubes. Compte tenu des symétries d'un cube, 15 configurations suffisent pour décrire l'ensemble des cas possibles. Elles ont été proposées par Lorensen (Lorensen et Cline, 1987; Rajon et Bolch, 2003) et sont illustrées sur la figure V.30.

Le résultat est une surface avec une topologie correcte et constituée de triangles ayant des facteurs de forme optimisés. La figure V.31d illustre un maillage de la zircone contenue dans le matériau ZV24 obtenu avec cette procédure.

Sur le logiciel Amira, la qualité des éléments triangles est basée sur des critères géométriques. Un premier critère permet d'éviter des surfaces ayant de trop fortes discontinuités géométriques. Le paramètre qui contrôle ce critère est l'angle β représenté sur la figure V.32a. Si $\beta = 180^\circ$, alors les deux triangles appartiennent au même plan. Cet angle doit être supérieur à une valeur, fixée sur le logiciel Amira, égale à 10° . Le deuxième paramètre est le rapport $\frac{R}{r}$ (figure V.32b) entre le rayon R du cercle (resp. sphère en 3D) circonscrit au triangle (resp. tétraèdre en 3D) et le rayon r du cercle (resp. sphère en 3D) inscrit au triangle (resp. tétraèdre en 3D). Ce rapport ne doit pas être trop grand pour éviter les triangles (resp. tétraèdres) dégénérés. Il doit être inférieur à une valeur, fixée sur le logiciel Amira, égale à 20 en 2D (triangles) et à 50 en 3D (tétraèdres). En 2D, dans le cas idéal d'un triangle équilatéral ($\alpha = 60^\circ$), le ratio $\frac{R}{r}$ vaut 2. L'angle α représenté sur la figure V.32a mesure la distorsion des triangles et dépend du ratio $\frac{R}{r}$. Les figures V.33a et V.33b illustrent l'histogramme des angles β et des ratios $\frac{R}{r}$ obtenus sur un maillage surfacique de la zircone du matériau ZV24 (figure V.31c). 97.8% des triangles ont un rapport $\frac{R}{r}$ inférieur à 5 et 93.3 % des triangles ont un angle β supérieur à 100° . Nous avons également représenté l'histogramme des angles α inférieurs et supérieurs à 60° (figures V.33c et V.33d).

Les maillages surfaciques bruts ainsi générés comportent un grand nombre de degrés de liberté. Un algorithme de simplification (Garland et Heckbert, 1997) permet de réduire le nombre de triangles, tout en conservant une bonne description de la géométrie des phases. Un exemple est illustré en figure V.31. Lorsque ces critères géométriques sont bien respectés, la deuxième étape consiste à mailler l'intérieur des surfaces par des tétraèdres.

V.4.2 Maillage volumique

Deux approches sont souvent utilisées pour générer des maillages tétraédriques à partir d'une surface : la méthode de type Delaunay (George, 1997) et la méthode par avancée de front (Frey et al., 1998). Dans notre étude, nous utilisons la méthode par avancée de front. Le point de départ de l'algorithme est la surface triangulée et les triangles de la frontière discrétisée forment le front initial. A partir de ce front, les tétraèdres sont ensuite générés un par un jusqu'à atteindre le centre du domaine considéré. Cette méthode est connue pour créer des tétraèdres de bonne qualité près des interfaces. En revanche, au centre du domaine, la qualité est moins bonne à cause de la collision des fronts. La figure V.34 illustre un maillage volumique non structuré du matériau ZV24 avec les deux phases en présence : zircone et phase vitreuse. Ce maillage contient 3 500 000 nœuds. Les éléments sont des tétraèdres quadratiques à 10 nœuds et 4 points d'intégration. Le temps de calcul pour générer ce maillage est de 20-25 minutes environ sur un PC de 8 Go de RAM avec un processeur Pentium 4M de vitesse 2.7 GHz. Dans la suite de l'étude, nous maillerons le matériau ZV12 de l'étude suivant cette méthode afin d'étudier, par la méthode des éléments finis, les phénomènes impliqués lors de l'étape de "recuisson" des réfractaires électrofondus.

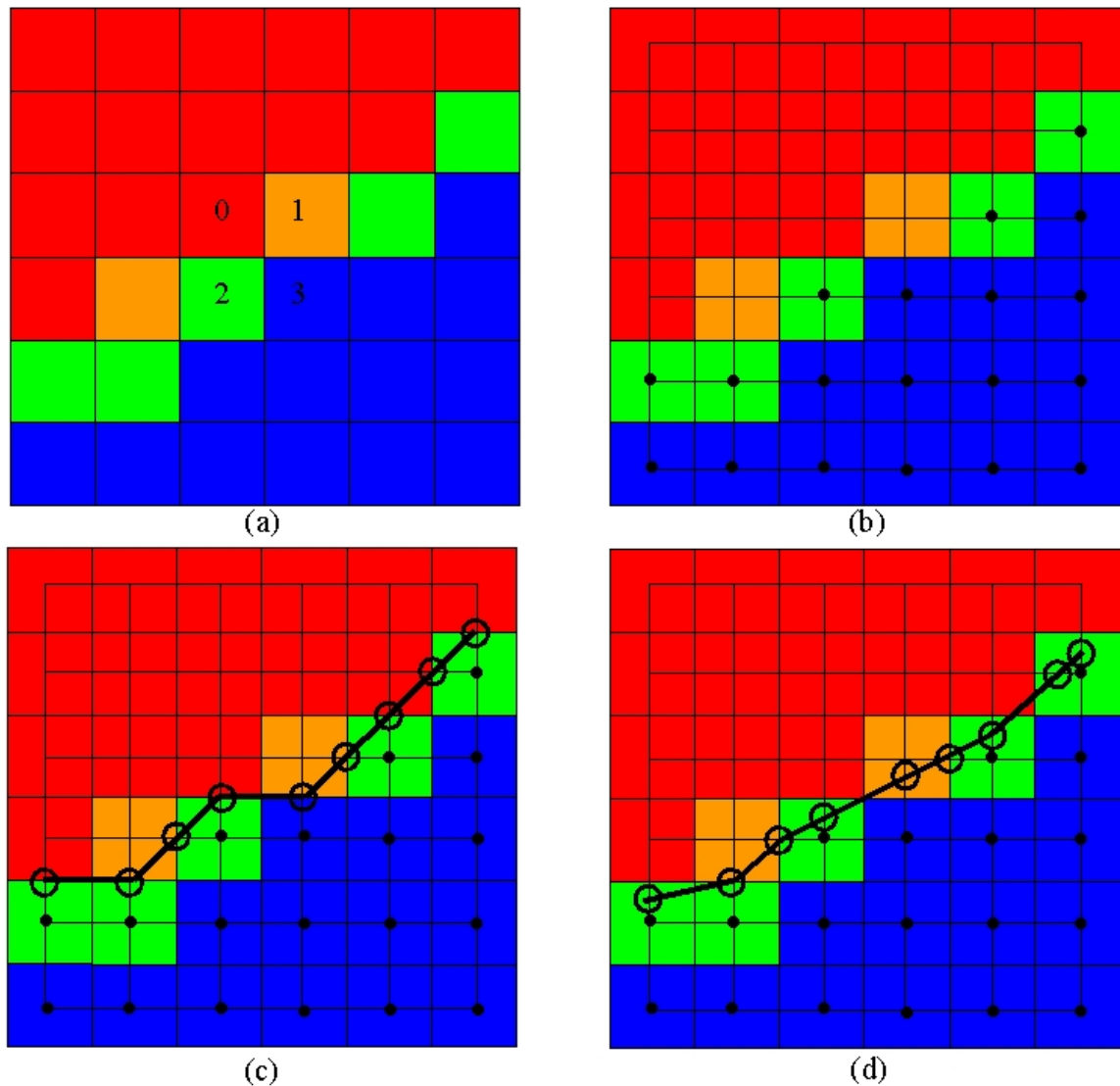


Fig. V.29 – Représentation schématique de l'algorithme de reconstruction de surface "Marching Cubes" pour une image 2D : (a) Image initiale (6 x 6 pixels) avec des niveaux de gris compris entre 0 et 3. L'isovaleur est fixée à 1.5, (b) Matrice 5 x 5 représentant les carrés mobiles. Les sommets ayant un niveau de gris égal à 2 ou 3 sont affectés d'un point noir, (c) Détection de l'isocontour ; seuls les segments dont un des sommets, et seulement un, possède un point noir, seront traversés par l'isocontour (ligne noire), (d) une interpolation, en utilisant les niveaux de gris des sommets adjacents aux segments, permet de repositionner l'isocontour.

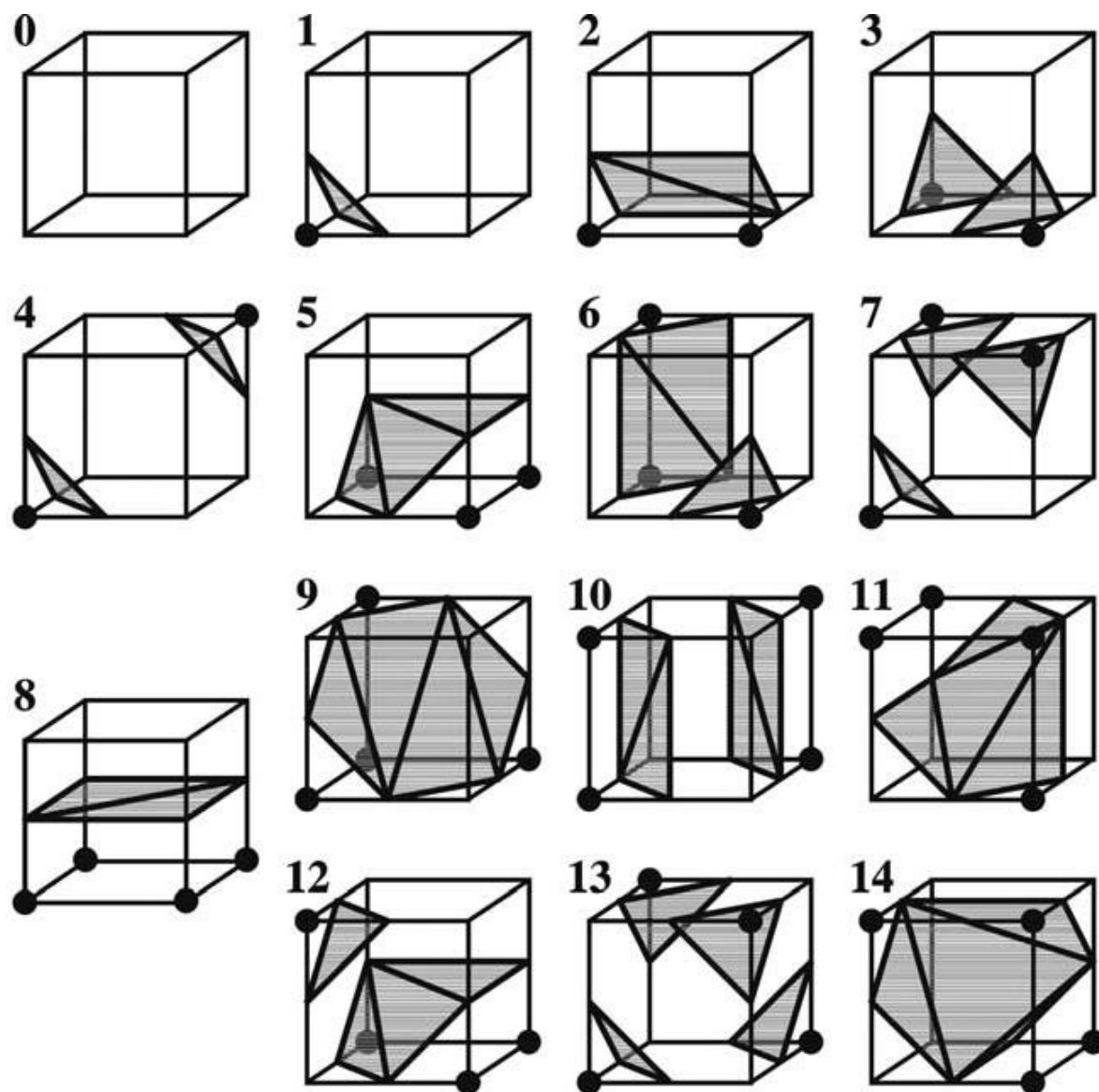


Fig. V.30 – Représentation schématique des 15 configurations proposées par Lorensen pour décrire les intersections possibles du cube avec l'isosurface dans une image 3D (Lorensen et Cline, 1987).

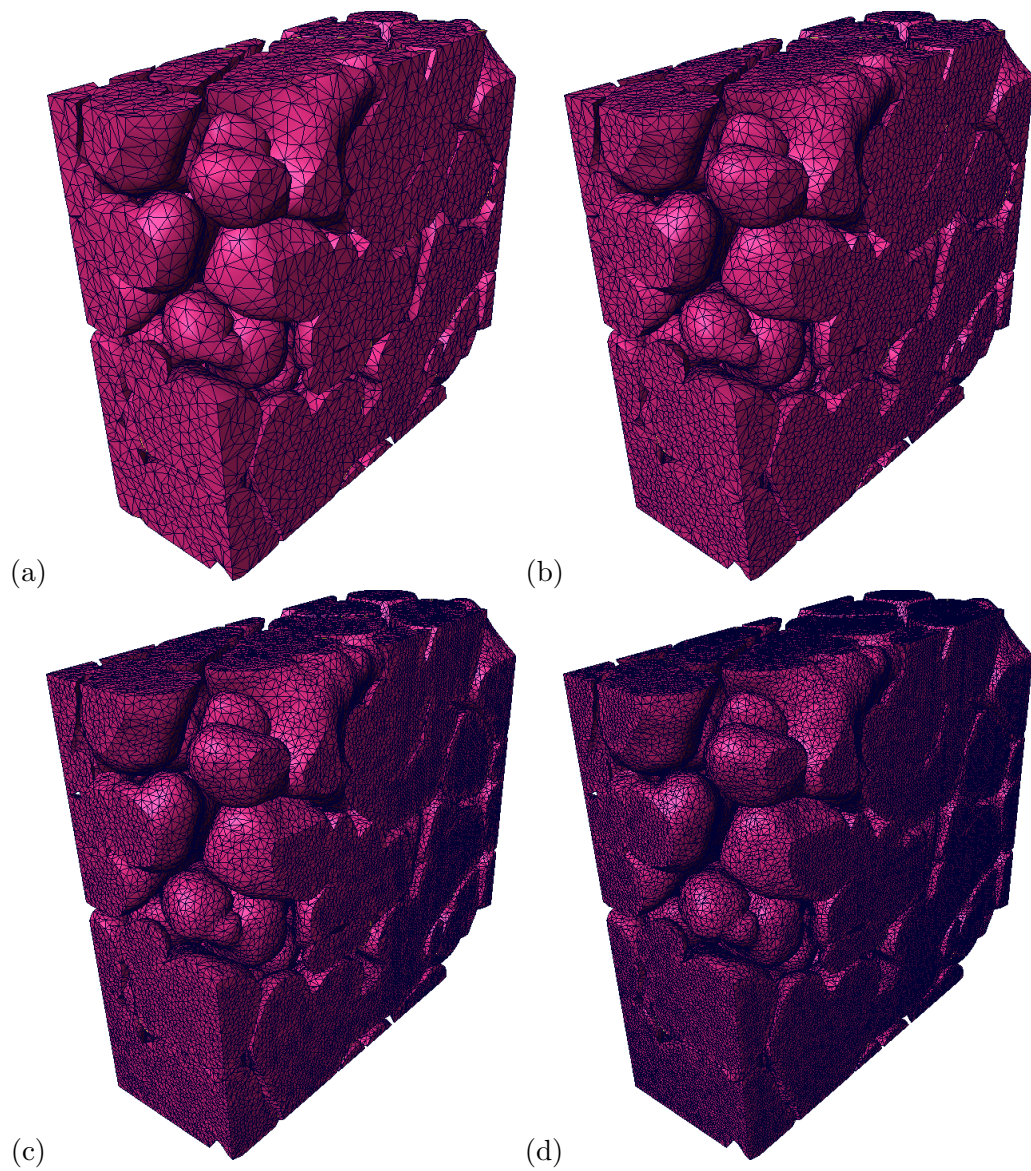


Fig. V.31 – Maillage surfacique de la zircone : (a) 27062 triangles, (b) 48778 triangles, (c) 116186 triangles, (d) 207630 triangles.

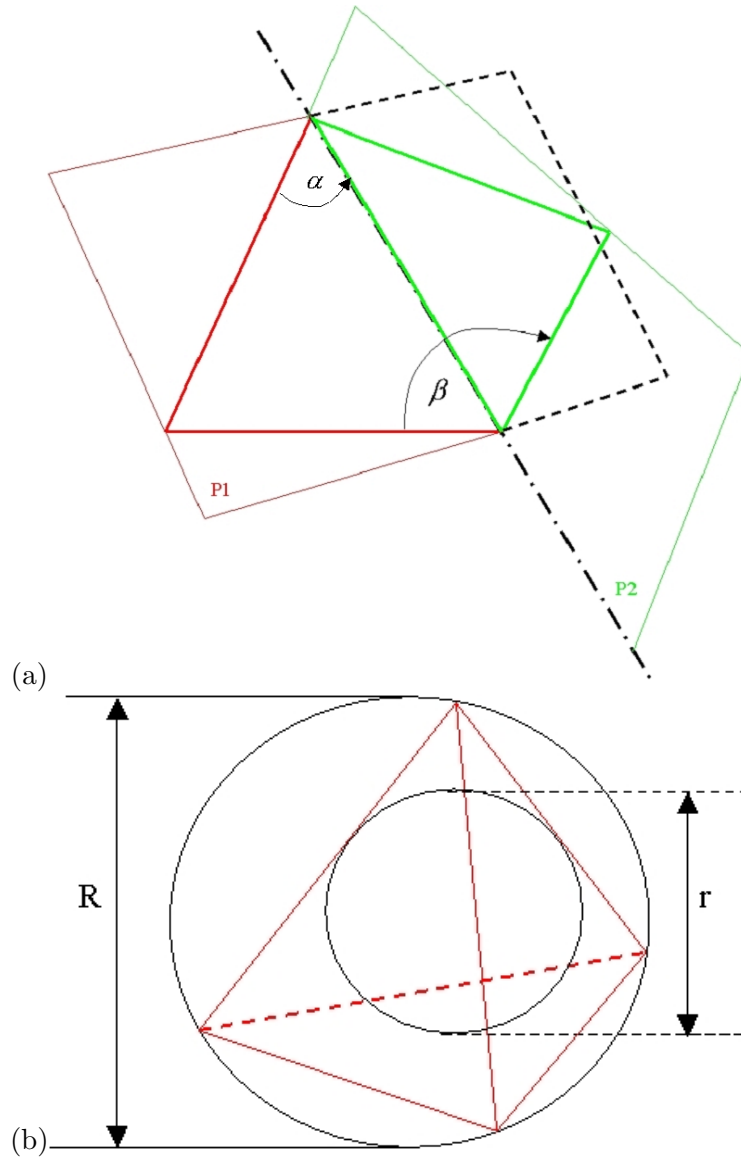


Fig. V.32 – Critères géométriques de contrôle de la qualité des maillages : (a) 2D, (b) 3D. L'angle β mesure, pour chaque paire de triangles adjacents, l'angle formé par les plans appartenant à chacun des triangles avec comme axe de rotation le côté que ces triangles ont en commun. Cet angle doit être au minimum supérieur à 10° (valeur fixée sur le logiciel Amira). Le rapport entre le rayon R du cercle (resp. sphère en 3D) circonscrit aux triangles (resp. tétraèdres en 3D) et le rayon r du cercle (resp. sphère en 3D) inscrit aux triangles (resp. tétraèdres en 3D) ne doit pas être trop grand pour éviter les triangles (resp. tétraèdres) dégénérés. Ce ratio doit être inférieur à une valeur, fixée sur le logiciel Amira, égale à 20 en 2D (triangles) et à 50 en 3D (tétraèdres). L'angle α renseigne sur la distorsion des triangles.

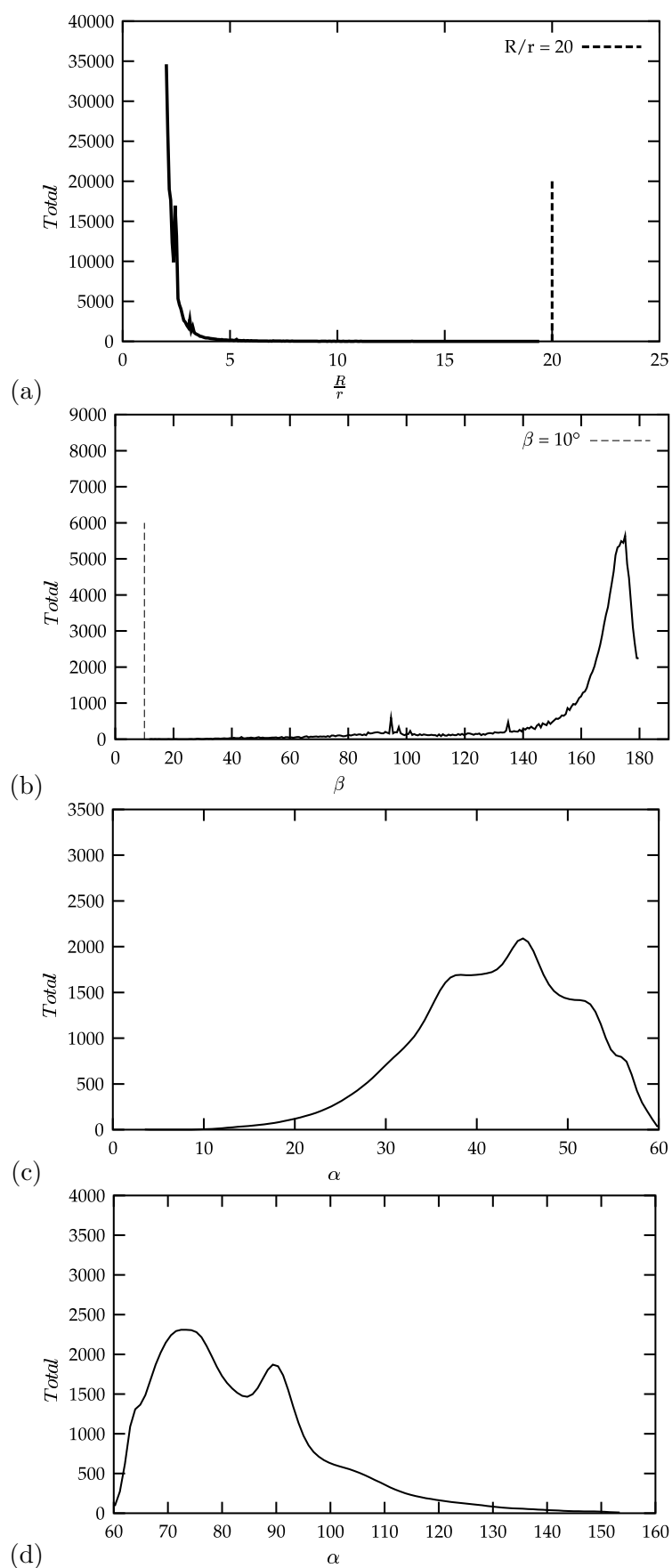


Fig. V.33 – Histogrammes des angles α , β et des ratio $\frac{R}{r}$ obtenus sur un maillage surfacique de la zircone contenue dans le matériau ZV24 (116186 triangles) : (a) $\frac{R}{r}$, (b) β , (c) $\alpha < 60^\circ$, (d) $\alpha > 60^\circ$.

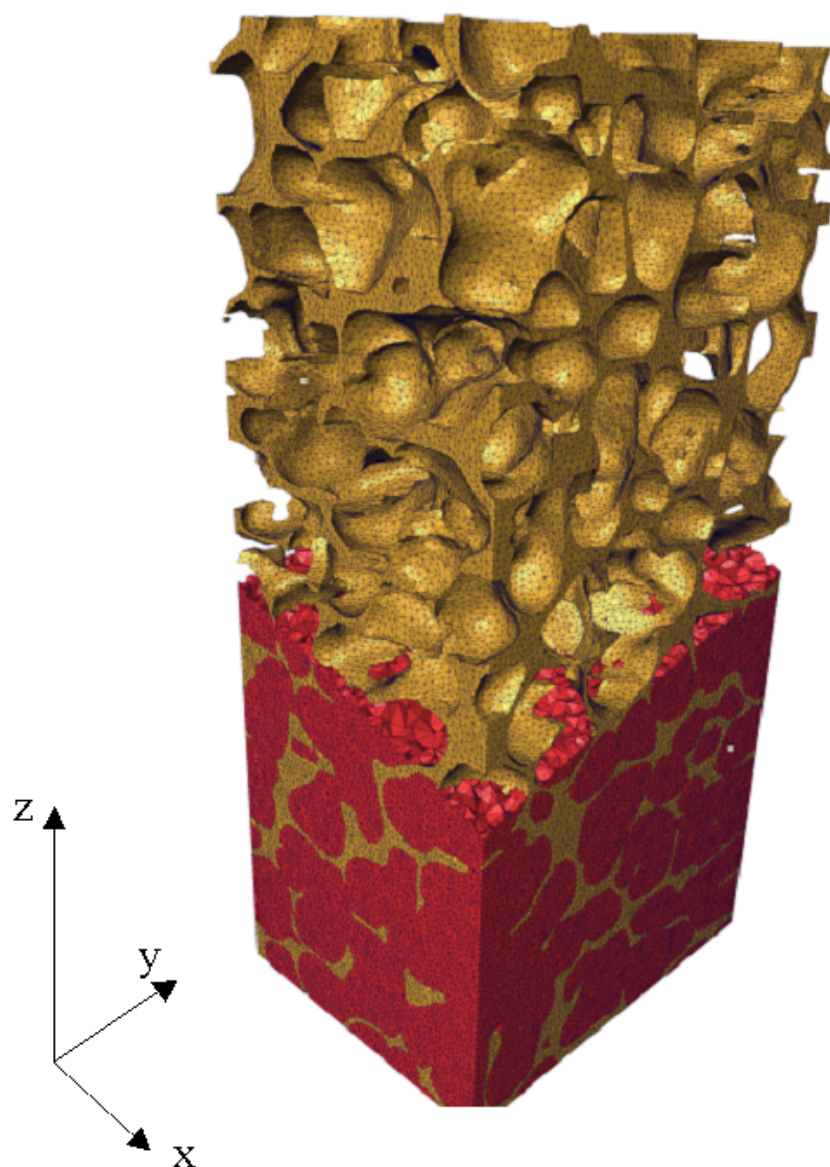


Fig. V.34 – Maillage volumique du matériau ZV24 ($350 \mu\text{m} \times 350 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$). La zircone est en rouge et la phase vitreuse en jaune. Le maillage contient environ 3 500 000 nœuds. Les éléments sont des tétraèdres quadratiques.

Quatrième partie

Caractérisation et simulation 3D du
comportement mécanique

Chapitre -VI-

Caractérisation et simulation 3D du comportement mécanique

A ce stade de l'étude, tous les ingrédients sont réunis pour faire du calcul de microstructures en couplant la morphologie réelle 3D des matériaux de l'étude avec la méthode des éléments finis. Nous disposons de la morphologie réelle 3D des matériaux de l'étude et des propriétés physiques des constituants en fonction de la température. Nous pouvons donc remonter au comportement macroscopique, ainsi qu'aux hétérogénéités de déformation et de contrainte.

Dans cette partie, nous proposons de simuler, à partir de la méthode des éléments finis, le comportement thermomécanique des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon. Ces résultats nous permettront de valider nos modèles numériques en les comparant aux résultats expérimentaux. Dans un premier temps, nous simulerons le comportement élastique à 600°C. Nous étudierons plus particulièrement l'influence de la quantité de phase vitreuse sur la rigidité des réfractaires électrofondus. Dans un second temps, nous discuterons les mécanismes de déformation à haute température des matériaux de l'étude. Pour ce faire, nous exploiterons par analyse d'images, en utilisant les notions de tortuosité et de covariance, des images 3D de matériaux, observés à l'ambiante par la technique de microtomographie par rayons X, certains ayant été préalablement déformés en fluage en fluage à 1400°C. Enfin, nous simulerons le comportement en fluage du matériau ZV12 à 1400°C. Une loi de fluage pour la zircon sera identifiée par méthode inverse à partir de la morphologie réelle de la zircon contenue dans le matériau ZV12.

VI.1 Simulation du comportement élastique à 600°C

Cette section est consacrée au comportement élastique des matériaux de l'étude à 600°C. Dans un premier temps, nous calculons le module d'Young du matériau ZV12 à cette température que nous comparons à l'expérience. Dans un second temps, nous étudions l'influence de la quantité de phase vitreuse sur la rigidité du matériau que nous relierons à la morphologie des phases.

Les propriétés élastiques des constituants à 600°C sont rappelées sur le tableau [VI.1](#). Le contraste entre les modules d'Young des phases est proche de 3.

Phase	Fraction volumique (%)	E (GPa)	ν
Zircone (phase dure)	87.2	230	0.25
Phase vitreuse (phase molle)	12.8	73	0.25

Tab. VI.1 – Fraction volumique et module d’Young des phases 600°C.

VI.1.1 Densité de maillage

Nous étudions dans cette partie l’influence du raffinement du maillage sur la réponse du matériau biphasé. Le volume choisi pour cette étude est un cube de côté 200 μm . Nous avons réalisé au préalable des calculs avec des éléments linéaires et des éléments quadratiques. En élasticité, la différence obtenue entre les deux types d’éléments sur le module d’Young est inférieure à 1%. Nous choisissons donc de travailler avec des éléments linéaires. Nous réalisons des essais de traction suivant la direction 3 sur une même microstructure en faisant varier le nombre d’éléments finis (tétraèdres linéaires) de 30000 à 1000000. Nous imposons des conditions aux limites mixtes :

- un déplacement suivant la direction 3 est imposé aux nœuds de la face supérieure,
- les nœuds de la face inférieure sont bloqués en déplacement suivant la direction 3,
- deux nœuds sommets de la face inférieure sont bloqués en déplacement pour éviter les modes de corps rigide : un nœud suivant les trois directions et un autre suivant la direction 2,
- les faces latérales sont laissées libres.

Pour chaque raffinement, le module d’Young est calculé comme le rapport entre la contrainte macroscopique Σ_{33} et la déformation macroscopique E_{33} . La figure VI.1 illustre la convergence du module d’Young en fonction du nombre d’éléments pour le matériau ZV12. Les résultats prouvent que la réponse du biphasé ne dépend plus du raffinement du maillage à partir d’une densité de 43 $\mu\text{m}^3/\text{élément}$ pour une précision inférieure à 0.5%.

VI.1.2 Volume élémentaire représentatif

La méthode utilisée pour déterminer la taille du volume élémentaire représentatif consiste à étudier le module d’Young de l’agrégat en fonction de la taille du volume. Nous avons extrait d’un même ”gros” volume de dimensions 336 μm x 310 μm x 1260 μm , plusieurs sous-volumes parallélépipèdes ayant la même section (336 μm x 310 μm) mais des épaisseurs croissantes. Chaque volume est ensuite maillé avec la même densité de maillage (43 $\mu\text{m}^3/\text{élément}$). Le module d’Young est calculé pour chaque volume à partir d’un essai de traction réalisé suivant la direction 3 (direction (Oz)). Cette direction correspond à la direction donnée par l’épaisseur. Le tableau VI.2 illustre l’évolution du module d’Young apparent calculé, en fonction de la taille du volume. Nous avons également indiqué dans ce tableau l’erreur relative obtenue en normalisant les modules d’Young apparents par le module d’Young calculé pour le plus gros volume (épaisseur 700 μm). L’erreur relative décroît avec l’augmentation de la taille du domaine. Elle reste inférieure à 1% sauf pour les petits agrégats. Le volume de dimensions 336 μm x 310 μm x 700 μm a été choisi afin d’estimer le module d’Young effectif du matériau ZV12 à 600°C. Afin de disposer d’une meilleure statistique, nous ajoutons à ce volume 6 réalisations du matériau ZV12. Deux des réalisations correspondent à deux cylindres prélevés dans des zones différentes et maillées entièrement (dimensions : 336 μm x 310 μm x 1260 μm). Chaque cylindre est ensuite partagé en deux et chaque moitié est maillée, soit, au total, quatre demi-cylindres de dimensions 336 μm x 310 μm x 700 μm .

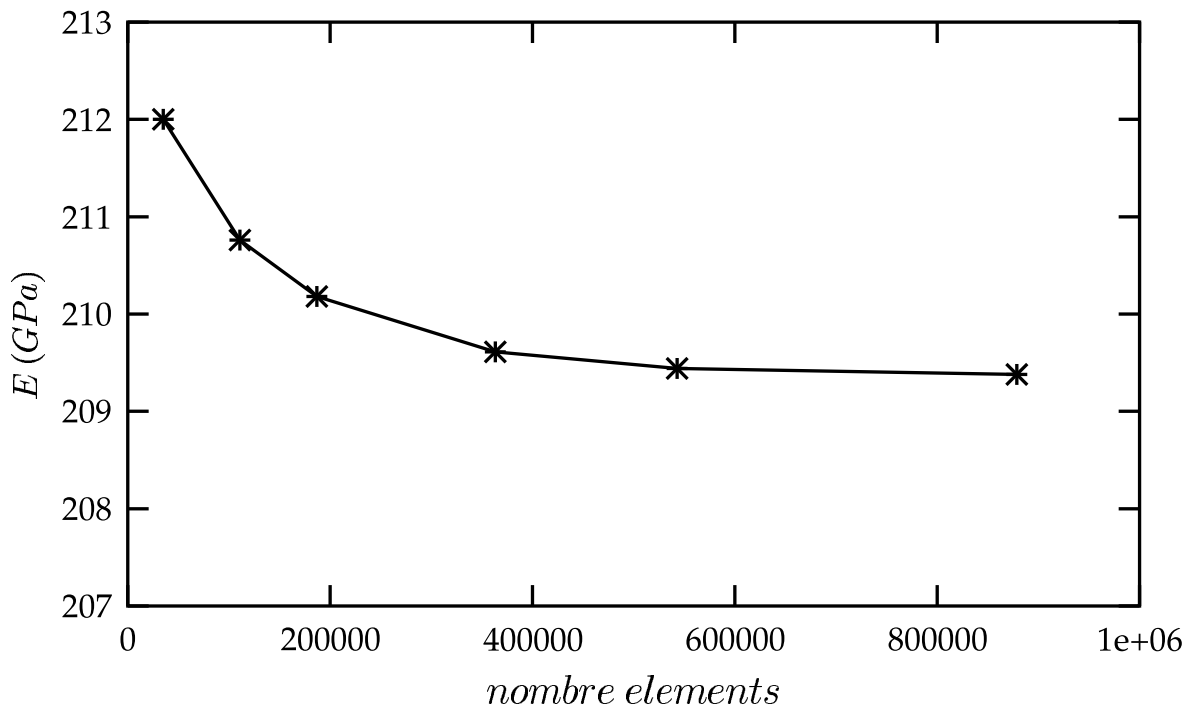


Fig. VI.1 – Module d’Young à 600°C calculé pour le matériau ZV12 en fonction du nombre d’éléments linéaires.

Épaisseur des volumes (μm)	3.5	35	105	210	490	700
E (GPa)	203.5	202	196.3	197.2	198.5	198
Erreur relative (%)	+2.7	+2	-0.85	-0.4	+0.25	

Tab. VI.2 – Module d’Young du matériau ZV12 à 600°C en fonction de la taille du volume.

Matériau ZV12	fv (%)	Borne de Voigt	Calcul	Borne de Reuss	Exp.
		209		179	160
réal. 1 (ép. 700 μ m)	12.8		198		
réal. 2 (ép. 700 μ m)	9.7		207		
réal. 3 (ép. 700 μ m)	11.8		200		
réal. 4 (ép. 700 μ m)	11.7		201		
réal. 5 (ép. 700 μ m)	12.4		199.6		
réal. 6 (ép. 700 μ m)	12.1		195.5		
réal. 7 (ép. 1260 μ m)	11.6		201		
réal. 8 (ép. 1260 μ m)	11.2		203		

Tab. VI.3 – Module d’Young numérique et expérimental du matériau ZV12 à 600°C. Les volumes étudiés sont des parallélépipèdes ayant des sections de dimensions 336 μ m x 310 μ m.

VI.1.3 Résultats

Le tableau VI.3 illustre la valeur du module d’Young calculé et celle obtenue expérimentalement. Les résultats sont comparés avec les bornes de Voigt et de Reuss. Nous observons que la valeur expérimentale est en dessous de la borne de Reuss. Nous attribuons ceci à un endommagement du matériau au cours du refroidissement. Ce point sera détaillé plus loin dans la partie E. L’erreur relative entre le calcul et l’expérience, qui est de 20% environ, semble traduire la perte de rigidité liée à cet endommagement.

VI.1.4 Influence de la quantité de phase vitreuse

Dans cette section, nous proposons d’étudier l’influence de la quantité de phase vitreuse sur la rigidité des réfractaires électrofondus. Si nous travaillons sur la morphologie réelle des matériaux, l’intervalle de fraction volumique de phase vitreuse que nous avons à explorer se situe entre 12% (matériau ZV12) et 24% environ (matériau ZV24). La solution choisie pour augmenter cet intervalle d’étude consiste à générer des matériaux virtuels à partir de la morphologie réelle du matériau contenant la plus petite quantité de phase vitreuse : le matériau ZV12.

La procédure consiste à éroder progressivement, en 3D, la frontière de la zircone contenue dans le matériau réel ZV12 et de remplacer la quantité de zircone érodée par de la phase vitreuse. La figure VI.2a illustre l’image 3D de la zircone contenue dans la microstructure réelle de départ que nous avons choisie (matériau ZV12). La figure VI.2b (resp. VI.2c) représente l’image 3D de la zircone contenue dans le matériau virtuel après une érosion de 10.5 μ m (resp. 21 μ m) pour une fraction volumique de phase vitreuse égale à 45% (resp. 85%). Les figures VI.3a, VI.3b et VI.3c illustrent, à fraction volumique de phase vitreuse équivalente (environ 24%), une comparaison entre la géométrie de la zircone contenue dans le matériau virtuel et celle contenue dans le matériau réel (matériau ZV24). Pour des fractions volumiques de phase vitreuse inférieures à 24%, les morphologies réelles et virtuelles semblent analogues. Une étude morphologique plus détaillée permettrait de mieux les différencier.

Nous avons construit au total 7 morphologies virtuelles ayant des fractions volumiques de phase vitreuse comprises entre 12% et 90%. Tous les matériaux virtuels ont été maillés avec la même densité de maillage (43 μ m³/élément) et ont été testés numériquement en traction suivant la direction (Oz). Nous avons également calculé les réponses numériques des matériaux réels ZV12, ZV18 et ZV24 pour comparer les réponses à celles des matériaux virtuels. Pour chaque agrégat (réel ou virtuel), le module d’Young numérique est normé par le module d’Young de la zircone seule (230 GPa). L’évolution de ce ratio est représenté sur la

figure VI.4. Nous observons un bon accord entre le module d'Young numérique du matériau virtuel et celui du matériau réel. Pour des fractions volumiques de phase vitreuse inférieures à 24%, le matériau virtuel donne des résultats similaires.

Parallèlement, nous avons également étudié la connectivité de la zircone, contenue dans les matériaux virtuels, en fonction de la quantité de phase vitreuse. L'évolution du taux de percolation de la zircone, suivant les trois directions de l'espace, est également illustré sur la figure VI.4. Nous observons qu'à partir de 70% de phase vitreuse, le taux de percolation de la zircone décroît rapidement vers 0. Un seuil de percolation est observé autour de 85% de phase vitreuse. En revanche, ce n'est pas le cas pour le module d'Young. Il décroît progressivement en fonction de la quantité de phase vitreuse sans aucune chute brutale, ce qui met en évidence une forte rigidité de l'agrégat. Ce résultat peut sembler surprenant.

Une explication possible de ce résultat réside au niveau de la morphologie particulière de la phase dure (zircone) pour des fractions volumiques importantes de phase vitreuse. Nous observons sur la figure VI.2c la morphologie de la zircone pour une fraction volumique de phase vitreuse égale à 85%. Des amas de zircone sous forme de bras minces, et donc flexibles, se distinguent. La décroissance progressive de la rigidité du matériau semble s'expliquer par la rigidité en flexion de ces bras. De plus, nous remarquons qu'une augmentation du contraste entre les propriétés élastiques des constituants (contraste de 1000) conduit à une même évolution progressive du module d'Young en fonction de la quantité de phase vitreuse.

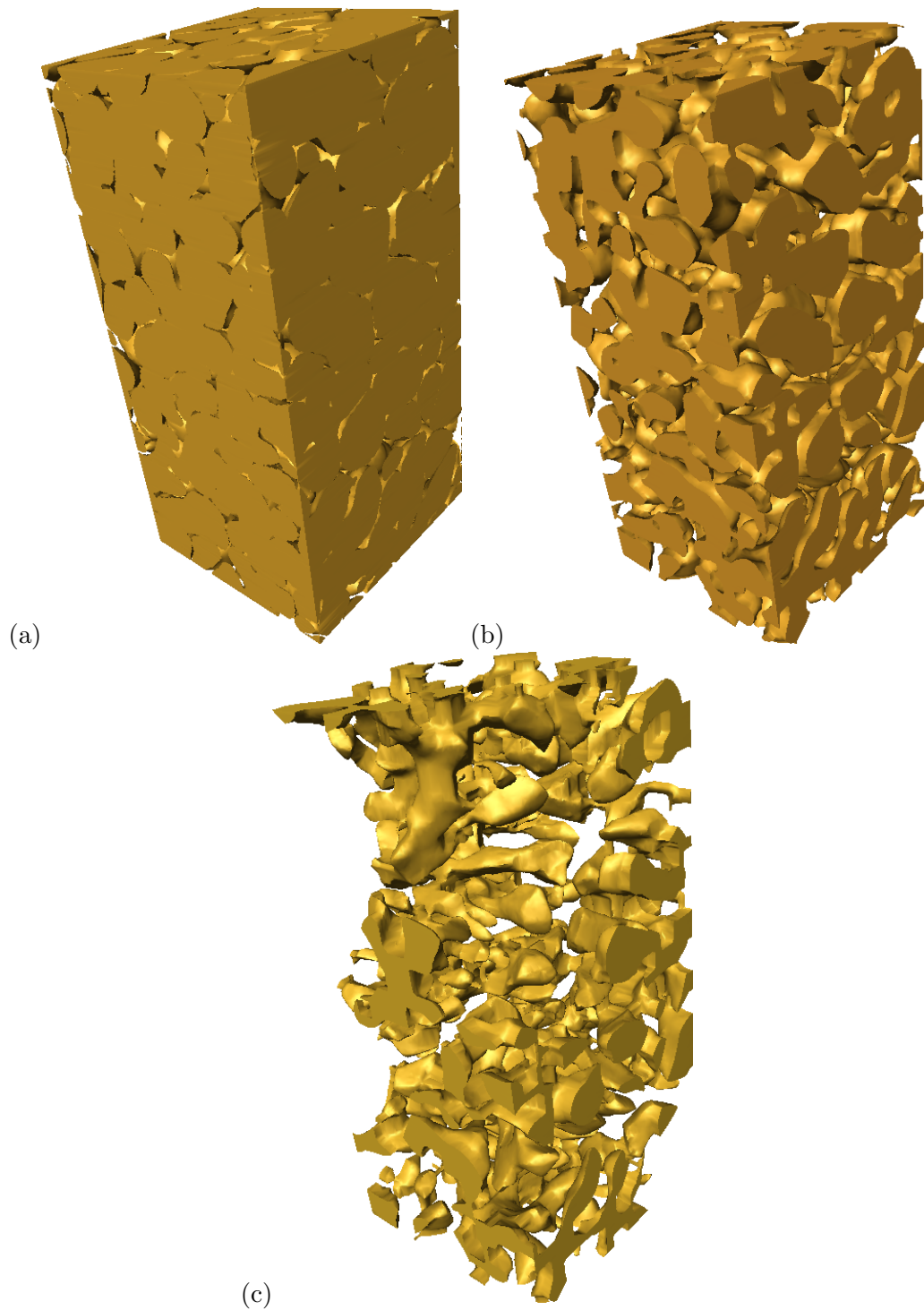


Fig. VI.2 – Matériaux virtuels construits à partir de la morphologie réelle du matériau ZV12 : (a) image 3D de la zircone contenue dans la microstructure initiale du matériau réel ZV12 (11% de phase vitreuse), (b) image 3D de la zircone contenue dans le matériau virtuel après une érosion de $10.5 \mu\text{m}$ (fraction volumique de verre = 45%), (c) image 3D de la zircone contenue dans le matériau virtuel après une érosion de $21 \mu\text{m}$ (fraction volumique de verre = 85%). Dimensions des volumes : $336 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$.

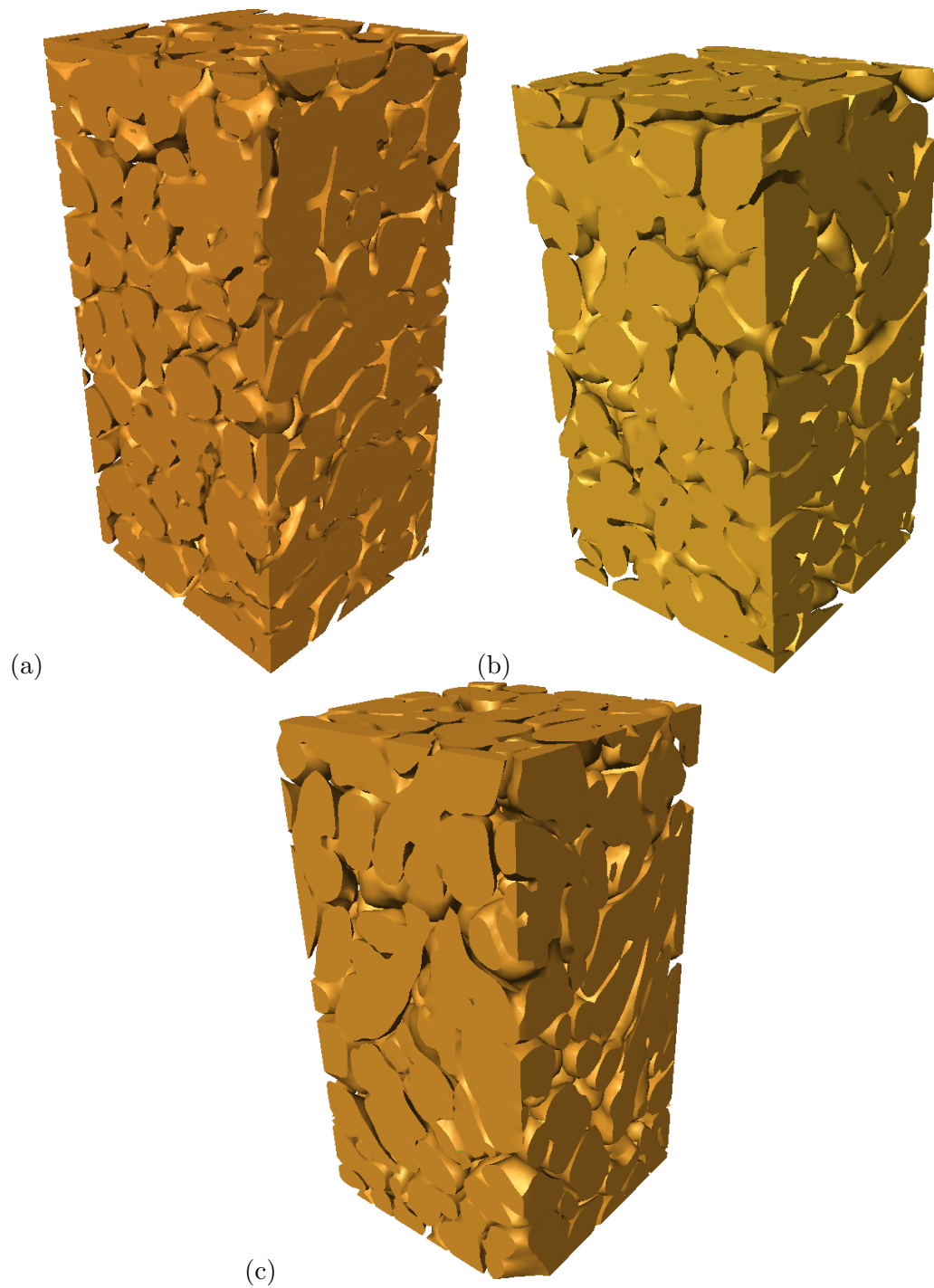


Fig. VI.3 – Comparaison entre la morphologie de la zircone contenue dans le matériau virtuel et celles contenues dans le matériau réelle ZV24 : (a) matériau virtuel (22.5% de phase vitreuse), (b) matériau réel ZV24 (22.4% de phase vitreuse), (c) matériau réel ZV24 (23.6% de phase vitreuse). Dimensions des volumes : 336 μm x 310 μm x 700 μm .

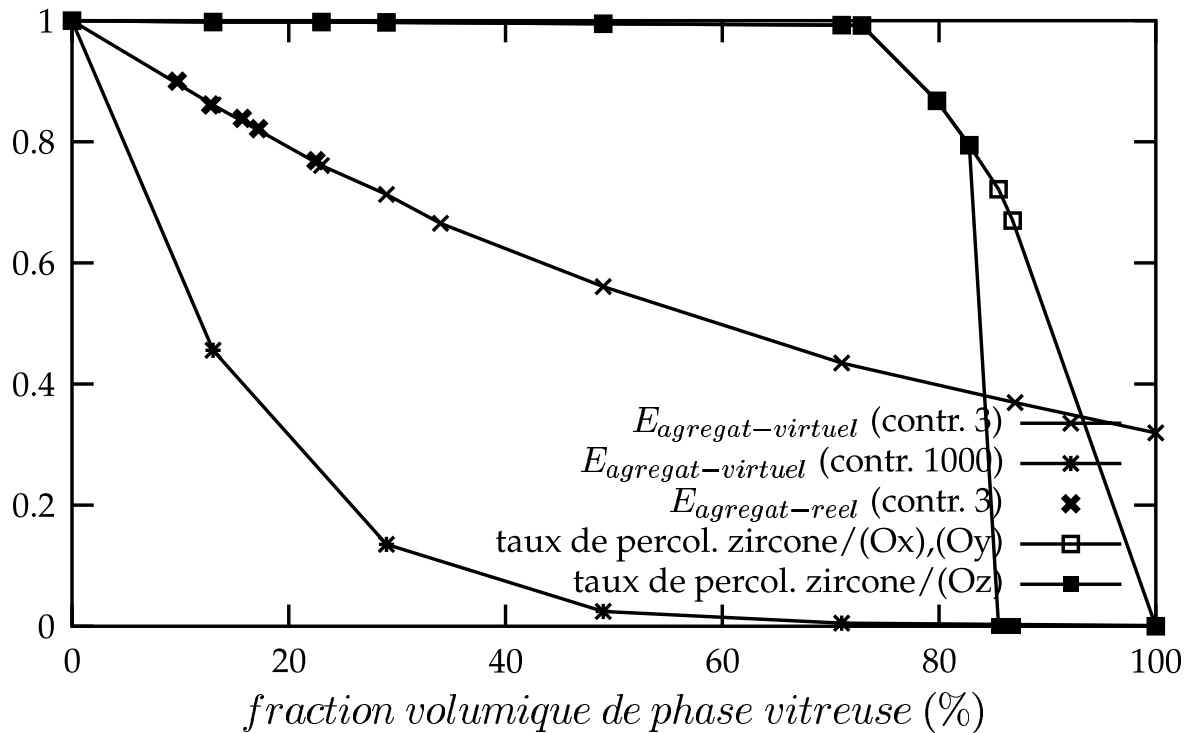


Fig. VI.4 – Module d’Young à 600°C normalisé (rapport entre le module d’Young numérique de l’agrégat calculé suivant la direction (Oz) et le module d’Young de la zirconne seule : 230 GPa) et taux de percolation de la zirconne, en fonction de la quantité de phase vitreuse.

VI.2 Étude des mécanismes de déformation à haute température

Afin d’étudier les mécanismes de déformation en fluage à haute température, nous avons eu recours à la microtomographie par rayons X. Plus précisément, nous avons déformé en fluage en compression, dans notre laboratoire, à différents taux de déformation, les matériaux de l’étude, puis, nous les avons observés à l’ambiante par la technique de microtomographie par rayons X. Les essais de fluage sont réalisés autour de 1400°C, sous des contraintes variant entre 2 MPa et 30 MPa. Ces essais sont présentés dans la partie A. Après essai, les éprouvettes sont refroidies jusqu’à température ambiante sans charge. Les cylindres de réfractaire sont ensuite prélevés dans la zone de contrainte maximale des éprouvettes déformées (rectifieuse Centerless), suivant la direction dans laquelle la contrainte a été appliquée (direction (Oz)) (figure VI.5).

Nous avons ensuite quantifié, par analyse d’images, les images enregistrées en utilisant deux approches différentes. Pour chaque phase, nous avons calculé les tortuosités et les covariances, suivant la direction d’application de la contrainte (Oz), que nous avons comparé à celles obtenues sur des matériaux vierges. Pour chaque matériau de l’étude, deux volumes, provenant de la même éprouvette (zones nommées : 1 et 2), ont été analysés dans l’état déformé. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus sur deux volumes vierges (échantillons : ech1 et ech2), provenant chacun d’une éprouvette différente.

Les volumes que nous avons étudiés sont identiques à ceux utilisés pour l’étude de la connectivité tridimensionnelle des phases. Nous rappelons les dimensions des volumes : 481 x 443 x 1800 voxels soit $(x = 336) \times (y = 310) \times (z = 1260) \mu\text{m}^3$. Les niveaux de déformation

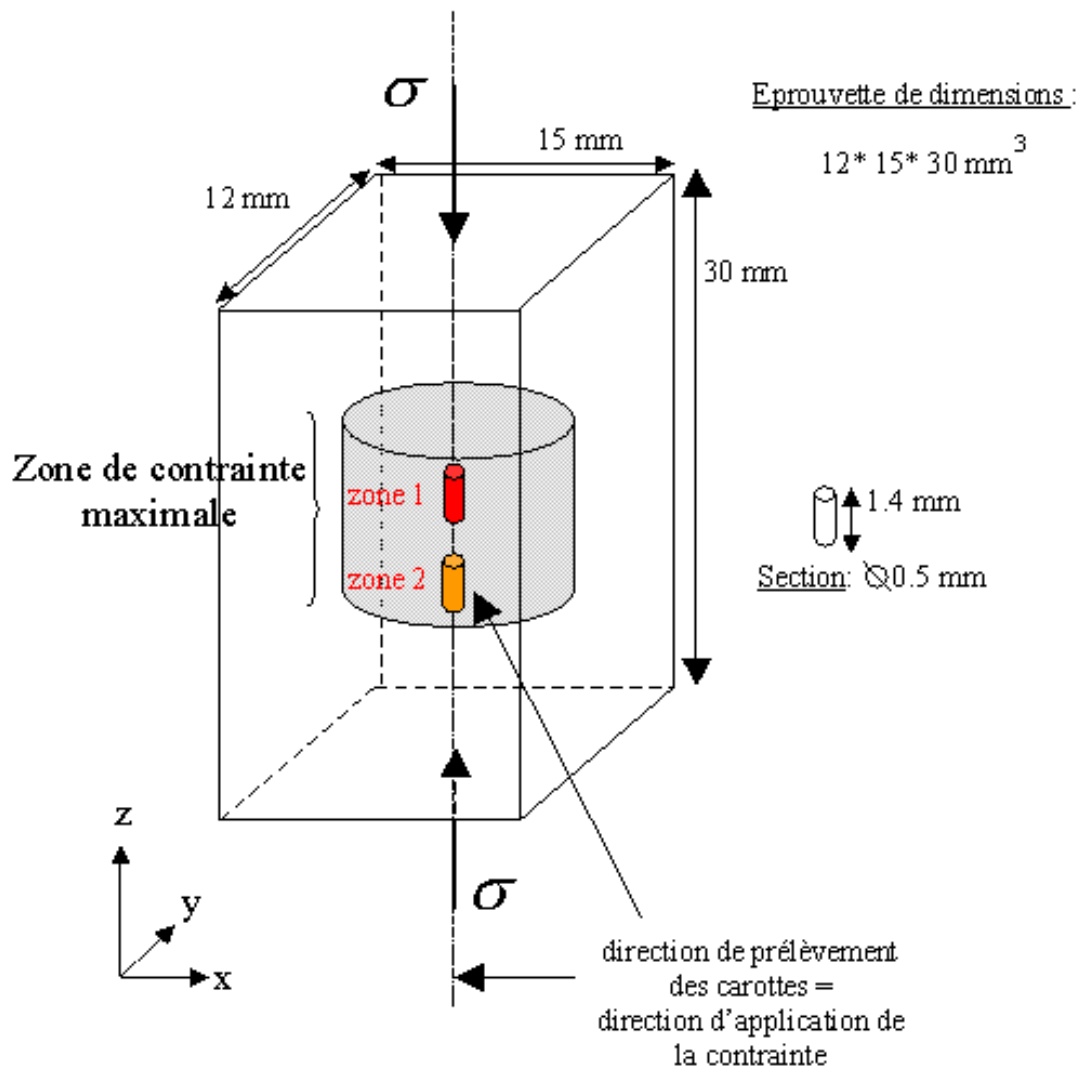


Fig. VI.5 – Représentation schématique du sens de prélèvement des cylindres de réfractaires dans des éprouvettes ayant été, au préalable, déformées en compression à haute température.

état du matériau	vierge (ech1)	vierge (ech2)	déformé : $\varepsilon = 0.8\%$ ($\sigma=10\text{-}30\text{MPa}$, $T=1450^\circ\text{C}$)	déformé : $\varepsilon = 1.1\%$ ($\sigma=25\text{MPa}$, $T=1450^\circ\text{C}$)
Matériau ZV12				
fv (verre)	10%	9.1%	6.8%	12.1%
état du matériau	vierge (ech1)	vierge (ech2)	déformé : $\varepsilon = 2\%$ (zone 1) ($\sigma=12\text{MPa}$, $T=1450^\circ\text{C}$)	déformé : $\varepsilon = 2\%$ (zone 2) ($\sigma=12\text{MPa}$, $T=1450^\circ\text{C}$)
Matériau ZV18				
fv (verre)	17.1%	16.8%	11.9%	16.6%
état du matériau	vierge (ech1)	vierge (ech2)	déformé : $\varepsilon = 2.8\%$ (zone 1) ($\sigma=2\text{MPa}$, $T=1400^\circ\text{C}$)	déformé : $\varepsilon = 2.8\%$ (zone 2) ($\sigma=2\text{MPa}$, $T=1400^\circ\text{C}$)
Matériau ZV24				
fv (verre)	22.1%	22.45%	23.4%	20.9%

Tab. VI.4 – Fractions volumiques de phase vitreuse, dans les volumes vierges et déformés des matériaux de l'étude, obtenues après binarisation. Les dimensions des volumes sont : 481 x 443 x 1800 voxels soit ($x = 336$) x ($y = 310$) x ($z = 1260$) μm^3 .

générés sont compris entre 0.8% et 1.1% pour le matériau ZV12. Pour les deux autres matériaux, qui contiennent plus de phase vitreuse et qui sont donc plus faciles à déformer, les niveaux de déformation générés sont de 2% pour le matériau ZV18 et 2.8% pour le matériau ZV24.

Le tableau VI.4 illustre, pour les trois matériaux, les fractions volumiques de phase vitreuse dans les matériaux vierges et dans les matériaux déformés. Nous observons, pour les matériaux ZV12 et ZV18, des faibles proportions de phase vitreuse (6.8% et 11.9%) dans un des volumes prélevé dans un état déformé. Nous choisissons d'écarter ces volumes pour nos analyses.

VI.2.1 Tortuosité

Le principe de la tortuosité est rappelé dans la partie C. Nous étudions, pour chaque matériau, dans un état vierge et déformé, la tortuosité, suivant la direction (Oz), de l'ensemble des points (voxels) appartenant à chacune des phases.

Les figures VI.6a et VI.6b illustrent, pour le matériau ZV12, la distribution des tortuosités dans la zircone et dans la phase vitreuse, dans un état vierge et déformé. La zircone, contenue dans le matériau ZV12 vierge, présente des distributions de tortuosités qui ont une allure d'exponentielle décroissante, avec un "pic" marqué autour de 1. La moyenne des tortuosités calculée vaut 1.01 avec un maximum égal à 1.27. Si nous comparons cette distribution à celle de la zircone contenue dans le matériau déformé, nous observons peu de changement. En revanche, ce n'est pas le cas pour la phase vitreuse. Les distributions de tortuosités, dans les matériaux vierges, suivent une allure de "gaussienne aplatie". La moyenne des tortuosités est égale à 1.05 avec un maximum égal à 1.66. Dans le matériau déformé, la distribution des tortuosités est moins dispersée. Elle présente une allure d'exponentielle décroissante avec un "pic" autour de 1. La moyenne des tortuosités est un peu plus faible (1.02) avec un maximum égal à 1.3.

Les figures VI.7a et VI.8a illustrent pour les matériaux ZV18 et ZV24, la distribution des tortuosités dans la zircone, dans un état vierge et déformé. La distribution des tortuosités dans la zircone contenue dans le matériau ZV18 vierge a une allure en forme d'exponentielle

portée L_z (μm)	matériau ZV12	matériau ZV18	matériau ZV24
état vierge	60	46	40
état déformé	110	160	180
E_{zz}	1.1%	2%	2.8%

Tab. VI.5 – Valeurs des portées, suivant la direction (Oz), obtenues pour la zirconie contenue dans les matériaux de l'étude, dans un état vierge et déformé. Les éprouvettes sont déformées en compression. La direction d'application de la contrainte est la direction (Oz).

décroissante. La moyenne vaut 1.04 avec un maximum égal à 1.54. La zirconie contenue dans le matériau ZV24 vierge a une distribution très aplatie avec une moyenne égale à 1.12 et un maximum égal à 1.53.

Si l'on compare ces distributions avec celles obtenues pour les matériaux déformés, nous observons un net changement. Par rapport aux matériaux vierges, les distributions de tortuosité dans les matériaux déformés se présentent sous forme d'exponentielle décroissante, avec une dispersion moins importante et un "pic" beaucoup plus marqué autour de 1. La moyenne des tortuosités vaut 1 avec un maximum égal à 1.18 pour le matériau ZV18 déformé. Pour le matériau ZV24 déformé, la moyenne vaut 1.07 avec un maximum égal à 1.55.

Les figures VI.7b et VI.8b illustrent pour les matériaux ZV18 et ZV24, la distribution des tortuosités dans la phase vitreuse, dans un état vierge et déformé. Pour les deux matériaux, les distributions de tortuosité ont des allures d'exponentielle décroissante. Contrairement à la zirconie, nous n'observons pas beaucoup de différence entre l'état vierge et l'état déformé.

VI.2.2 Covariance

La notion de covariance est rappelée dans la partie A. Elle permet d'accéder à l'échelle de longueur caractéristique, ou portée, de la microstructure. Nous l'utilisons ici afin de comparer les portées, pour chaque matériau, entre un état vierge et déformé. Nous nous intéressons ici à la covariance de la zirconie suivant la direction (Oz). Nous avons travaillé exactement sur les mêmes volumes que ceux utilisés pour l'analyse des tortuosités afin de pouvoir comparer les deux approches.

Les figures VI.9, VI.10 et VI.11 illustrent, pour les trois matériaux de l'étude, l'évolution de la fonction covariance $C(h)$ de la zirconie en fonction de la distance (μm), suivant la direction (Oz). Nous avons vérifié, pour chaque volume, que la valeur asymptotique est bien égale au carré de la fraction volumique de la zirconie.

Nous remarquons que la covariance diminue progressivement en fonction de la distance jusqu'à atteindre la portée L . Cette portée est différente suivant l'état du matériau : vierge ou déformé. Elle augmente lorsque le matériau est dans un état déformé (tableau VI.5).

VI.2.3 Bilan

Ces résultats mettent en évidence une relation entre, d'une part, le taux de déformation généré et, d'autre part, la tortuosité et l'échelle de longueur caractéristique dans la zirconie. Nous observons, par rapport à un état vierge, quelle que soit la quantité de phase vitreuse, que plus on déforme en compression, plus la tortuosité diminue dans la zirconie alors que l'échelle de longueur caractéristique augmente. Ce résultat est bien visible pour les matériaux ZV18 et ZV24. Pour le matériau ZV12, qui contient moins de phase vitreuse et qui a été déformé à des taux de déformation plus faibles ($<1.1\%$), si les calculs de tortuosité révèlent peu de différence entre un état vierge et un état déformé, les calculs de covariance traduisent néanmoins une augmentation de la portée.

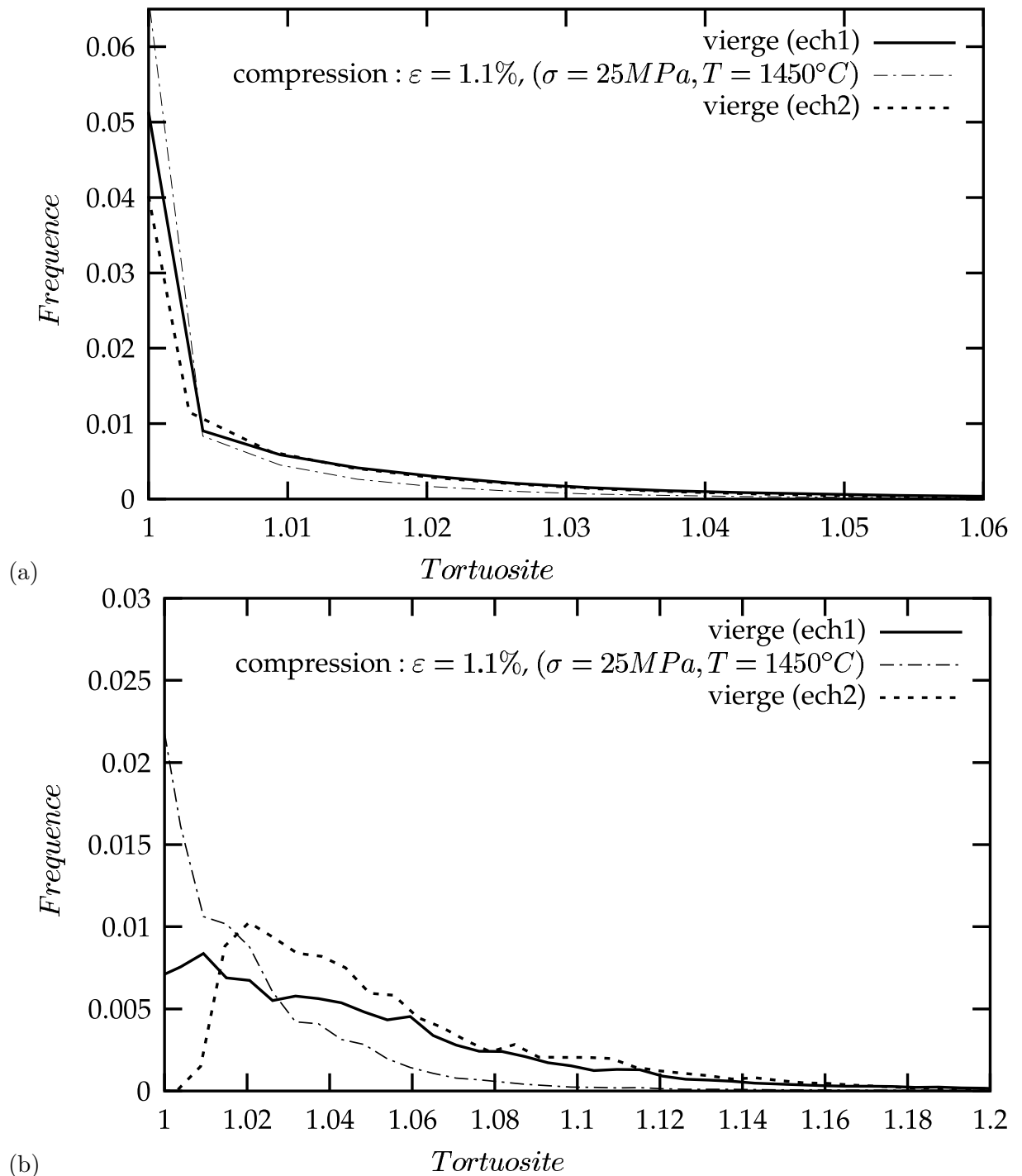


Fig. VI.6 – Histogramme des tortuosités dans la zircone et dans la phase vitreuse contenues dans le matériau ZV12, dans un état vierge et dans un état déformé (fluage) : (a) zircone, (b) phase vitreuse. Les dimensions des volumes étudiés sont ($x = 336$) μm x ($y = 310$) μm x ($z = 1260$) μm .

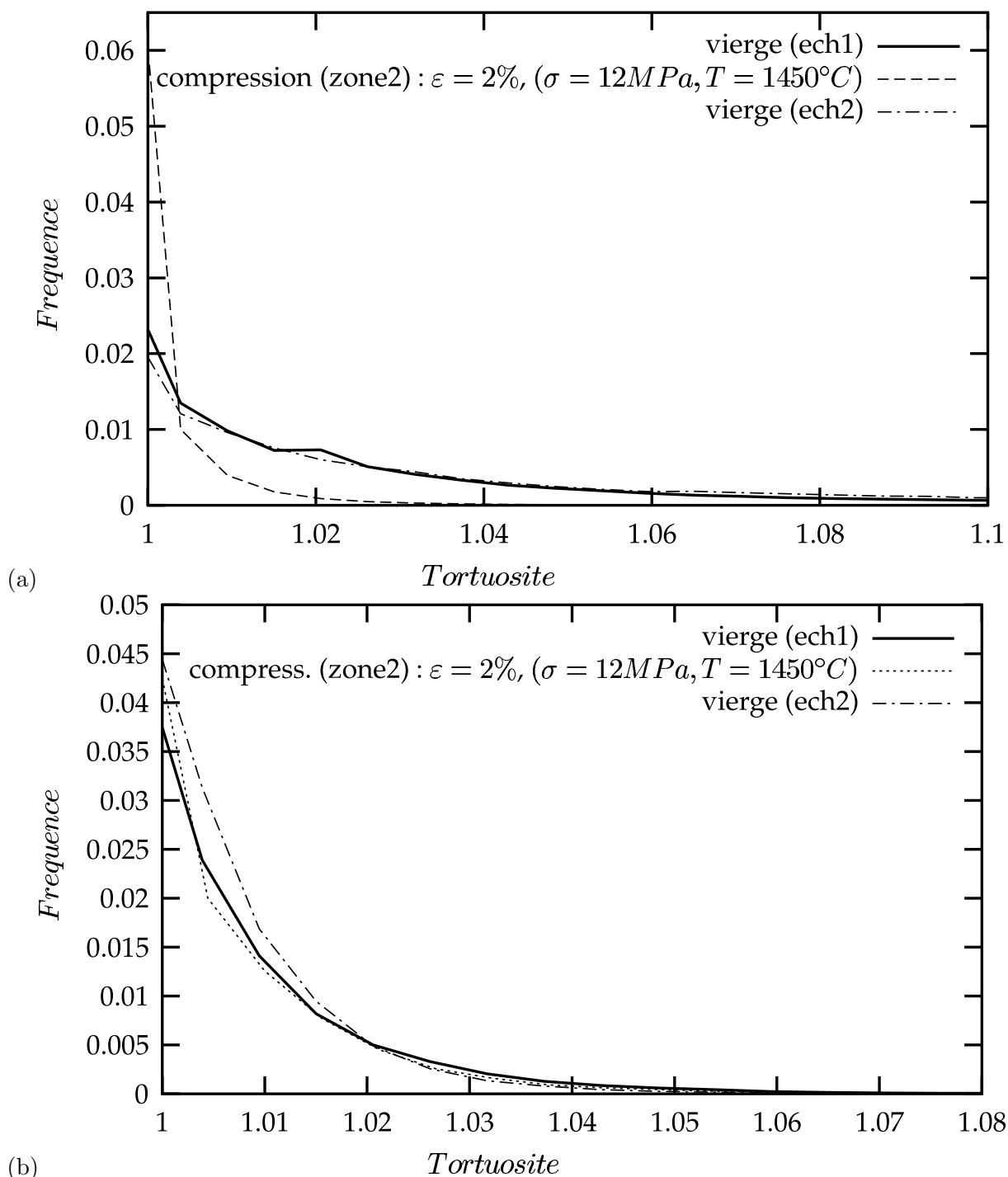


Fig. VI.7 – Histogramme des tortuosités dans la zircone et la phase vitreuse contenues dans le matériau ZV18, dans un état vierge et dans un état déformé : (a) zircone, (b) phase vitreuse. Les dimensions des volumes étudiés sont ($x = 336$) μm x ($y = 310$) μm x ($z = 1260$) μm .

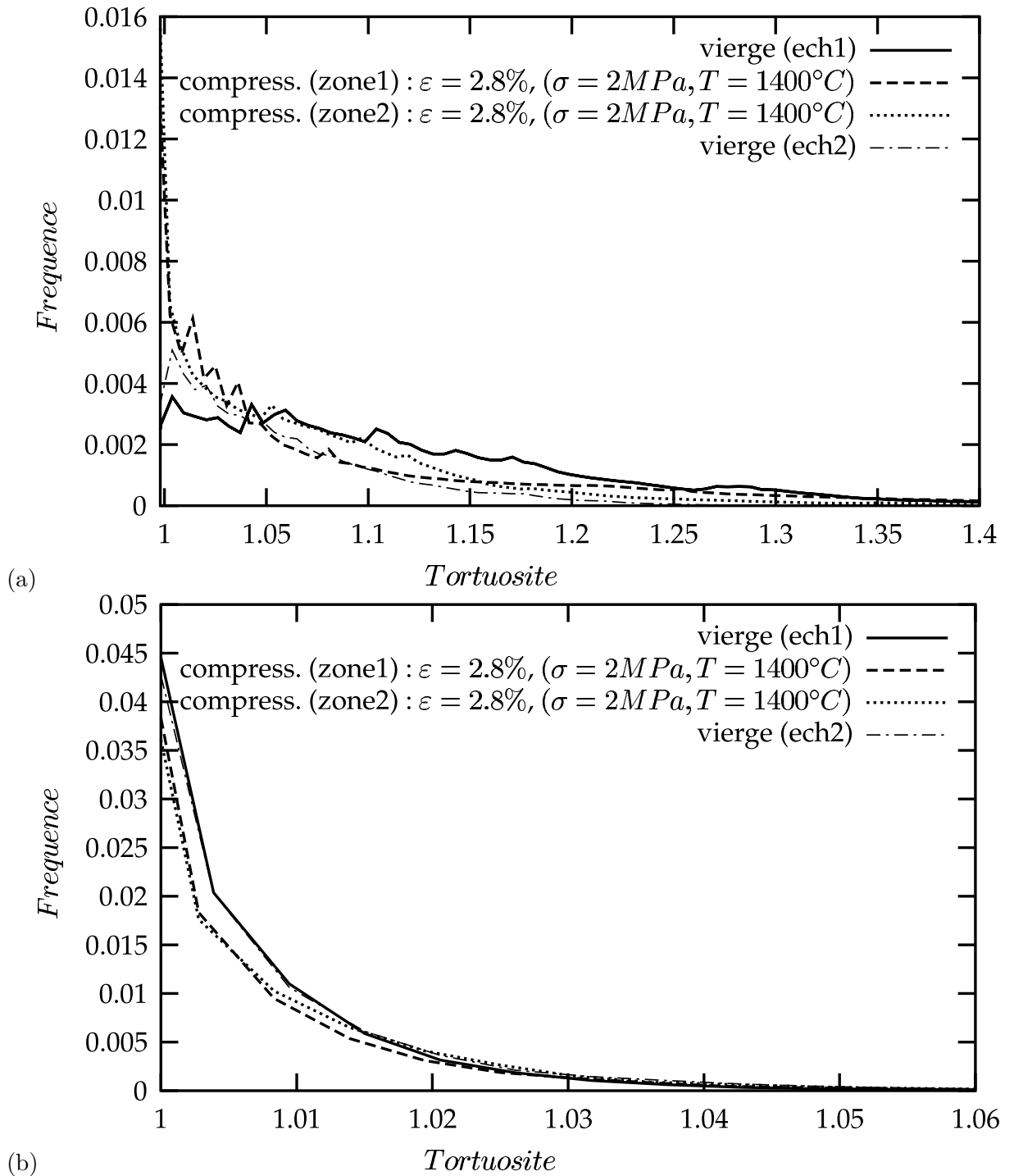


Fig. VI.8 – Histogramme des tortuosités dans la zircone et la phase vitreuse contenues dans le matériau ZV24, dans un état vierge et dans un état déformé : (a) zircone, (b) phase vitreuse. Les dimensions des volumes étudiés sont ($x = 336$) μm x ($y = 310$) μm x ($z = 1260$) μm .

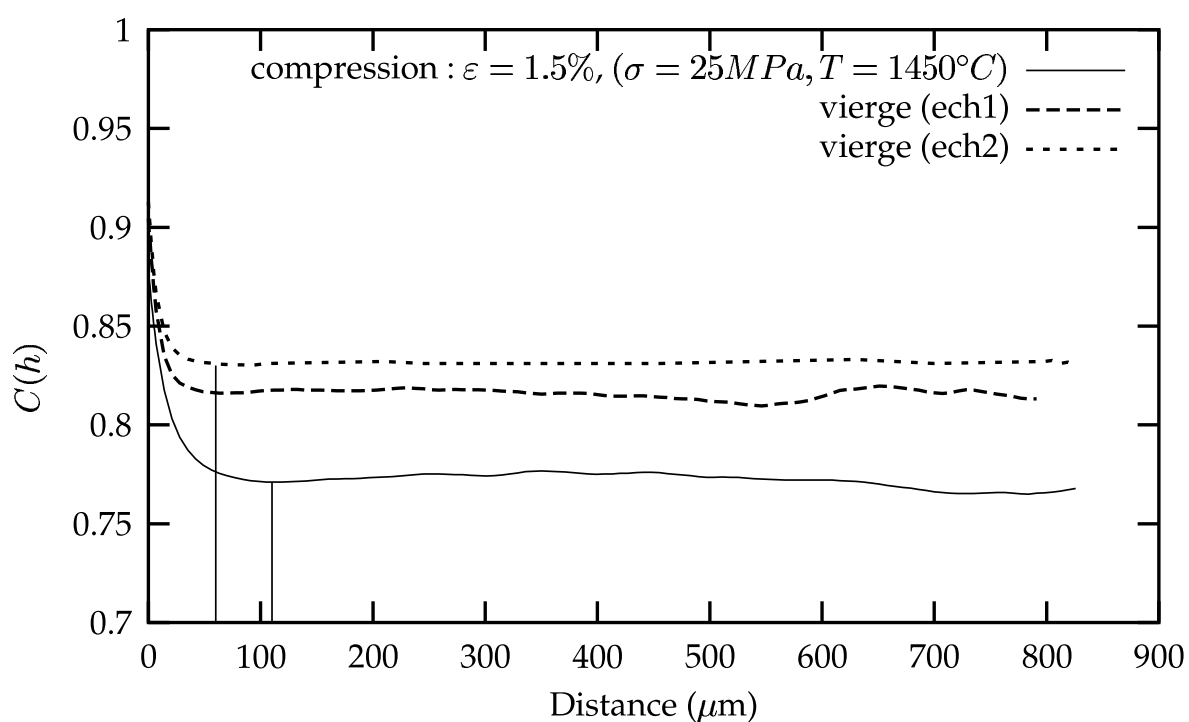


Fig. VI.9 – Covariance 3D, suivant la direction (Oz), de la zirconie contenue dans le matériau ZV12, dans un état vierge et dans un état déformé. Les éprouvettes sont déformées en compression suivant la direction (Oz). Dimensions de la zone étudiée sont ($x = 336$) μm x ($y = 310$) μm x ($z = 1260$) μm .

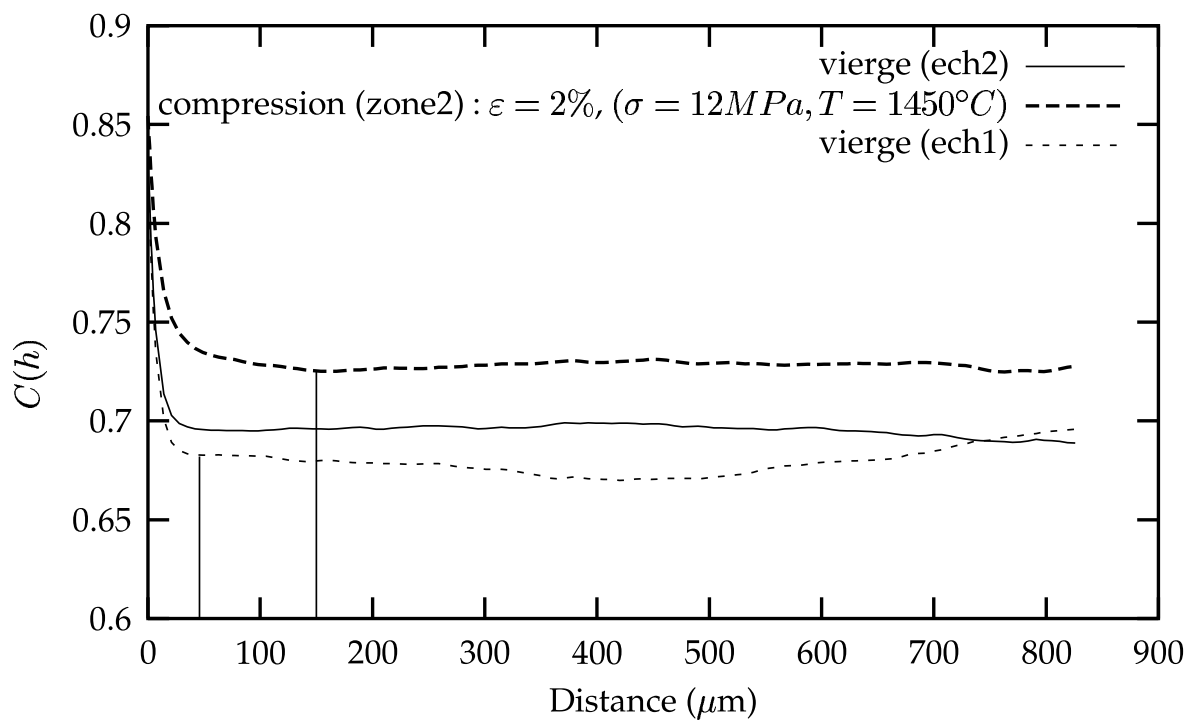


Fig. VI.10 – Covariance 3D, suivant la direction (Oz), de la zircone contenue dans le matériau ZV18, dans un état vierge et dans un état déformé. Les éprouvettes sont déformées en compression suivant la direction (Oz). Dimensions de la zone étudiée : ($x = 336$) μm x ($y = 310$) μm x ($z = 1260$) μm .

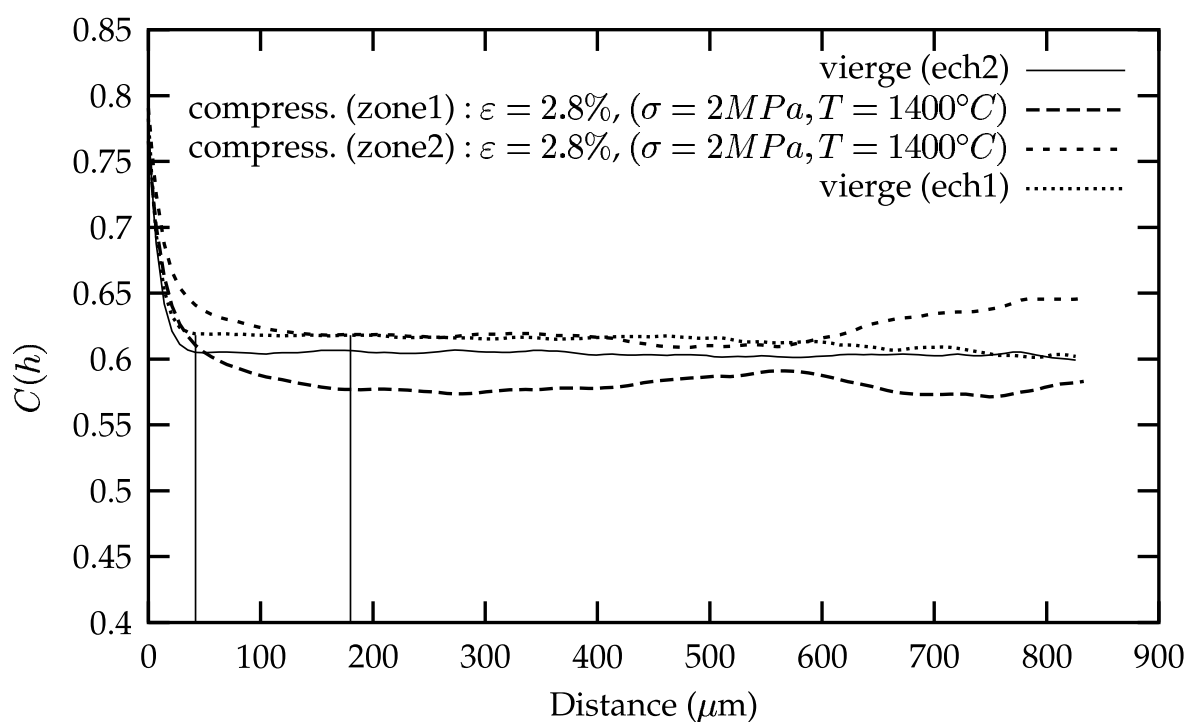


Fig. VI.11 – Covariance 3D, suivant la direction (Oz), de la zircone contenue dans le matériau ZV24, dans un état vierge et dans un état déformé. Les éprouvettes sont déformées en compression suivant la direction (Oz). Dimensions de la zone étudiée : ($x = 336$) μm x ($y = 310$) μm x ($z = 1260$) μm .

Le fait que la tortuosité diminue vers 1 lorsque l'on déforme en compression traduit logiquement un tassement de la zircone suivant la direction (Oz). L'échelle de longueur caractéristique L_z devrait donc être plus faible, suivant cette direction, par rapport à un état vierge. Or, c'est l'inverse qui se produit. Ce résultat peut s'expliquer si l'on tient compte de la résolution avec laquelle les images de matériaux vierges et déformés ont été obtenues ($0.7\mu\text{m}$). Le fait de comprimer le matériau suivant une direction va tendre à écraser les interfaces et donc à augmenter le nombre de contacts entre les cristaux de zircone. Avec la même résolution de travail, toutes les zones en contact ne pourront pas être détectées et seront considérées comme une seule zone. Ceci est assez bien illustré sur les figures VI.13 et VI.14 où est représentée l'image des points de la zircone contenue dans le matériau ZV24. Contrairement à la zircone contenue dans le matériau vierge (figure VI.12), où les hétérogénéités que l'on voit sont des brins de dendrites, dans le matériau déformé, la zircone contient des amas plus gros.

En revanche, dans la phase vitreuse, nous observons que la tortuosité ne varie pas beaucoup avec le niveau de déformation généré. L'histoire thermique des matériaux est une explication possible de ce résultat. Après essai, les éprouvettes sont refroidies sans charge jusqu'à la température ambiante. La phase vitreuse, qui est très fluide à haute température et qui est interconnectée, peut se déplacer librement autour de la zircone et venir ainsi épouser sa géométrie.

D'un point de vue qualitatif, ces résultats semblent confirmer le rôle des phases à haute température : un fluage gouverné par le squelette de zircone, la phase vitreuse n'ayant aucun rôle structurant. Cette phase vitreuse joue néanmoins en amont un rôle important. Elle permet la fabrication du matériau puisqu'elle intervient lors de la solidification, et, suivant sa quantité, elle va influencer la forme du squelette de zircone.

La réponse sur les mécanismes de déformation réside donc à l'intérieur même de ce squelette de zircone mais sa nature reste encore non élucidée. Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, des travaux sur les mécanismes théoriques de déformation en fluage des réfractaires électrofondus. Les modèles de la littérature traitent pour la plupart des mécanismes de déformation des céramiques polycristallines classiques (grains individualisés séparés par une phase amorphe intergranulaire continue et interconnectée). Le cas des réfractaires électrofondus est plus délicat à traiter. Leur procédé de fabrication leur confère une microstructure de structure de solidification dendritique, proche de celle des métaux. Cette particularité de la microstructure des réfractaires électrofondus fait que les théories sur les mécanismes de déformations développées pour les céramiques polycristallines leur sont difficilement transposables.

Dans ce qui suit, nous validons notre modèle numérique en simulant le comportement en fluage du matériau ZV12 à partir de la morphologie réelle 3D et nous analysons les déformations et les contraintes dans les phases.

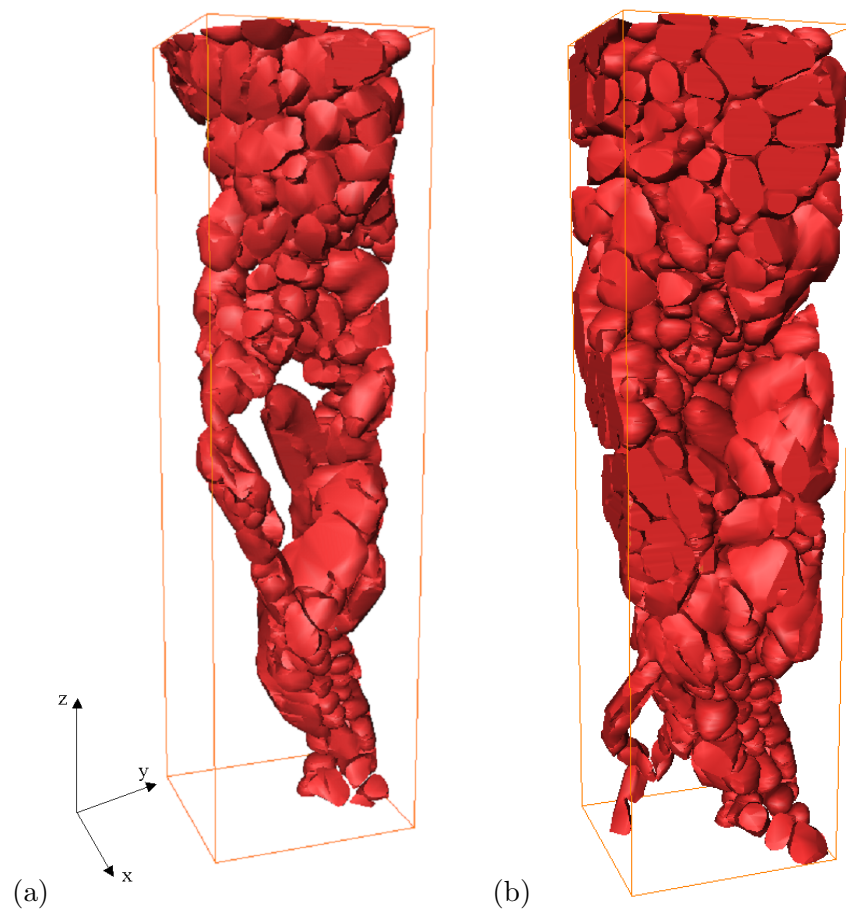


Fig. VI.12 – Image des points de la zircone, contenue dans le matériau ZV24 vierge, ayant une tortuosité comprise entre : (a) 1.01 et 1.07, (b) 1.01 et 1.15. Dimensions de la zone étudiée : $(x = 336) \mu\text{m} \times (y = 310) \mu\text{m} \times (z = 1260) \mu\text{m}$.

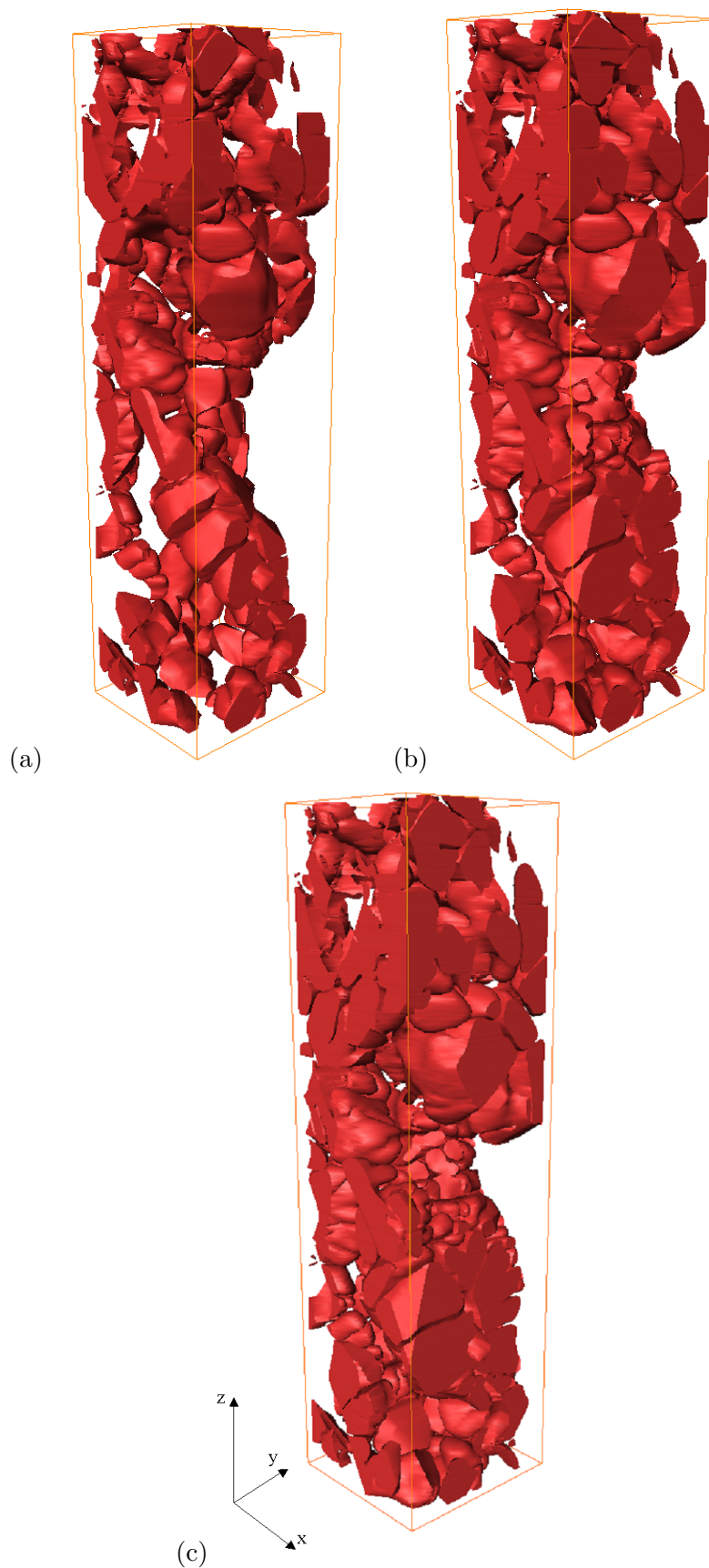


Fig. VI.13 – Image des points de la zircone, contenue dans le matériau ZV24 déformé en compression suivant la direction (Oz) (zone 1, $E_{zz} = 2.8\%$), ayant une tortuosité comprise entre : (a) 1.01 et 1.07, (b) 1.01 et 1.12, (c) 1.01 et 1.15. Dimensions de la zone étudiée : ($x = 336$) μm x ($y = 310$) μm x ($z = 1260$) μm .

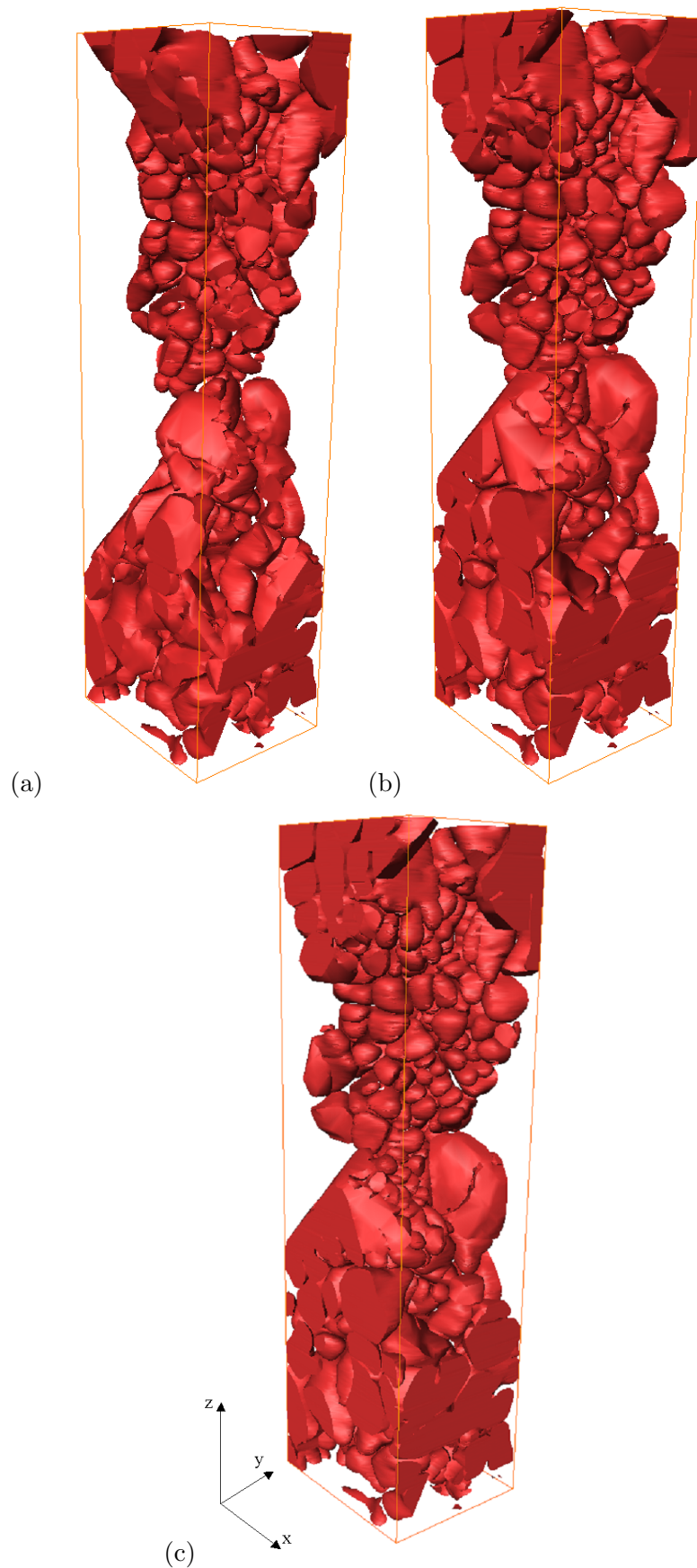


Fig. VI.14 – Image des points de la zircone, contenue dans le matériau ZV24 déformé en compression suivant la direction (Oz) (zone 2, $E_{zz} = 2.8\%$), ayant une tortuosité comprise entre : (a) 1.01 et 1.07, (b) 1.01 et 1.12, (c) 1.01 et 1.15. Dimensions de la zone étudiée : ($x = 336$) μm x ($y = 310$) μm x ($z = 1260$) μm .

VI.3 Simulation numérique du fluage à haute température

Cette section est consacrée à la simulation numérique du fluage à haute température du matériau ZV12. Dans un premier temps, nous avons caractérisé expérimentalement le squelette de zircone. Nous avons développé une procédure expérimentale qui permet d'éliminer la phase vitreuse contenue dans le matériau ZV12, en limitant au maximum la détérioration des cristaux de zircone. Nous comparons ensuite les courbes de fluage à haute température d'un échantillon sain et d'un échantillon débarrassé de sa phase vitreuse. Une loi de fluage pour la zircone a pu être identifiée à partir de ces résultats.

VI.3.1 Dissolution sélective de la phase vitreuse

Afin d'ôter la phase vitreuse sans détériorer la zircone, nous avons choisi de réaliser une attaque chimique. Le choix du réactif est très important. La vitesse de dissolution de la phase vitreuse dans ce réactif doit être beaucoup plus rapide que celle de la zircone. L'acide fluorhydrique, connu pour avoir une action corrosive sur la silice et les silicates, peut dissoudre des matériaux tels que le verre. De plus, dans (Shojai et Mantyla, 2001), les auteurs montrent que la vitesse de dissolution de la zircone dans l'acide fluorhydrique (essais à température ambiante pendant 79 jours et à 80°C pendant 34 jours) est pratiquement négligeable. Notre choix de réactif s'est donc orienté vers l'acide fluorhydrique. La procédure que nous avons finalement définie, opérationnelle après plusieurs essais-erreurs, est illustrée sur la figure VI.15. Nous l'avons appliquée uniquement au matériau ZV12.

La première étape consiste à usiner un volume de matière. Nous travaillons sur des éprouvettes cylindriques. La section de ce cylindre doit être choisie judicieusement. Elle ne doit pas être trop "grande", pour permettre l'attaque de la phase vitreuse au cœur de la carotte, sans toutefois détériorer la zircone en surface, et, pas trop "petite", afin de pouvoir imposer une charge et réaliser un essai de fluage à haute température. Les éprouvettes que nous avons choisies ont des dimensions optimisées de diamètre 3 mm et une hauteur de 11 mm. La deuxième étape consiste à attaquer le cylindre de réfractaire par une solution d'acide fluorhydrique dilué. Nous avons réalisé plusieurs essais où nous avons fait varier la concentration en acide fluorhydrique et le temps d'attaque. Après chaque essai, nous découpons à cœur une section transverse du cylindre et nous observons au microscope optique la position du front de progression et l'élimination de la phase vitreuse. La condition la plus satisfaisante est une attaque pendant 24h dans une solution d'acide fluorhydrique à 8%. Les figures VI.16a, VI.16b et VI.16c illustrent la position du front de progression dans une section transverse à cœur, après 15 heures d'attaque. Nous remarquons qu'il reste encore de la phase vitreuse au centre de l'éprouvette. Après 24 heures d'attaque, la phase vitreuse a pratiquement disparu comme l'illustrent, dans deux zones différentes, les figures VI.17 et VI.18.

Cette procédure permet donc de se débarrasser de la phase vitreuse contenue dans une éprouvette cylindriques du matériau ZV12. La structure poreuse en zircone ainsi obtenue a une faible rigidité en flexion (l'échantillon se casse à la main) mais possède une "bonne" tenue en compression. Pour s'en convaincre, nous avons réalisé, sur ce "squelette" de zircone, des essais de fluage en compression à 1400°C, sous des contraintes variant entre 10 et 20 MPa, que nous comparons ensuite aux résultats obtenus sur des matériaux sains. La figure VI.19 illustre les courbes obtenues. Les deux courbes à 20 MPa correspondent à deux éprouvettes du matériau ZV12 prélevées exactement au même endroit, l'une attaquée par l'acide fluorhydrique et l'autre non attaquée. Nous pouvons observer que les réponses en fluage de ces deux éprouvettes sont très proches. La courbe à 10 MPa correspond à une éprouvette d'un matériau sain ayant des dimensions plus grandes (12 mm x 14 mm x 30 mm). Si nous la comparons avec celle obtenue à 10-20 MPa pour le "squelette" de zircone, nous observons un comportement

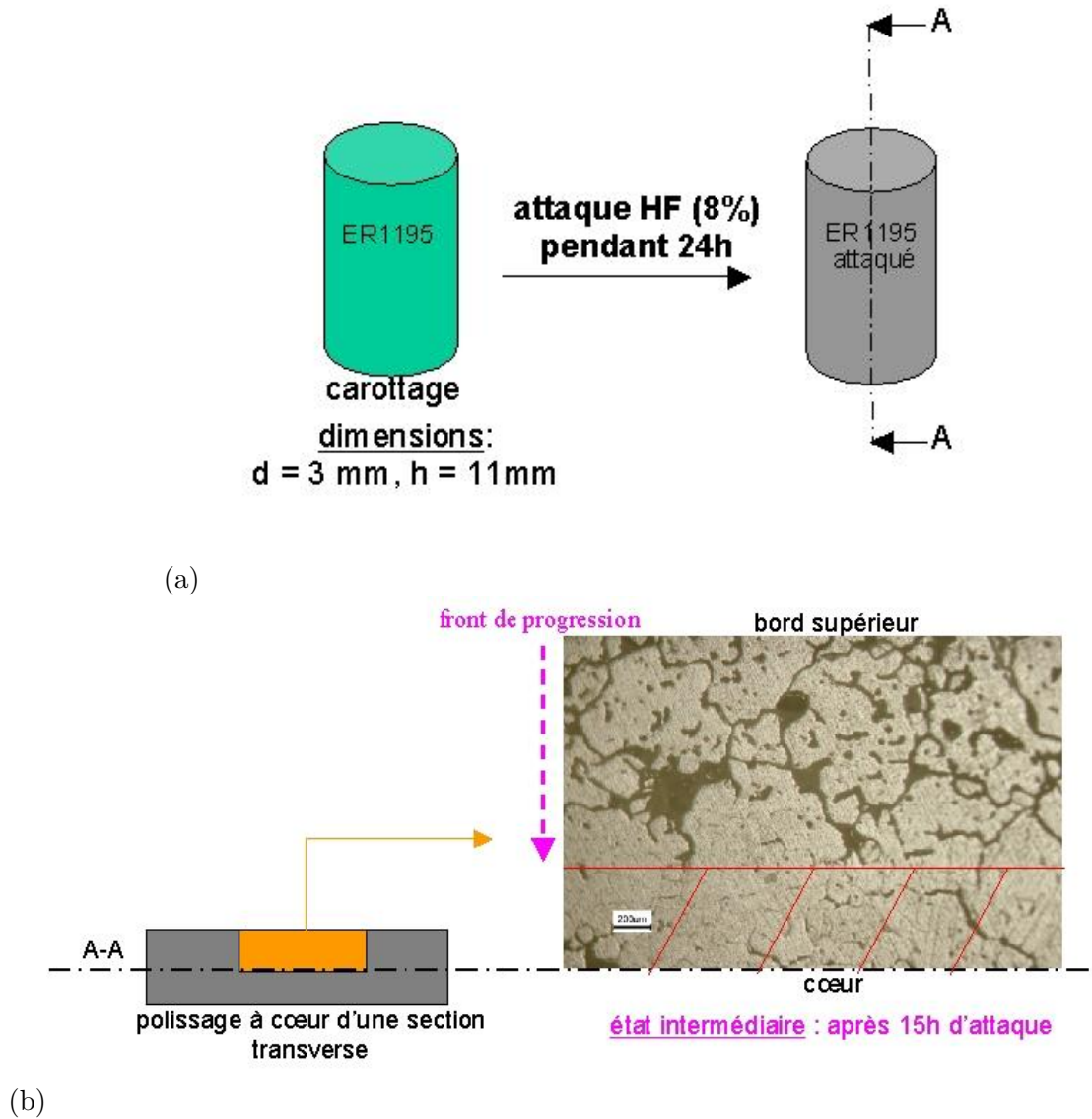


Fig. VI.15 – Procédure expérimentale d'élimination de la phase vitreuse contenue dans le matériau ZV12 : (a) usinage dans la masse d'une éprouvette cylindrique de diamètre 3 mm et de hauteur 11 mm et attaque pendant 24 heures par une solution d'acide fluorhydrique dilué à 8%, (b) polissage à cœur d'une section transverse de l'éprouvette attaquée pendant 15 h révélant le front d'attaque.

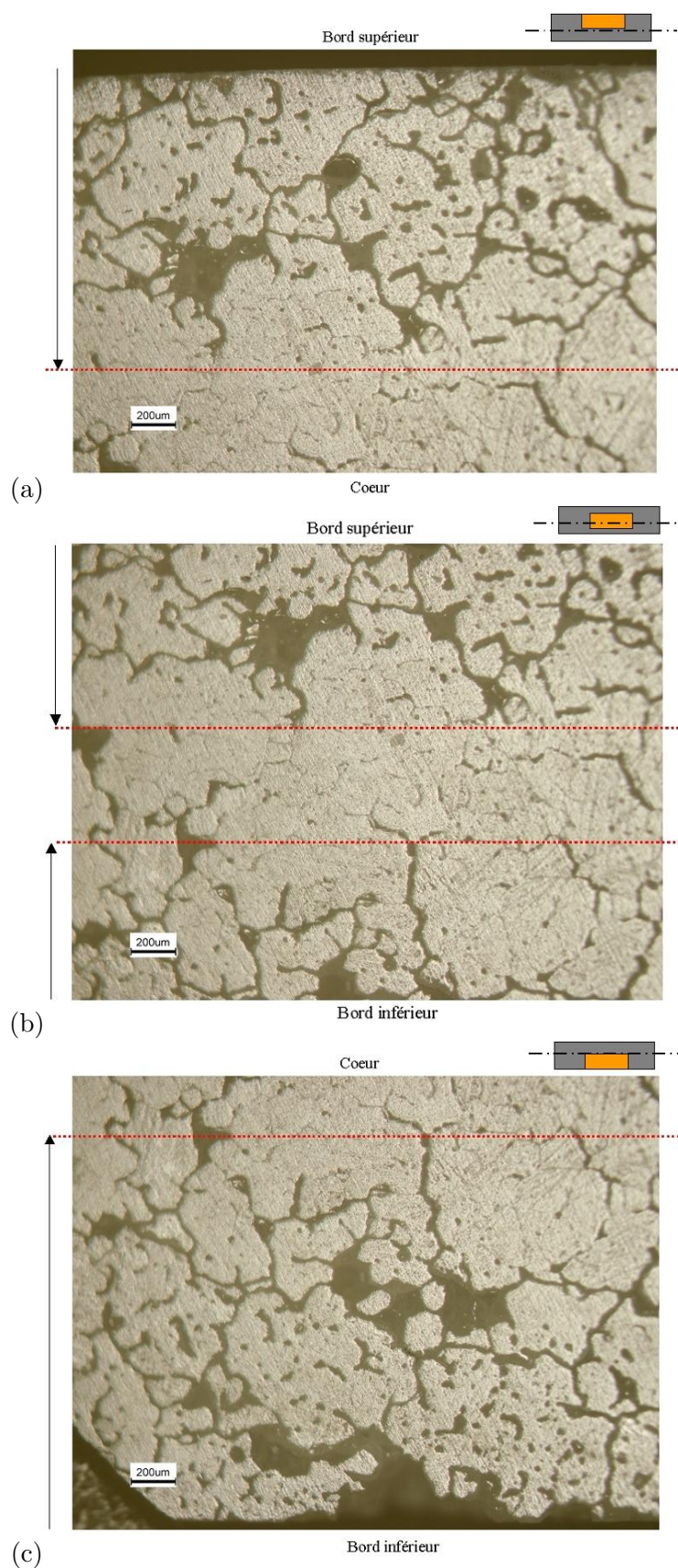


Fig. VI.16 – Position du front d’attaque dans une section transverse après 15 heures d’attaque : (a) bord supérieur, (b) centre, (c) bord inférieur.

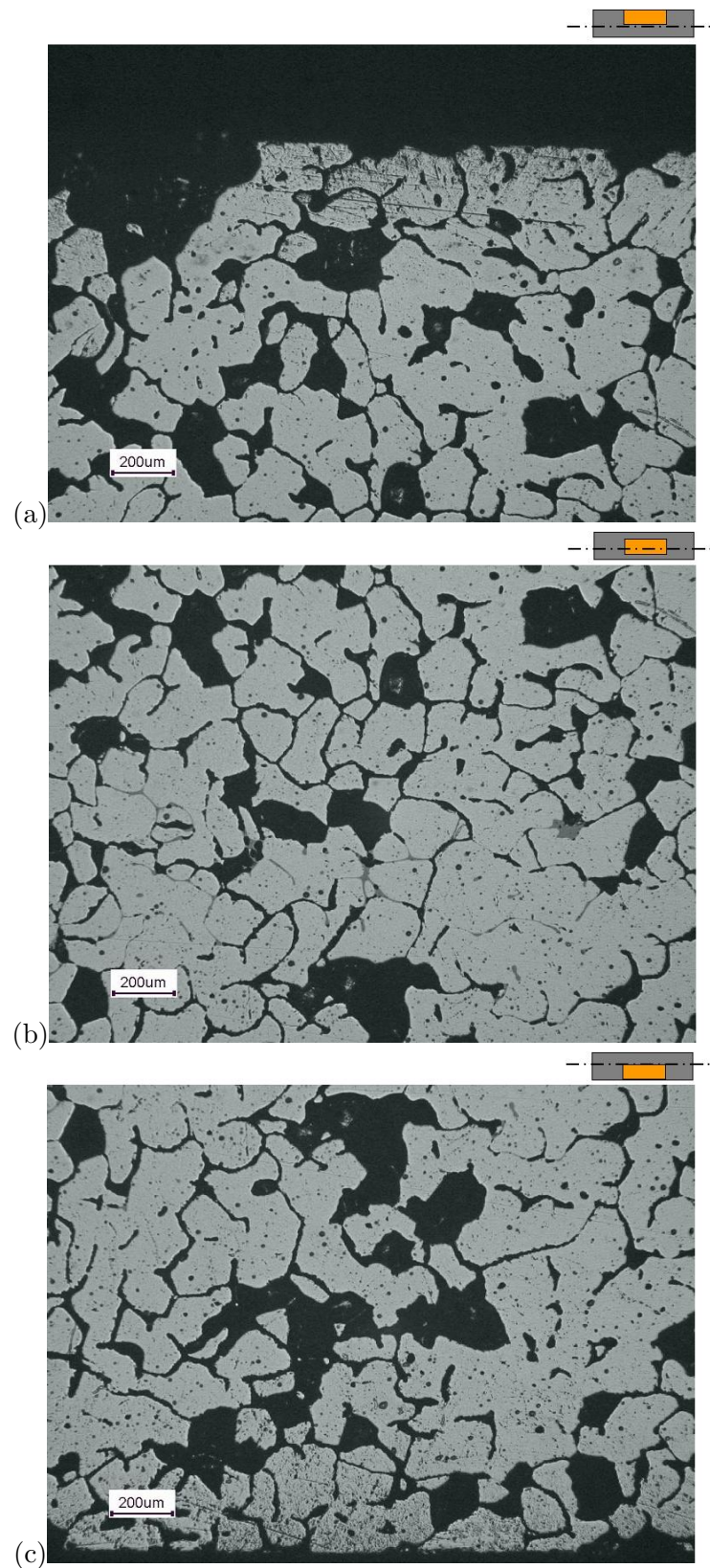


Fig. VI.17 – Position du front d'attaque dans une section transverse après 24 heures d'attaque, Zone A : (a) bord supérieur, (b) centre, (c) bord inférieur.

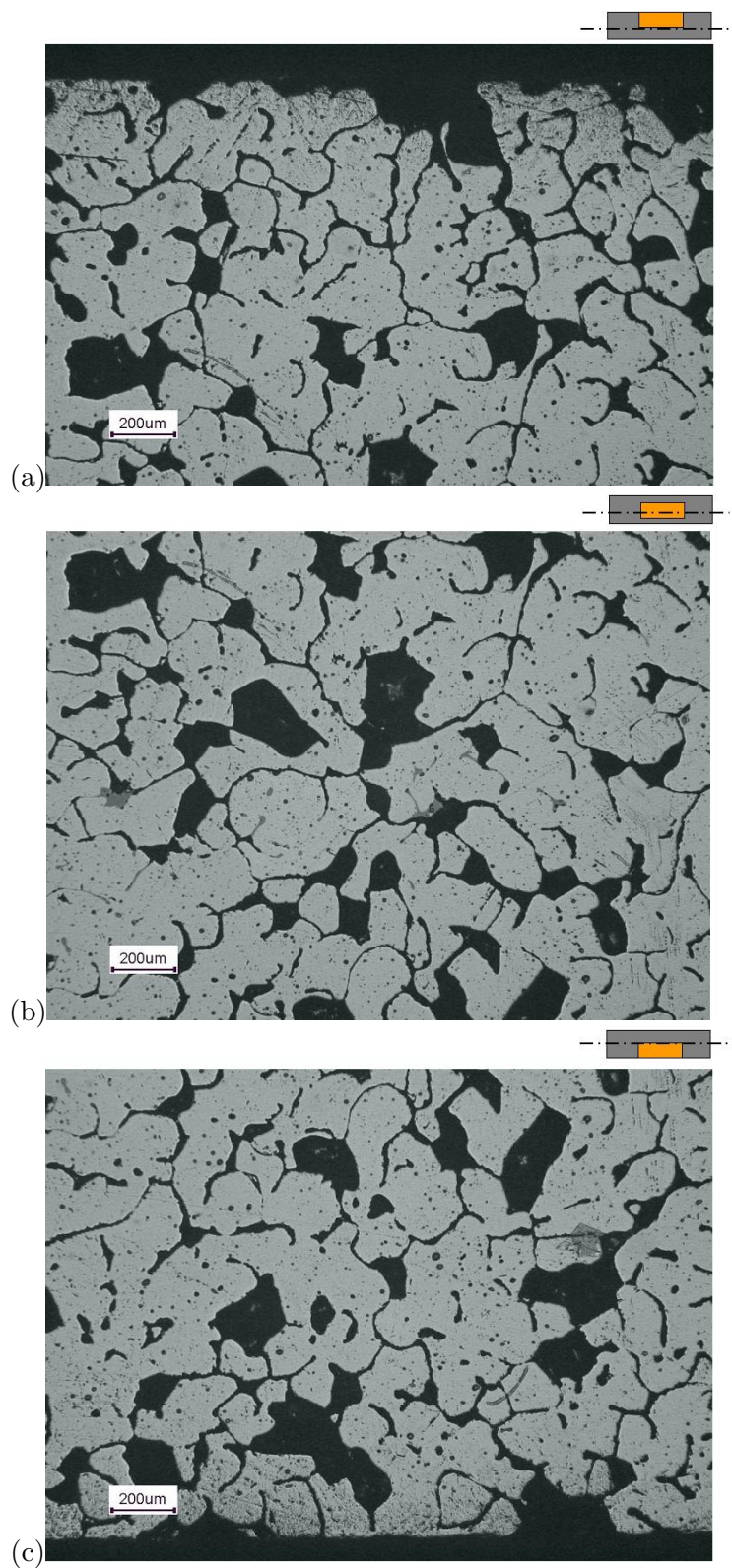


Fig. VI.18 – Position du front d'attaque dans une section transverse après 24 heures d'attaque, Zone B : (a) Bord supérieur, (b) Centre, (c) Bord inférieur.

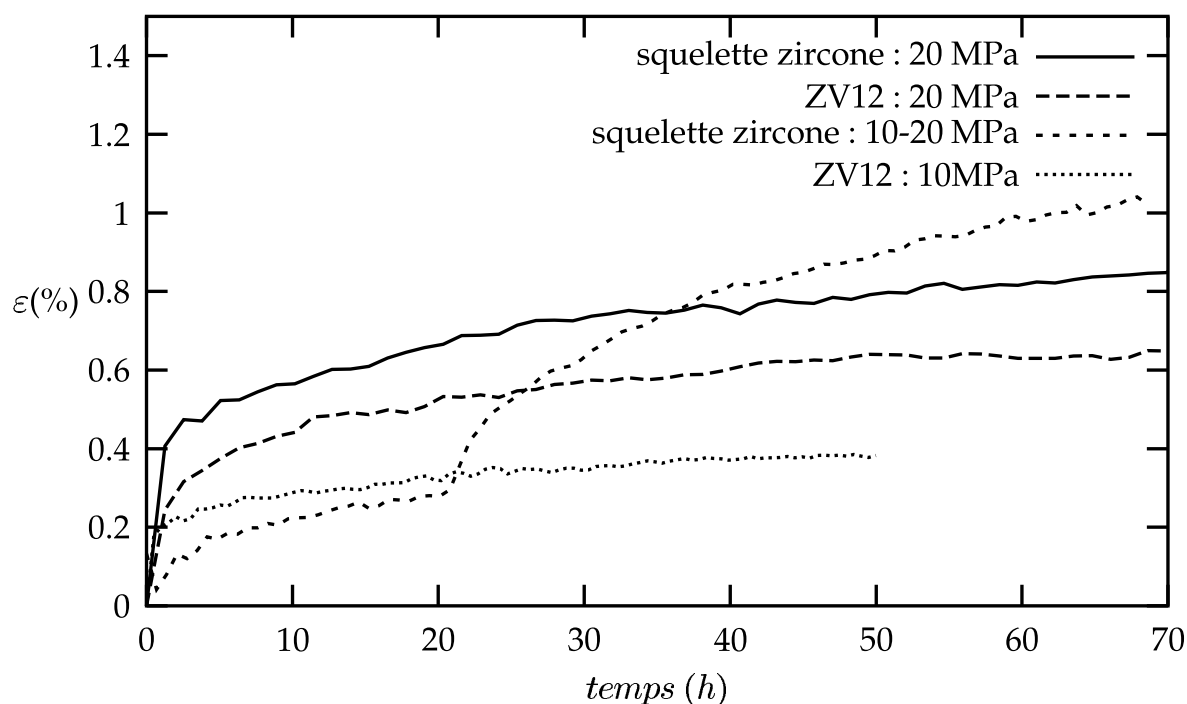


Fig. VI.19 – Courbes de fluage du matériau ZV12, à 1400°C, sous des contraintes variant entre 10 et 20 MPa, dans un état sain et après nettoyage de la phase vitreuse.

similaire. Les observations au microscope optique du squelette de zircon avant et après déformation montrent qu'il n'y pas d'endommagement notable (figure VI.20).

Ces résultats confirment les conclusions sur la forte connectivité tridimensionnelle des cristaux de zircon et sur le rôles des phases à haute température. A haute température, la déformation est gouvernée essentiellement par le squelette polycristallin de zircon alors que la phase vitreuse semble n'avoir aucun rôle structurant.

VI.3.2 Identification d'une loi en fluage pour la zircon à 1400°C

Dans cette section, nous identifions le comportement en fluage en compression de la zircon à 1400°C, telle qu'elle se présente dans les matériaux de l'étude. Nous avons réalisé des essais de fluage sur le squelette de zircon sous des contraintes variant entre 10 et 20 MPa. Une loi de fluage est ensuite identifiée par méthode inverse, à partir des résultats de ces essais, en utilisant la morphologie réelle 3D du squelette de zircon.

La loi de comportement utilisée, déjà présentée dans la partie A, est une loi de fluage avec écrouissage cinématique qui possède 4 paramètres à identifier : n , K , C et D . Nous rappelons qu'elle se met sous la forme suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^v = \dot{p} n_{ij} \quad (\text{VI.1})$$

avec :

$$\dot{p} = \left\langle \frac{J_2(\sigma_{ij} - X_{ij}) - R_0}{K} \right\rangle^n \quad (\text{VI.2})$$

$$\dot{X}_{ij} = \frac{2}{3} C \dot{\varepsilon}_{ij}^v - D X_{ij} \dot{p} \quad (\text{VI.3})$$

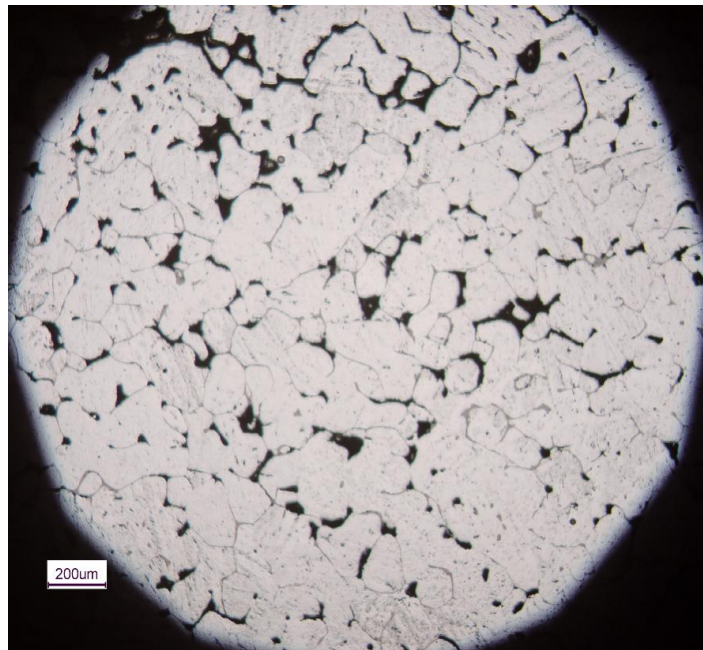


Fig. VI.20 – Microstructure du matériau ZV12 (cœur d'éprouvette) débarrassé de sa phase vitreuse, obtenue après déformation en fluage à 1400°C sous 20 MPa.

L'identification des paramètres de la loi est réalisée en utilisant un optimiseur implémenté sur le code de calcul Zebulon 8.4 et basé sur l'algorithme Levenberg-Marquardt (*ZseT/ZéBuloN*, 1997). Les paramètres ont été ajustés à partir d'un modèle numérique qui prend en compte la morphologie réelle 3D du squelette de zircone. A partir des calculs de percolation de la géométrie des phases, que nous avons présentés dans la partie C, nous avons accès à l'image 3D des parties connexes de la zircone réelle. Nous avons ensuite extrait sur ce volume de matière, de dimensions $336 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 1260 \mu\text{m}$, un cube de côté $200 \mu\text{m}$. Ce volume, illustré sur la figure VI.21, représente le volume élémentaire que nous avons utilisé pour l'identification. La fraction volumique de vide est d'environ 12.8%. Un maillage tétraédrique de ce volume est construit en utilisant la méthode de maillage présentée dans la partie C. Le nombre d'éléments est choisi de manière à obtenir une optimisation la plus rapide (nombre de degrés de liberté faible) tout en respectant la géométrie de la zircone. Le maillage que nous avons utilisé pour l'identification contient 6019 nœuds et 4146 éléments quadratiques (tétraèdres).

Après chaque calcul, nous calculons la déformation moyenne de l'agrégat que nous comparons à la réponse expérimentale. La déformation moyenne de l'agrégat est la somme de la déformation moyenne de la zircone et de celle du vide. Pour effectuer ce calcul, nous avons maillé les deux phases, zircone et vide, en considérant un comportement élastique très mou pour le vide. ¹

Les conditions aux limites que nous avons appliquées sont les suivantes :

- une pression (10-20 MPa) est appliquée sur la face supérieure ($z = 200$),
- les nœuds de la face inférieure sont bloqués en déplacement suivant la direction 3,
- deux nœuds sommets de la face inférieure sont bloqués en déplacement pour éviter

¹ Afin de vérifier que cette hypothèse ne perturbe pas les calculs, nous avons comparé un essai de fluage à vitesse de déformation imposée sur un agrégat, en maillant les deux phases, que nous comparons avec le même essai réalisé sur le même agrégat mais sans mailler le vide. Nous avons vérifié que les réponses moyennes de la zircone sont identiques dans les deux cas.

Température	n	K (MPa.s ^{1/n})	C (MPa)	D
1400°C	1.69	363907	4119	36

Tab. VI.6 – Valeurs des paramètres de la loi de fluage du squelette de zircone identifiée à 1400°C.

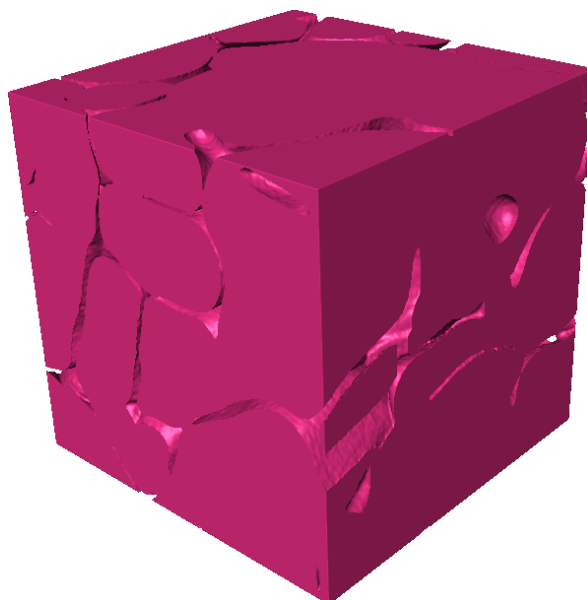


Fig. VI.21 – Image 3D de l'élément de volume utilisé pour l'identification d'une loi de fluage pour la zircone. Ce cube, de côté 200 μm , est extrait d'un gros volume, de dimensions 336 μm x 310 μm x 1260 μm , représentant l'image 3D des parties connexes de la zircone contenue dans le matériau ZV12.

- les modes de corps rigide : un nœud suivant les trois directions et un autre suivant la direction 2,
- les faces latérales sont laissées libres.

Les valeurs des paramètres obtenus après optimisation sont résumées sur le tableau VI.6.

La figure VI.22 illustre la réponse numérique en fluage du "VER" simulée à partir de ce jeu de paramètres. Cette courbe décrit correctement la courbe expérimentale de référence. Dans la section suivante, nous testons cette loi sur de plus gros volumes.

Nous pouvons faire quelques commentaires sur la loi que nous avons obtenue. La contrainte interne dans le matériau, qui tend à s'opposer à la sollicitation extérieure, évolue dans le temps et converge vers le rapport $\frac{C}{D}$ en traction-compression simple. Dans notre cas, cette contrainte interne limite vaut environ 114 MPa à 1400°C, la loi identifiée ne conduit donc qu'à du fluage primaire. L'expérience n'est pas assez longue pour mettre en évidence un régime secondaire très net.

VI.3.3 Simulation du comportement en fluage à 1400°C

Cette section est consacrée à la simulation du comportement en fluage en compression du matériau ZV12 à 1400°C. A cette température, la phase vitreuse est très fluide et semble n'avoir aucun rôle structurant. La déformation semble être gouvernée uniquement par la zircone. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé dans un premier temps les réponses en fluage du matériau biphasé, avec et sans phase vitreuse. Dans un

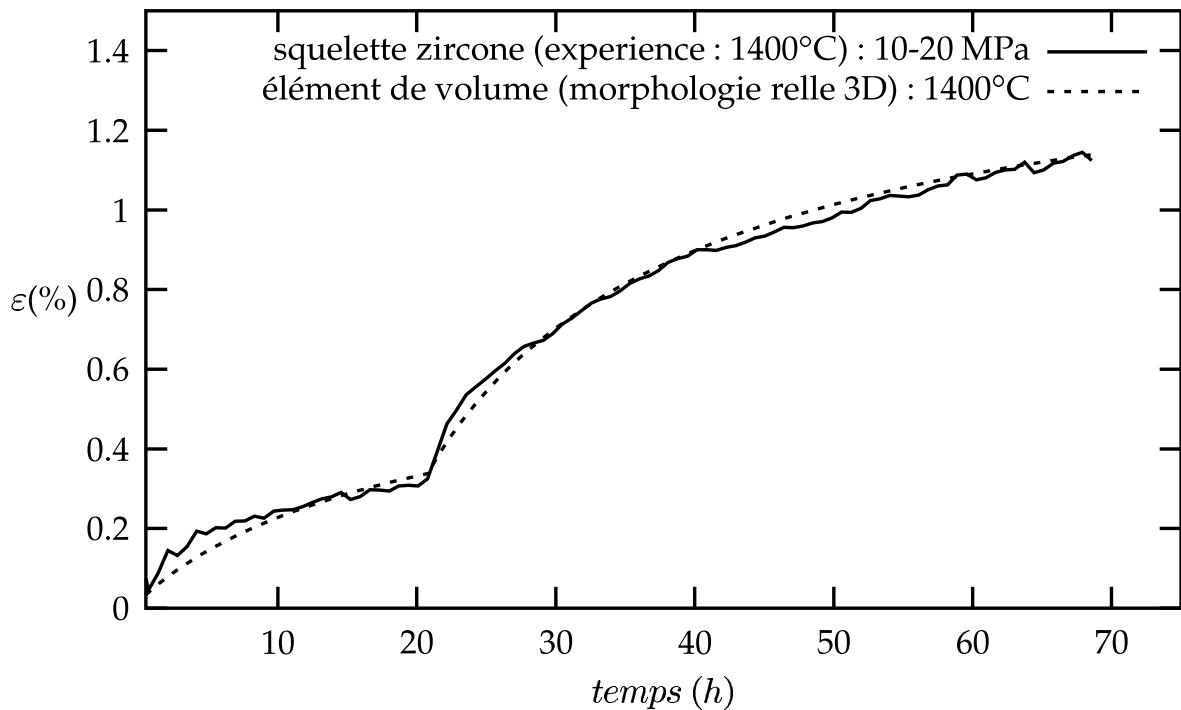


Fig. VI.22 – Identification, à partir d'un élément de volume prenant en compte la morphologie réelle 3D du squelette de zircon, d'un jeu de paramètres pour la loi en fluage du squelette de zircon : courbe expérimentale et simulée (résultat de l'identification).

second temps, nous étudions les contraintes locales dans la zircon au cours d'un essai de fluage. Tous les calculs présentés sont réalisés avec une densité de maillage estimée à $300 \mu\text{m}^3/\text{élément}$ pour une précision inférieure à 5%. Les éléments considérés sont des tétraèdres quadratiques. Les conditions aux limites appliquées sont identiques à celles décrites plus haut pour l'optimisation.

a) Influence de la viscosité de la phase vitreuse

À 1400°C , la contrainte d'écoulement dans la phase vitreuse est pratiquement négligeable. Pour vérifier que la phase vitreuse n'a pas de grande influence sur la déformation du biphasé, nous pouvons nous contenter d'un calcul sur un petit volume. Le volume que nous avons choisi pour l'étude est un cube de côté $250 \mu\text{m}$ (fraction volumique de phase vitreuse : 12.5%). Le maillage correspondant contient environ 60000 nœuds. Nous avons simulé deux essais de fluage, sous 10 et 20 MPa, avec et sans la phase vitreuse. Dans le second cas, nous maillons également le vide laissé par la phase vitreuse, afin d'avoir accès à la déformation moyenne du biphasé. La contrainte est appliquée sur une des faces du cube, suivant la direction 3 (Oz). La figure VI.23 illustre les déformations moyennes du biphasé dans les deux cas. Les réponses obtenues sont similaires. Nous avons également vérifié localement que les contraintes dans la zircon sont pratiquement semblables (figure VI.24).

b) Étude des contraintes dans la zircon

Dans cette section, nous étudions les contraintes locales dans la zircon au cours d'un essai de fluage réalisé à 1400°C sous 10 MPa. La phase vitreuse n'est pas prise en compte dans les calculs. Deux réalisations différentes sont considérées. Elles sont illustrées en figure VI.25.

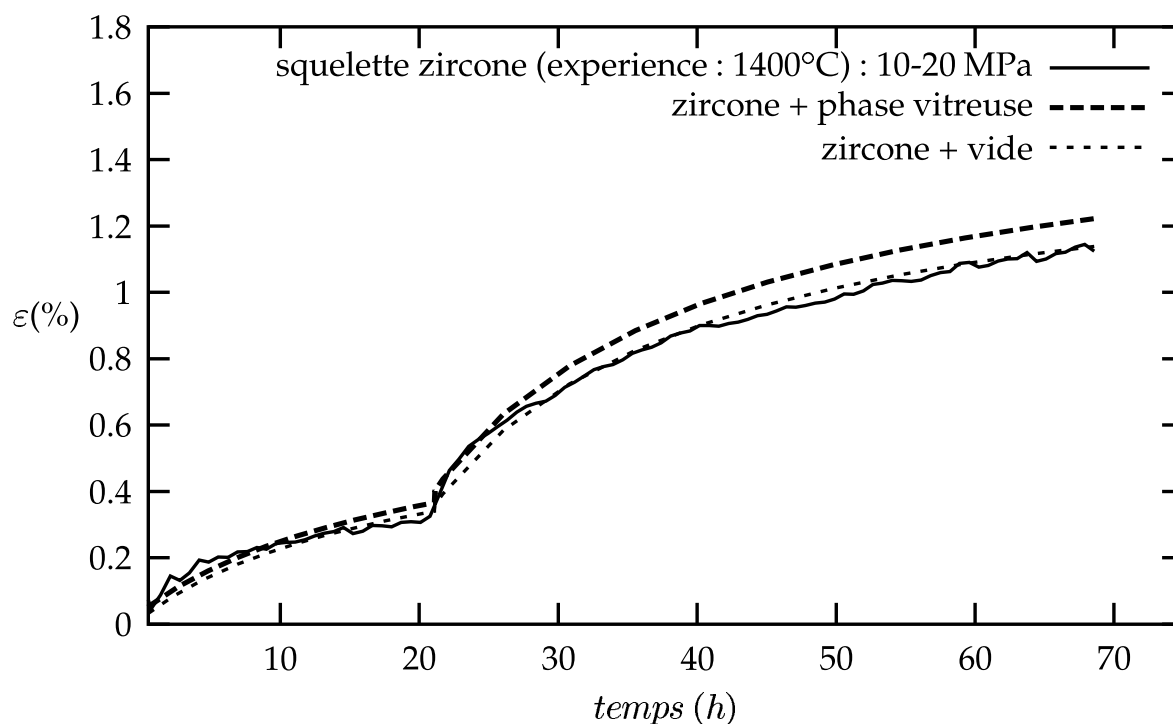


Fig. VI.23 – Réponses numériques en fluage du matériau ZV12, à 1400°C sous 10-20 MPa, obtenues avec et sans phase vitreuse.

Les dimensions de ces volumes sont $336 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. Les fractions volumiques de phase vitreuse sont de 11.6% et 12.3%. Les maillages contiennent environ 120000 nœuds. Comme dans la section précédente, nous maillons la zircon et le vide laissé par la phase vitreuse. Ce type de calcul est encore difficile à faire passer en parallèle sur de gros maillages. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi des volumes plus petits qui peuvent tourner sur une seule machine. La contrainte est appliquée suivant la direction (Oz). La figure VI.26 représente les réponses numériques en fluage obtenues pour les deux matériaux. Les résultats sont en bon accord d'une réalisation à l'autre et restent proches de l'expérience, ce qui justifie à posteriori la représentativité des volumes considérés. Il faudrait bien entendu considérer plus de réalisations afin d'estimer la moyenne et la dispersion des résultats.

Nous avons étudié, de manière statistique, l'évolution de la contrainte locale σ_{33} et de la contrainte de Von Mises σ_{mises} dans la zircon au cours de l'essai, pour les deux réalisations considérées. Ces histogrammes sont obtenus en triant et en classant, à un instant donné, les composantes de contraintes de tous les points d'intégration appartenant à la zircon (385675 points). La fréquence représente la fraction volumique de chaque phase, où la contrainte locale étudiée prend la valeur $\sigma \pm \Delta\sigma$ sur l'axe horizontale, avec $\Delta\sigma = 1 \text{ MPa}$ comme taille d'intervalle de classe. Ces résultats sont complétés par des cartes de contraintes que nous visualisons dans deux coupes situées à cœur d'un des matériaux.

La figure VI.27 illustre les résultats obtenus. Nous observons que les contraintes restent pratiquement homogènes au cours de l'essai. Les cartes de contraintes dans la zircon, indiquées en figures VI.28 et VI.29, mettent en évidence que les plus hauts niveaux de contraintes sont atteints là où la zircon s'interconnecte. Au niveau de certains points triples, nous observons que les niveaux de contraintes peuvent atteindre environ trois à quatre fois la valeur de la contrainte appliquée.

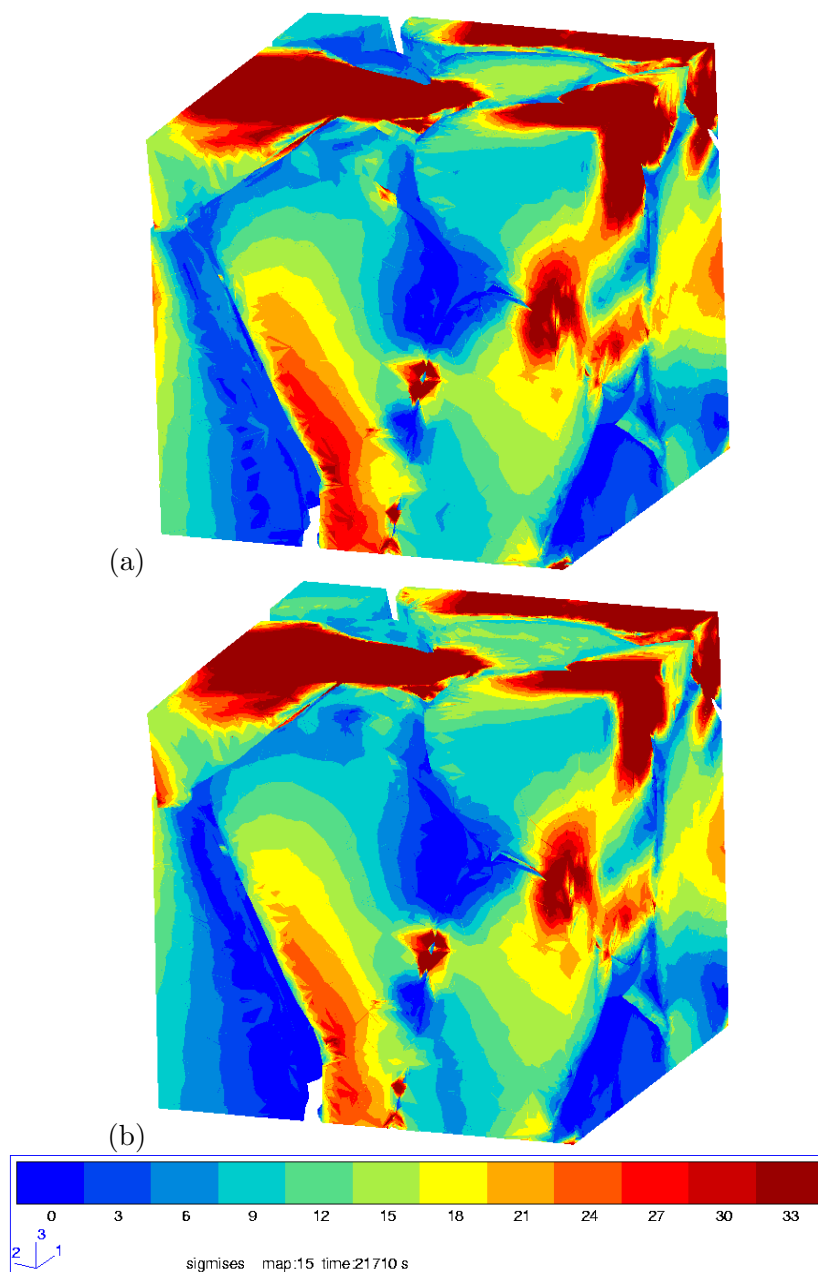


Fig. VI.24 – Contrainte de Von Mises dans le squelette de zirconie après 6 heures de fluage à 1400°C sous 10 MPa : (a) calcul avec phase vitreuse, (b) calcul sans phase vitreuse. La contrainte est appliquée suivant la direction 3 (Oz).

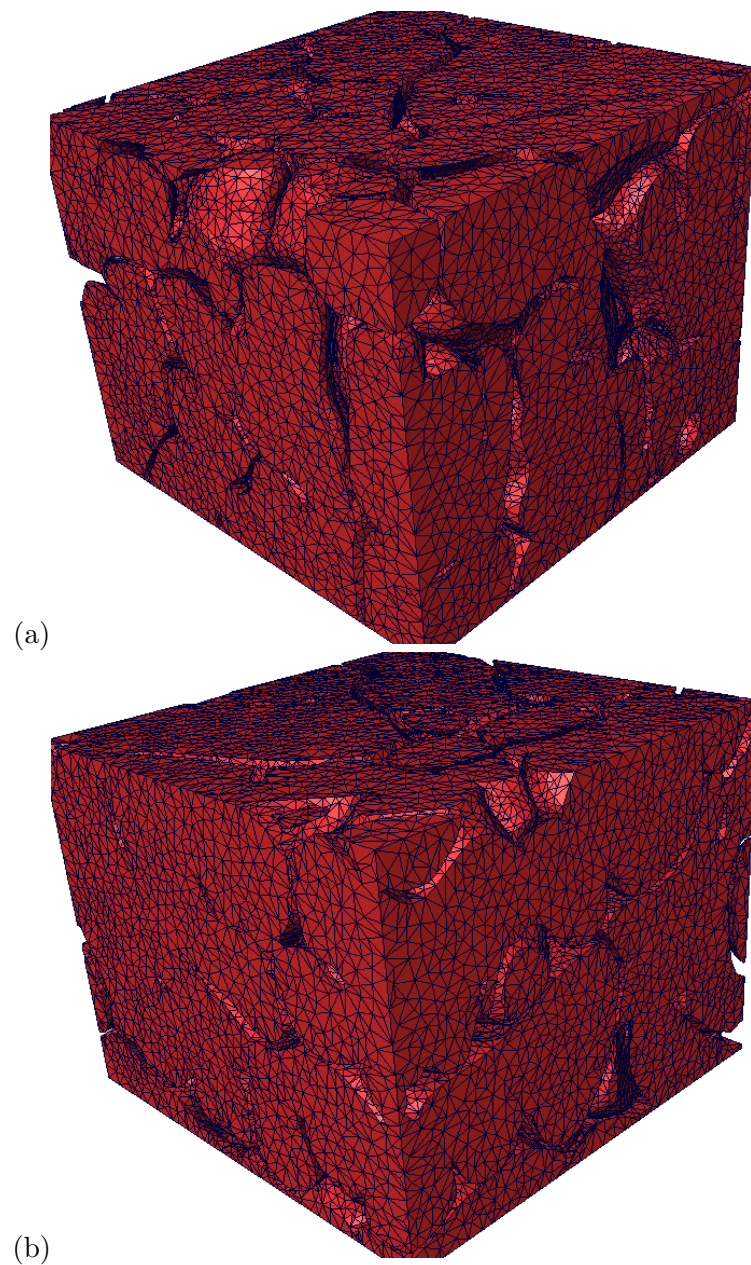


Fig. VI.25 – Maillage du squelette de zircone contenu dans le matériau ZV12 : (a) réalisation 1, (b) réalisation 2. Les dimensions de ces volumes sont $336 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$

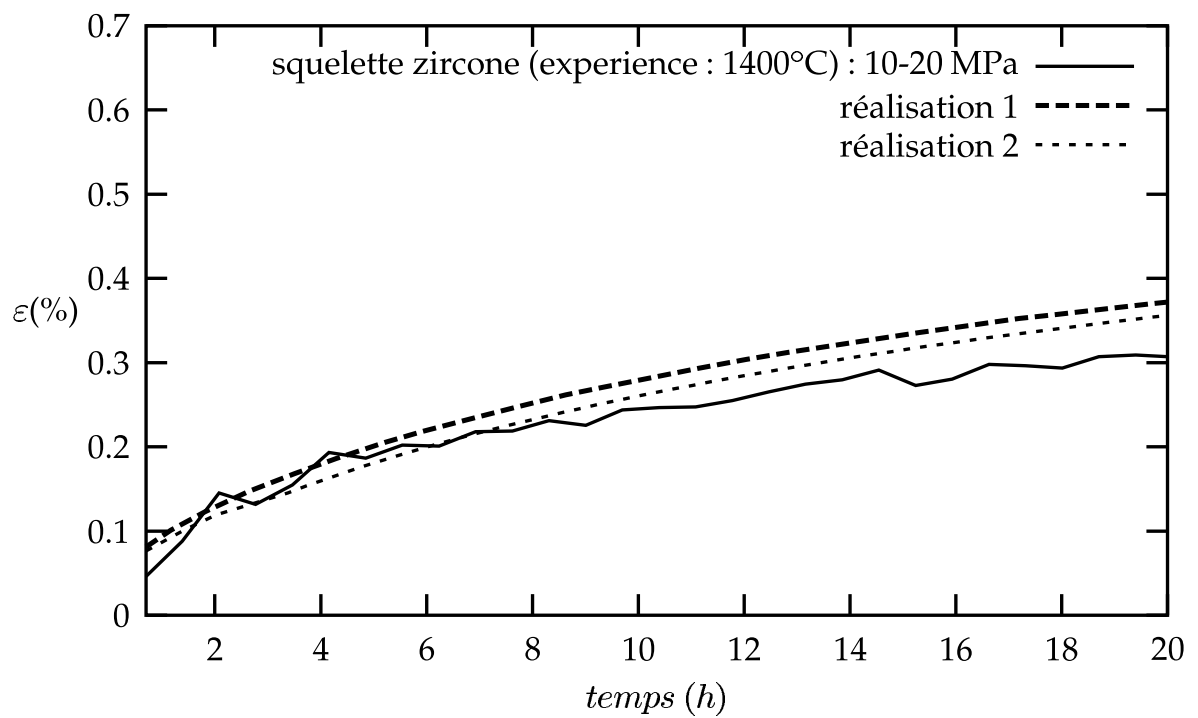


Fig. VI.26 – Réponses numériques en fluage du squelette de zircon, à 1400°C sous 10 MPa. La contrainte est appliquée suivant la direction 3 (Oz).

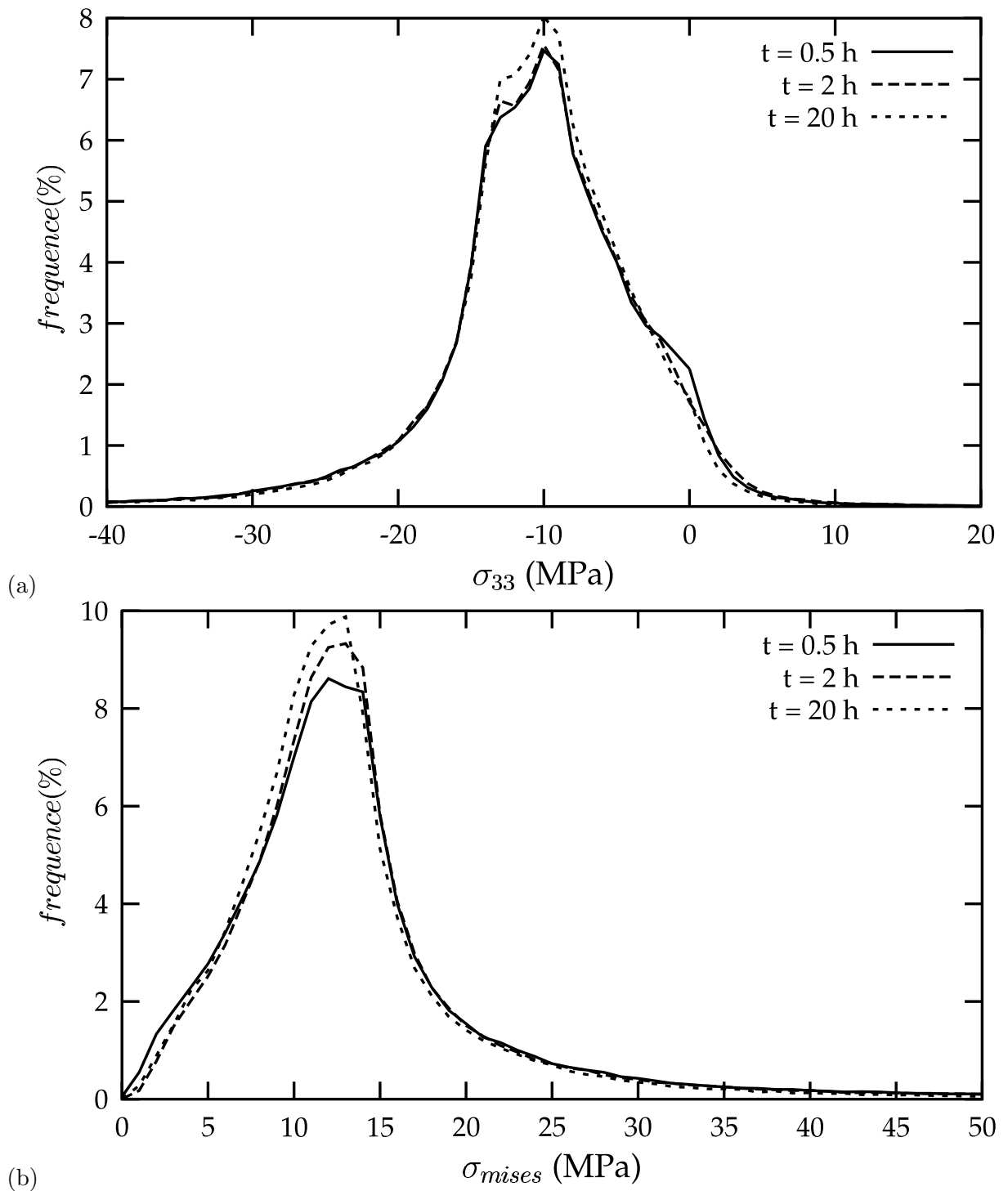


Fig. VI.27 – Évolution des contraintes dans le squelette de zircone au cours d'un essai de fluage, à 1400°C sous 10 MPa : (a) contrainte locale σ_{33} (MPa), (b) contrainte de Von Mises σ_{mises} (MPa). La contrainte est appliquée suivant la direction (Oz). Par souci de clarté, une seule réalisation est représentée.

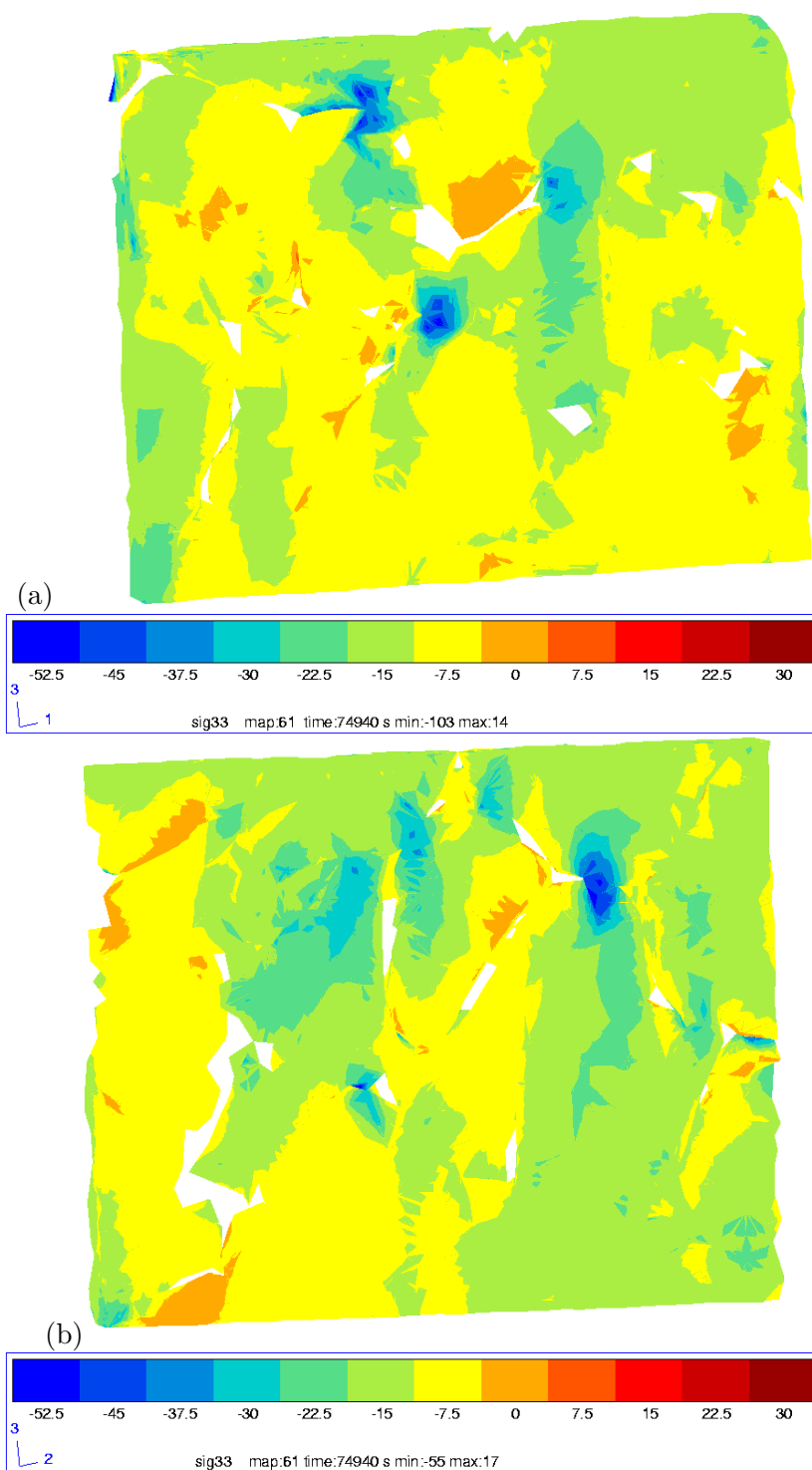


Fig. VI.28 – Contrainte locale, σ_{33} (MPa), dans la zircone, dans deux coupes situées à cœur du matériau, après 20 heures de fluage : (a) plan (xz), (b) plan (yz). Une contrainte de 10 MPa est appliquée suivant la direction 3 (Oz).

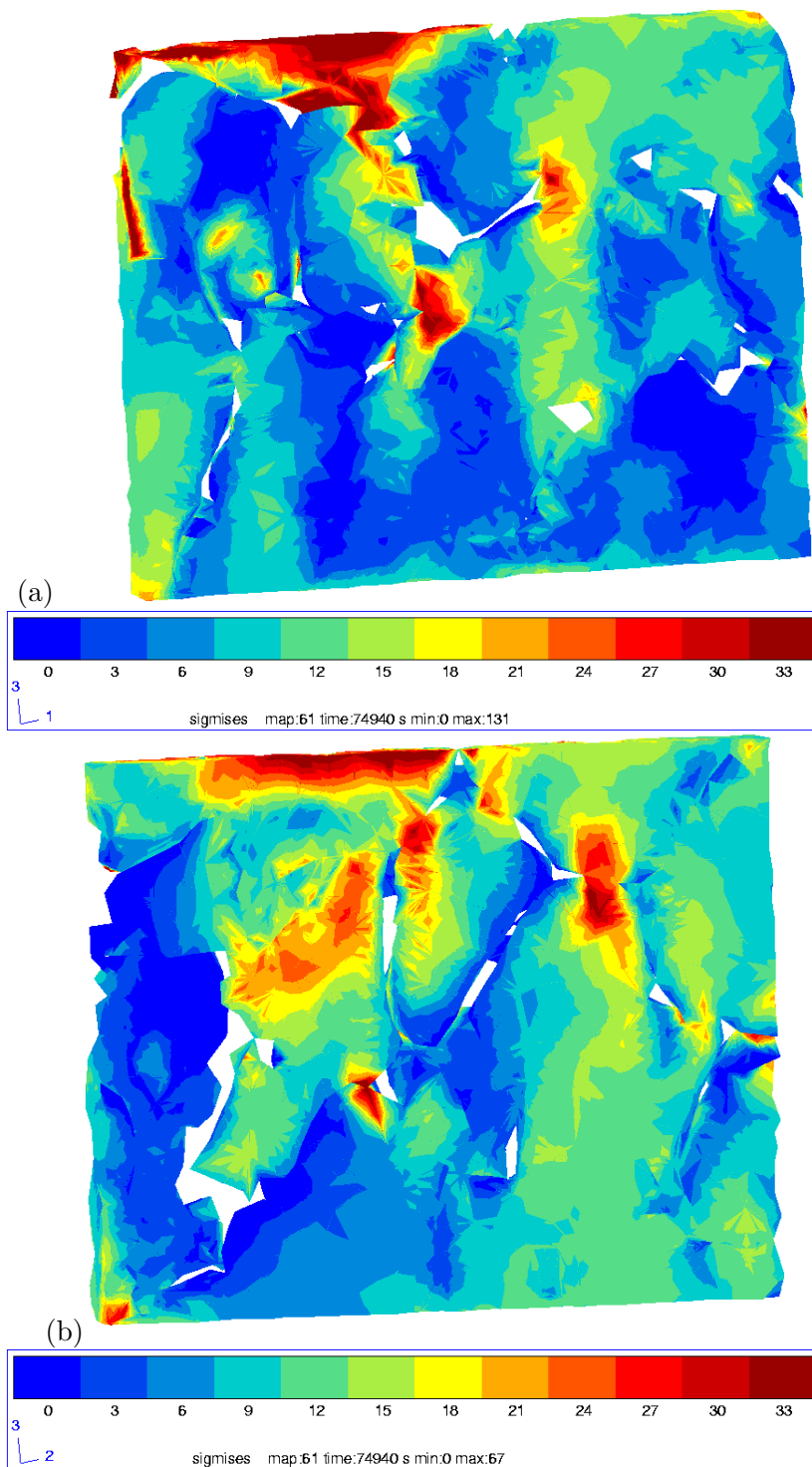


Fig. VI.29 – Contrainte de Von Mises, σ_{mises} (MPa), dans la zircone, dans deux coupes situées à cœur du matériau, après 20 heures de fluage : (a) plan (xz), (b) plan (yz). Une contrainte de 10 MPa est appliquée suivant la direction 3 (Oz).

Cinquième partie

**Applications : simulation des
phénomènes impliqués lors de la
"recuisson"**

Chapitre -VII-

Bibliographie

Le cycle de vie d'un réfractaire électrofondu comprend différentes étapes :

- la fusion et la coulée,
- la période dite de "recuisson", qui correspond à un refroidissement contrôlé des blocs,
- l'usinage et le pré-montage des blocs qui vont constituer le four verrier,
- la phase d'attrempage, qui correspond à la première chauffe du four verrier,
- la mise en service du four et les sollicitations en service (thermiques, mécaniques, corrosion, etc.).

Bien que chacune des étapes soit très importante, notre étude sera plus orientée vers la phase de "recuisson", étape très critique car elle conditionne l'état de contraintes résiduelles et d'endommagement dans lequel se trouvera le matériau à la fin du refroidissement, avant son utilisation.

VII.1 Étude du refroidissement à l'échelle d'un bloc

Même si la plupart des auteurs ont étudié le refroidissement en simples conditions élastiques, ces études ont permis une meilleure compréhension de l'évolution des températures et des contraintes dans un bloc massif de réfractaire électrofondu de type AZS (Alumine-Zircone-Silice) (Cockcroft et al., 1994a; Cockcroft et al., 1994b; Lu et al., 1998; Wang, 1999). Au cours du refroidissement, les forts gradients thermiques, conjugués à la transformation de phase de la zircone et au changement de viscosité de la phase vitreuse (celle-ci passe d'un comportement de type fluide newtonien à un comportement élastique), entraînent l'apparition de fortes contraintes locales qui provoquent une microfissuration.

Cockcroft et al. (Cockcroft et al., 1994a; Cockcroft et al., 1994b) ont développé et validé un modèle thermique pour simuler l'évolution de la température au sein d'un bloc en tenant compte des échanges de chaleur avec l'environnement (moule, air, surfusion, etc.). Les résultats mettent en évidence de forts gradients thermiques sur les coins et les faces du bloc au début de la solidification (quelques minutes), suivis d'une diminution de la vitesse de refroidissement liée à la surfusion qui apporte de la chaleur au système.

L'analyse de l'évolution des contraintes au sein du bloc est réalisée grâce à un modèle thermo-élastique. Le refroidissement se faisant de la surface vers le cœur, les contraintes dans le bloc évoluent de manière complexe et conduisent à la formation de zones en traction et de zones en compression. Les résultats révèlent principalement de fortes contraintes de traction

sur les coins et les faces du bloc en début de solidification, et également lors du passage de la transformation de phase de la zircone (de 940°C à 840°C), qui génère une vague de compression de la surface vers le cœur. Ces résultats conduisent les auteurs à proposer des solutions techniques afin d'améliorer le refroidissement. Des modifications sur les propriétés physiques des matériaux constituant le moule sont proposées afin d'améliorer le procédé de fabrication. Les auteurs préconisent la mise en place d'un agent de calage (isolant) placée à l'extérieur du moule afin de limiter et retarder le flux de chaleur et de réduire les forts gradients thermiques dans le réfractaire. Cette solution permet de minimiser les contraintes de traction dans le matériau.

Dans (Lu et al., 1998), les auteurs introduisent dans leur modèle un critère de Drucker-Prager pour tenir compte de la dissymétrie de comportement en traction et en compression. Ils étudient l'influence de certains paramètres, comme la taille des blocs ou la transformation de phase de la zircone, sur les contraintes et les déformations dans le matériau. Les résultats sont en accord avec ceux de Cockcroft et al.

Dans (Wang, 1999), l'auteur propose une modélisation numérique de la solution technique évoquée par Cockcroft et al. Il modélise les quatre parties qui constituent le système (réfractaire, moule, isolant, caisse) et étudie, pour chaque partie, l'influence de plusieurs paramètres (épaisseur, conductivité thermique, coefficients d'échange de chaleur) sur les gradients thermiques et les pics de contraintes critiques. Il en déduit un jeu de paramètres optimisés pour la réduction des contraintes.

VII.2 Synthèse des travaux du programme PROMETHEREF

Les travaux entrepris dans le cadre du projet Prometheréf (Boussuge, 2005) par les différents partenaires impliqués ont permis une compréhension plus riche, et à une échelle plus locale, des sollicitations thermo-mécaniques et de l'endommagement que subissent les réfractaires électrofondus au cours de la "recuisson".

VII.2.1 Étude de l'endommagement après traitements thermiques

E. Lataste (Lataste, 2005) a reproduit les sollicitations thermiques industrielles que subissent les réfractaires électrofondus sous forme de traitements thermiques. Elle a étudié le module d'Young des matériaux AZS et THTZ par la technique de vibration de barreau, avant et après traitements thermiques réalisés en dessous et au dessus du changement de phase de la zircone. Les résultats mettent en évidence deux domaines d'endommagement : un domaine de faible endommagement, en dessous du changement de phase de la zircone, entre 800°C et 1100°C qui se caractérise par une perte de module d'Young d'environ 5%, et un domaine de fort endommagement, au dessus de la température de changement de phase de la zircone, entre 1200°C et 1500°C, avec une perte de module d'Young d'environ 40%. Une analyse plus fine de la microstructure montre, pour un traitement thermique réalisé à une température inférieure à celle du changement de phase de la zircone, la présence de microfissures, peu nombreuses mais bien réparties en surface, dans la zircone et la phase vitreuse. E. Lataste note deux comportements particuliers de ces fissures. D'une part, les fissures présentes dans la zircone semblent contourner des obstacles qui pourraient correspondre aux plans du cristal. D'autre part, certaines fissures peuvent se propager d'une phase à l'autre sans discontinuité. Leur ouverture est faible (maximum 1 μm). Dans ce domaine de température, les deux phases sont élastiques et l'origine de ces fissures est attribuée principalement au différentiel de dilatation entre les phases.

Après un traitement thermique réalisé à une température supérieure à celle de la transformation de la zircone, la surface des échantillons présente un relief très accentué dans la zircone. Cette rugosité, conséquence du changement de phase de la zircone, révèle en surface différents plans intercrystallins. Les fissures semblent contourner ces plans. La taille des variants du cristal est d'environ 5 μm .

Lorsque le traitement thermique est effectué à une température supérieure à 1200°C, un autre type d'endommagement apparaît, qui se traduit par une décohésion entre la zircone et la phase vitreuse, avec des fissures qui ont une ouverture de quelques microns. L'origine de ces fissures provient des effets de la transformation de phase de la zircone et du différentiel de dilatation des phases en dessous de la température de transition vitreuse du verre (780°C).

VII.2.2 Mécanismes d'endommagement au cours d'un cycle thermique

Afin d'analyser les effets impliqués lors du refroidissement des matériaux, E. Lataste et E. Yeugo-Fogaing ont utilisé respectivement la technique de vibration de barreau et la technique d'échographie ultrasonore pour mesurer le module d'Young en fonction de la température, au chauffage et au refroidissement. De plus, E. Lataste a corrélé ses résultats, au chauffage et au refroidissement, avec des mesures d'émission acoustique et des observations in-situ en surface de la microstructure.

Les figures VII.1a et VII.1b illustrent les résultats obtenus pour les modules d'Young. Les résultats des deux auteurs sont en bon accord. L'allure des courbes présente une boucle d'hystérésis et une faible valeur initiale de module, ce qui est caractéristique d'un état endommagé du matériau à l'ambiante.

Afin d'expliquer l'influence du changement de phase de la zircone sur le module d'Young expérimental du matériau, E. Yeugo-Fogaing évoque deux types d'effets :

- un effet intrinsèque qualifié de "direct", lié à la différence de module d'élasticité entre la zircone monoclinique et la zircone tétragonale, comme l'illustre la figure VII.2,
- une effet extrinsèque qualifié "d'indirect", induit par le changement de volume et qui peut conduire à un endommagement.

Ces effets vont se cumuler au chauffage et s'opposer au refroidissement, comme nous allons le voir.

Nous observons, sur les courbes de la figure VII.1, qu'après une légère diminution au début du chauffage, le module d'Young se stabilise à partir de 500°C environ jusqu'à 1000°C. Autour de 1100°C, le module chute d'environ 25% sur un intervalle de température de 70°C. E. Yeugo-Fogaing observe que cette décroissance du module est plus importante que celle prévue, au chauffage, par un modèle analytique d'homogénéisation tenant compte uniquement du changement de module d'élasticité de la zircone associé au changement de phase. Au chauffage, la transformation de phase provoque donc les effets cumulés de la baisse de module intrinsèque de la zircone et de celle associée à l'endommagement. Cet endommagement est lié à la transformation de phase de la zircone qui s'accompagne d'une diminution de volume d'environ 4% pour de la zircone pure (passage d'une structure monoclinique à une structure tétragonale). Cette diminution de volume entraîne la formation de fissures dans la zircone et des décohésions aux interfaces zircone-verre, qui se traduisent par une activité acoustique intense.

Le module d'Young augmente ensuite entre 1200°C et 1500°C. Cette "guérison" du matériau est probablement liée à la fluidité de la phase vitreuse à haute température, qui lui permet de combler les fissures. Au chauffage, en dehors du changement de phase de la zircone, E. Lataste constate que le matériau émet peu d'activité acoustique.

Au refroidissement, l'activité acoustique est faible entre 1500°C et 1000°C. En dessous de 1000°C, trois phénomènes importants se dégagent.

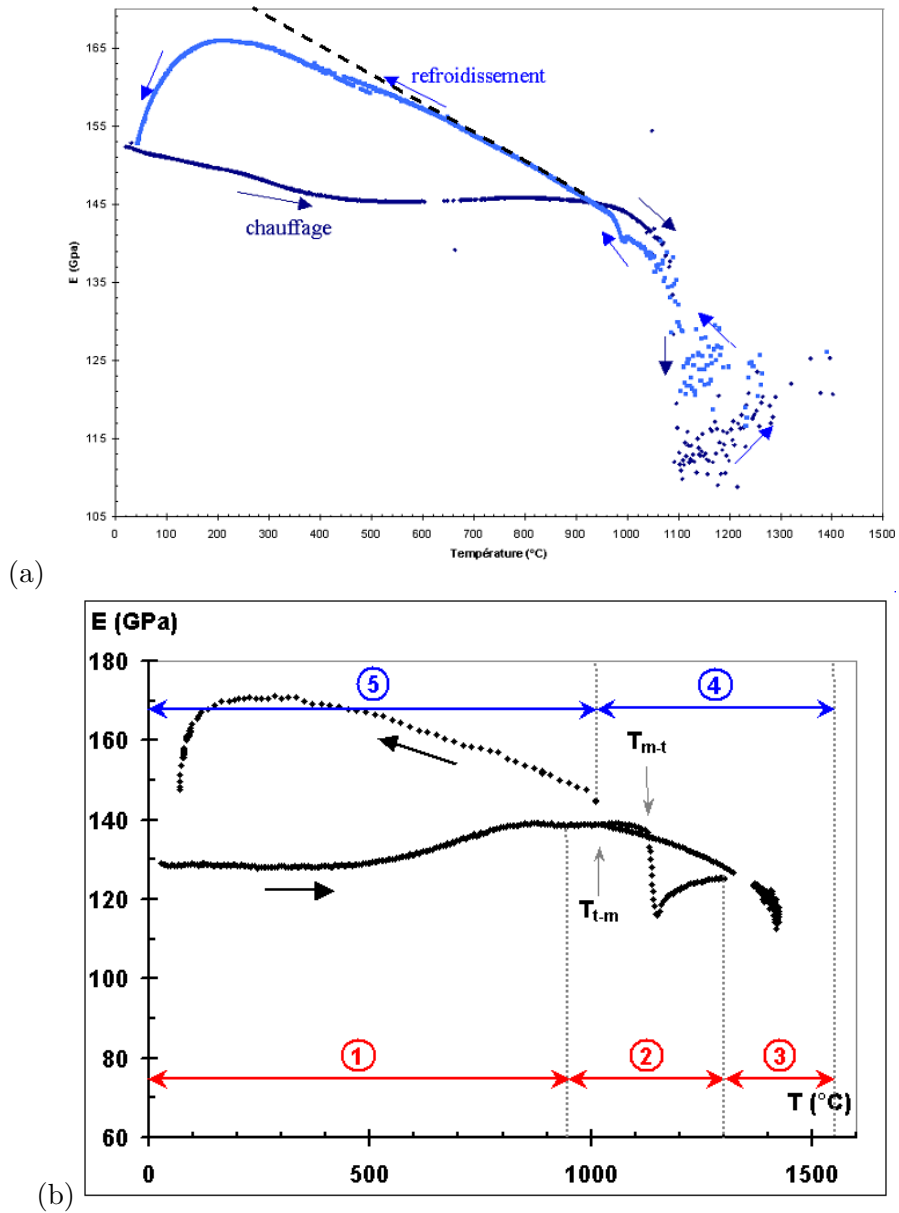


Fig. VII.1 – Évolution du module d'élasticité du matériau ZV12 en fonction de la température mesuré par deux techniques différentes : (a) vibration de barreau (Lataste, 2005), (b) échographie ultrasonore (Yeugo-Fogaing, 2006).

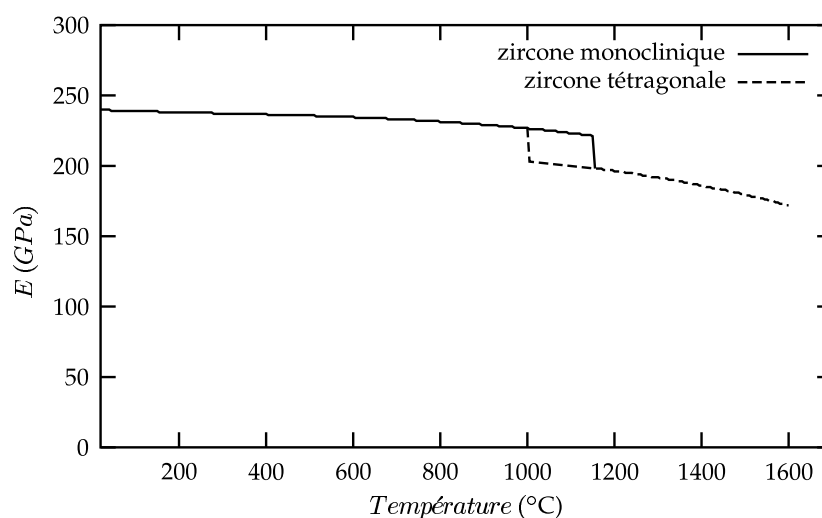


Fig. VII.2 – Module d'Young (GPa) de la zirconie en fonction de la température. (Yeugo-Fogaing, 2006).

Le premier phénomène correspond à la transformation inverse de la zirconie. Celle-ci se traduit cette fois-ci par une augmentation de volume (passage d'une structure tétragonale à une structure monoclinique), qui entraîne une légère augmentation du module d'Young. Cette fois-ci, l'augmentation de module est moins importante que celle induite, au refroidissement, par le seul changement de la rigidité de la zirconie. Il semble donc, qu'au refroidissement, l'expansion associée au changement de phase induit une microfissuration, effet qui s'oppose à l'augmentation de module d'élasticité de la zirconie. D'ailleurs E. Lataste a constaté qu'au moment du passage de la transformation inverse de la zirconie, l'activité acoustique reprend dans le matériau, et ceci jusqu'à température ambiante, ce qui révèle un endommagement principalement dans la zirconie (la phase vitreuse est encore assez fluide pour accommoder les contraintes).

Le deuxième phénomène se situe en dessous de la température de transition de la phase vitreuse T_g (780°C). En raison des désaccords dilatométriques entre les constituants, un endommagement apparaît dans le matériau. Cet endommagement est présent dans les deux phases, mais plus particulièrement dans la phase vitreuse :

- la phase vitreuse devient élastique et ne peut plus accommoder les contraintes induites par le différentiel de dilatation avec la zirconie ; les observations microstructurales d'E. Lataste révèlent une microfissuration de la phase vitreuse et des décohésions aux interfaces zirconie-verre,
- contrairement à la zirconie tétragonale, la dilatation thermique dans la zirconie monoclinique est anisotrope (Lang, 1964; Begley et Herndon, 1971) comme l'indique E. Yeugo-Fogaing ; par exemple, à 264 °C, les coefficients d'expansion de la zirconie monoclinique suivant les axes a, b et c sont respectivement $8.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, ce qui peut entraîner l'apparition de contraintes entre cristaux d'orientations différentes.

Au cours du refroidissement, il y a alors compétition entre une augmentation du module d'Young du matériau, liée à l'augmentation classique de rigidité des phases associée à la décroissance de la température, et une diminution du module, liée à la microfissuration des phases. L'écart entre, d'une part, l'évolution de la courbe réelle du module de 900°C à 200°C et, d'autre part, la pente de cette courbe à 900°C (en pointillé sur la courbe de la figure VII.1a) que l'on peut associer à une évolution idéale sans endommagement, représente la

perte de rigidité du matériau liée à l'endommagement. Cet écart augmente lentement aux alentours de 700°C et ensuite progressivement jusqu'à 200°C.

Le troisième phénomène se situe entre 400°C et 200°C suivant les échantillons. A cette température, la fissuration est si importante qu'elle implique une chute du module d'Young du matériau jusqu'à la température ambiante. Cette partie n'est pas visible sur la courbe d'E. Yeugo-Fogaing (figure VII.1b) à cause d'un problème expérimental. E. Lataste observe que le matériau continue de se microfissurer pendant plusieurs jours, après retour à l'ambiante, avant de se stabiliser.

En résumé, les sollicitations que subissent les réfractaires électrofondus au cours de leur refroidissement sont de plusieurs natures :

- de forts gradients thermiques,
- du fluage à haute température,
- le passage du changement de phase de la zircone (aux alentours de 1000°C au refroidissement) qui peut affecter le comportement mécanique du matériau et qui peut conduire à un endommagement,
- une microfissuration, à des températures sensiblement inférieures à la température de transition vitreuse du verre $T_g = 780^\circ\text{C}$, créée par le différentiel de dilatation des phases et qui entraîne une chute du module d'Young vers 200°C,
- cette chute du module d'Young va se poursuivre pendant plusieurs jours à température ambiante (corrosion sous contrainte),

Dans notre étude, nous utiliserons notre modèle pour l'appliquer au refroidissement des matériaux. Notre approche est différente, mais complémentaire, des approches utilisées dans la bibliographie. Nous couplerons la morphologie réelle 3D des matériaux de l'étude avec la méthode des éléments finis. Nous ne travaillerons pas à l'échelle d'un bloc mais à une échelle beaucoup plus locale (environ 1 mm³ de matière) en tenant compte des phases en présence : zircone et phase vitreuse. Nous simulerons la fin du refroidissement en conditions élastiques et viscoplastiques, en dessous du changement de phase de la zircone. Les résultats nous permettront de proposer des solutions afin de diminuer la formation de fissures au cours du refroidissement et donc d'améliorer la faisabilité des matériaux.

Chapitre -VIII-

Simulation du refroidissement de 800°C à l'ambiante

Dans cette section, nous étudierons le refroidissement du matériau ZV12 de 800°C à l'ambiante, en prenant en compte la viscoplasticité de la phase vitreuse. La zircone est supposée élastique. L'histoire thermomécanique du matériau n'est pas prise en compte (solidification, fluage à haute température, changement de phase de la zircone, etc.). Nous faisons donc l'hypothèse qu'il n'y pas de contrainte interne dans le matériau à 800°C. La taille des volumes considérés étant très faible devant celle des blocs, nous ne tenons pas compte des gradients thermiques (refroidissement isotherme à l'échelle de notre volume). Dans un premier temps, nous étudierons les contraintes résiduelles dans le matériau au cours du refroidissement et nous discuterons des risques de microfissuration. Dans un second temps, nous recenserons les mécanismes d'endommagement possibles dans les phases et nous nous concentrerons sur l'endommagement dans la phase vitreuse. Dans le but d'améliorer la fabrication du matériau, nous testerons l'influence de plusieurs paramètres sur les risques d'endommagement : vitesse de refroidissement, propriétés thermiques et mécaniques de la phase vitreuse.

VIII.1 Conditions de calcul

VIII.1.1 Conditions aux limites

Nous effectuons un calcul élasto-thermo-viscoplastique, en imposant à tous les nœuds du maillage une décroissance de température de 800°C à l'ambiante. Les surfaces extérieures sont libres d'effort.

VIII.1.2 Volumes élémentaires

Les calculs ont été réalisés à partir de deux volumes élémentaires illustrés en figures [VIII.2](#) et [VIII.3](#). Les dimensions des volumes sont 336 μm x 310 μm x 630 μm . Les éléments sont des tétraèdres quadratiques à 10 nœuds et 4 points d'intégration. Les maillages contiennent 1229967 nœuds (901813 tétraèdres dont 329099 dans la phase vitreuse). Le maillage de la phase vitreuse est plus raffiné que celui de la zircone. Il existe un rapport 3 environ sur la taille de maille entre les phases.

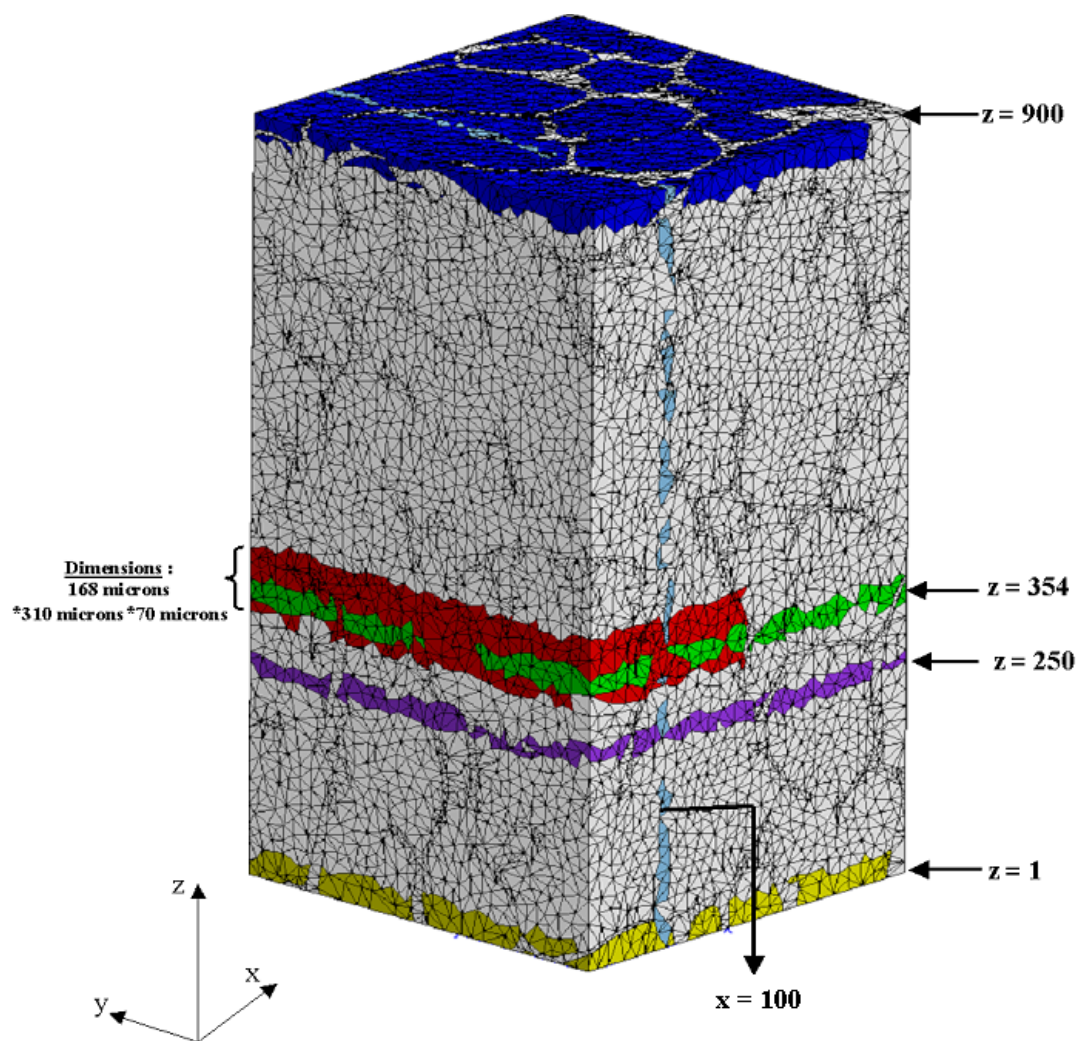


Fig. VIII.1 – Zones choisies pour l'étude du refroidissement de 800°C à l'ambiante.

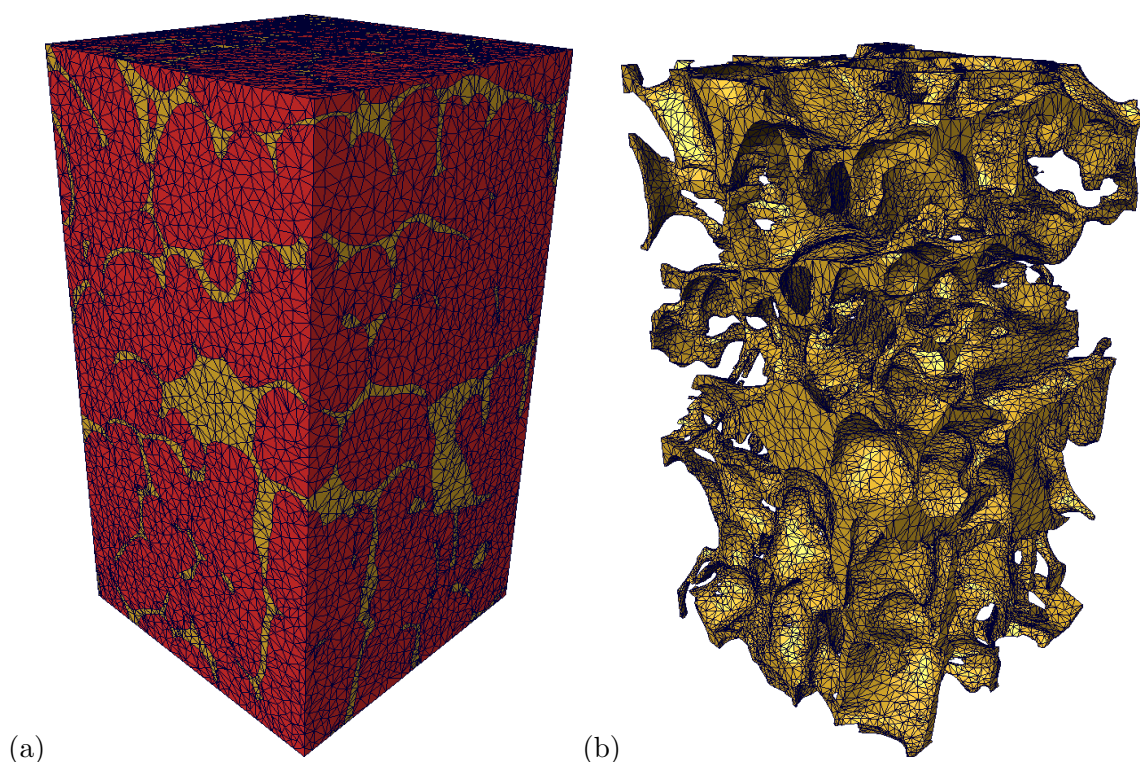


Fig. VIII.2 – Réalisation 1 du matériau ZV12 : (a) maillage 3D de l'agrégat, (b) phase vitreuse associée.

Les fractions volumiques de phase vitreuse calculées dans ces volumes après segmentation sont d'environ 12.7% (réalisation 1) et 11.8% (réalisation 2). La taille caractéristique des hétérogénéités dans le matériau ZV12, déterminée à partir de calculs de covariance 3D dans la partie C, est d'environ $60 \mu\text{m}$. Cette taille est environ dix fois inférieure à la plus grande dimension des volumes et six fois inférieure aux dimensions de la section du volume, ce qui semble suffisant comme information statistique. La représentativité des volumes dépend de la propriété étudiée, de la précision souhaitée, du contraste des propriétés entre les constituants, du nombre de réalisations et de la fraction volumique des constituants (cf. annexe A). Dans ce qui suit, les contraintes résiduelles dans le matériau sont analysées et comparées pour les deux réalisations considérées.

VIII.1.3 Calcul parallèle

Les maillages des volumes de l'étude nécessitent des coûts de calcul très importants (environ 3.7 millions de degrés de liberté). Nous avons donc eu recours au calcul parallèle. La version utilisée est celle du code Zébulon présentée dans (ZseT/ZéBuloN, 1997). Le problème est résolu en utilisant la méthode FETI (Finite Element Tearing and Interconnecting method) (Farhat et Roux, 1994; Feyel, 1998). Le principe est basé sur un algorithme de décomposition en sous-domaines. Le maillage est découpé en plusieurs sous-domaines comme l'illustre la figure VIII.4a. Chaque sous-domaine (figure VIII.4b) donne lieu à un problème résolu indépendamment. Afin d'assurer la compatibilité des déplacements entre les sous-domaines, un problème d'interface est ajouté et résolu par un algorithme de gradient conjugué. Les données échangées entre les différentes tâches utilisent le protocole de communication PVM. Pour notre étude, le maillage est décomposé en 24 sous-domaines. Un cluster de 12 bi-processeurs (8 Go par bi-processeur) est utilisé. Le calcul nécessite environ 60 Go de mémoire

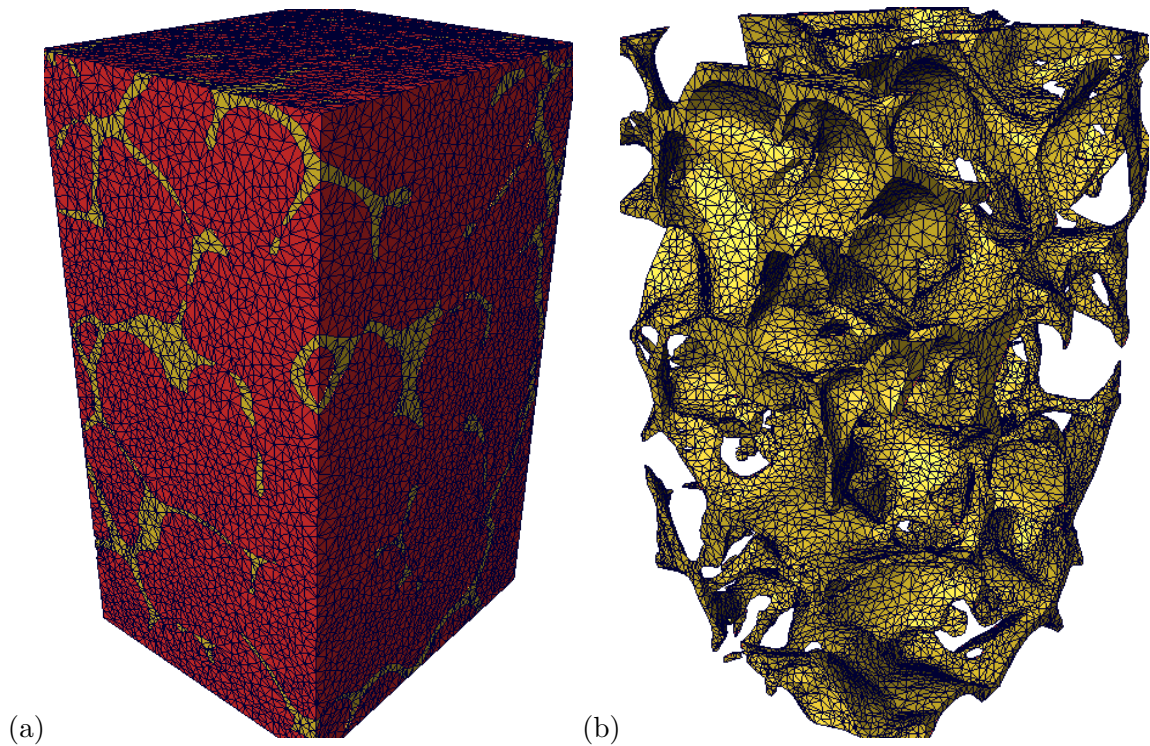


Fig. VIII.3 – Réalisation 2 du matériau ZV12 : (a) maillage 3D de l'agrégat, (b) phase vitreuse associée.

et dure 30 minutes en conditions élastiques et 36 heures en conditions viscoplastiques.

VIII.1.4 Zones sélectionnées pour l'étude

Pour une meilleure exploitation et une bonne compréhension des résultats, nous avons sélectionné des zones d'intérêt que nous avons obtenues en découpant le maillage de l'étude. Le volume de l'étude est un empilement de coupes 2D suivant l'axe (Oz) (900 coupes au total). Un point du volume est repéré par ses coordonnées (x, y, z). La figure VIII.1 illustre les zones que nous choisissons d'étudier dans ce volume. Elles apparaissent en couleur. Les coupes en violet et en vert sont situées au cœur du matériau et correspondent aux sections $z = 250$ et $z = 354$ du volume (plan (xy)). Les coupes en jaune ($z = 1$) et en bleu foncé ($z = 900$) sont situées en surface du matériau. La coupe en bleu clair est située au cœur du matériau et correspond à la section $x = 100$ (plan (yz)). Enfin, la zone en rouge est délimitée par les plans $z = 350$, $z = 450$ et par la région $x < 240$. Les dimensions de cette zone sont : $168 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$. Ces zones d'étude sont choisies de façon à ce que la fraction volumique de phase vitreuse soit environ égale à 12%.

VIII.2 Étude des contraintes résiduelles

Nous effectuons un refroidissement de 800°C à l'ambiante avec une vitesse de refroidissement de 100°C/h. La vitesse de refroidissement choisie est identique à celle utilisée par E. Lataste (Lataste, 2005) pour étudier expérimentalement le module d'Young du matériau au cours du refroidissement par la technique de vibration de barreau. La zircone est supposée élastique. Pour la phase vitreuse, une loi de fluage de type Norton est utilisée avec

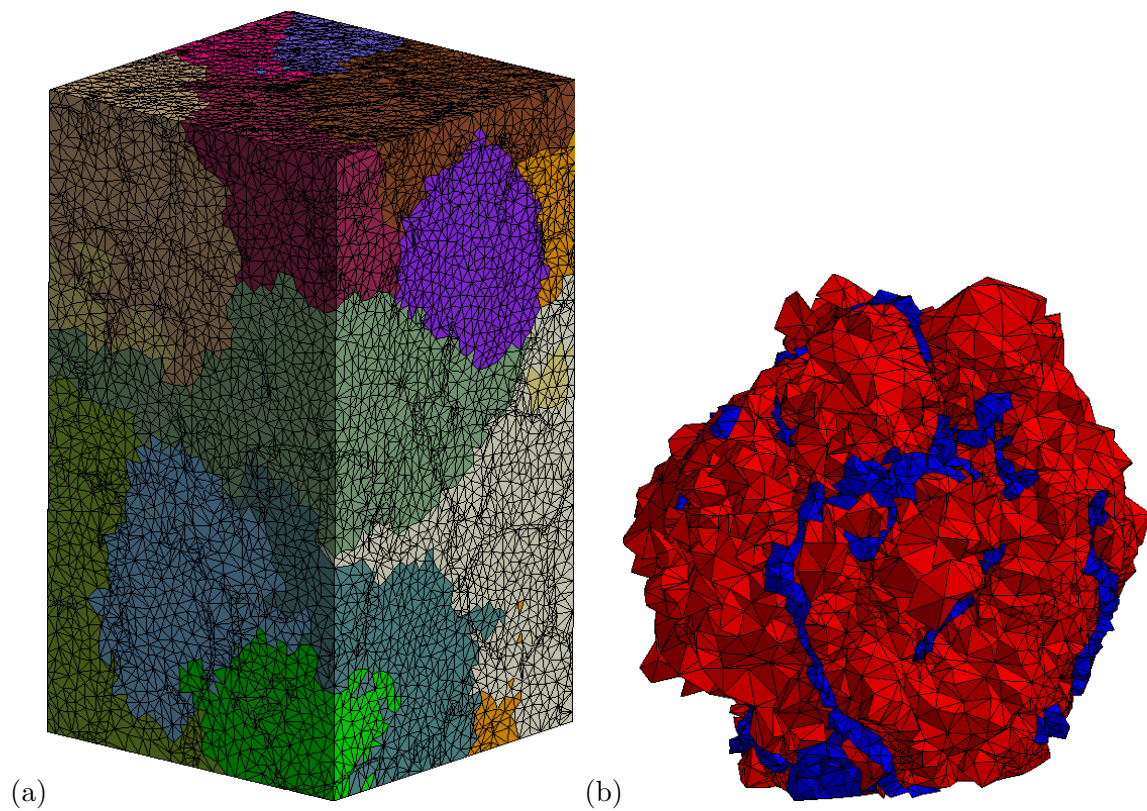


Fig. VIII.4 – Calcul parallèle du refroidissement : (a) découpage en 24 sous-domaines du maillage 3D du matériau ZV12 de dimensions : $336 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 630 \mu\text{m}$. Chaque couleur correspond à un sous-domaine, (b) exemple d'un sous-domaine du maillage contenant environ 50000 nœuds. La zircone est en rouge et la phase vitreuse en bleu.

Phase vitreuse	$\sigma_{11} > 0$	$\sigma_{11} > 20$ MPa	$\sigma_{11} > 50$ MPa	$\sigma_{11} > 100$ MPa
Probabilité	2.8%	1.1%	0.3%	0.08%
Zircone	$\sigma_{11} > 150$ MPa	$\sigma_{11} > 200$ MPa	$\sigma_{11} > 300$ MPa	$\sigma_{11} > 500$ MPa
Probabilité	3.1%	1.5%	0.4%	0.04%

Tab. VIII.1 – Probabilité d'apparition des contraintes maximales de traction σ_{11} dans les phases à la fin du refroidissement.

$n = 1$, K étant identifié à partir de la courbe de viscosité expérimentale du verre, jusqu'à 20°C.

Nous étudions dans cette section, de manière statistique, l'évolution des contraintes locales au cours du refroidissement, pour deux réalisations différentes du matériau ZV12. A partir des simulations, nous déterminons, dans chaque phase, à différentes températures, les histogrammes des six composantes de contraintes et de la contrainte de von Mises. Ces histogrammes sont obtenus en triant et en classant, pour une température donnée, les composantes de contraintes de tous les points d'intégration appartenant à chaque phase. Le maillage de l'étude contient 4509065 points d'intégration : 1645495 dans la phase vitreuse et 2863570 dans la zircone. La fréquence représentera la fraction volumique de chaque phase, où la contrainte locale étudiée prend la valeur $\sigma \pm \Delta\sigma$ sur l'axe horizontal, avec $\Delta\sigma = 1$ MPa comme taille d'intervalle de classe. Ces résultats sont complétés par des cartes de contraintes que nous visualisons, à cœur, dans des coupes 2D du matériau.

VIII.2.1 Distributions de contraintes dans la phase vitreuse

Les figures VIII.5, VIII.6, VIII.7, VIII.8, VIII.9, VIII.10 et VIII.11 illustrent, au cours du refroidissement, dans la phase vitreuse, l'évolution des histogrammes de contraintes σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , σ_{12} , σ_{23} , σ_{31} et de la contrainte de von Mises σ_{mises} . De manière générale, les distributions ont des allures de gaussienne et sont "symétriques" par rapport à leur valeur moyenne. Chaque distribution est caractérisée par sa moyenne et sa dispersion. Nous constatons que les résultats sont similaires pour les deux réalisations considérées. Au début du refroidissement, autour de la température de transition vitreuse ($T_g = 780^\circ\text{C}$), quelle que soit la contrainte, les distributions présentent toutes des pics bien marqués avec de faibles dispersions. A cette température, les contraintes sont homogènes dans la phase vitreuse. La poursuite du refroidissement se traduit par des distributions de plus en plus aplaties.

Nous observons des évolutions similaires pour les trois contraintes σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} . En moyenne, les contraintes dans la phase vitreuse évoluent vers des contraintes négatives au cours du refroidissement. La moyenne des contraintes passe d'environ -10 MPa, autour de 780°C, à environ -200 MPa, à la fin du refroidissement. Il existe également localement des contraintes de traction à la fin du refroidissement. Nous pouvons définir une probabilité d'apparition des valeurs de contraintes de traction maximales en calculant, pour différentes classes de contraintes, la probabilité correspondante. Cette probabilité est la fraction volumique de phase vitreuse où la contrainte σ_{11} (resp. σ_{22} , σ_{33}) est supérieure à une contrainte fixée. Elle est déterminée en divisant le nombre de points de Gauss vérifiant ce critère par le nombre total de points de Gauss dans la phase vitreuse. Seule la contrainte σ_{11} sera étudiée, les valeurs obtenues pour σ_{22} et σ_{33} étant pratiquement identiques. Le tableau VIII.1 illustre les résultats obtenus. Dans la phase vitreuse, la probabilité d'avoir des contraintes positives est de 3% environ. Les contraintes maximales de traction sont comprises entre 20 MPa et 100 MPa, ce qui représente une probabilité d'apparition d'environ 1%. Au dessus de 100 MPa, la probabilité devient très faible (inférieure à 0.1%).

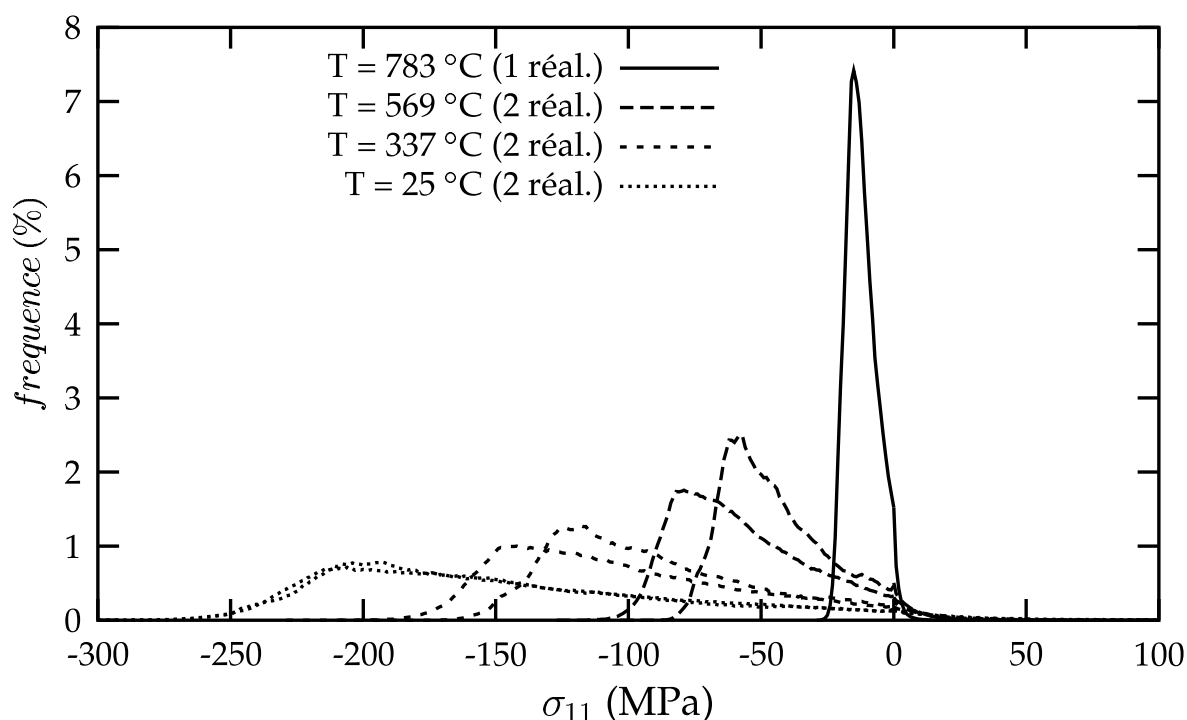


Fig. VIII.5 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{11} (MPa), dans la phase vitreuse, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

Les figures [VIII.12](#), [VIII.13](#) illustrent, au cours du refroidissement, les cartes de contraintes σ_{11} et σ_{22} dans la coupe située à $z = 354$ (plan (xy)) et la figure [VIII.14](#) représente la carte de contrainte σ_{33} dans une coupe située à $x = 100$ (plan (yz)). Les contraintes sont plutôt homogènes au début du refroidissement et deviennent de plus en plus hétérogènes ensuite. Nous observons que chaque joint de phase vitreuse, dont la plus grande dimension est orientée suivant l'un des axes, (Ox), (Oy) ou (Oz), subit des contraintes de traction et de compression. Les contraintes de compression semblent apparaître suivant la direction parallèle à ces axes alors que, suivant la direction perpendiculaire, se développent des contraintes de traction et de compression. Nous observons, sur les figures [VIII.15a](#) et [VIII.15b](#), que les contraintes de cisaillement sont faibles dans les joints de phase vitreuse orientés suivant l'un des axes (Ox), (Oy) ou (Oz), et sont maximales dans les joints orientés à 45° par rapport à ces axes. Nous verrons dans la partie suivante, qu'en se plaçant dans le repère principal des joints, les résultats sont analogues à ceux décrits pour les contraintes σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} . Par ailleurs, la contrainte de von Mises, qui présente des distributions similaires à celles obtenues pour les contraintes σ_{11} , σ_{22} et σ_{33} , se développe dans tous les joints de phase vitreuse (figure [VIII.16](#)).

En résumé, chaque joint de phase vitreuse semble subir essentiellement des contraintes de compression suivant la direction parallèle aux plans d'interface zircone-verre, ainsi que des contraintes de traction et de compression, suivant les directions perpendiculaires à ces plans, ce qui explique que les cisaillements sont nuls en moyenne.

VIII.2.2 Distributions de contraintes dans la zircone

Les figures [VIII.17](#), [VIII.18](#), [VIII.19](#), [VIII.20](#), [VIII.22](#) et [VIII.21](#) illustrent l'évolution des histogrammes de contraintes σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , σ_{12} , σ_{23} et σ_{31} , dans la zircone, au cours du refroidissement. Globalement, les distributions ont des allures semblables à celles obtenues

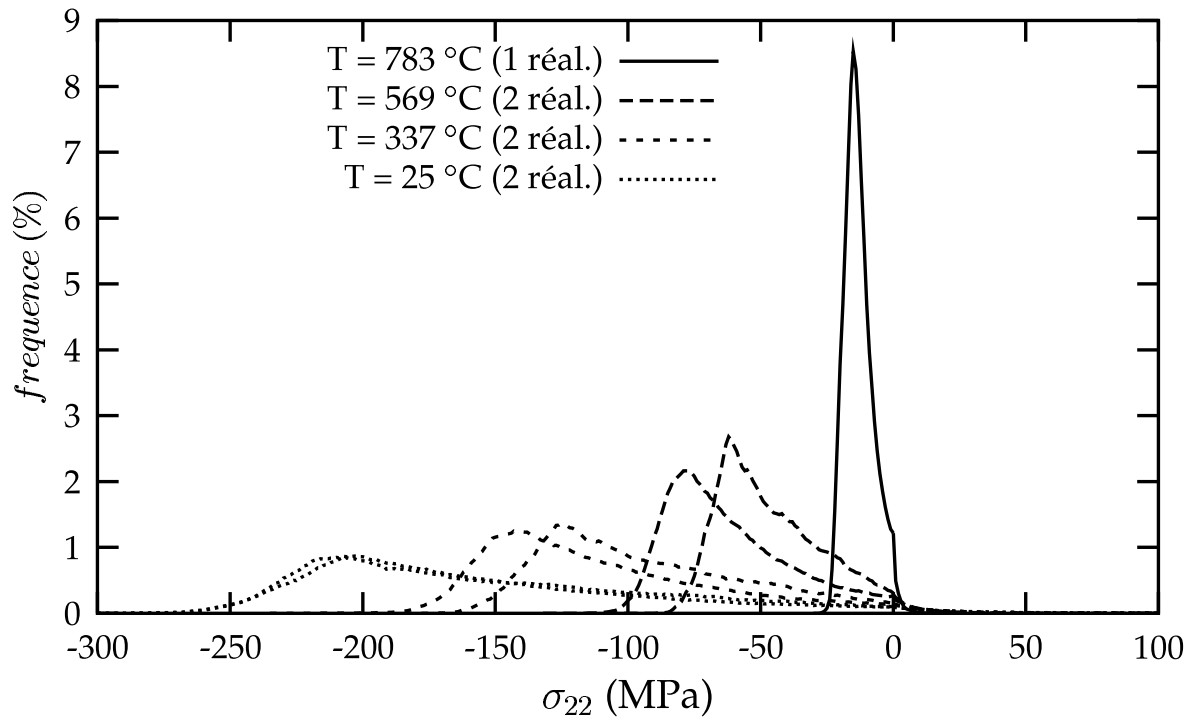


Fig. VIII.6 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{22} (MPa), dans la phase vitreuse, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

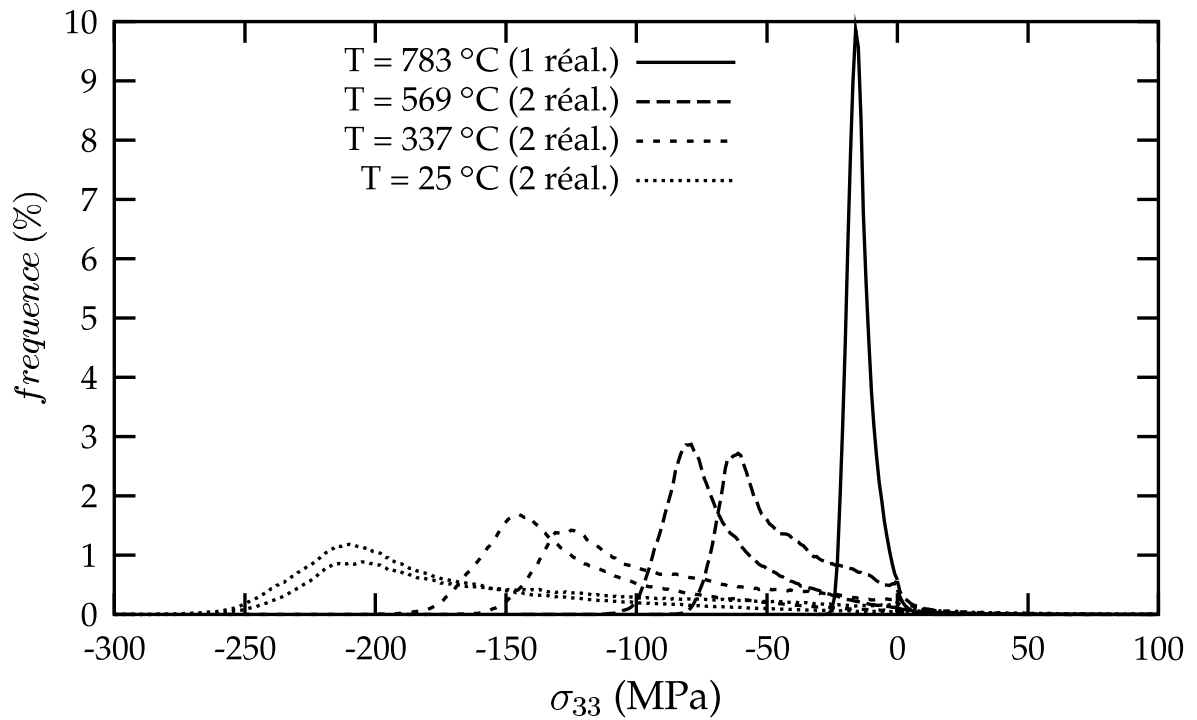


Fig. VIII.7 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{33} (MPa), dans la phase vitreuse, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

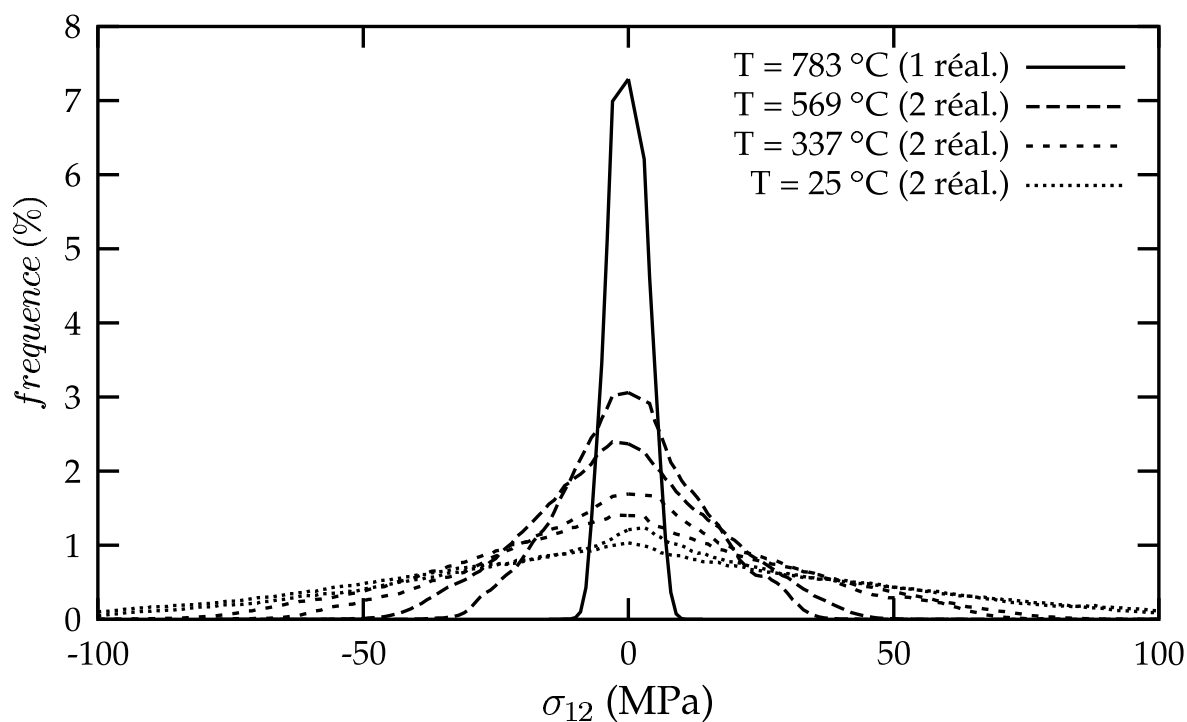


Fig. VIII.8 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{12} (MPa), dans la phase vitreuse, au cours du refroidissement, de 800°C à l’ambiante.

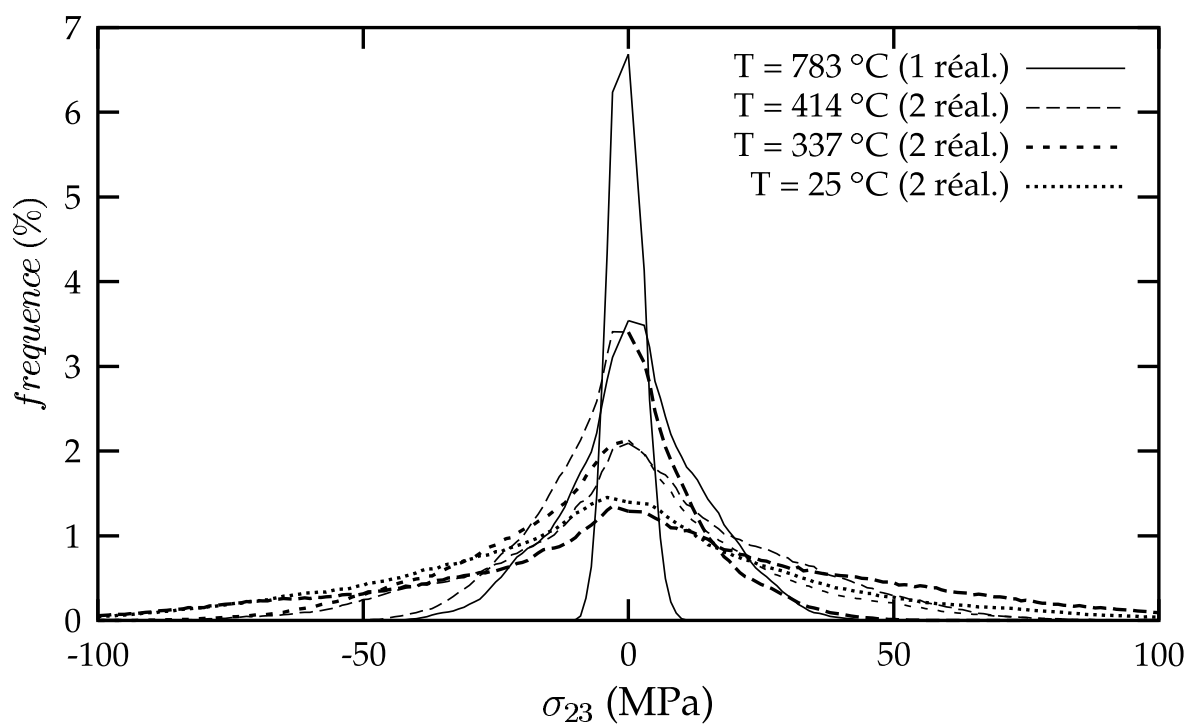


Fig. VIII.9 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{23} (MPa), dans la phase vitreuse, au cours du refroidissement, de 800°C à l’ambiante.

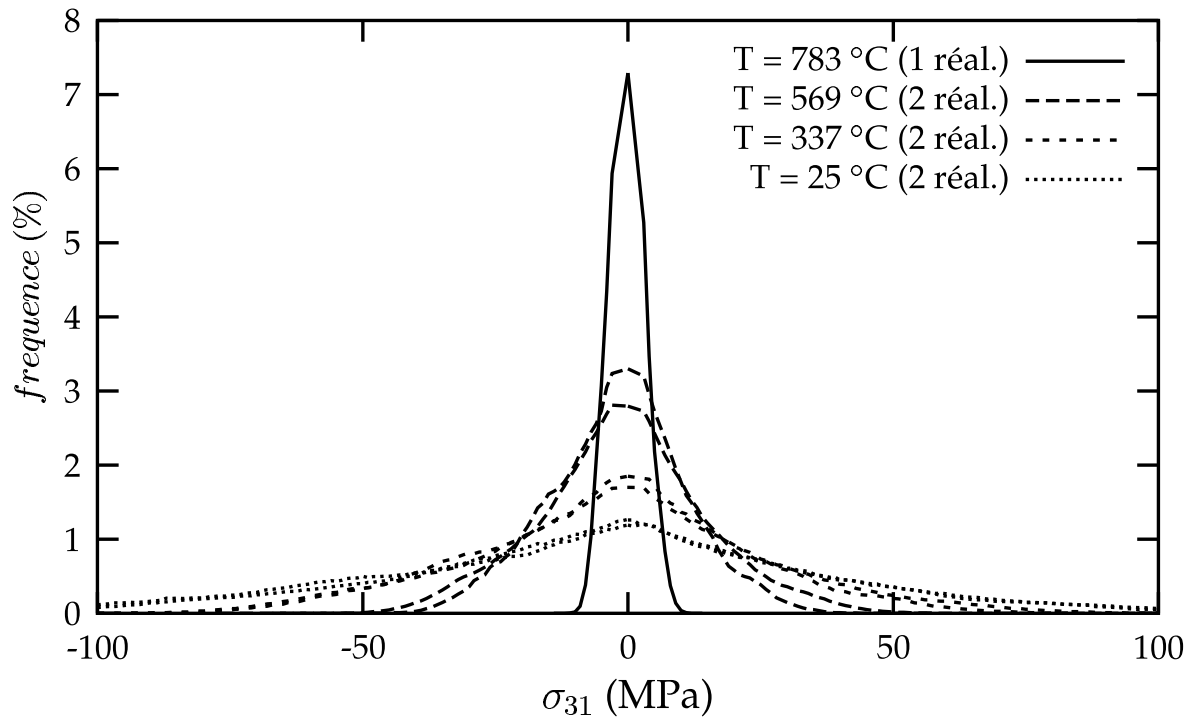


Fig. VIII.10 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{31} (MPa), dans la phase vitreuse, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

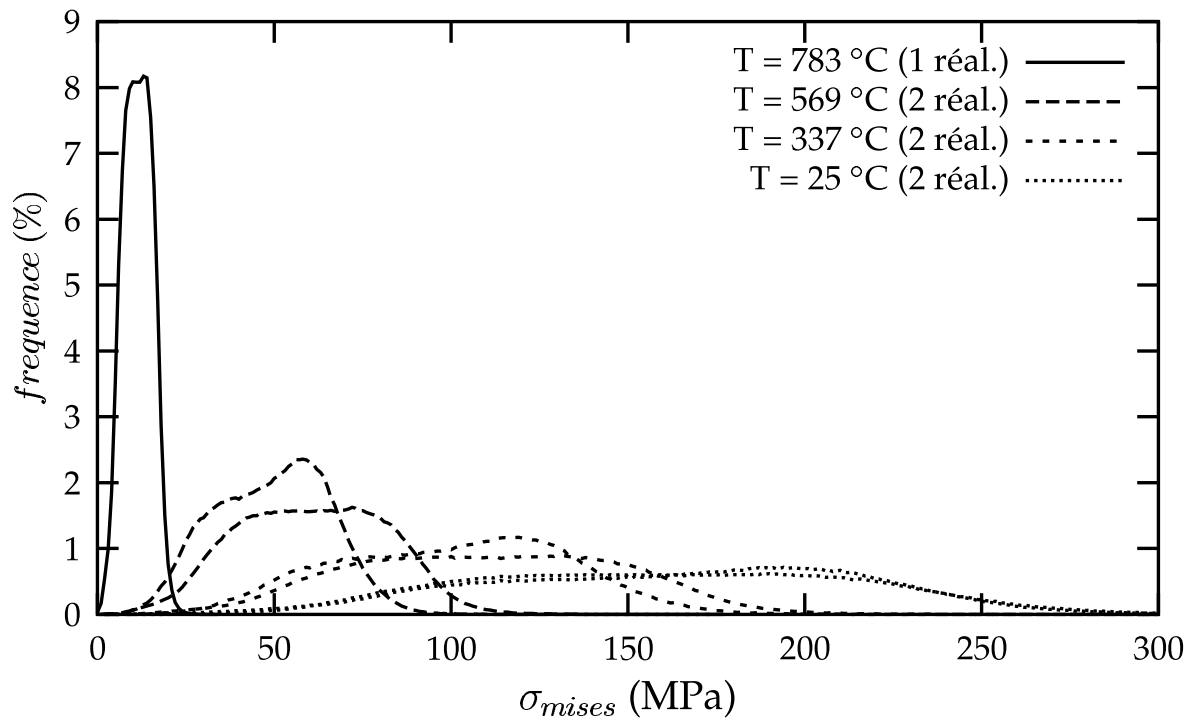


Fig. VIII.11 – Histogrammes de la contrainte de von Mises, σ_{mises} (MPa), dans la phase vitreuse, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

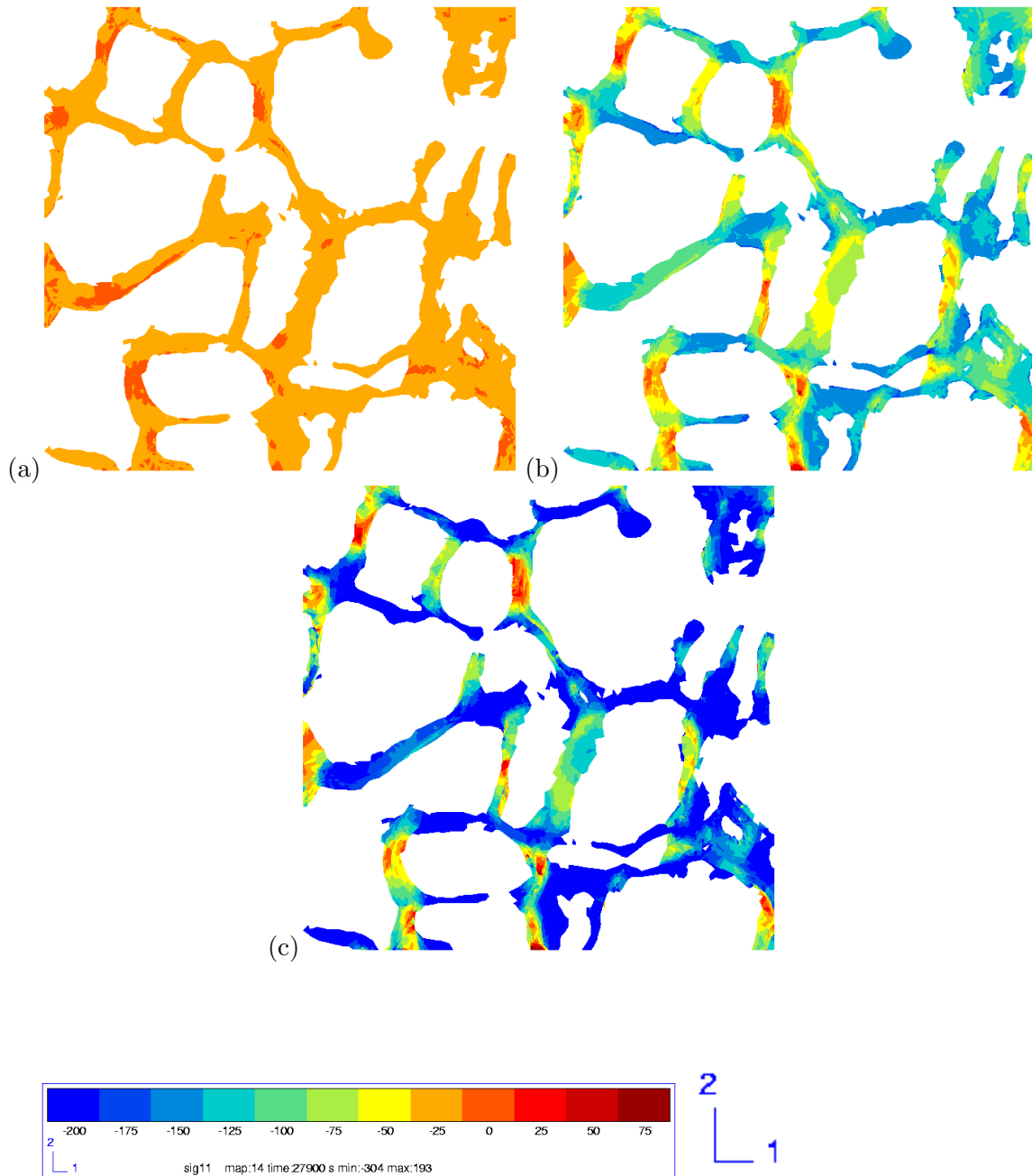


Fig. VIII.12 – Contrainte locale, σ_{11} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) $T = 783^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

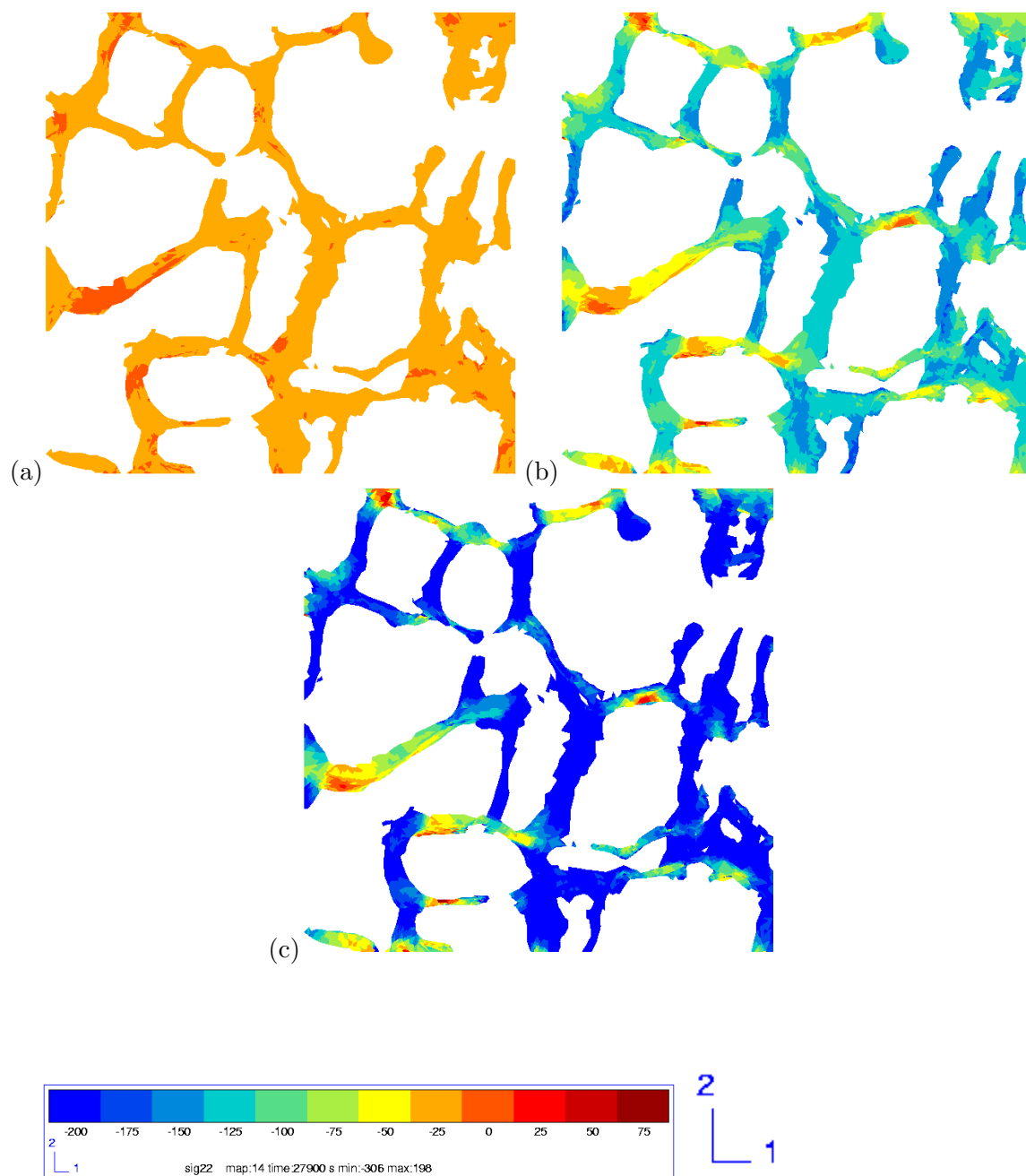


Fig. VIII.13 – Contrainte locale, σ_{22} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) $T = 783^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

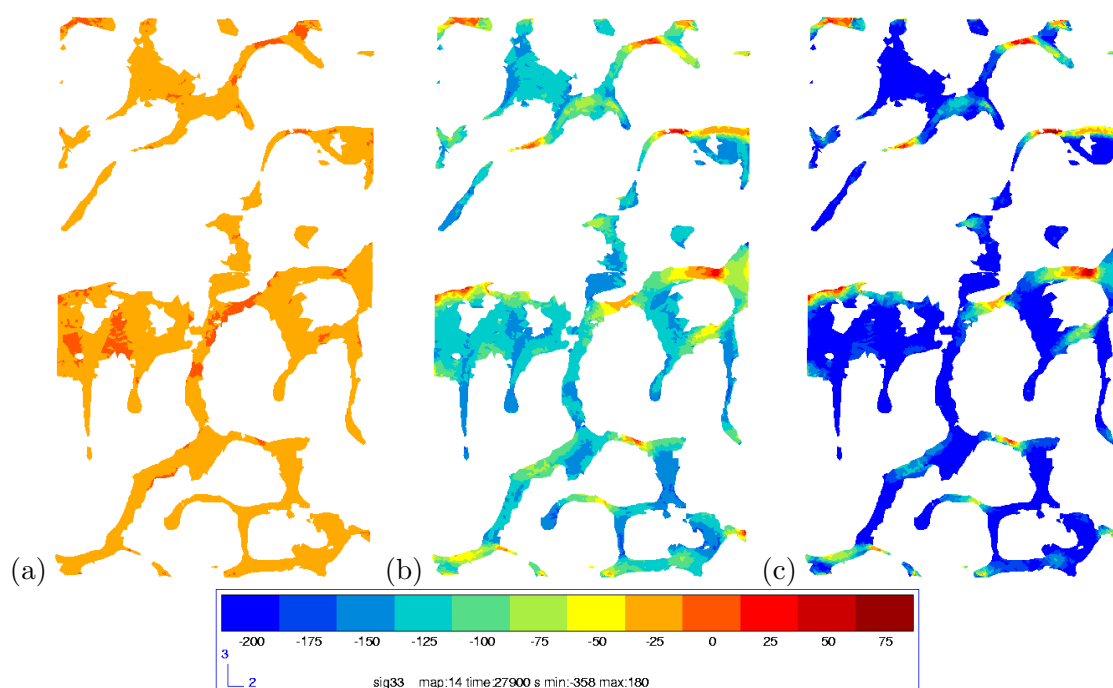


Fig. VIII.14 – Contrainte locale, σ_{33} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau ($x = 100$) : (a) $T = 783^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

pour la phase vitreuse mais avec des dispersions moins grandes et une moyenne qui évolue moins vite. Comme dans la phase vitreuse, les contraintes de traction dans la zirconie sont plus importantes dans la direction perpendiculaire aux plans d'interface zirconie-verre (figures VIII.23, VIII.24 et VIII.25).

Lorsque l'on passe de 780°C à 25°C , nous observons que la moyenne des contraintes σ_{11} (resp. σ_{22} , σ_{33}) passe d'une valeur pratiquement nulle à environ 30 MPa. A la fin du refroidissement, les maxima de contraintes de traction sont compris entre 200 MPa et 500 MPa, avec une probabilité d'apparition de 1.5% environ (tableau VIII.1). Au dessus de 500 MPa, la probabilité devient très faible.

VIII.2.3 Bilan

Du début du refroidissement (800°C) jusqu'à la température de transition de la phase vitreuse (780°C), les contraintes sont homogènes dans les phases. Dans ce domaine de température, la phase vitreuse est assez fluide pour accommoder les contraintes. En dessous de la température de transition vitreuse, la phase vitreuse devient pratiquement élastique, ce qui se traduit par une augmentation de la dispersion des contraintes, créées par le différentiel de dilatation entre les phases. La zirconie se contractant plus que la phase vitreuse, celle-ci se retrouve en compression et la zirconie en traction. A la fin du refroidissement, les contraintes résiduelles dans les phases sont loin d'être négligeables. Nous observons en particulier des contraintes de traction importantes près des interfaces zirconie-verre, suivant la direction perpendiculaire à ces interfaces. A la fin du refroidissement, les contraintes de traction maximales peuvent atteindre environ 100 MPa dans la phase vitreuse et 500 MPa dans la zirconie. Ces valeurs élevées de contraintes traduisent une forte probabilité d'endommagement dans le matériau. Afin de mieux comprendre la façon dont cet endommagement se développe, nous avons étudié, dans les deux phases, les intensités et la direction principale associée à la

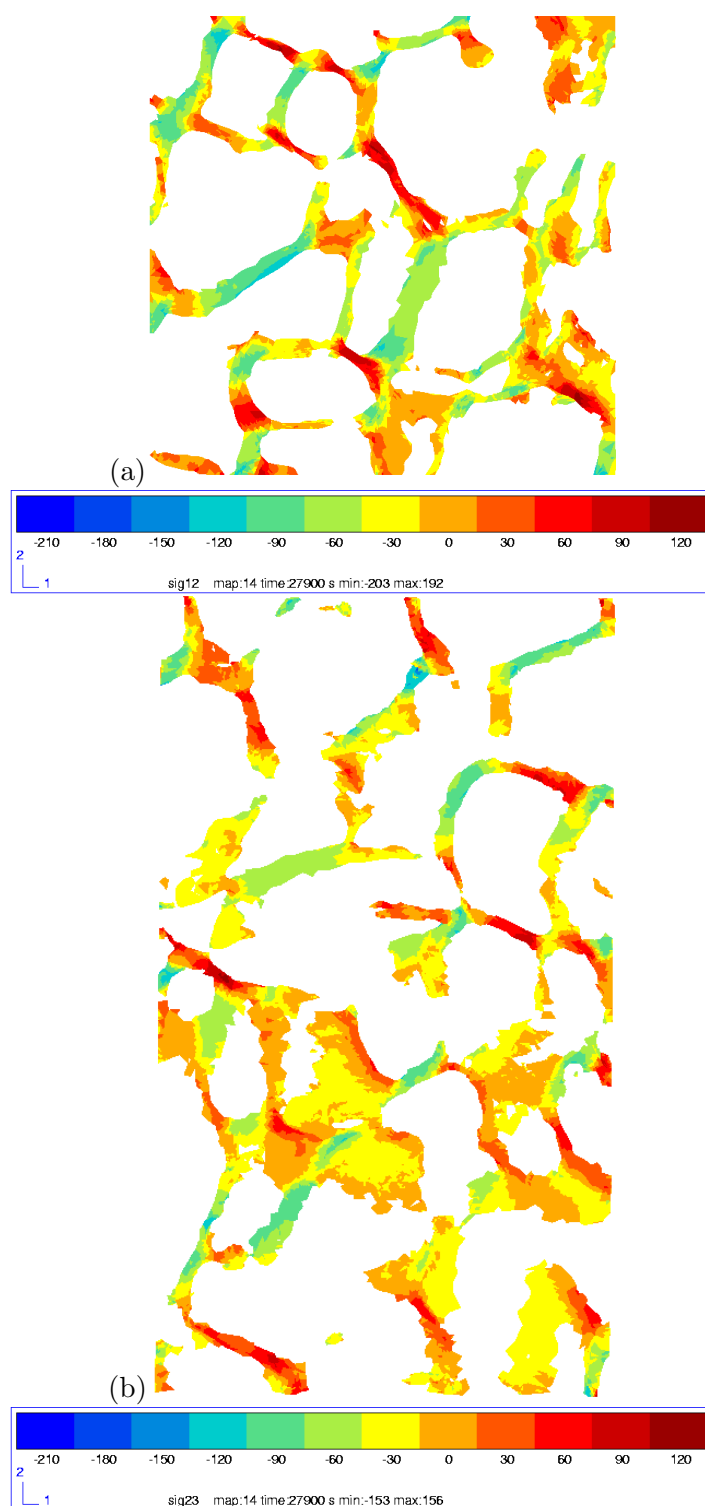


Fig. VIII.15 – Contraintes de cisaillement dans la phase vitreuse à la fin du refroidissement : (a) σ_{12} ($z = 354$), (b) σ_{23} (coupe $x = 100$).

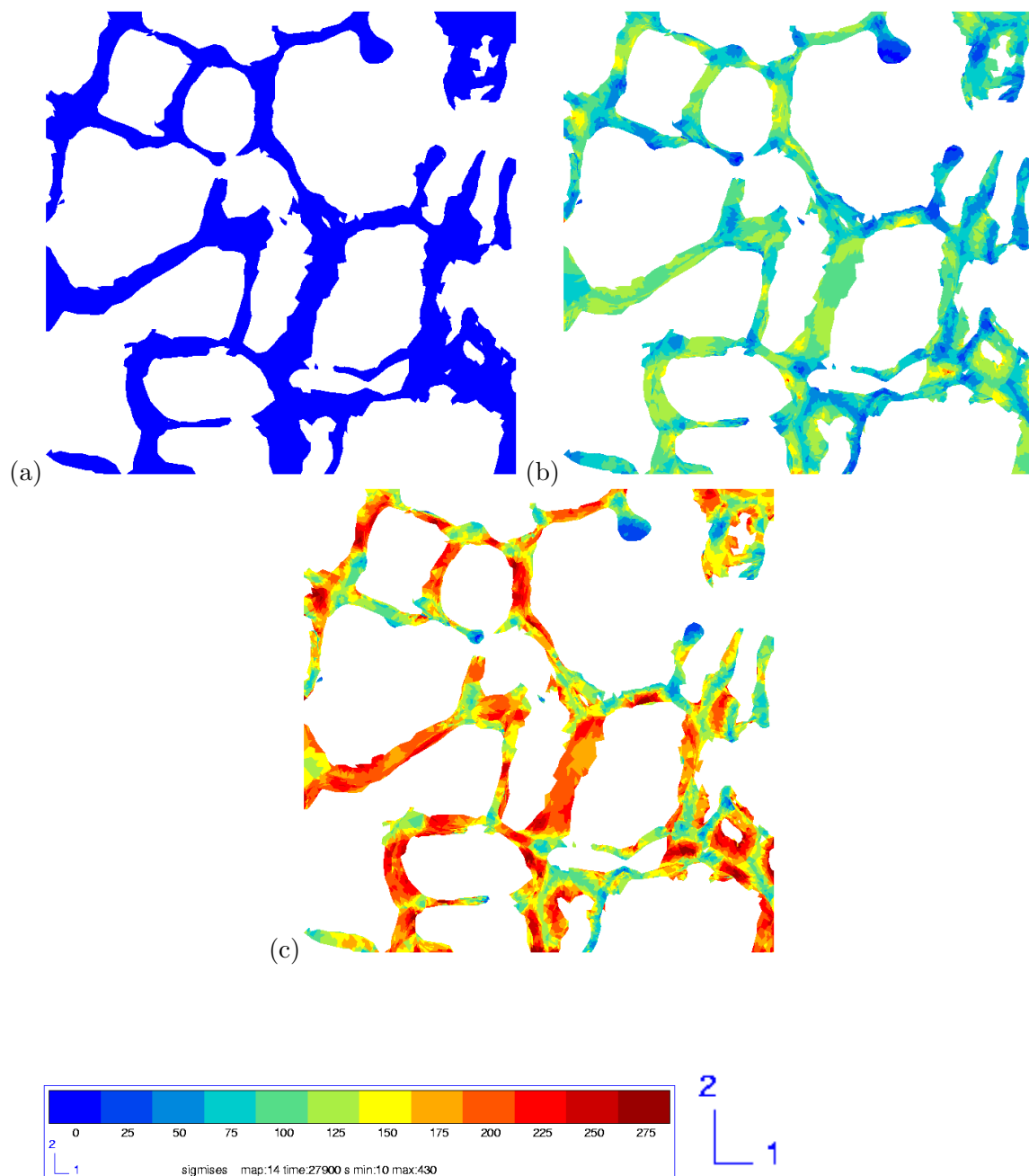


Fig. VIII.16 – Contrainte de von Mises, σ_{mises} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) $T = 783^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

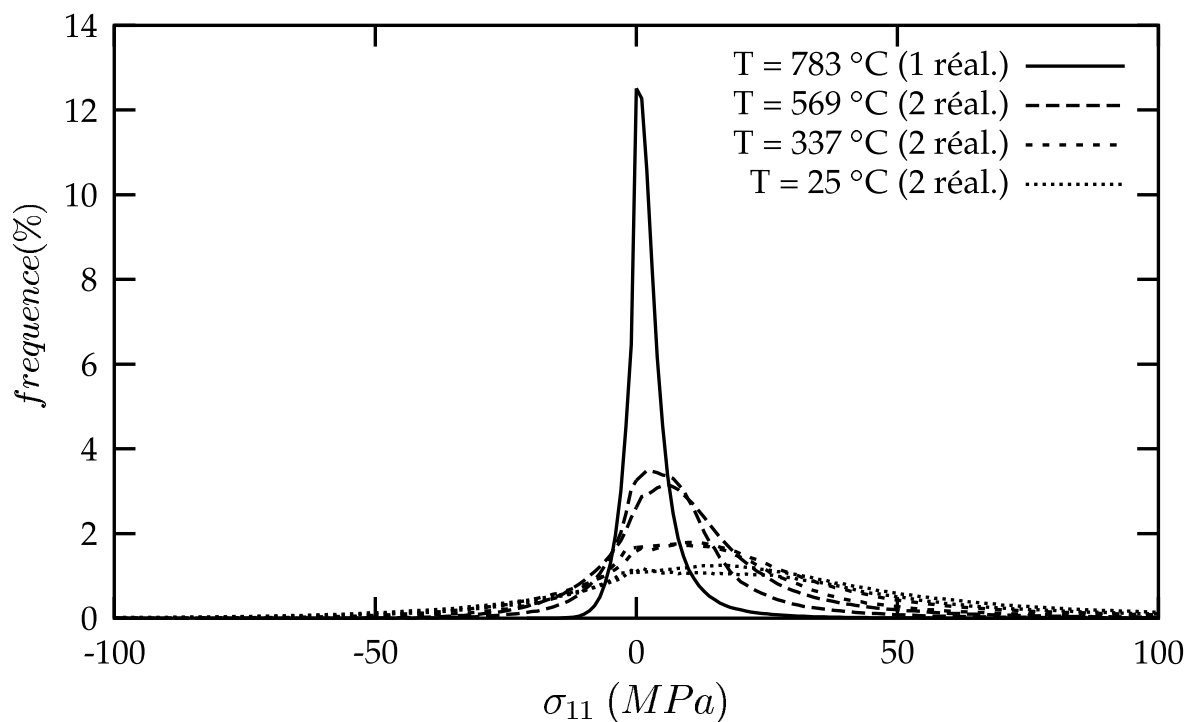


Fig. VIII.17 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{11} (MPa), dans la zircone, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

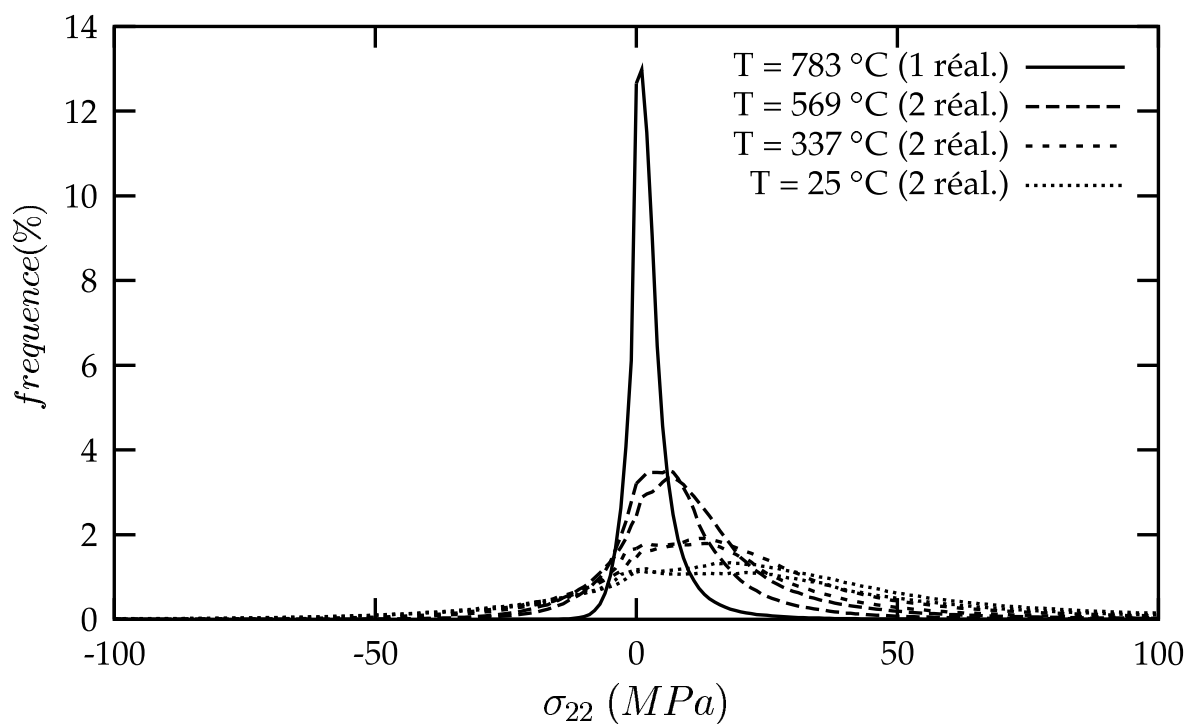


Fig. VIII.18 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{22} (MPa), dans la zircone, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

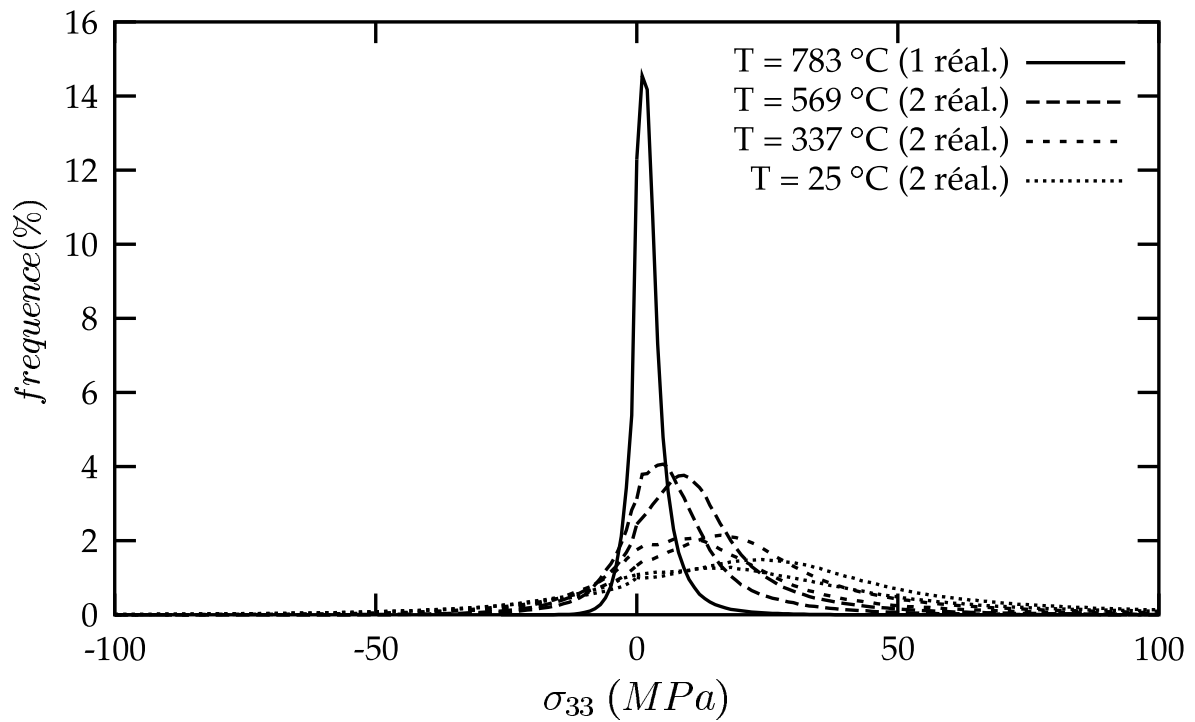


Fig. VIII.19 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{33} (MPa), dans la zircone, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

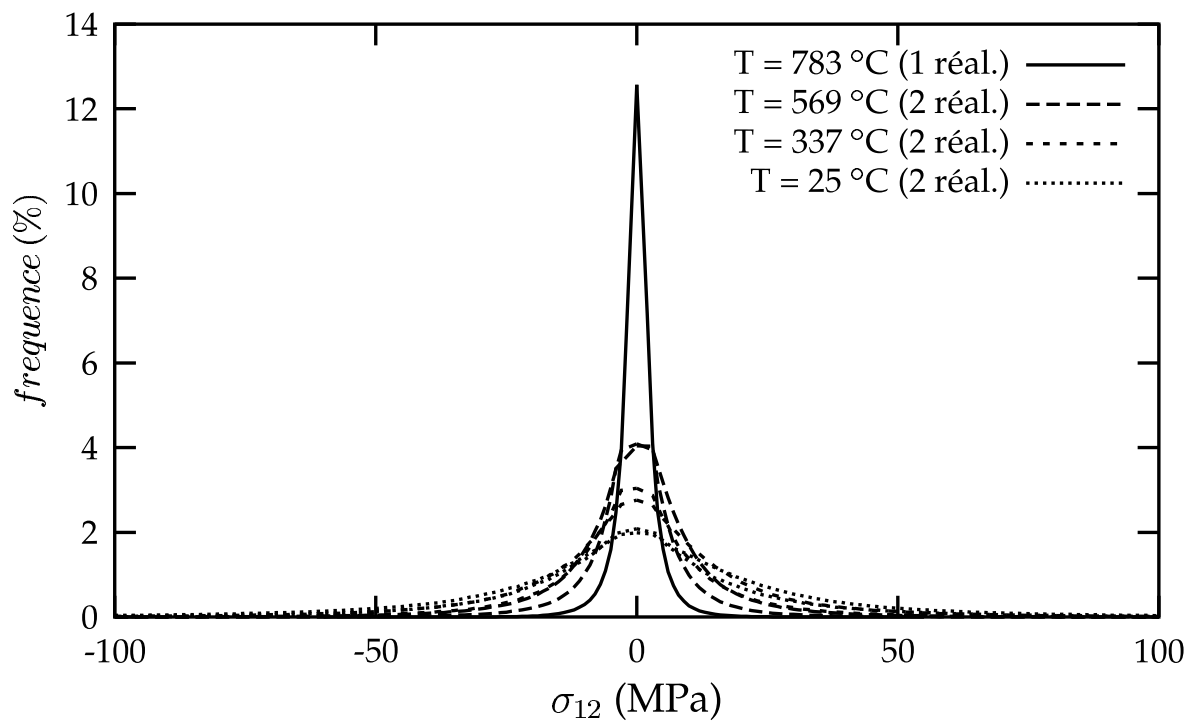


Fig. VIII.20 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{12} (MPa), dans la zircone, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

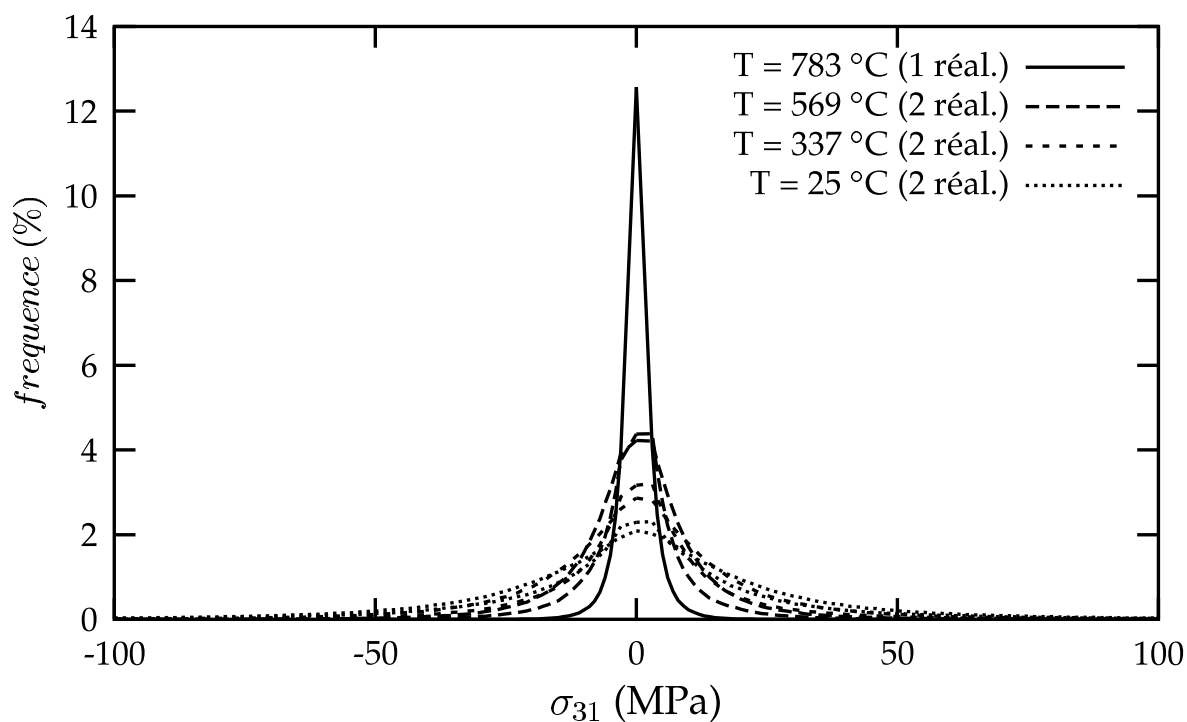


Fig. VIII.21 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{31} (MPa), dans la zircone, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

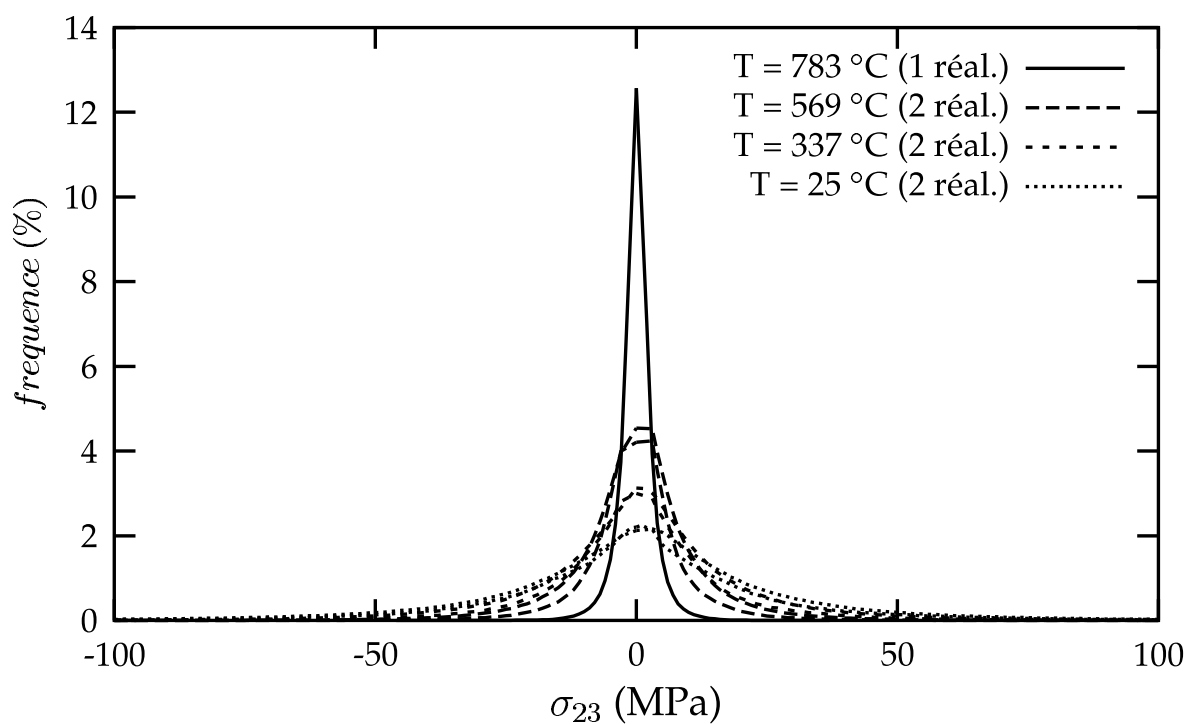


Fig. VIII.22 – Histogrammes de la contrainte locale, σ_{23} (MPa), dans la zircone, au cours du refroidissement, de 800°C à l'ambiante.

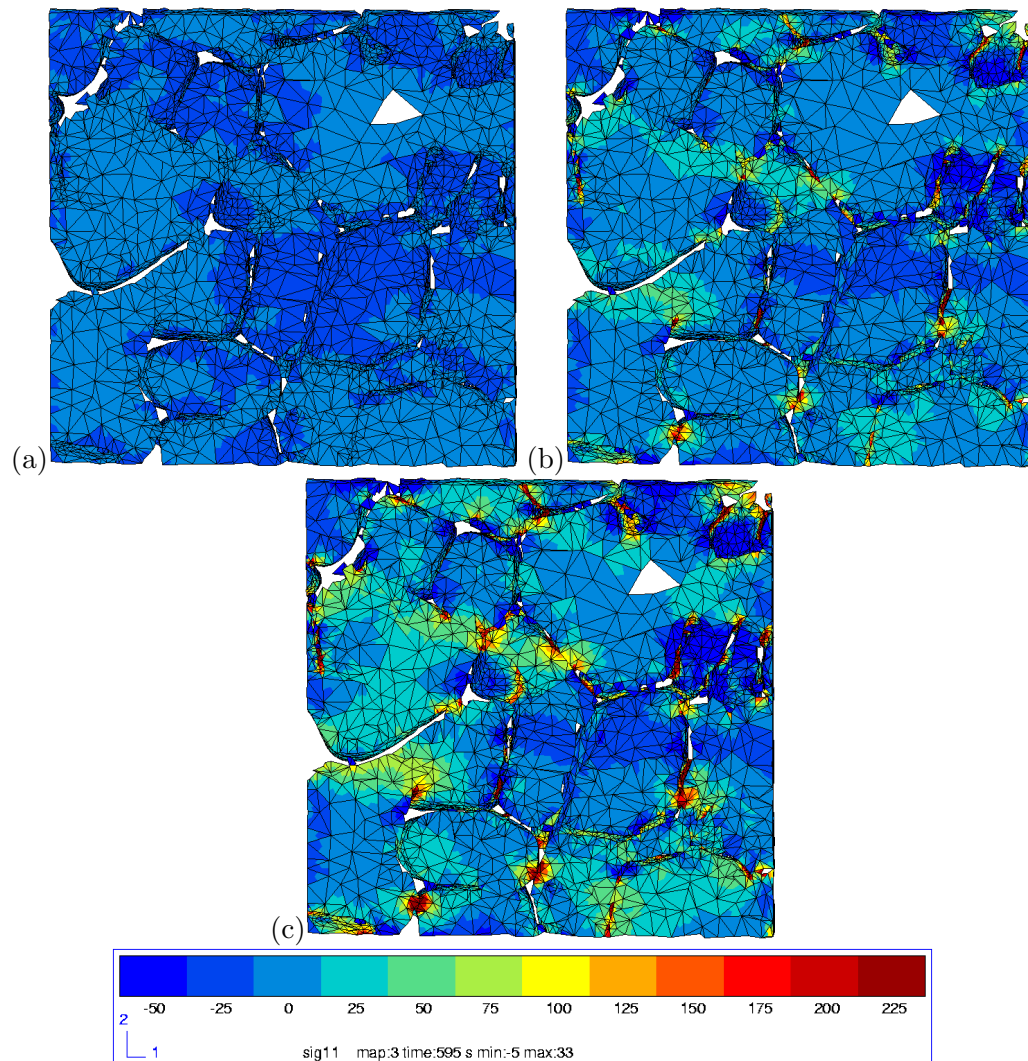


Fig. VIII.23 – Contrainte locale, σ_{11} (MPa), dans la zircone, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) $T = 783^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

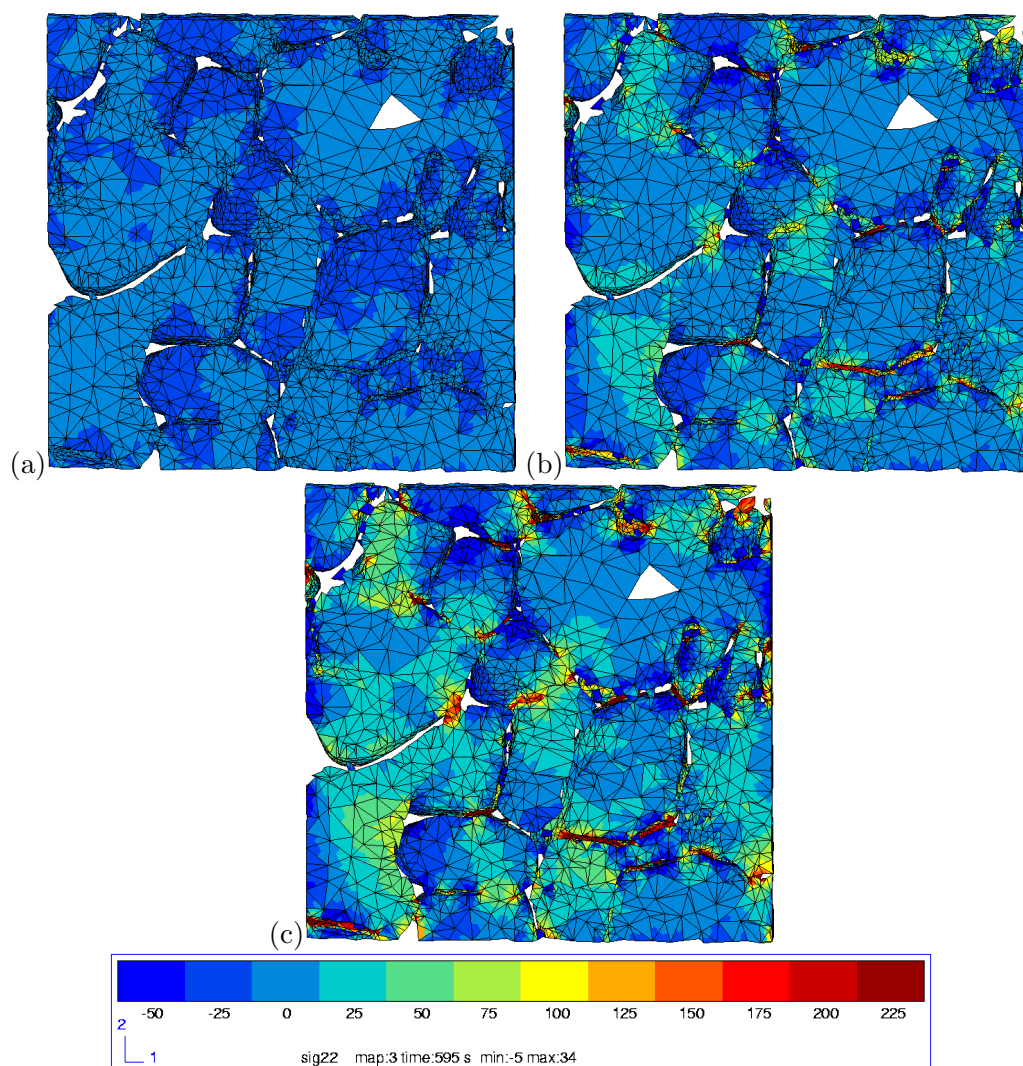


Fig. VIII.24 – Contrainte locale, σ_{22} (MPa), dans la zirconie, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) $T = 783^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

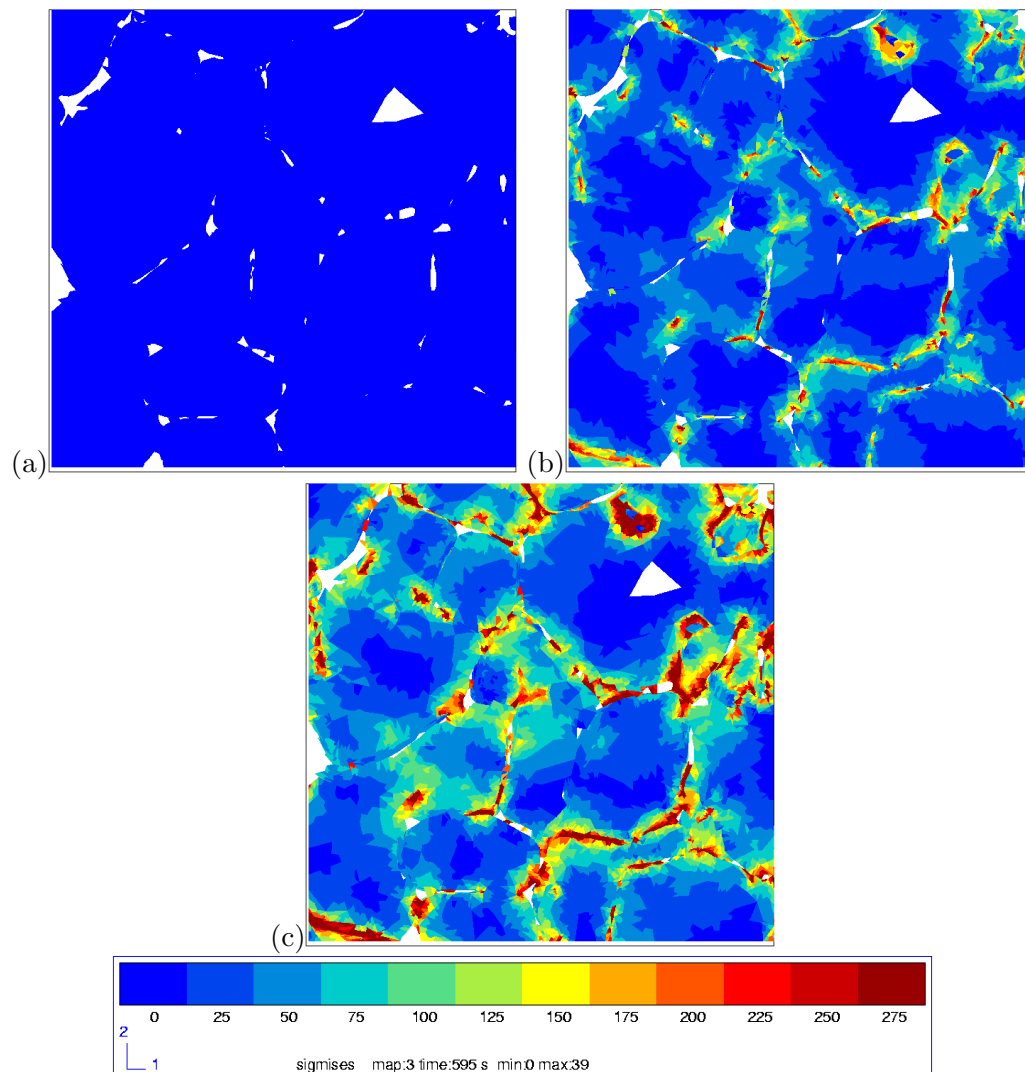


Fig. VIII.25 – Contrainte de Von Mises, σ_{mises} (MPa), dans la zirconie, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) $T = 783^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 337^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Phase vitreuse	$\sigma_{p1} > 50$ MPa	$\sigma_{p1} > 100$ MPa	$\sigma_{p1} > 150$ MPa	$\sigma_{p1} > 200$ MPa
Probabilité	4.1%	0.6%	0.1%	0.02%
Zircone	$\sigma_{p1} > 250$ MPa	$\sigma_{p1} > 300$ MPa	$\sigma_{p1} > 400$ MPa	$\sigma_{p1} > 700$ MPa
Probabilité	4.2%	2.4%	0.8%	0.04%

Tab. VIII.2 – Probabilité d'apparition des contraintes maximales de traction σ_{p1} dans les phases à la fin du refroidissement.

plus grande des contraintes principales.

VIII.3 Étude des mécanismes d'endommagement

Dans cette section, nous étudions, pour chaque phase, les histogrammes de la plus grande des contraintes principales σ_{p1} , au cours du refroidissement. Nous complétons ces résultats par des cartes de contraintes σ_{p1} dans les phases sur lesquelles nous avons superposé les directions principales associées. Afin de comparer les effets 2D/3D, nous comparons les résultats obtenus pour le cœur et la surface du matériau.

VIII.3.1 Contraintes et directions principales dans les phases

Les histogrammes de la plus grande des contraintes principales, σ_{p1} , sont représentés, pour les deux phases, en figure VIII.26, pour différentes températures. La moyenne des contraintes évolue lentement, vers des contraintes négatives, pour la phase vitreuse, et vers des contraintes positives, pour la zircone. Dans les deux phases, la moyenne des contraintes passe d'environ 10 MPa, autour de 569°C, à environ 50 MPa, à la fin du refroidissement. Les contraintes maximales de traction oscillent entre 100 MPa et 200 MPa dans la phase vitreuse, avec une probabilité d'apparition inférieure à 1% environ, et entre 300 MPa et 700 MPa dans la zircone, avec une probabilité inférieure à 2% environ (tableau VIII.2).

Nous avons étudié, au cours du refroidissement, la carte de la plus grande des contraintes principales, σ_{p1} , dans une zone située au cœur du matériau (zone en rouge illustrée en figure VIII.1), de dimensions 168 μm x 310 μm x 70 μm . La figure VIII.27 indique, dans le plan (xy), les résultats obtenus pour la phase vitreuse contenue dans cette zone, à la fin du refroidissement. Pour une meilleure compréhension, nous avons complété cette vue par une vue de profil, représentée en figure VIII.28, pour différentes températures.

Un désaccord de dilatation génère des contraintes qui vont être différentes suivant la morphologie des phases. Dans notre cas, aux interfaces zircone-verre, on peut rencontrer deux configurations limites, illustrées en figure VIII.29. La phase vitreuse peut se retrouver sous forme de poutre (bras mince), entourée entièrement par la zircone (figure VIII.29a), ou bien, sous forme de coque, entourée de part et d'autre par la zircone (figure VIII.29b). Au vu de nos résultats, nous observons que les contraintes de compression dans la phase vitreuse sont les plus importantes dans les zones où elle se retrouve dans la configuration de bras mince. Nous avons vérifié que les deux autres contraintes principales, σ_{p2} et σ_{p3} , sont également négatives dans ces zones (figure VIII.30). En revanche, les contraintes de traction sont maximales dans les zones où la phase vitreuse est dans la configuration de coque.

Nous pouvons superposer, sur ces cartes de contraintes, les directions principales associées. Nous avons sélectionné pour cela une région extraite de la zone rouge d'étude. Cette région est représentée dans le plan (xy) en figure VIII.31a. Nous regardons dans cette zone les directions principales dans différents joints de phase vitreuse (figures VIII.31b et VIII.31c).

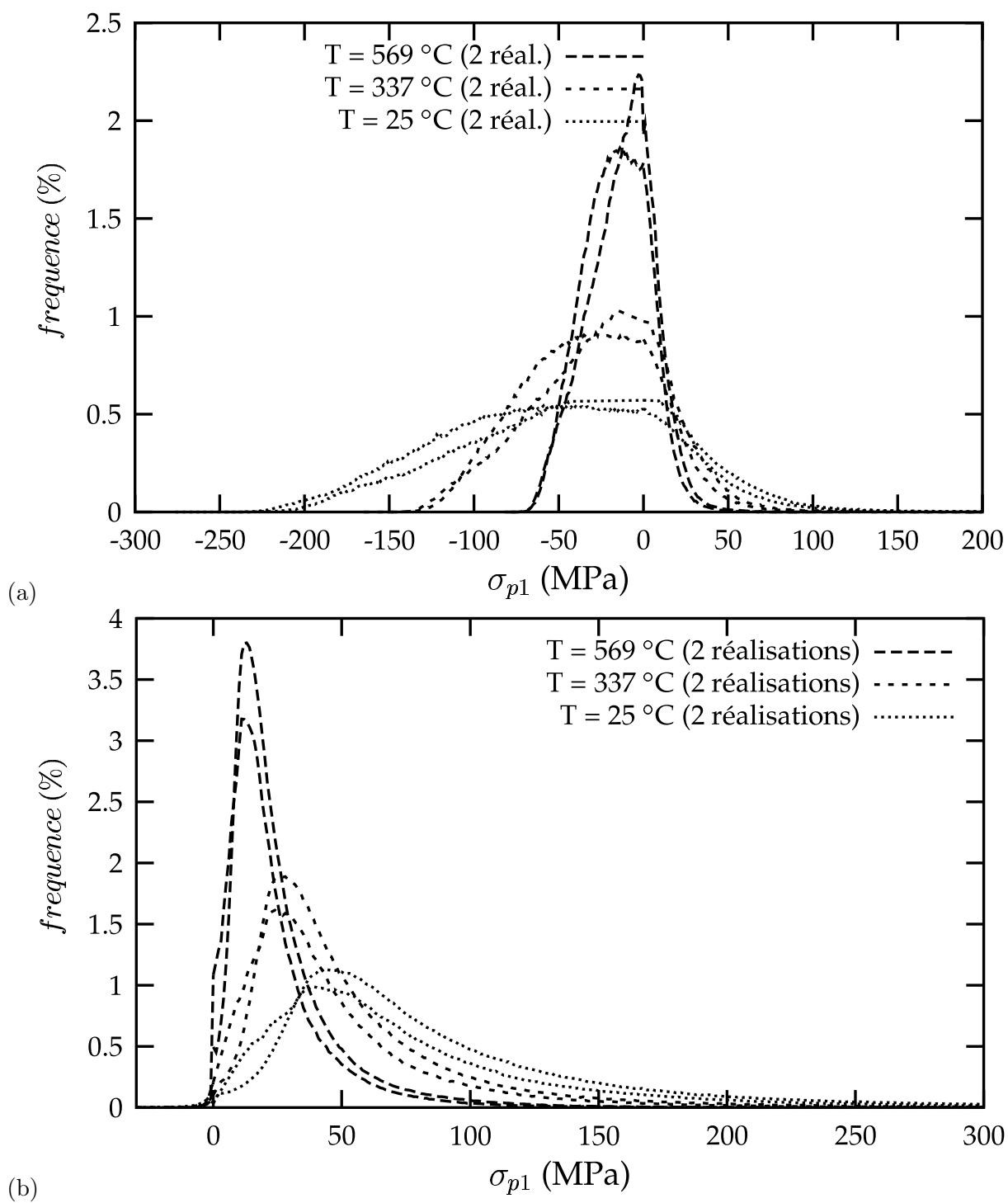


Fig. VIII.26 – Histogramme de la plus grande contrainte principale, σ_{p1} (MPa), dans les phases au cours du refroidissement : (a) phase vitreuse, (b) zircon.

Les vecteurs propres, unitaires, sont indiqués par des segments noirs aux points de Gauss. Pour plus de clarté, nous avons sélectionné seulement une petite partie des points de Gauss. Nous constatons que les directions principales sont perpendiculaires à la direction donnée par la plus grande dimension des joints.

La carte des contraintes pour la zircone est illustrée en figure VIII.32a. La phase vitreuse associée est représentée sur la figure VIII.31a. Les contraintes sont maximales tout près des interfaces et pratiquement nulles au centre des entités. Nous observons particulièrement de fortes contraintes dans les zones où la zircone se retrouve sous forme de bras mince (figures VIII.32c et VIII.32d). De manière analogue à la phase vitreuse, nous avons analysé les directions principales. La figure VIII.32a indique la zone que nous avons choisie (la phase vitreuse associée est représentée en figure VIII.31b). Nous constatons que les directions principales sont perpendiculaires aux plans d'interface zircone-verre.

VIII.3.2 Effet de surface libre

Nous comparons, dans la phase vitreuse, les contraintes et les directions principales en surface et à cœur du matériau. Nous avons sélectionné, pour cela, deux coupes sur la surface libre ($z = 1$ et $z = 900$) et deux autres à cœur ($z = 250$ et $z = 354$). Les figures VIII.33, VIII.34, VIII.35 et VIII.36 illustrent les résultats obtenus. Nous constatons que les contraintes σ_{p1} de traction sont plus importantes en surface qu'à cœur du matériau. Ce résultat s'explique par le fait que chaque surface libre est dans un état de contrainte plane. Nous avons analysé les directions principales en surface sur une coupe située à $z = 900$ (figure VIII.37). Les directions principales sont dans le plan, suivant deux directions : celle parallèle aux plans d'interface zircone-verre et celle perpendiculaire à ces plans.

VIII.3.3 Conclusion

Les contraintes de traction qui se développent dans le matériau, maximales en surface et aux interfaces zircone-verre (maximum : 100-200 MPa pour la phase vitreuse et 300-700 MPa pour la zircone), vont probablement causer de l'endommagement. Nous disposons de peu d'observations phénoménologiques de cet endommagement. Les seuls résultats exploitables sont des observations in-situ de la microstructure faites par E. Lataste, au cours d'un refroidissement, à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental à platine chauffante. L'auteur a mis en évidence principalement une microfissuration de la phase vitreuse et des décohésions interfaciales. Dans ce qui suit, nous avons choisi d'étudier les risques de microfissuration de la phase vitreuse en utilisant un modèle non couplé. Nous ne tiendrons pas compte de la part d'endommagement liée aux décohésions interfaciales. Compte tenu des résultats obtenus, un critère de type rupture fragile, formulé en contrainte principale maximale, semble être adapté. L'endommagement dans la zircone est beaucoup plus complexe à traiter à cause de son histoire thermique. En effet, d'une part, le changement de phase de la zircone (passage d'une structure tétragonale à une structure monoclinique), qui s'accompagne d'une augmentation de volume, provoque une fissuration, d'autre part, l'expansion thermique dans la zircone monoclinique étant anisotrope, l'apparition de contraintes entre cristaux d'orientations différentes peut conduire à un endommagement. Nous ne traiterons donc pas ici l'endommagement dans la zircone et nous supposons la phase vitreuse seule responsable de l'endommagement observé. Nous pouvons quand même dire que les hauts niveaux de contraintes de traction calculés à terme ne peuvent qu'aggraver l'endommagement amorcé par la transformation martensitique. Pour être plus rigoureux, il faudrait intégrer dans notre modèle le module d'Young de la zircone endommagée, en fonction de la température. Ces valeurs pourraient être obtenues expérimentalement sur des éprouvettes débarrassées de leur phase vitreuse, ayant subi au préalable un traitement thermique réalisé au dessus de la

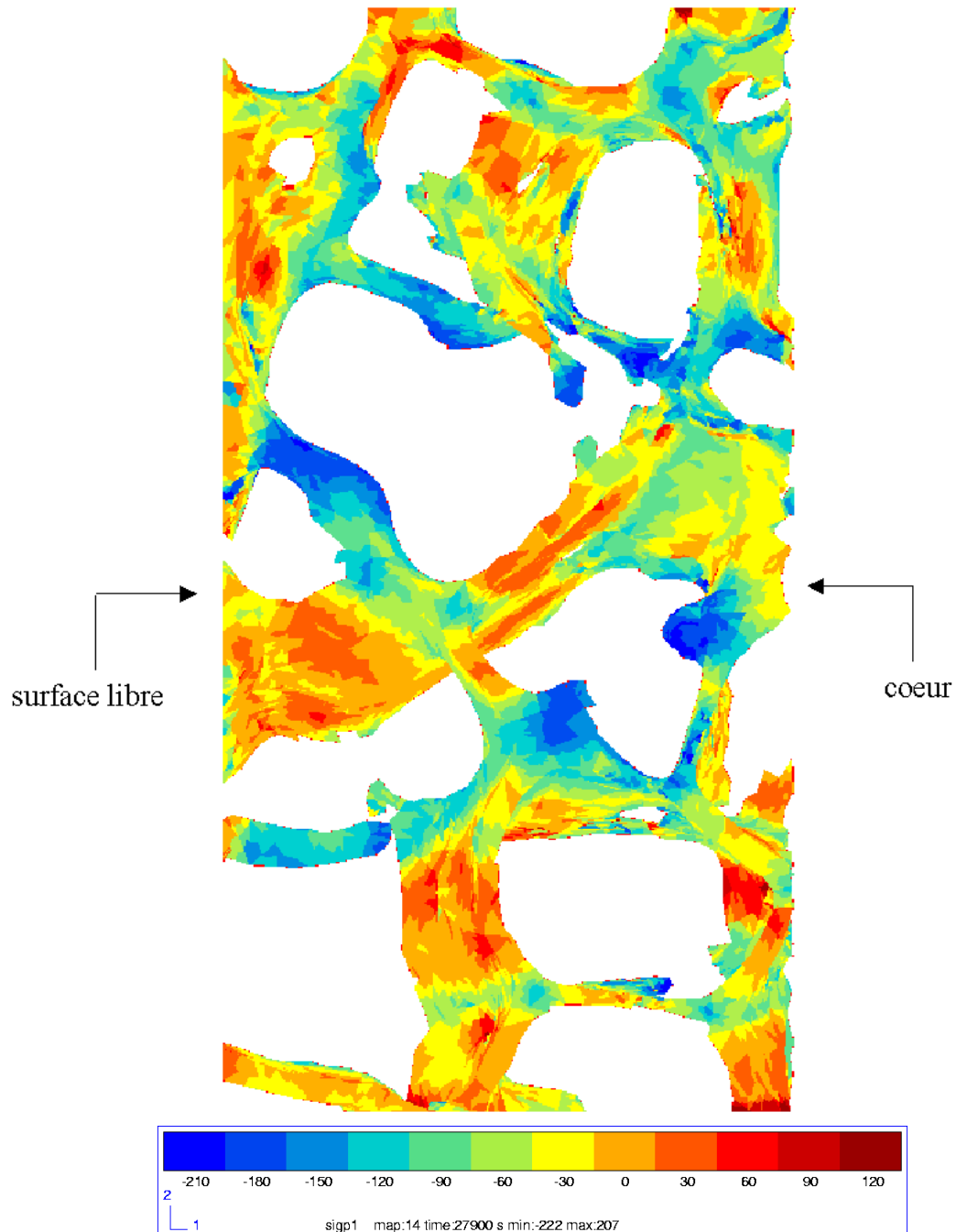


Fig. VIII.27 – Plus grande contrainte principale, σ_{p1} (MPa), dans une zone de la phase vitreuse située à cœur du matériau, à la fin du refroidissement (vue en coupe, $T = 25^\circ\text{C}$). Dimensions : $168 \mu\text{m} \times 310 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$.

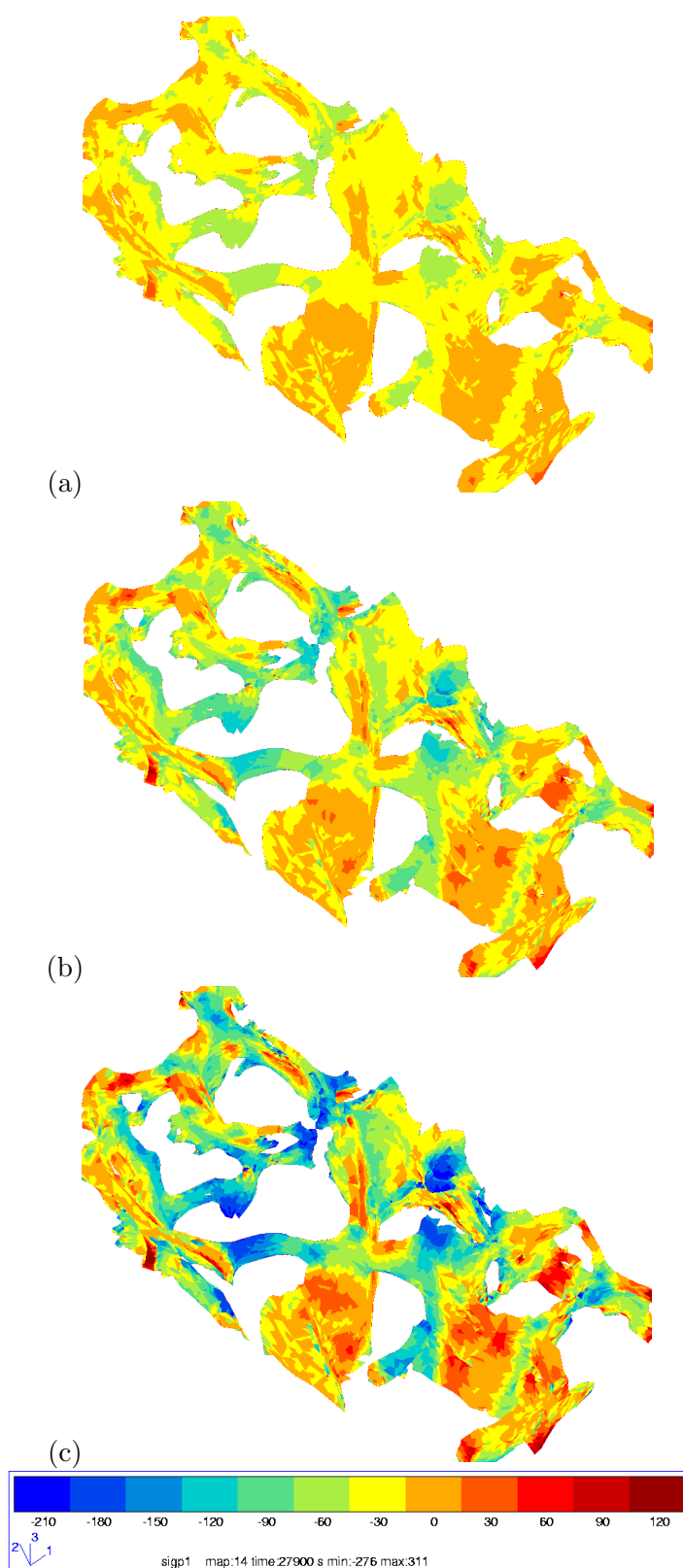


Fig. VIII.28 – Plus grande contrainte principale, σ_{p1} (MPa), dans une zone de la phase vitreuse située à cœur du matériau (vue de profil) : (a) $T = 570^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Dimensions : $168\ \mu\text{m} \times 310\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$.

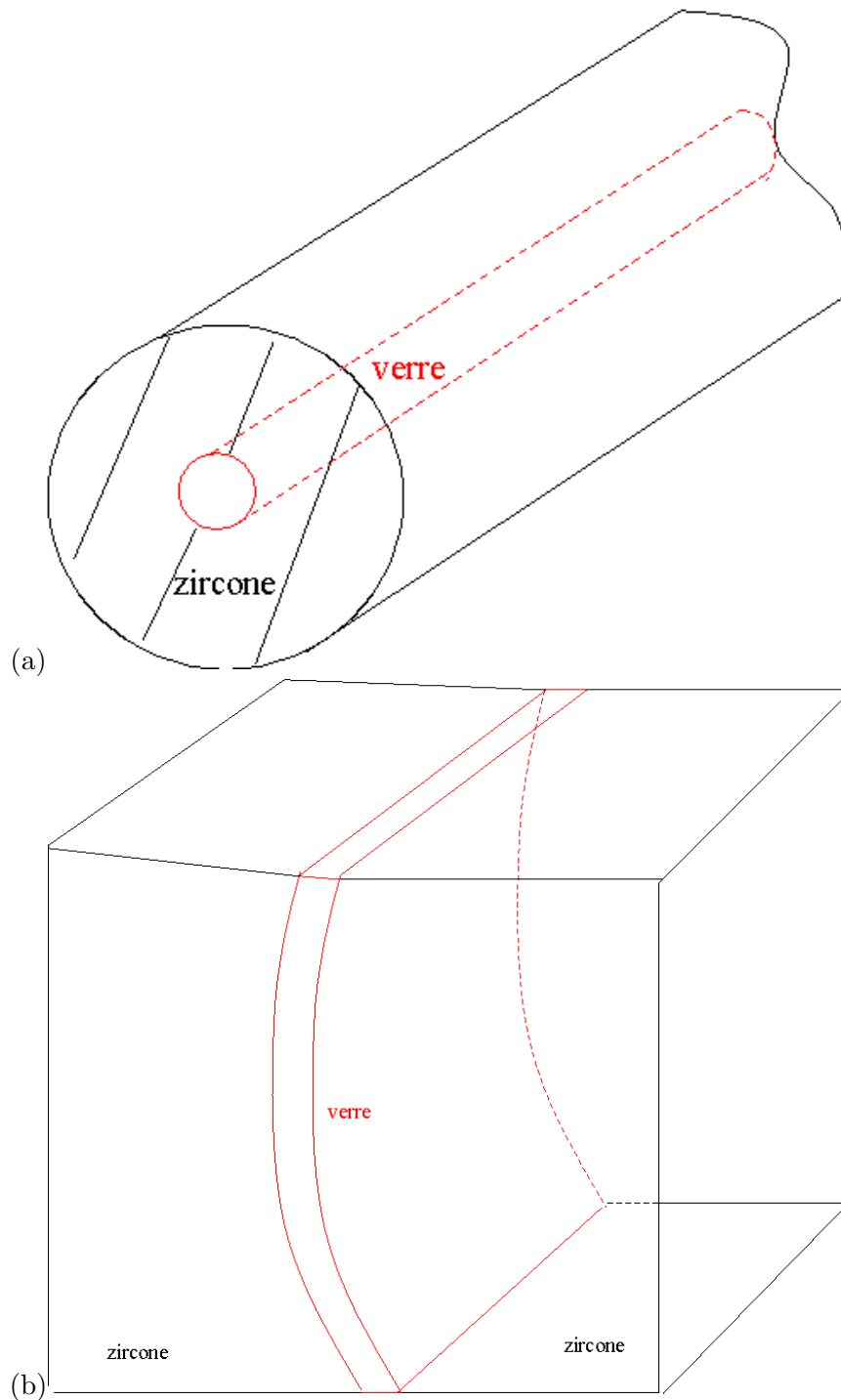


Fig. VIII.29 – Représentation schématique des configurations limites de la phase vitreuse aux interfaces : (a) configuration de bras mince, (b) configuration de coque.

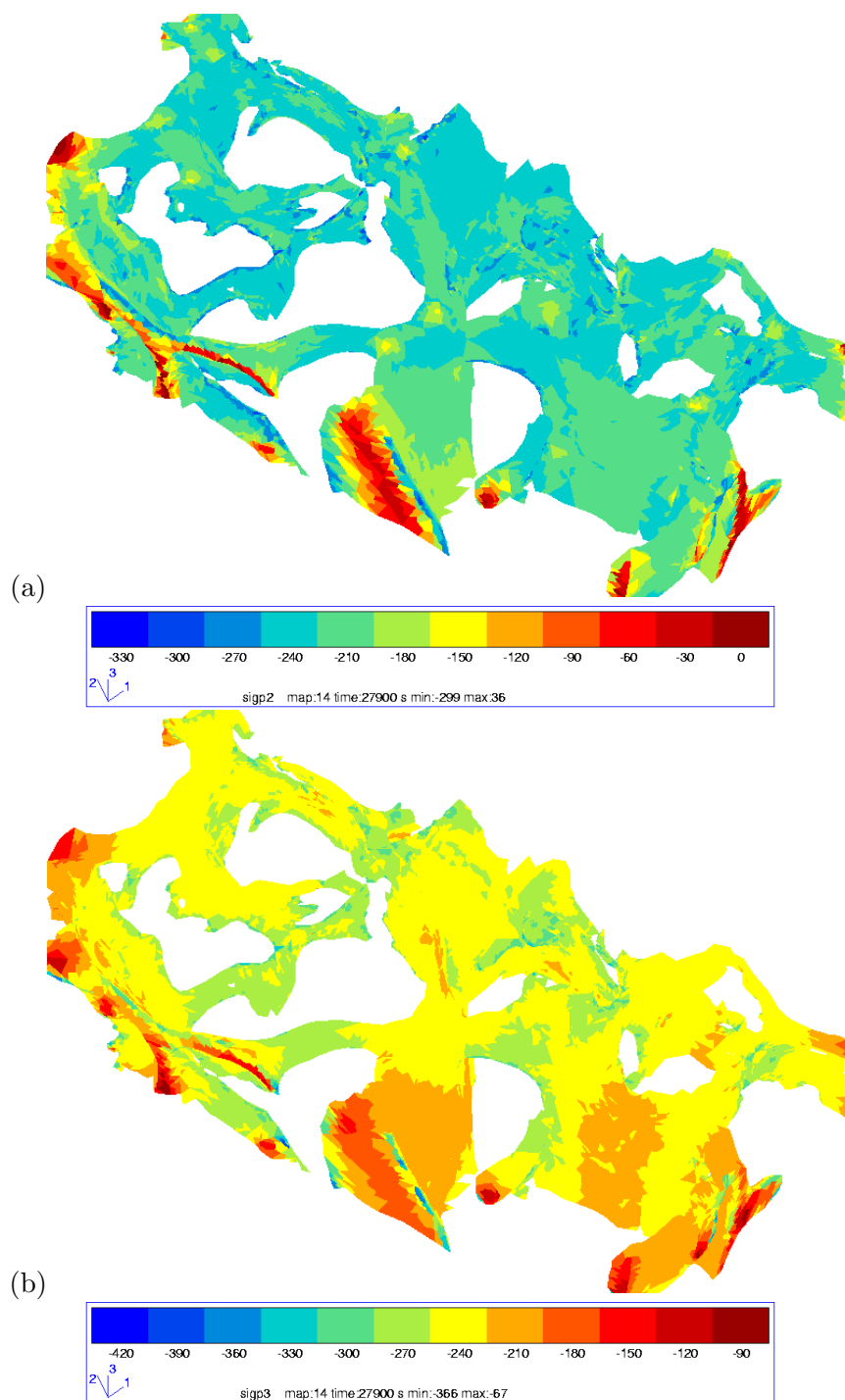


Fig. VIII.30 – Contraintes principales dans une zone de la phase vitreuse située à cœur du matériau (vue de profil), à la fin du refroidissement : (a) σ_{p2} , (b) σ_{p3} . ($\sigma_{p1} > \sigma_{p2} > \sigma_{p3}$).

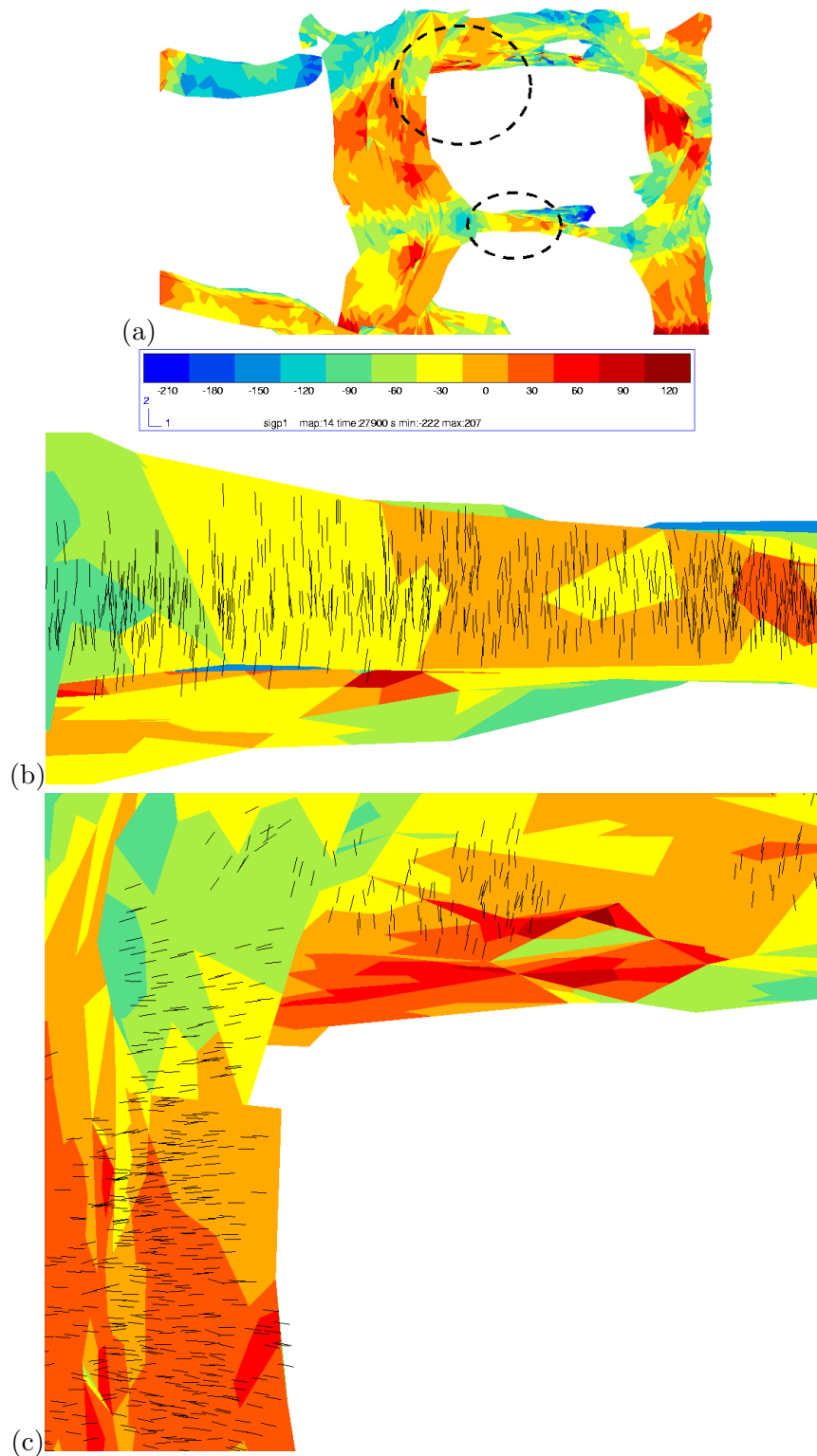


Fig. VIII.31 – Directions principales, à cœur, dans une zone agrandie de la phase vitreuse, représentée en figure VIII.27 ($T = 25^\circ\text{C}$) : (a) plus grande contrainte principale σ_{p1} (MPa), (b), (c) directions principales associées, représentées par des segments noirs, dans deux zones différentes.

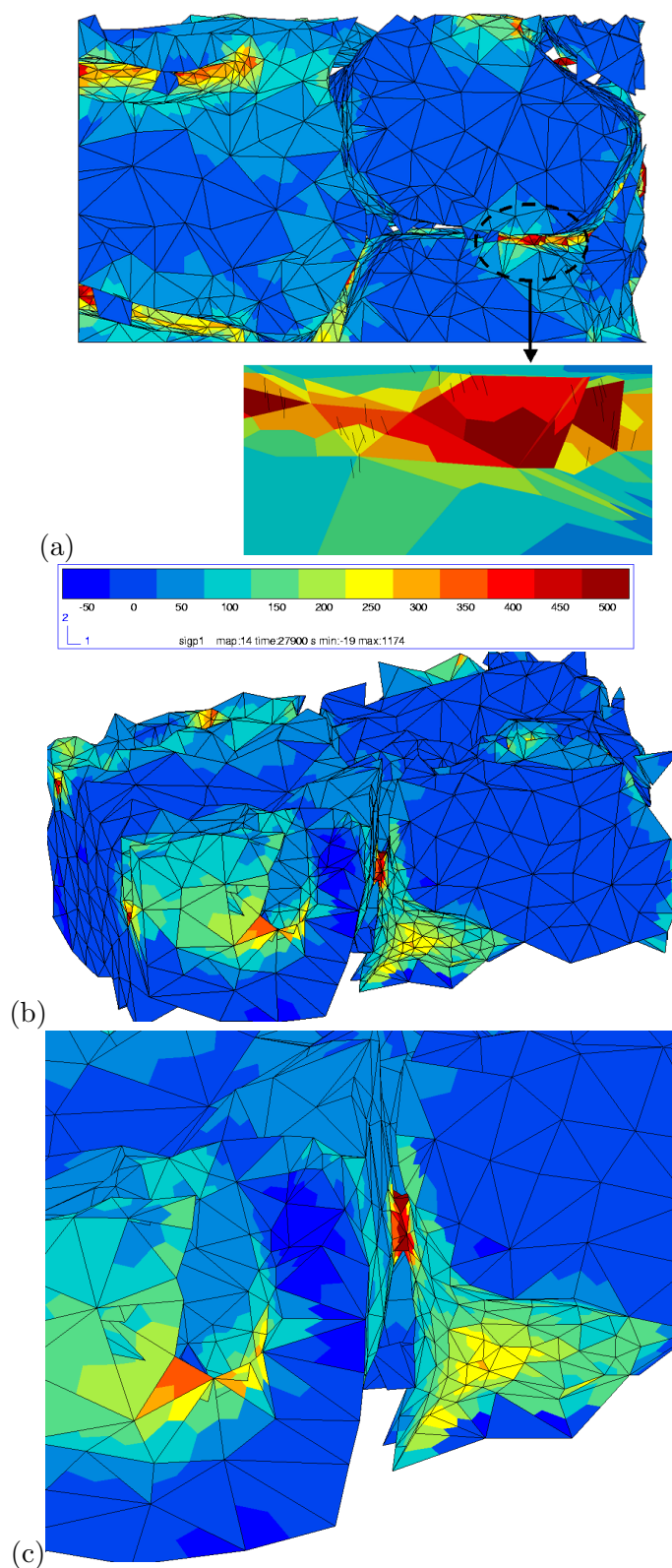


Fig. VIII.32 – Plus grande contrainte principale, σ_{p1} (MPa), et directions principales associées, dans une zone de la zircone située à cœur du matériau, à la fin du refroidissement : (a) vue en coupe (la phase vitreuse associée est représentée en figure VIII.31a), (b) vue de profil, (c) agrandissement.

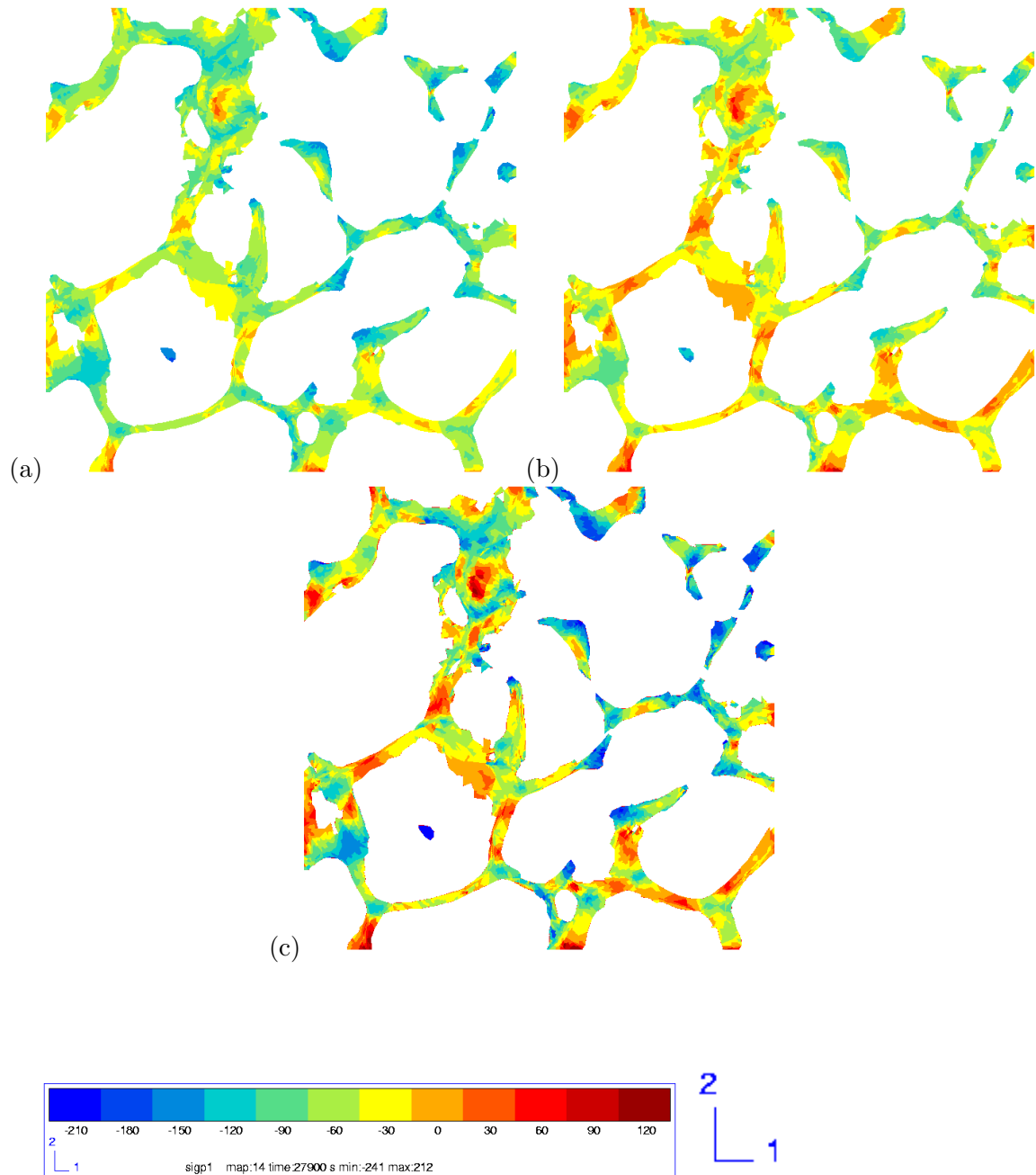


Fig. VIII.33 – Plus grande contrainte principale, σ_{p1} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 250$) : (a) $T = 569^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

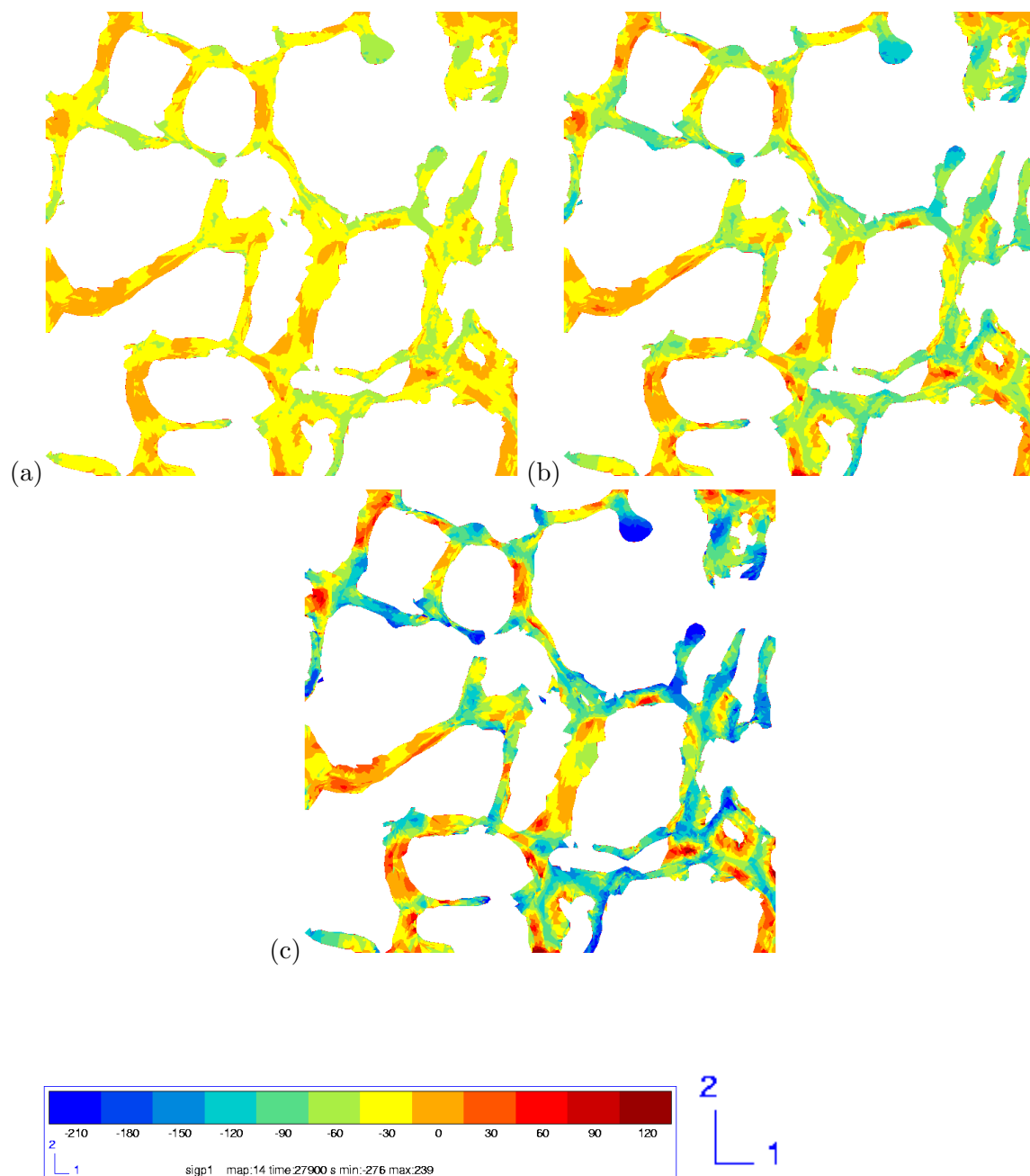


Fig. VIII.34 – Plus grande contrainte principale, σ_{p1} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) $T = 569^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

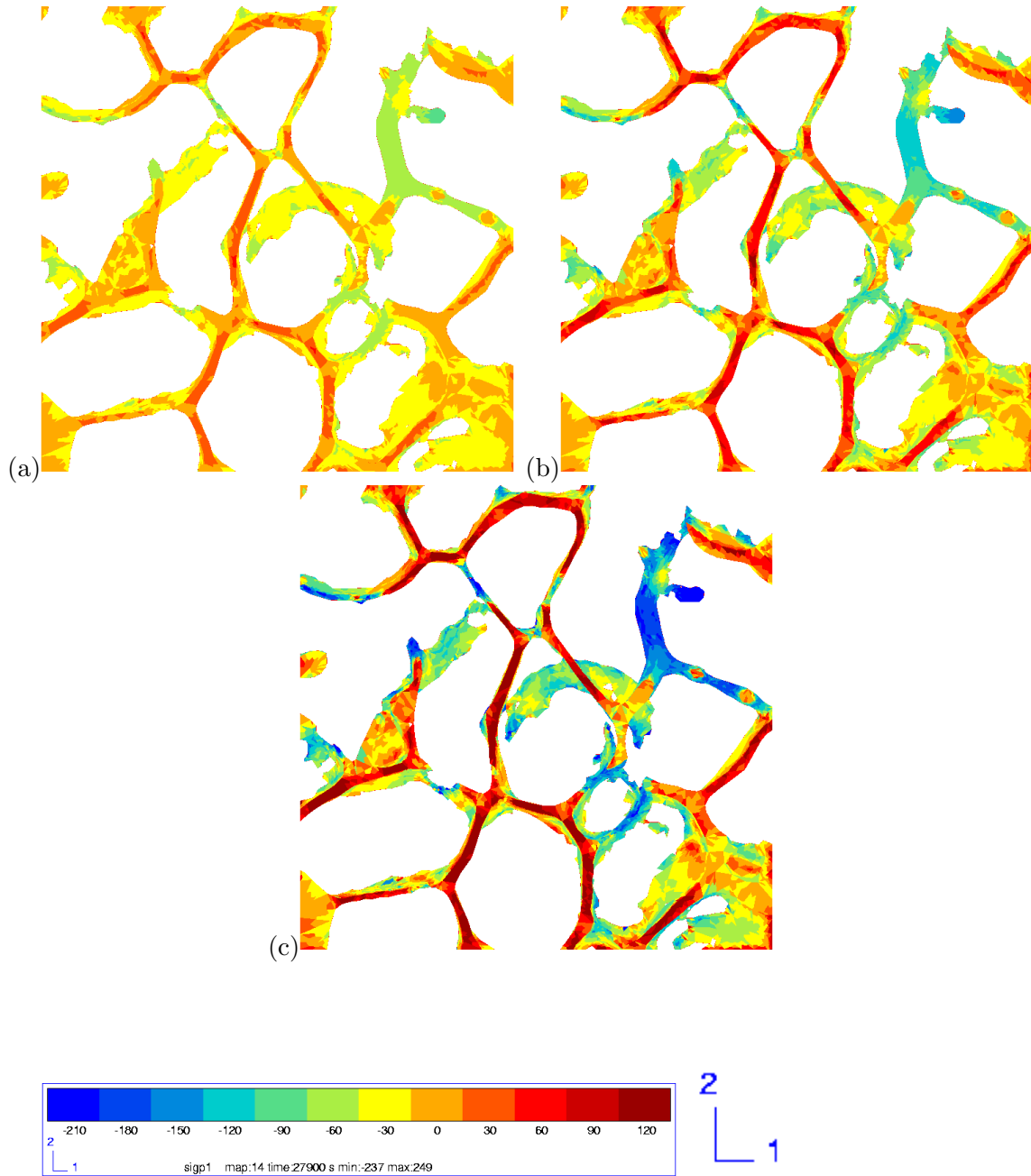


Fig. VIII.35 – Plus grande contrainte principale, σ_{p1} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située en surface du matériau ($z = 1$) : (a) $T = 569^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

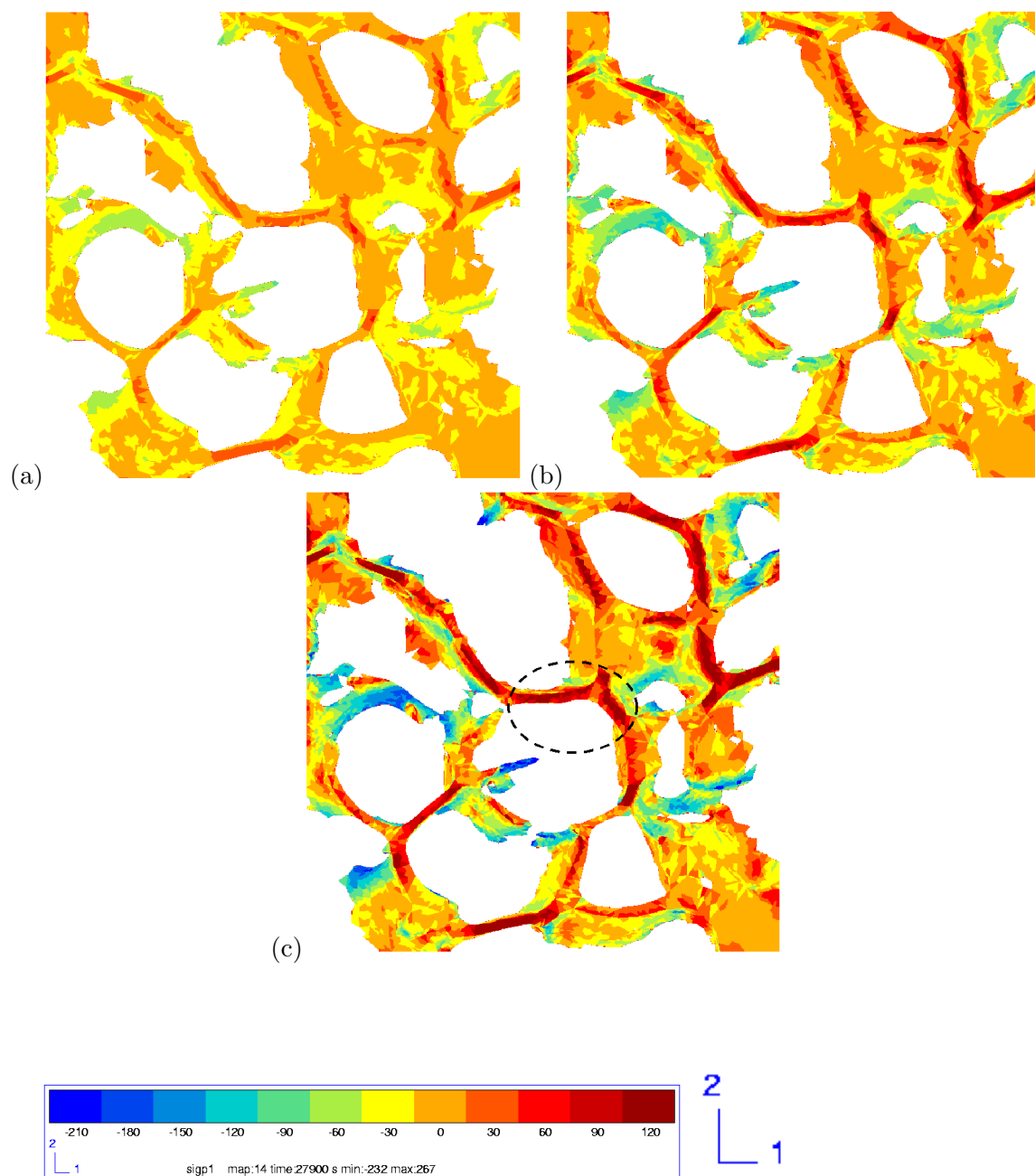


Fig. VIII.36 – Plus grande contrainte principale, σ_{p1} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située en surface du matériau ($z = 900$) : (a) $T = 570^\circ\text{C}$, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$.

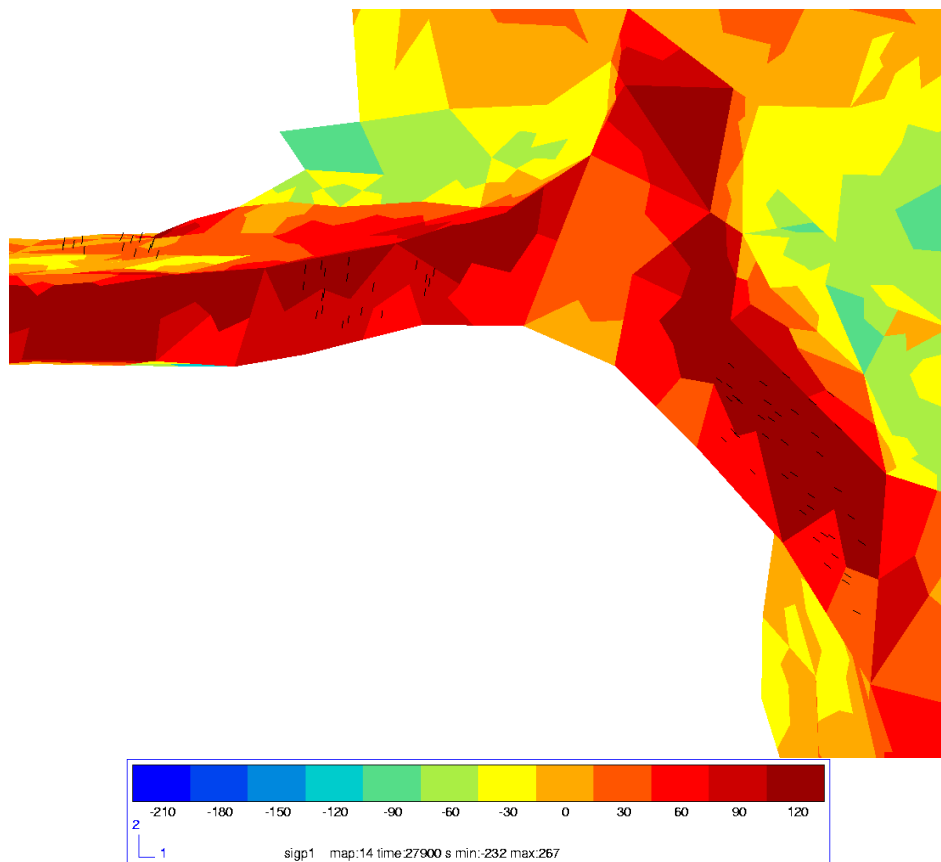


Fig. VIII.37 – Directions principales en surface ($z = 900$), associées à la plus grande contrainte principale, σ_{p1} , dans une zone agrandie de la phase vitreuse, illustrée en figure VIII.36c.

température de changement de phase de la zirconne. Nous avons néanmoins vérifié que cette baisse de rigidité de la zirconne n'a pas une grande influence sur le taux d'endommagement calculé dans la phase vitreuse.

VIII.4 Estimation de l'endommagement dans la phase vitreuse

VIII.4.1 Indicateur d'endommagement

Nous traitons l'endommagement de la phase vitreuse au cours du refroidissement en utilisant un modèle ne considérant pas de couplage entre endommagement et comportement. Notre approche consiste à appréhender de manière simple les risques de microfissuration de la phase vitreuse au cours du refroidissement. Afin de prévoir le développement de l'endommagement nous avons utilisé, en post-traitement dans nos calculs, un critère de rupture en contrainte principale maximale. Plus précisément, au cours du refroidissement, le calcul donne en chaque point de Gauss les contraintes d'origine thermique. On calcule ensuite l'évolution du dommage, c'est à dire la fraction volumique de phase vitreuse où le seuil de rupture est dépassé, en considérant que la rupture intervient dès qu'en un point de Gauss de la phase vitreuse, la contrainte principale maximale est supérieure à la contrainte de rupture du verre. La fraction volumique endommagée, qui représente le taux d'endommagement ou taux de microfissuration, d_{verre} , dans la phase vitreuse, est obtenue en divisant le nombre de points de Gauss vérifiant ce critère par le nombre total de points de Gauss dans la phase vitreuse. Le paramètre d_{verre} sera notre paramètre d'endommagement.

VIII.4.2 Contrainte de rupture

Même si la composition chimique de la phase vitreuse contenue dans le matériau de l'étude est proche de celle d'un verre classique, il est peu probable que leur contrainte de rupture soit identique. Dans un cas, la phase vitreuse est confinée dans les espaces inter-dendritiques lors de la solidification, alors que dans l'autre, elle est synthétisée sous forme massive. Les défauts, dont la taille conditionne en grande partie la résistance à la rupture, ont tout lieu d'être également très différents. Pour ces raisons, nous choisissons de déterminer la contrainte de rupture du verre par méthode inverse. Expérimentalement, au cours d'un refroidissement de 800°C à la température ambiante, on constate que l'endommagement dans le matériau commence à être détecté à 400°C, comme l'illustrent les courbes des figures VII.1a et VII.1b, où la chute du module d'Young traduit une importante microfissuration dans le matériau. Nous choisissons d'utiliser le taux d'endommagement dans la phase vitreuse, d_{verre} , comme paramètre pour identifier la contrainte de rupture du verre. Celle-ci est ajustée, à partir de nos simulations, de manière à ce que ce la température à laquelle débute l'endommagement corresponde à celle détectée expérimentalement (400°C).

La figure VIII.38 illustre l'évolution du taux d'endommagement, d_{verre} , au cours du refroidissement, pour différentes valeurs de contrainte de rupture. Nous observons que la taux d'endommagement démarre vers 400°C pour une contrainte de rupture dans le verre égale à 100 MPa environ. Sans prétendre le justifier, il est important de noter que l'ordre de grandeur est tout à fait vraisemblable. Si aucune donnée bibliographique n'est disponible sur la contrainte de rupture d'un verre en couche mince, celle d'un verre monolithique classique (verre sodocalcique) peut atteindre 60 MPa environ.

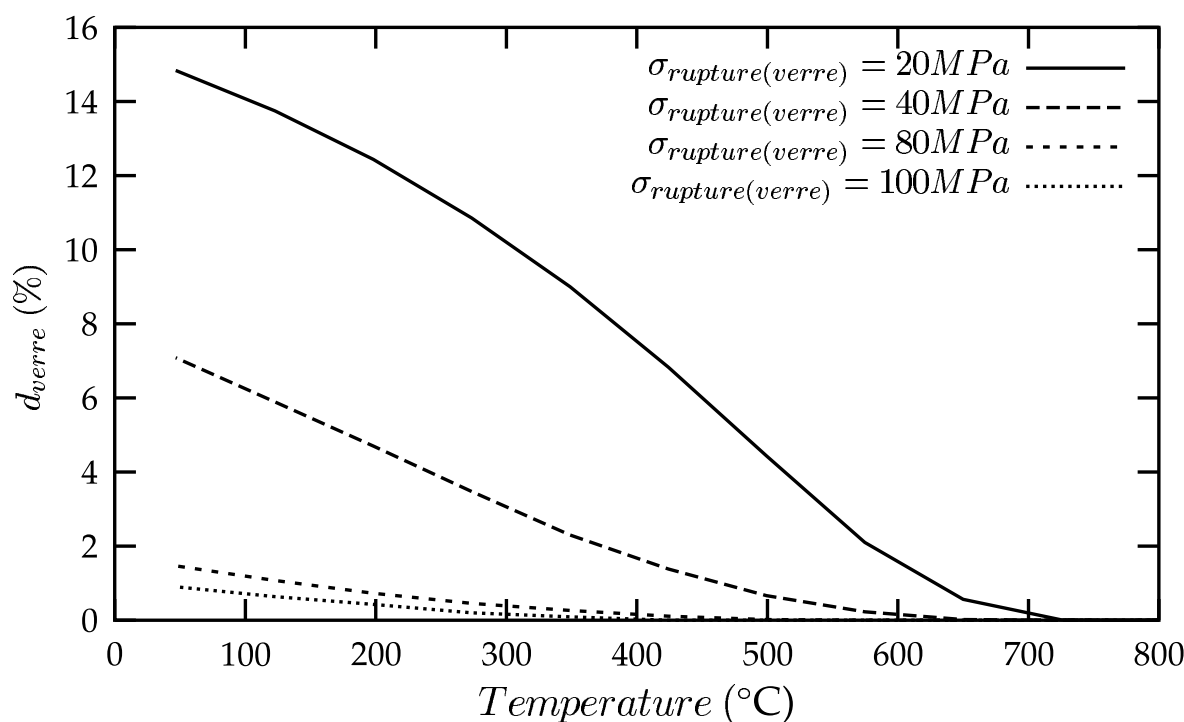


Fig. VIII.38 – Influence de la contrainte à rupture du verre sur le taux d'endommagement dans la phase vitreuse, d_{verre} , au cours du refroidissement.

VIII.4.3 Taux d'endommagement

Nous étudions dans cette section l'endommagement dans la phase vitreuse en surface et au cœur du matériau. Deux coupes situées sur la surface libre ($z = 1$ et $z = 900$), et deux autres situées au cœur ($z = 250$ et $z = 354$), sont analysées.

La figure VIII.39 illustre l'évolution du taux d'endommagement dans la phase vitreuse, d_{verre} , au cours du refroidissement. L'endommagement démarre vers 400°C et augmente ensuite rapidement jusqu'à l'ambiante, pour atteindre environ 1% d'endommagement à la fin du refroidissement. Les cartes d'endommagement, en surface et au cœur du matériau, sont illustrées, au cours du refroidissement, sur les figures VIII.40, VIII.41, VIII.42 et VIII.43. Les zones endommagées apparaissent en rouge. L'endommagement est plus intense en surface qu'à cœur. Il démarre vers 400°C en surface, et vers la fin du refroidissement à cœur. Nous observons que l'endommagement en surface s'amorce dans la phase vitreuse et près des interfaces zircone-verre, sous forme de microfissures. Au cours du refroidissement, les zones endommagées s'étendent et, en même temps, d'autres zones s'endommagent. A la fin du refroidissement, les zones endommagées semblent se rejoindre pour former un réseau interconnecté de fissures. L'épaisseur des zones endommagées semble être inférieure à $10\ \mu\text{m}$ environ.

VIII.4.4 Effet du maillage sur l'endommagement

Dans cette section, nous étudions la sensibilité des résultats sur le taux d'endommagement dans la phase vitreuse. Le volume de l'étude de maillage est un cube de côté $200\ \mu\text{m}$. La fraction volumique de phase vitreuse calculée dans ce volume après segmentation est de 12.1%. Nous étudions l'influence du raffinement du maillage sur l'évolution du taux d'endommagement d_{verre} dans la phase vitreuse, en fonction de la température. Pour cette

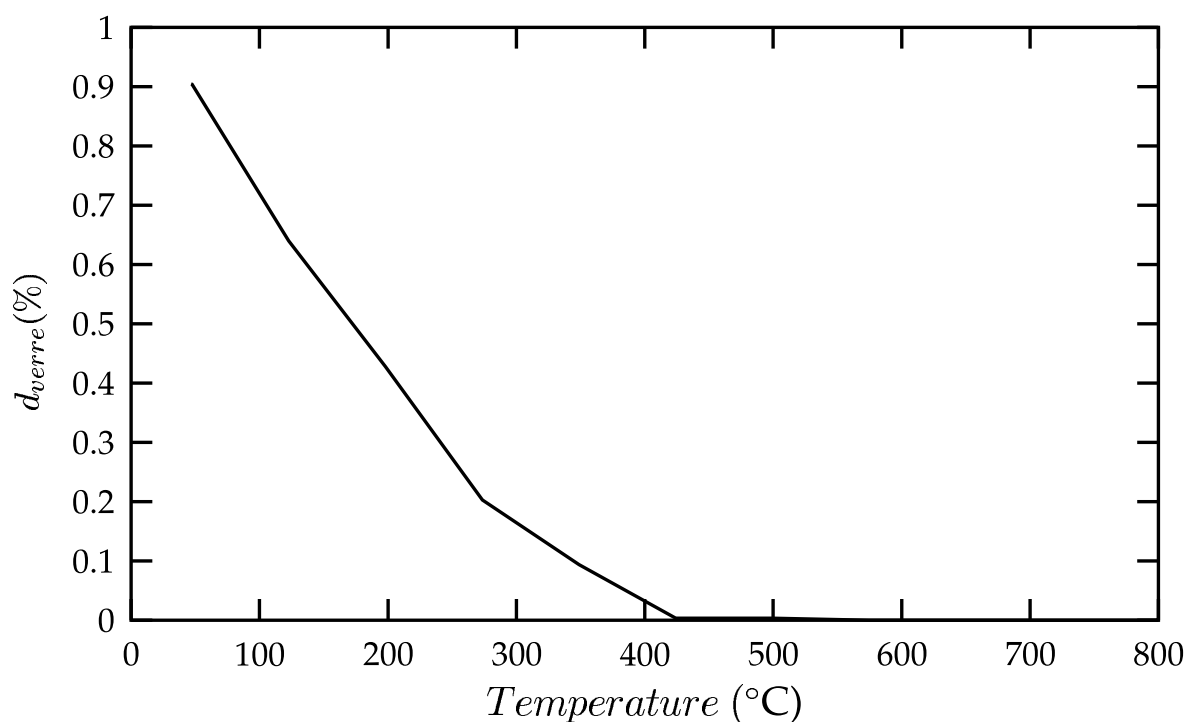


Fig. VIII.39 – Évolution du taux d'endommagement dans la phase vitreuse, d_{verre} , au cours du refroidissement.

étude, la contrainte de rupture du verre est choisie arbitrairement (20 MPa). Les éléments sont des tétraèdres quadratiques à 10 noeuds et 4 points d'intégration. La figure VIII.44 illustre la convergence du taux d'endommagement d_{verre} au cours du refroidissement pour différents raffinements du maillage. Les résultats mettent en évidence que sa variabilité n'excède pas 1%, dès lors que la densité devient inférieure à 200 μm^3 /élément.

VIII.4.5 Comparaison avec l'expérience

Nous pouvons comparer l'apparition des fissures simulées par le calcul numérique avec celles observées expérimentalement par E. Lataste (Lataste, 2005). L'auteur a suivi, au cours d'un refroidissement de 1357°C à l'ambiante, la microstructure en surface d'un échantillon de petite taille ($4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$), à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental à platine chauffante.

La figure VIII.45 révèle les fissures observées en surface dans le matériau ZV12 vers 500°C, au cours d'un refroidissement de 1357°C à l'ambiante, à une vitesse de 100°C/h. Nous observons des fissures dans la phase vitreuse et une décohésion aux interfaces zircone-verre dans une zone initialement non endommagée. Notre calcul avait bien prévu la microfissuration dans le verre, et les observations vont donc bien dans le sens d'une démonstration de la pertinence de notre calcul. En surface, les modes de rupture I et II semblent être dominants. Au cœur du matériau, le mode I devient majeur.

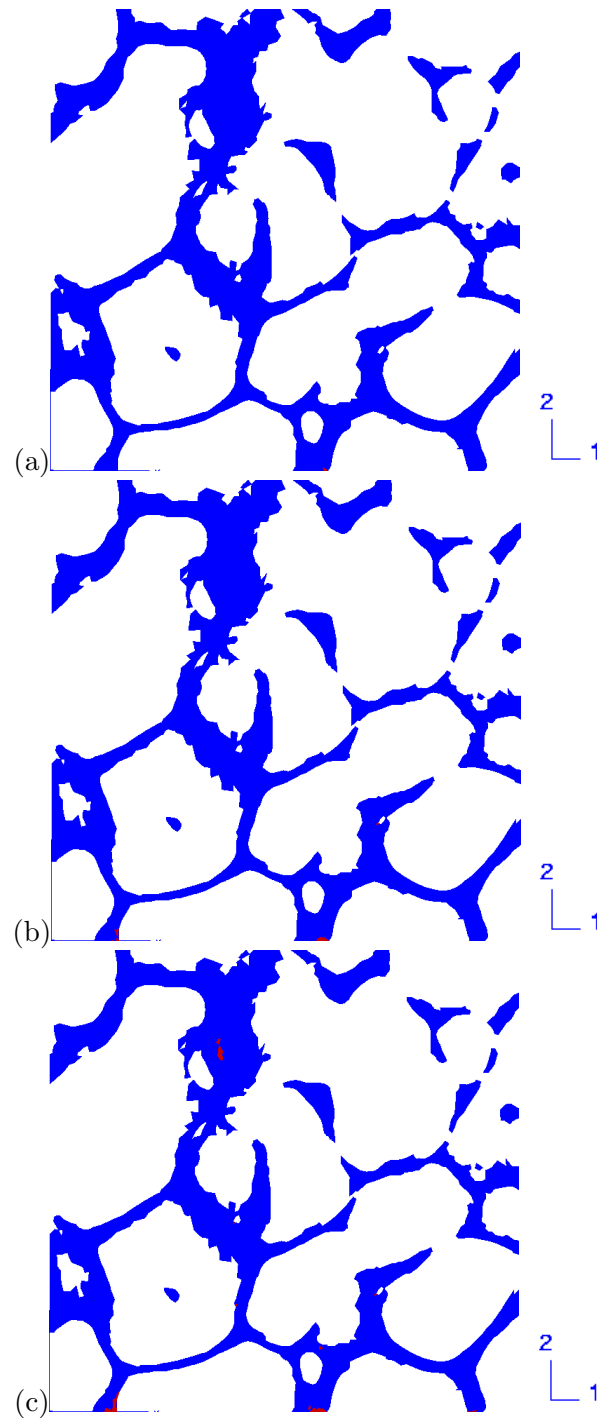


Fig. VIII.40 – Carte d'endommagement, dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 250$) : (a) 414°C, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge ($\sigma_R = 100$ MPa).

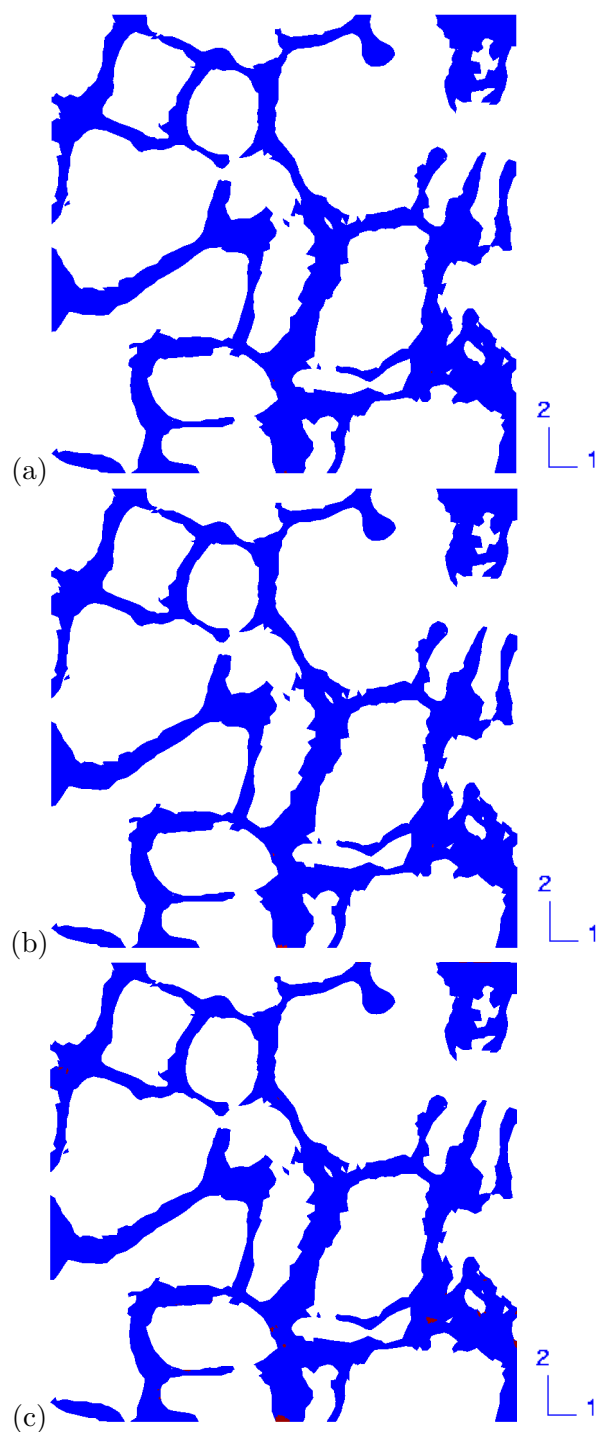


Fig. VIII.41 – Carte d'endommagement, dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) 414°C, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge ($\sigma_R = 100$ MPa).

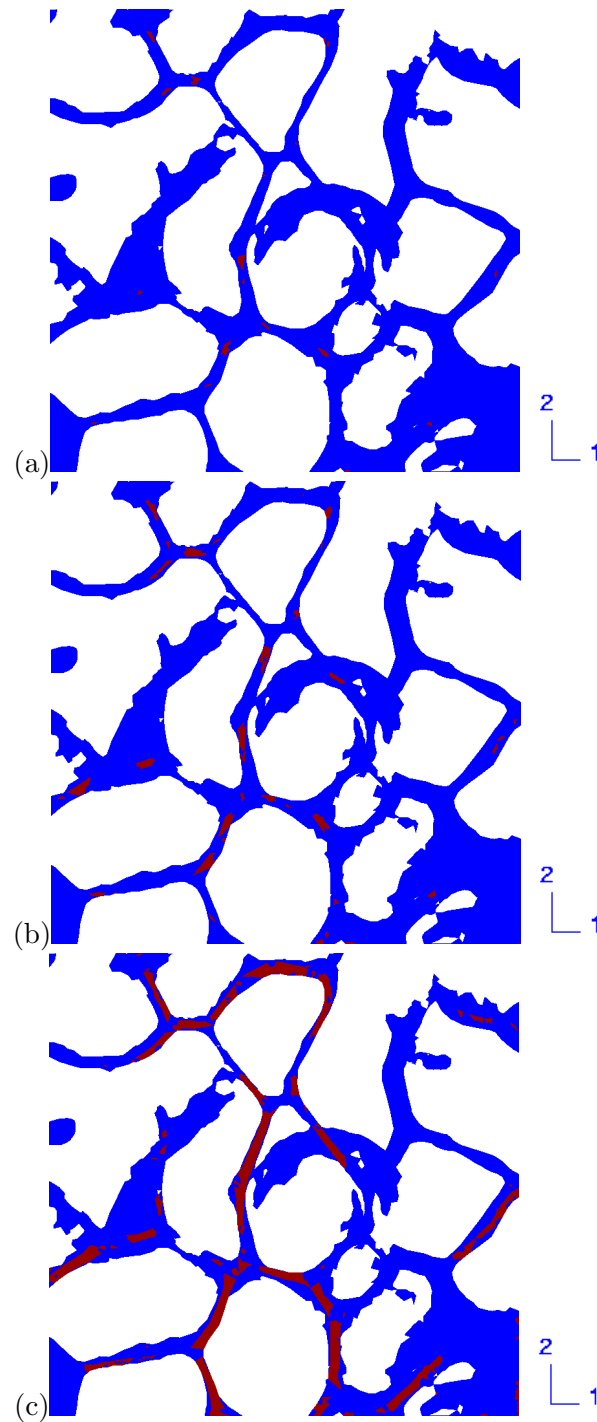


Fig. VIII.42 – Carte d'endommagement, dans la phase vitreuse, dans une coupe située en surface du matériau ($z = 1$) : (a) 414°C , (b) $T = 337^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 25^{\circ}\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge ($\sigma_R = 100 \text{ MPa}$).

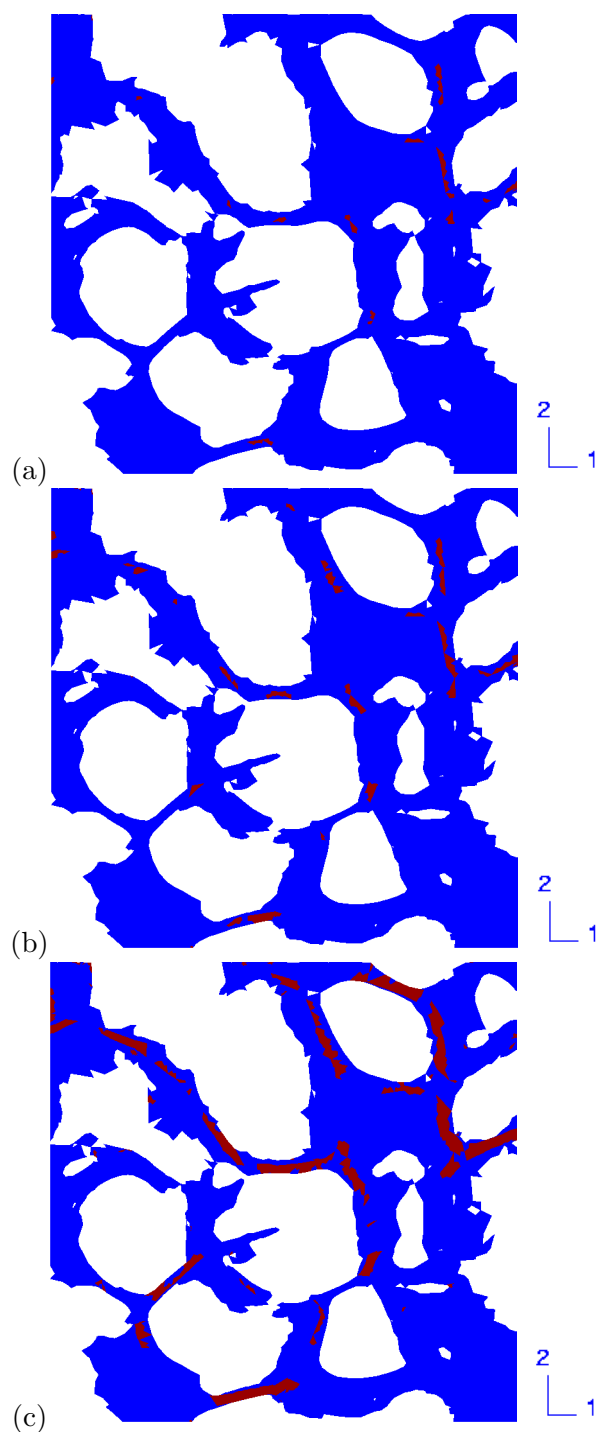


Fig. VIII.43 – Carte d'endommagement, dans la phase vitreuse, dans une coupe située en surface du matériau ($z = 900$) : (a) 414°C, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge ($\sigma_R = 100$ MPa).

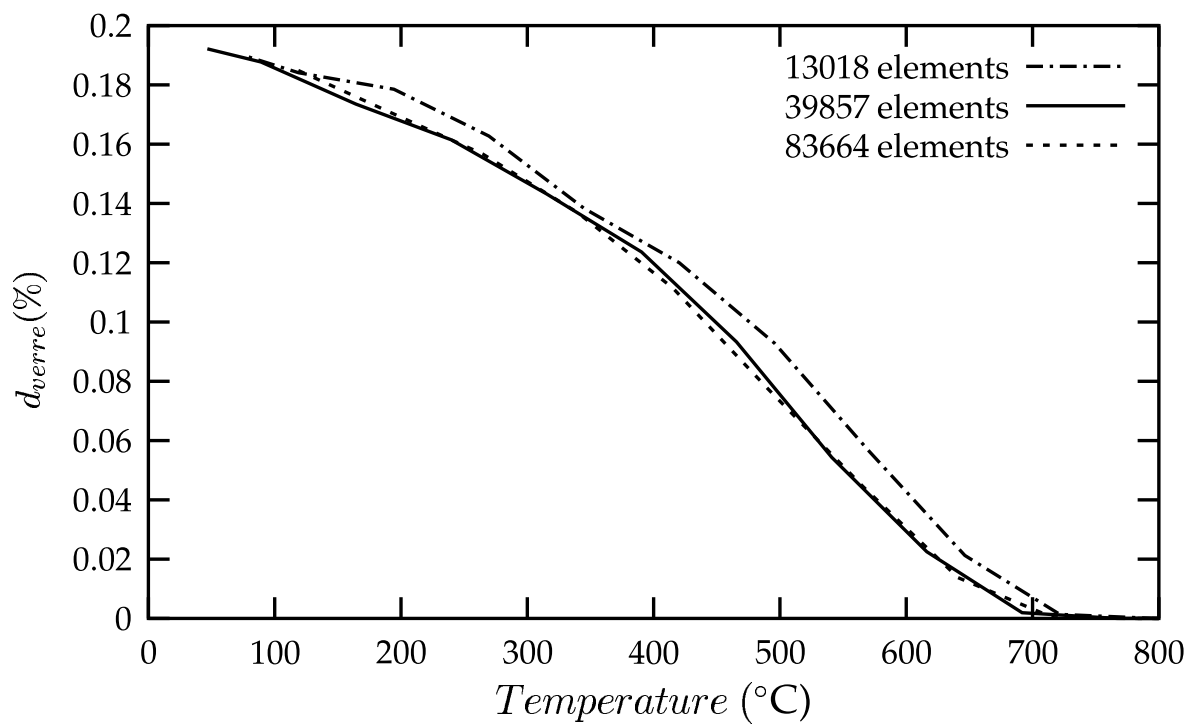


Fig. VIII.44 – Influence du raffinement du maillage sur l'évolution du taux d'endommagement, d_{verre} , dans la phase vitreuse au cours du refroidissement ($\sigma_R = 20$ MPa).

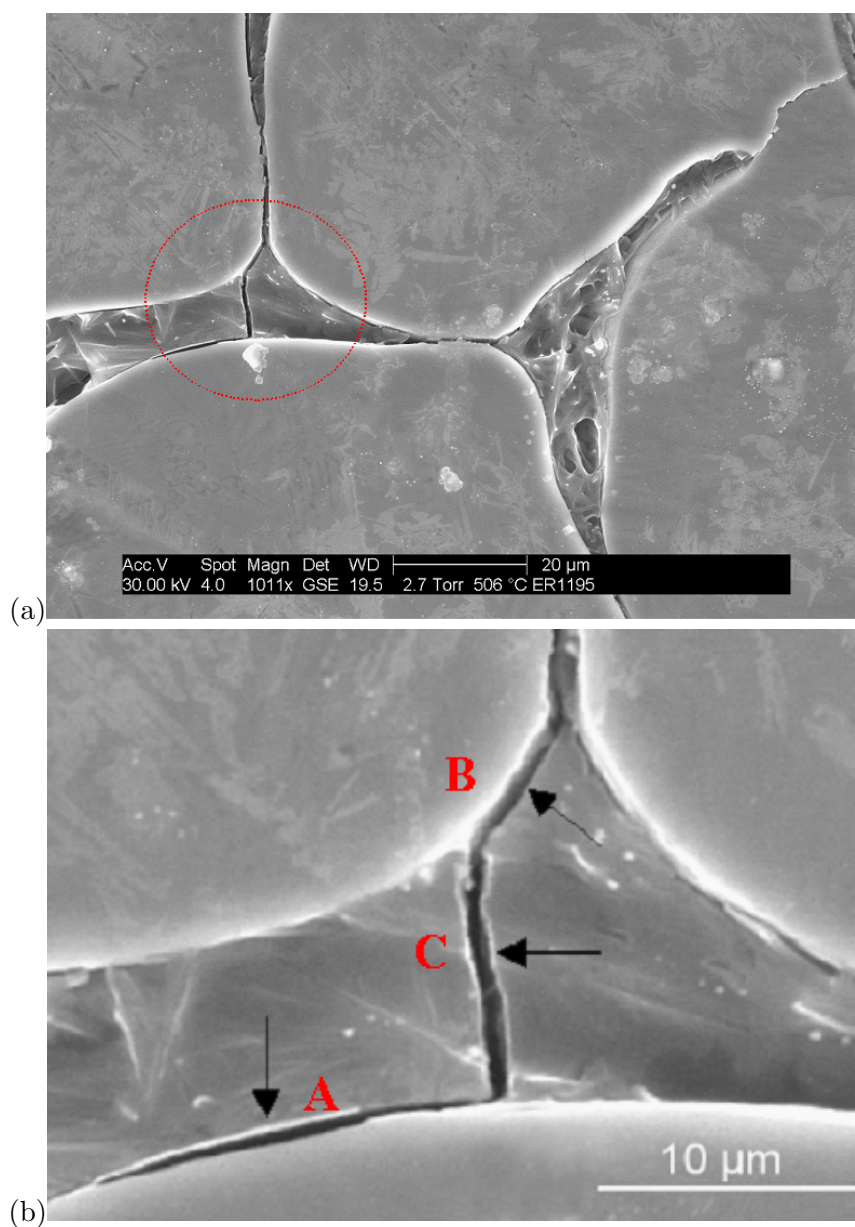


Fig. VIII.45 – Suivi in-situ de l'évolution de la microstructure du matériau ZV12 au cours d'un refroidissement de 1357°C à l'ambiante (à une vitesse de 100°C/h) : (a) fissuration de la phase vitreuse et décohésion interfaciale observées (thèse E. Lataste ([Lataste, 2005](#))), (b) agrandissement d'une zone de la microstructure.

Chapitre -IX-

Résumé et Conclusions

Les travaux effectués dans cette thèse ont concerné la prévision du comportement mécanique de réfractaires électrofondus, à partir de la connaissance de la microstructure et des propriétés des constituants. Pour ce faire, notre démarche scientifique s'est appuyée sur une approche micro-macro de la structure des matériaux. Le calcul de microstructure est ici utilisé pour pratiquer une homogénéisation numérique. Notre modèle de changement d'échelle est donc un modèle numérique couplant la morphologie réelle 2D/3D de la microstructure avec la méthode des éléments finis. La morphologie des réfractaires électrofondus a été caractérisée par la technique de microtomographie par rayons X, à l'ESRF, au synchrotron de Grenoble. Les volumes de matière que nous avons investigués sont de l'ordre du millimètre cube. Les analyses morphologiques que nous avons effectuées, à partir de ces images 3D, ont révélés que la taille moyenne des hétérogénéités, qui correspond à la taille moyenne d'une dendrite, est inférieure aux dimensions des volumes (environ un facteur 10).

IX.1 Représentativité

La représentativité des volumes a été étudiée en élasticité et en fluage. En élasticité, les calculs étant plus simples et moins coûteux, sept réalisations ont été considérées pour estimer le module d'Young à 600°C. Un faible écart entre les modules d'Young calculés est observé, ce qui est correct mais qui peut sans doute s'expliquer par le faible contraste, 3 environ, entre les modules d'Young des phases. Pour ce contraste, la borne de Reuss calculée est supérieure à la valeur expérimentale. L'explication est à chercher dans un endommagement du matériau au cours du refroidissement, déjà observé expérimentalement (Lataste, 2005; Yeugo-Fogaing, 2006). L'erreur relative entre la valeur numérique et expérimentale (20% environ) pourrait traduire la perte de rigidité liée à cet endommagement.

En fluage, en raison des forts contrastes qui existent entre les phases à partir de 600°C, les calculs numériques présentent plus de difficultés. En thermo-élastoviscoplasticité, les calculs ont été effectués pour deux réalisations différentes. Nous avons observé une augmentation de la dispersion des contraintes locales dans les phases au cours du refroidissement. Si, d'une réalisation à l'autre, les distributions de contraintes varient sensiblement, la différence n'est cependant pas manifeste. En viscoplasticité (fluage), deux réalisations ont été investiguées. Ayant vérifié, numériquement et expérimentalement, que la phase vitreuse n'a pas de rôle structurant à haute température, nous n'en avons pas tenu compte dans les calculs. Seul le squelette de zircone a été considéré. La loi de fluage du squelette a été identifiée par méthode

inverse, à partir de sa morphologie réelle 3D. Les réponses en fluage et les contraintes locales obtenues sont similaires d'une réalisation à l'autre et en accord avec l'expérience.

Pour les applications que nous avons étudiées, les volumes considérés paraissent représentatifs. Il faudrait toutefois compléter ces calculs en considérant plus de réalisations sur le matériau réel, notamment pour les forts contrastes en fluage. Un autre moyen de faire varier la taille et le nombre de réalisations serait de pouvoir développer un modèle de morphologie virtuelle, ce qui permettrait de faire une étude plus quantitative du VER, analogue à celle détaillée en annexe A.

IX.2 Synthèse des résultats

Au cours de cette thèse, un certain nombre de résultats importants ont été établis sur les réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone : topologie 3D de la microstructure, rôle des phases à haute température, phénomènes impliqués au cours du refroidissement.

IX.2.1 Microstructure

Les conclusions des deux premières parties de la thèse ont révélé qu'une description 2D de la microstructure était insuffisante pour décrire correctement le comportement mécanique des réfractaires. Si, sur une simple coupe 2D, l'allure de la microstructure s'apparente à celle d'un fritté, la réalité est beaucoup plus complexe. L'exploitation des images 3D, basée sur un concept de morphologie mathématique (percolation géométrique), a permis de mettre en évidence que les phases (zircone, phase vitreuse) sont spatialement interconnectées. La forte imbrication des dendrites ("interlocking") assure l'existence d'un squelette continu de zircone à l'origine des excellentes résistances à la corrosion et au fluage, observées expérimentalement. La résolution avec laquelle les images 3D ont été prises ($0.7 \mu\text{m}$) est une limitation de cette approche. Il existe en effet des films de phase vitreuse de taille inférieure à la résolution, ce qui peut conduire à une erreur dans la liaison des phases. Afin de confirmer la percolation de la zircone, nous avons effectué deux expériences :

- nous avons vérifié numériquement, à l'aide d'outils d'analyses d'images, que le taux de percolation de la zircone, dans les trois directions, était peu sensible à l'augmentation de l'épaisseur de phase vitreuse (jusqu'à $5 \mu\text{m}$ environ),
- nous avons éliminé la phase vitreuse contenue dans une éprouvette cylindrique du matériau ZV12 par dissolution sélective (acide fluorhydrique), sans détériorer les cristaux de zircone, et nous avons comparé le fluage du squelette de zircone obtenu avec celui d'un matériau brut. Les réponses observées en fluage sont similaires. Ces résultats prouvent que la phase vitreuse n'a aucune résistance mécanique. Celle-ci semble être assurée par la structure poreuse de zircone obtenue.

IX.2.2 Rôle des phases à haute température

Afin d'étudier les mécanismes de déformation en fluage à haute température, nous avons déformé en fluage en compression, dans notre laboratoire, à différents taux de déformation, les matériaux de l'étude. Les essais de fluage ont été réalisés autour de 1400°C , sous des contraintes variant entre 2 MPa et 30 MPa, à des niveaux de déformation compris entre 0.8% et 2.8%. Nous les avons ensuite observés à l'ambiante, par la technique de microtomographie par rayons X.

Les cylindres de réfractaire, prélevés dans la zone de contrainte maximale des éprouvettes déformées, suivant la direction dans laquelle la contrainte a été appliquée, ont ensuite été quantifiés par analyse d'images en utilisant deux outils de la morphologie mathématique

(covariance et tortuosité). Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus sur deux volumes vierges. Les comparaisons indiquent clairement un tassement de la zircone dans l'état déformé par rapport à l'état vierge.

A haute température, la phase vitreuse, qui devient très fluide et qui est interconnectée (non confinée), peut se déplacer librement autour de la zircone et venir ainsi épouser sa géométrie. Elle n'a donc pas de rôle structurant. En revanche, elle joue un rôle important lors de la fabrication du matériau. Elle permet d'abaisser la température de fusion, elle intervient lors de la solidification, et, suivant sa quantité, elle peut modifier la forme du squelette de zircone.

Le fluage des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone semble donc être gouverné essentiellement par la zircone. Les mécanismes de déformation résident à l'intérieur même de ce squelette de zircone mais leur nature reste encore non élucidée. Des éléments de réponse pourraient être apportés en exploitant d'autres techniques autorisant l'accès à d'autres informations sur la microstructure : orientations cristallines (EBSD), échelles inférieures (MET).

IX.2.3 Etude du refroidissement

Après avoir validé notre modèle numérique en élasticité et en fluage, tout l'intérêt a été de pouvoir l'appliquer à la simulation du refroidissement en conditions réelles. Nous avons donc étudié les contraintes résiduelles dans le matériau et les risques de microfissuration dans la phase vitreuse au cours d'un refroidissement de 800°C à l'ambiante, donc en dessous du changement de phase de la zircone. Dans cet intervalle de température, nous avons supposé la zircone élastique et la phase vitreuse viscoplastique.

Au début du refroidissement, les contraintes dans les phases sont homogènes. La phase vitreuse est assez fluide pour accommoder les contraintes exercées par la zircone. Vers 600°C, en dessous de la température de transition vitreuse (780°C), la phase vitreuse devient pratiquement élastique, ce qui implique une augmentation de la dispersion des contraintes dans les phases, créées par le différentiel de dilatation entre les phases. La zircone se rétractant plus que la phase vitreuse, celle-ci se retrouve en compression et la zircone en traction.

A la fin du refroidissement, les contraintes résiduelles dans les phases atteignent des valeurs élevées, ce qui traduit une forte probabilité d'endommagement dans le matériau. Afin de mieux comprendre la façon dont l'endommagement se développe, nous avons étudié, dans les deux phases, les intensités et la direction principale associée à la plus grande des contraintes principales. Nous avons constaté que les contraintes de compression dans la phase vitreuse sont les plus importantes dans les zones où elle se retrouve dans une configuration de bras mince. En revanche, les contraintes de traction sont maximales dans les zones où la phase vitreuse est dans une configuration de coque. De plus, l'analyse des directions principales a révélé qu'elles étaient perpendiculaires aux plans d'interface zircone-verre.

Compte tenu de ces résultats, l'endommagement dans la phase vitreuse a été examiné au travers d'un modèle non couplé, en utilisant un critère de type fragile, formulé en contrainte principale maximale. L'endommagement généré par les décohésions interfaciales n'est pas pris en compte. L'endommagement dans la zircone, beaucoup plus complexe à traiter, n'a pas été pris en compte. Nous avons vérifié toutefois que cette dernière hypothèse n'avait pas une grande influence sur le taux d'endommagement calculé dans la phase vitreuse. Ce taux d'endommagement, ou taux de microfissuration, d_{verre} , a été obtenu en divisant le nombre de points de Gauss vérifiant une contrainte principale maximale supérieure à la contrainte de rupture du verre, par le nombre total de points de Gauss dans la phase vitreuse. La contrainte de rupture du verre a été calibrée, par méthode inverse, à partir des simulations numériques ($\sigma_R = 100$ MPa).

Les calculs que nous avons effectués prévoient :

- un endommagement qui démarre vers 400°C en surface, et vers la fin du refroidissement à cœur,
- un amorçage de l’endommagement en surface dans la phase vitreuse et près des interfaces zircone-verre, sous forme de microfissures,
- des zones endommagées qui semblent se rejoindre pour former un réseau interconnecté de fissures, à la fin du refroidissement,
- un endommagement qui semble plus important en surface (modes de rupture I et II dominants) qu’à cœur (mode de rupture I dominant).
- des fissures simulées en surface similaires à celles observées expérimentalement.

Le modèle d’endommagement que nous avons utilisé est un modèle simple qui ne tient pas compte du couplage avec le comportement. Il présente l’avantage d’être facilement utilisable dans un code de calcul, puisque l’endommagement est traité en post-traitement, et d’avoir une signification physique. Toutefois, il existe des modèles plus complets. Le modèle de Mazars, par exemple, est souvent utilisé pour étudier l’endommagement des bétons réfractaires (Prompt, 2000; Nazaret et al., 2004; Roosefid et al., ; Nazaret, 2006). Dans (Gasser et al., 2001; Boisse et al., 2002), les auteurs ont développé un modèle d’endommagement couplé avec le comportement pour simuler le comportement thermomécanique de garnitures réfractaires. Il serait intéressant d’enrichir notre modèle en transposant ces types d’approches au cas des réfractaires électrofondus.

IX.3 Perspectives

IX.3.1 Etude paramétrique : impact sur la fabrication

L’outil développé dans cette thèse ouvre des perspectives pour concevoir les matériaux du futur. Tout d’abord, la morphologie réelle du matériau a été judicieusement exploitée pour différentes applications :

- l’identification du comportement en fluage de la zircone obtenue par méthode inverse, à partir de sa morphologie réelle 3D,
- la synthèse de matériaux virtuels, contenant différents teneurs en phase vitreuse, à partir de la morphologie réelle (Madi et al., 2006b),
- l’identification de la contrainte de rupture du verre obtenue à partir des simulations numériques,

Ensuite, nous pouvons désormais faire varier les propriétés physiques des constituants comme la rigidité, la viscosité, la fraction volumique ou le coefficient de dilatation et étudier leur impact sur la fabrication du matériau. Quelques résultats préliminaires sont résumés en annexe B.

IX.3.2 Essais in-situ à haute température

La fin de cette thèse a été consacrée à un projet visant à suivre, in-situ, la microstructure 3D des matériaux de l’étude au cours d’un cycle thermique. Un four spécial a été conçu et développé au Centre des Matériaux d’Evry par S. Gailliègue puis adapté à la ligne ID19 de l’ESRF. Ce four, illustré en annexe C, a été testé et validé sur la ligne ID19. Des images 3D du matériau ZV12 ont été obtenues suite à une récente campagne d’essais. Les images sont en cours d’exploitation et permettront peut-être de confronter nos simulations numériques à l’expérience.

IX.3.3 Vers le design de microstructure

Lors de nos expériences réalisées à l'ESRF, nous avons également caractérisé toute une gamme de réfractaires électrofondus : produits existants et nouveaux matériaux. Il serait donc intéressant de se constituer une base de données incluant toutes ces morphologies et d'estimer numériquement, pour chacune d'entre elles, différentes propriétés physiques (mécaniques, thermiques) et morphologiques. Suivant l'application envisagée, cela permettrait de sélectionner le matériau qui convient le mieux.

Sixième partie

Annexes

Annexe -A-

Estimating RVE sizes for 2D/3D viscoplastic composite materials

A.1 Introduction

This work aims to study the representativity of the measurements obtained from a limited domain of the random viscoplastic two-phase material and to precise the statistical definition of the Representative Volume Element (RVE).¹

A.2 Numerical tools for homogenization problems

The computational methods used in this work introduce explicitly the 2D/3D morphology of the considered random heterogeneous materials. A generic representation of the microstructure of random materials is chosen, namely the so-called Voronoï mosaics. The finite element method is chosen for the 2D/3D computations presented in this work. The corresponding parameters used in the finite element simulations of the creep behavior of a two-phase aggregate are given : mesh size, constitutive equations of the constituents and boundary conditions.

A.2.1 Generic representation of the microstructure

A good candidate to generate random media is the Voronoï mosaic model since it provides a granular representation of the microstructure and since it introduces a random character in the phase distribution (Torquato, 2002). It is an ideal representation of isotropic random polycrystals (Gilbert, 1962; Barbe et al., 2001a). The Voronoï mosaic model reproduces a random distribution of grains in space according to a Poisson process, building a Voronoï tessellation of space (Gilbert, 1962). It is also possible to superimpose a constraint of periodicity at the boundary of the volume in the generation of the Voronoï mosaic as proposed in (Decker et Jeulin, 2000) and used in (Kanit et al., 2003). One must distinguish the 2D case to the 3D one. These two models are different. Moreover, one can precise that 2D slices

¹Cette partie est rédigée en anglais car elle a fait l'objet d'un article présentée lors d'une conférence (Madi et al., 2006a).

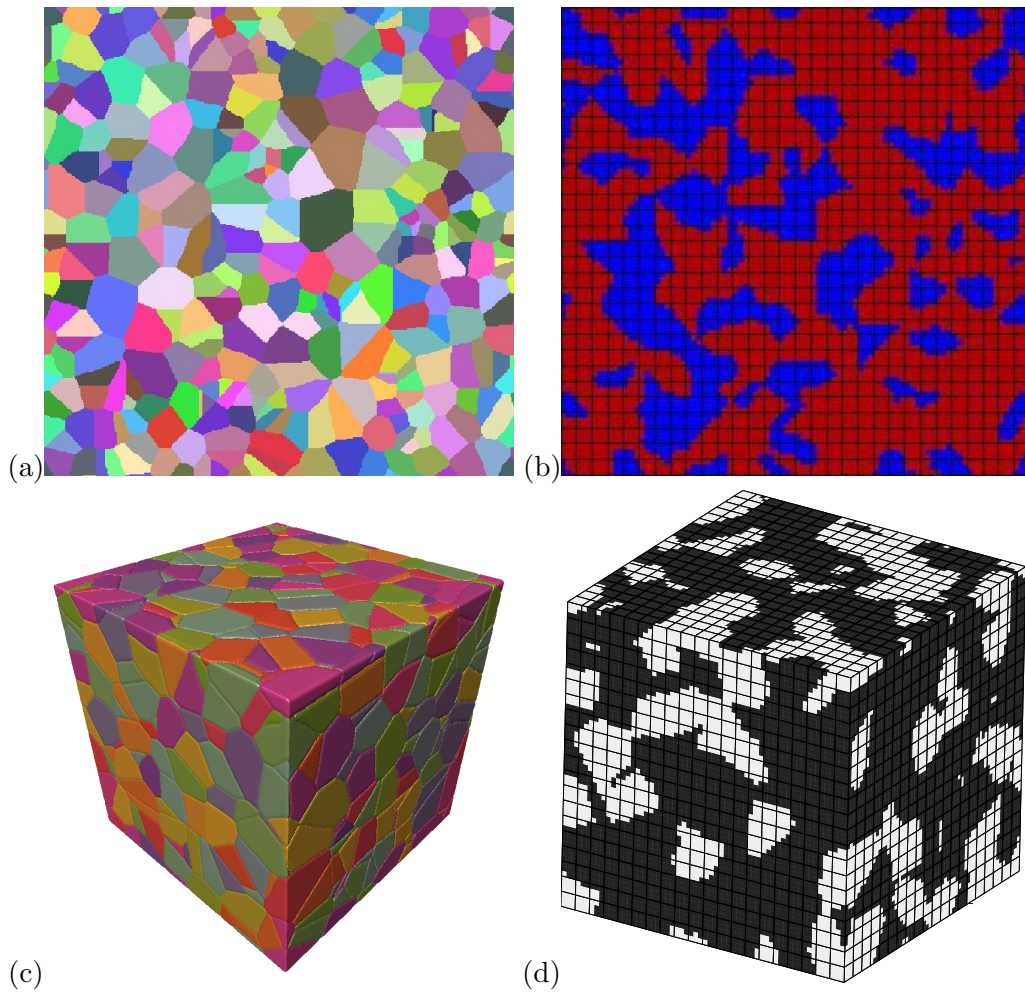


Fig. A.1 – (a) 2D microstructure (Voronoi mosaic containing 300 grains), (b) Meshing of a Two-phase material : 2D Voronoi mosaics containing 300 grains with 70% of phase1 and 30% of phase2, (c) 3D microstructure (Voronoi mosaic containing 470 grains), (d) Meshing of a Two-phase material : 3D Voronoi mosaics containing 470 grains with 70% of phase1 and 30% of phase2.

generated by a 2D Voronoi mosaic model cannot be obtained from 2D slices of a volume built following a 3D Voronoi mosaic model. For the 2D case (resp. 3D), the number of grains N_S (resp. N_V) is given by the relation $S_G N_S = S$ (resp. $V_G N_V = V$), where S_G (resp. V_G) is the mean surface of a grain (resp. mean volume of a grain) and S (resp. V) the surface (resp. volume) of the grains. As no intrinsic length scale is introduced in our simulations, absolute values of grain sizes are not required. The convention is made that the mean surface of one 2D Voronoi cell (resp. the mean volume of one 3D Voronoi cell), S_G (resp. V_G), is 1. As a result, a surface (resp. volume) contains in average $N_S = S$ (resp. $N_V = V$) Voronoi cells.

Figures A.1a (resp. A.1c) show a realization of a 2D (resp. 3D) Voronoi mosaic obtained by the algorithm proposed in (Barbe et al., 2001a). Each color corresponds to a different grain. The phases (hard and soft) are then distributed randomly among the various grains according to a given volume fraction, which leads to the distribution shown in figure A.1b (resp. A.1d). In the present study, we have chosen a volume fraction of 70% for the hard phase (the hard phase is called P_1) and 30% for the soft phase (the soft phase is called P_2).

Phase	Volume Fraction (%)	n	K (MPa ^{1/n})	E (GPa)	ν
Hard phase	70	3.5	5000	441	0.25
Soft phase	30	4	950	307	0.25

Tab. A.1 – Volume fraction and mechanical data for the two phases. K and n are parameters in the power law used for the viscoplastic behavior of the two phases.

A.2.2 Constitutive equations

The constitutive equations adopted for modelling the response of the phases are based on a standard elastoviscoplastic framework. The total strain is decomposed into elastic and plastic parts and Hooke's law is adopted :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^p, \quad \sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}^e \quad (\text{A.1})$$

For simplicity, the creep law introduced for both phases is a simple power law without hardening :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^p = \dot{p} \frac{3}{2} \frac{s_{ij}}{J_2(\sigma_{ij})}, \quad \dot{p} = \left(\frac{J_2(\sigma_{ij})}{K} \right)^n, \quad J_2(\sigma_{ij}) = \sqrt{\frac{3}{2} s_{ij} s_{ij}} \quad (\text{A.2})$$

J_2 denotes the second invariant of the stress tensor and is also called the von Mises equivalent stress. The deviatoric part of the stress tensor is s_{ij} and p is the cumulative equivalent viscoplastic strain. The materials properties of each phase are thus defined by the two parameters : K and n . These parameters are given in Table A.1.

A.2.3 Finite element meshing

The finite element mesh associated with the image of the microstructure is obtained using the so-called multi-phase element technique (Lippmann et al., 1997; Barbe et al., 2001a). A regular 2D (resp. 3D) finite element grid is superimposed on one image of the Voronoï mosaics. The material property is attributed to each integration point according to the color of the nearest pixel (resp. voxel) of the image. As a result, two phases may be present inside some elements. Figure A.1b (resp. A.1d) shows such a mesh for a 2D (resp. 3D) microstructure and the distribution of both phases. The elements are quadratic squares (8 nodes) (resp. quadratic bricks (20 nodes)) with complete integration (9 Gauss points) (resp. (27 Gauss points)).

The appropriate mesh density, defined as the average number of elements required for ensuring a given accuracy in the results of the numerical simulations, must be first determined in 2D and 3D. For that purpose, a specific 2D (resp. 3D) microstructure made of 100 grains is used, with a volume fraction equal to 70% of phase P_1 and 30% of phase P_2 . Shear creep tests were simulated by applying a constant macroscopic shear stress Σ_{12} equal to 10 MPa, with the boundary conditions as explained in section A.2.5. The number of cells and the geometry of the microstructure are unchanged but different mesh resolutions are used. The number of finite elements was changed from 100 to 8000 elements.

The results given in figure A.2 show the convergence of the macroscopic shear \dot{E}_{12} of the aggregate as a function of the number of elements. In 2D, a mesh density of 20 quadratic elements per grain is necessary to get a precision of 1% on the mean strain rate. In 3D and with the same precision, 17 quadratic elements per grain are necessary. We verified that this mesh density leads to a convergence of the local stress and strain fields with a precision better than 5%.

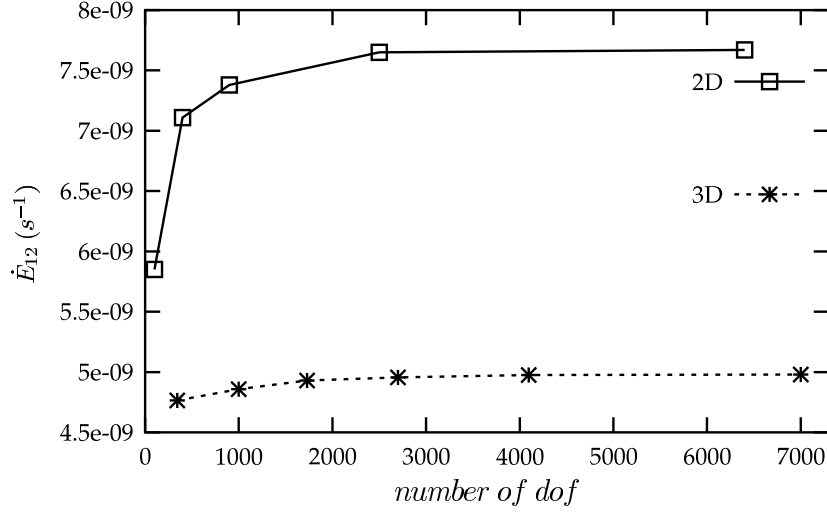


Fig. A.2 – Evolution of \dot{E}_{12} as a function of the number of elements (2D/3D). Creep tests were performed under periodic boundary conditions for a macroscopic shear stress $\Sigma_{12} = 10$ MPa.

A.2.4 Ensemble average

The computation cost limits the possible number of grains that can be handled in the simulation of one volume element V . In particular, such a limit size may be smaller than a so-called Representative Volume Element of the material (Kanit et al., 2003). In this case, the properties that can be computed are not necessarily the desired effective properties but merely apparent properties of the investigated volume.

In (Huet, 1990; Hazanov et Huet, 1994), Huet derive relationships between apparent physical properties obtained on a large elastic specimen (not necessarily a RVE) and on a set of smaller ones obtained as a uniform partition of the considered large specimen. One of the conclusions is that the effective properties are bounded by the ensemble average of results obtained on the set of smaller specimens :

$$\overline{\mathbf{C}_{\approx SUBC}^{app}} \leq \mathbf{C}_{\approx}^{eff} \leq \overline{\mathbf{C}_{\approx KUBC}^{app}} \quad (\text{A.3})$$

where :

$\overline{\mathbf{C}_{\approx SUBC}^{app}}$ is the ensemble average of apparent modulus tensor obtained with Static uniform boundary conditions (SUBC) on a partition of V .

$\overline{\mathbf{C}_{\approx KUBC}^{app}}$ is the ensemble average of apparent modulus tensor obtained with Kinematic uniform boundary conditions (KUBC) on a partition of V .

$\mathbf{C}_{\approx}^{eff}$ is the effective modulus tensor of the representative volume element. The inequality A.3 has to be integrated in terms of quadratic forms.

When the large specimen is a RVE, the effective properties found with both SUBC and KUBC are the same. Recently, Kanit et al. (Kanit et al., 2003) show that one can estimate the effective properties of heterogeneous elastic materials by computing and ensemble averaging the apparent properties of a sufficient number of volumes containing a given number of grains. This statistical approach is extended in the present work to the nonlinear case.

A.2.5 Boundary conditions

The notations used within the context of the mechanics of heterogeneous materials are the following (Suquet, 1997) : the local strain and stress fields inside the considered volume elements are denoted by $\varepsilon_{ij}(x_k)$ and $\sigma_{ij}(x_k)$. The macroscopic strain and stress tensors are then defined as the corresponding average values over each considered volume :

$$E_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_{ij} dV, \quad \Sigma_{ij} = \langle \sigma_{ij} \rangle \quad (\text{A.4})$$

In order to investigate the creep behavior of the heterogeneous material, one must be able to prescribe a given macroscopic stress tensor Σ_{ij} to each considered volume element V . For that purpose, several types of boundary conditions are available. They are listed and compared in the reference (Kanit et al., 2003).

The boundary conditions that lead to the smallest boundary layer effects and therefore to smaller representative volume elements are the periodicity conditions. The displacement field over the entire volume then reads :

$$u_i = E_{ij}x_j + v_j \quad \forall x_i \in V \quad (\text{A.5})$$

where E_{ij} is the prescribed macroscopic strain tensor. The fluctuation v_i is periodic : it takes the same values at two homologous points on opposite faces. The traction vector $\sigma_{ij}n_j$ takes opposite values at two homologous points on opposite faces of V . The numerical resolution of this problem within the finite element context is such that the dual forces associated to E_{ij} are the components of the macroscopic stress tensor Σ_{ij} (Besson et al., 2001). Consequently, the periodicity conditions can be used either for prescribing mean strain or mean stress components.

In the present work, all the simulations were performed by applying a constant macroscopic shear stress Σ_{12} during the creep tests, the remaining stress components being set to zero. The macroscopic stress tensor, Σ_{ij} , takes this form :

$$\Sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \Sigma_{12} & 0 \\ \Sigma_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

Therefore, the macroscopic strain rate of the aggregate is equal to the macroscopic viscoplastic strain rate :

$$\langle \dot{\varepsilon}_{ij} \rangle = \langle \dot{\varepsilon}_{ij}^e \rangle + \langle \dot{\varepsilon}_{ij}^v \rangle, \quad \dot{E}_{ij} = \dot{E}_{ij}^e + \dot{E}_{ij}^v \quad (\text{A.7})$$

so :

$$\dot{E}_{ij}^e = 0, \quad \dot{E}_{ij} = \dot{E}_{ij}^v \quad (\text{A.8})$$

A.2.6 Apparent viscoplastic properties

The problem is to define this notion of apparent property for viscoplasticity. In this case, the strain energy takes this form :

$$\dot{e} \hat{=} \langle \underline{\sigma} : \underline{\dot{\varepsilon}} \rangle = \underline{\Sigma} : \langle \underline{\dot{\varepsilon}} \rangle = \underline{\Sigma} : \underline{\dot{E}} \quad (\text{A.9})$$

where $\underline{\dot{E}}$ and $\underline{\Sigma}$ are the macroscopic strain and stress tensors. Shear creep tests being performed and assuming that a stationary stress state has been reached, one can write :

$$\underline{\Sigma} : \langle \underline{\dot{\varepsilon}} \rangle = \underline{\Sigma} : \underline{\dot{E}}^v, \quad 2\Sigma_{12} \langle \dot{\varepsilon}_{12} \rangle = 2\Sigma_{12} \dot{E}_{12}^v, \quad \langle \dot{\varepsilon}_{12} \rangle = \dot{E}_{12}^v \quad (\text{A.10})$$

We make the hypothesis that the macroscopic strain rate of the 2D/3D aggregates can be also approximated by a simple creep law. It is known that, in general, this assumption is not verified, except when both phases have the same parameter n (Rougier et al., 1993), but we suppose that it is only suitable under certain conditions : shear creep tests in a precise domain of stresses (≤ 30 MPa) at 1400K. Two parameters n^{app} , K^{app} are then identified such that :

$$\dot{E}_{ij}^v = \dot{p} \frac{3}{2} \frac{S_{ij}}{J_2(\Sigma_{ij})}, \quad \dot{p} = \left(\frac{J_2(\Sigma_{ij})}{K^{app}} \right)^{n^{app}}, \quad J_2(\Sigma_{ij}) = \sqrt{\frac{3}{2} S_{ij} S_{ij}} \quad (\text{A.11})$$

J_2 and S_{ij} are the second invariant and the deviatoric part of the macroscopic stress tensor.

Then, taking into account relation A.11, relation A.10 become :

$$2 < \varepsilon_{i2} > = \sqrt{3}^{n^{app}+1} \Sigma_{12}^{n^{app}} \frac{1}{K^{app n^{app}}}, \quad \frac{1}{K^{app n^{app}}} = \frac{2 < \varepsilon_{i2} >}{\sqrt{3}^{n^{app}+1} \Sigma_{12}^{n^{app}}} \quad (\text{A.12})$$

We define an apparent property for viscoplasticity $P_v = P_v^{app}$ as :

$$P_v^{app} = \frac{2 < \varepsilon_{i2} >}{\sqrt{3}^{n^{app}+1} \Sigma_{12}^{n^{app}}} \hat{=} \frac{1}{K^{app n^{app}}} \quad (\text{A.13})$$

The procedure of determination of P_v^{app} is the following. For each domain size (2D/3D), shear creep tests were performed under periodic boundary conditions on each realization at 10 MPa. The contrast between strain rates of both phases under a shear stress of 10 MPa is 35. For a given domain size and for each realization, the average shear strain rate $\dot{E}_{12} = < \varepsilon_{i2} >$ is computed ; n^{app} and K^{app} are calibrated using a numerical identification from the ensemble average obtained on shear creep tests performed on each realization at two different stress levels (10 and 30 MPa). One can now compute for each realization the apparent property for viscoplasticity P_v^{app} .

A.3 Statistical definition of the size of the RVE

We have seen in section A.2.4 that the apparent properties are defined from spatial average of additive fields ε_{i2} over a surface S (resp. volume V). We will consider now fluctuations of the average values over different realizations of the random composite material inside the surface S (resp. volume V). The variance of the apparent properties for each domain size is used for the determination of the RVE.

A good way to have a convenient measurement of the size of a RVE of a stationary and ergodic random structure is the notion of integral range (Matheron, 1971; Matheron, 1975; Lantuejoul, 1991; Cailletaud et al., 1994; Jeulin, 2001). It is a range which gives information on the domain size of the microstructure for which the parameters measured in this volume have a good statistical representativity. This notion is very useful to predict the variability of the properties of a material. This notion of integral range has already been introduced by T. Kanit (Kanit et al., 2003) and this work is an extension of this notion to the nonlinear case.

Considering P_v as an ergodic stationary function, one can compute the variance $D_{P_v}^2(S)$ (resp. $D_{P_v}^2(V)$) of its average value \bar{P}_v over the surface S (resp. volume V) (Matheron, 1971; Lantuejoul, 1991) :

$$D_{P_v}^2(S) = \frac{D_{P_v}^2 A_2}{S}, \quad (D_{P_v}^2(V) = \frac{D_{P_v}^2 A_3}{V}) \quad (\text{A.14})$$

where $D_{P_v}^2$ is the point variance of P_v and A_2 (resp. A_3) is the integral range of the random function P_v . The scaling law A.14 is valid for an additive combination of the variable P_v over

the region of interest S (resp. V), when its size is such that : $S > A_2$ (resp. $V > A_3$). In the case of a two-phase viscoplastic composite material with creep properties (n_1, K_1) for phase 1 (volume fraction $P_1 = P$) and (n_2, K_2) for phase 2 (volume fraction $P_2 = 1 - P$), the point variance $D_{P_v}^2$ of random variable P_v over the surface S (resp. volume V) is given by :

$$D_{P_v}^2 = \overline{P_v^2} - \overline{P_v}^2, \quad D_{P_v}^2 = P(1 - P)(P_{v_1} - P_{v_2})^2 \quad (\text{A.15})$$

Using relation A.13, one can write :

$$D_{P_v}^2 = P(1 - P) \left[\frac{1}{K_1^{n_1}} - \frac{1}{K_2^{n_2}} \right]^2 \quad (\text{A.16})$$

Regarding the material as a random taking of independant realizations, the size of the RVE, based on statistical arguments, must be considered as a function of parameters : the physical property of interest, the contrast of properties, the volume fraction of components and the number of realizations of the microstructure (Kanit et al., 2003). In the statistical theory of samples that can be found for instance in (Kreyszig, 1988; Kanit et al., 2003), the absolute error ϵ_{abs} and relative error ϵ_{rel} on the mean value of the studied property P_v , obtained with n independent configurations of surface S (resp. volume V), is a function of the variance $D_{P_v}(S)$ (resp. $D_{P_v}(V)$) by :

$$\epsilon_{abs} = \frac{2D_{P_v}(S)}{\sqrt{n}}, \quad (\epsilon_{abs} = \frac{2D_{P_v}(V)}{\sqrt{n}}) \quad \epsilon_{rel} = \frac{\epsilon_{abs}}{P_v} \quad (\text{A.17})$$

Taking into account relation A.14, one can write :

$$S = \frac{4D_{P_v}^2 A_2}{\epsilon_{rel}^2 P_v^2 n}, \quad (V = \frac{4D_{P_v}^2 A_3}{\epsilon_{rel}^2 P_v^2 n}) \quad (\text{A.18})$$

The size of the Representative Surface Element RSE (resp. Representative Volume Element) can therefore be estimated as the surface (resp. volume) for which for instance $n=1$ realization is necessary to estimate the mean property P_v with a relative error $\epsilon_{rel}=1\%$. One can decide also to operate on smaller volumes and to consider n realizations to obtain the same relative error.

A.4 Results

A.4.1 2D/3D Fluctuations of the effective property

The number of grains and realizations considered in our 2D (resp. 3D) simulations are reported in table A.2 (resp. table A.3). The obtained mean values $\overline{P_v}$ and dispersions $2D_{P_v}$ of the apparent property for viscoplasticity P_v^{app} are given, in 2D (resp. 3D), in figure A.3a (resp. figure A.3b), as a function of the domain size. Values are reported in tables A.2 and A.3.

It is observed, for both 2D and 3D domains, that the dispersion of the results decreases when the size of the domain increases and that the mean values converge towards the same limit for large domains, which is the wanted effective property. One can see in tables A.2 and A.3 that the values of the effective property for viscoplasticity P_v^{eff} are practically the same in 2D and 3D. The relative error between both values is lower than 4%. Moreover, one can observe that a bias is found in the mean value for small volume sizes. This bias is well-known (Huet, 1990; Sab, 1992). Even using periodic boundary conditions, the mean value computed

S (number of grains)	300	833	1400	2000
n (number of realizations)	1000	300	300	300
mean value $\overline{\dot{E}}_{12}(\times 10^9 s^{-1})$	8.26	8.10	8.10	8.09
mean value $\overline{P}_v(\times 10^{13})$	2.63	2.58	2.59	2.58
variance $2D_{P_v}(\times 10^{14})$	6.78	3.84	3.28	2.52
ϵ_{rela}	0.8%	0.8%	0.8%	0.6%

Tab. A.2 – Dispersion and mean value of the apparent property for viscoplasticity P_v^{app} as a function of the domain size S .

V (number of grains)	96	150	470	715	1000
n (number of realizations)	112	66	81	25	11
mean value $\overline{\dot{E}}_{12}(\times 10^9 s^{-1})$	5.85	5.60	5.56	5.65	5.65
mean value $\overline{P}_v(\times 10^{13})$	2.56	2.45	2.44	2.47	2.47
variance $2D_{P_v}(\times 10^{14})$	10.5	6.41	4.51	3.28	2
ϵ_{rela}	3.8%	3.2%	2.1%	2.7%	2.4%

Tab. A.3 – Dispersion and mean value of the apparent property for viscoplasticity P_v^{app} as a function of the domain size V .

on small aggregates cannot represent the effective response of the two-phase material. In 2D, from a surface containing 800 grains and, in 3D, from a surface containing 150 grains, the mean value does not depend on the size of the domain.

Finally, we can compare the 2D and 3D dispersions obtained. First, one can precise that the number of grains in 2D, N_S , is different to the one in 3D, N_V . N_S is obtained simply from N_V by the relation : $N_S = N_V^{\frac{2}{3}}$. In 3D, the maximum number of grains considered in our simulations is 1000, which corresponds to about 100 grains in 2D. If we compare the dispersion obtained in 3D for the volume containing 1000 grains with the ones obtained in 2D (figure A.3, see also tables A.2 and A.3), we can conclude that the 2D dispersion is greater than the 3D one.

A.4.2 2D/3D Computations of the Integral Range

Starting from relations (A.14), one can identify A_2 and A_3 from the simulations performed. We propose to test a power law according to the relation :

$$D_{P_v}^2(S) = D_{P_v^2}(\frac{A_2}{S})^\alpha, \quad (D_{P_v}^2(V) = D_{P_v^2}(\frac{A_3}{V})^\alpha) \quad (\text{A.19})$$

α equal to 1 means that the model is well fitted. Equation (A.19) can be written :

$$\log(D_{P_v}^2(S)) = -\alpha \log(S) + (\log(D_{P_v^2}) + \alpha \log(A_2)), \quad (\log(D_{P_v}^2(V)) = -\alpha \log(V) + (\log(D_{P_v^2}) + \alpha \log(A_3))) \quad (\text{A.20})$$

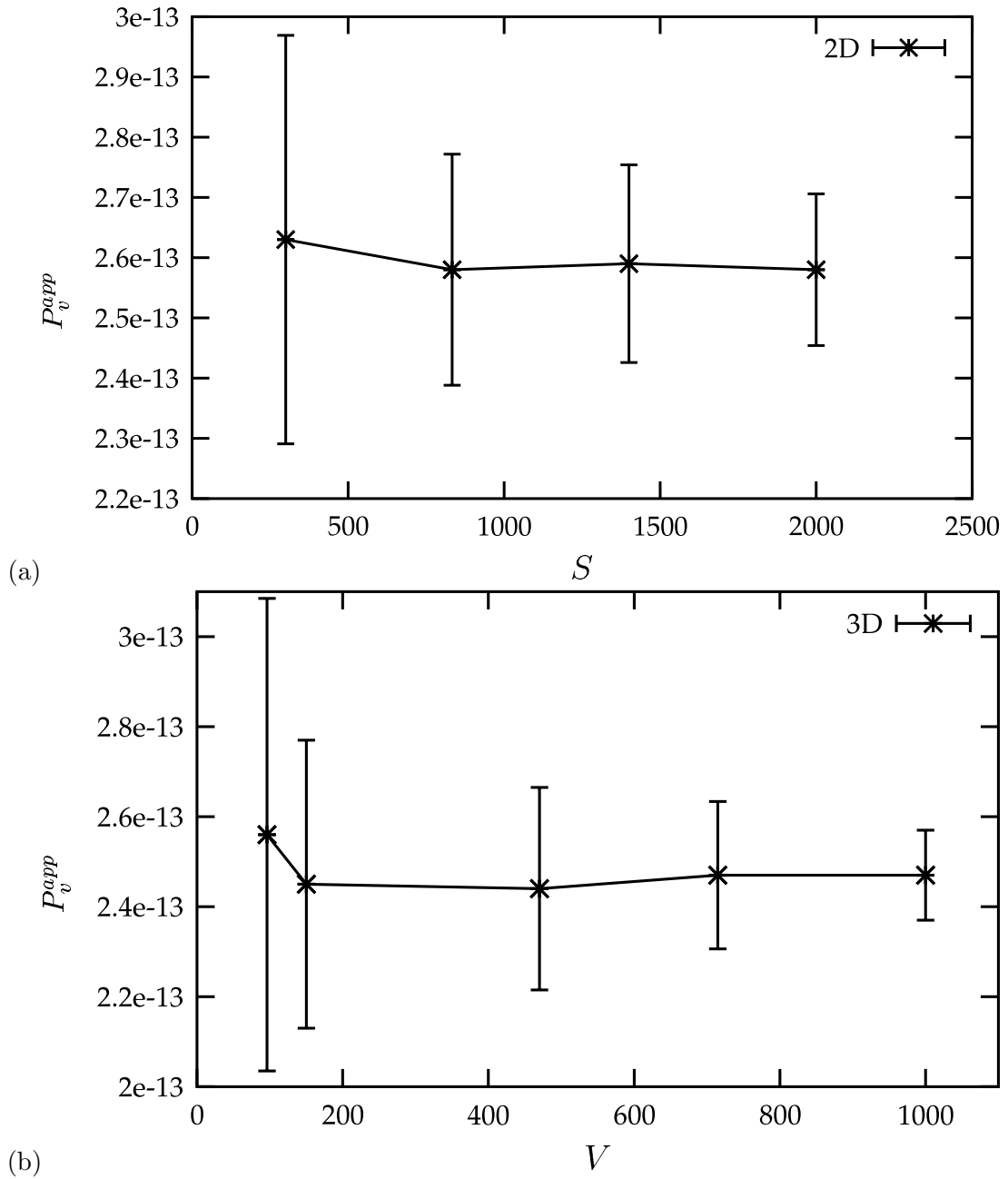


Fig. A.3 – Dispersion and mean value of the apparent property for viscoplasticity P_v^{app} , as a function of the domain size : (a) 2D, (b) 3D. Periodic boundary conditions are considered.

Property	Integral Range A_2	α
P_v ($P = 70\%$, $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 35$)	1.3	1
Volume fraction ($P = 70\%$)	1.018 (Gilbert, 1962)	1
Property	Integral Range A_3	α
P_v ($P = 70\%$, $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 35$)	0.63	1
P_v ($P = 70\%$, $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 35$)	1.19	1.1
P_v ($P = 70\%$, $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = 35$)	2.18	1.2
Volume fraction ($P = 70\%$)	1.111 (Kanit et al., 2003)	1
	1.179 (Gilbert, 1962)	1
κ ($P = 70\%$, $\frac{E_1}{E_2} = 100$)	1.02 (Kanit et al., 2003)	0.78
μ ($P = 70\%$, $\frac{E_1}{E_2} = 100$)	1.322 (Kanit et al., 2003)	0.763
λ ($P = 70\%$, $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 100$)	2.619 (Kanit et al., 2003)	1.033

Tab. A.4 – Values of the integral range A_2 , A_3 and the coefficient α for the apparent property for viscoplasticity P_v^{app} and for other linear properties.

Our data were fit to relation (A.20) for the apparent property for viscoplasticity P_v^{app} . The obtained A_2 , A_3 and α parameters are reported in table A.4.

The quality of the fitting can be seen in figure A.4 where the variances of simulated results and the model are compared. One can see that the model is well fit in 2D with A_2 equal to 1.3 and α equal to 1. In 3D, the fitting is less perfect with A_3 equal to 1.19 and α equal to 1.1. We have tested the sensibility of the parameter A_3 to a slight variation of α . Results are reported in table A.4 and show that A_3 varies between 0.63 and 2.18 when α is comprised in the interval $[1;1.2]$. It is shown in figure A.4b that the quality of the fitting is improved and more acceptable for α equal to 1. A possible explanation of a better fitting in 2D compared to 3D is probably the size of the domains considered. The maximum number of grains in 2D is 2000. The maximum number of grains in 3D is 1000, which corresponds only to about 100 grains in 2D. Then, larger volumes (or more realizations?) should be used to possibly improve the quality of the fitting and to precise correctly the value of A_3 (more closed to 0.63 than to 1.19). Finally, it seems that A_3 (closed to 0.63) is lower than A_2 (1.3). It means that the variance seems to decrease twice slower, with the size of the domain, in 2D than in 3D. This is in agreement with the previous result stating that the 2D dispersion of the property P_v is greater than the 3D one.

A.5 Discussion

A.5.1 Comparison with other properties

The values of the integral ranges obtained in 2D and 3D are closed to 1. We can see in table A.4 that A_2 (1.3) and A_3 (closed to 0.63) are practically in the same order of the integral range of the volume fraction predicted by both theory (Gilbert, 1962) and numerical simulations of a two-phase voronoï mosaic (Kanit et al., 2003). We can also compare our results with values of integral range obtained in 3D with other linear properties (see table A.4) using periodic boundary conditions, with the same volume fraction ($P = 70\%$) but different contrasts between the properties of the constituents (Kanit et al., 2003). Results are also reported in table A.4. The contrast in shear modulus μ is high (120), whereas the contrast in bulk modulus κ is lower (5). The value obtained for the integral range of the nonlinear property P_v in 3D (A_3 closed to 0.63) is always lower than the ones obtained for

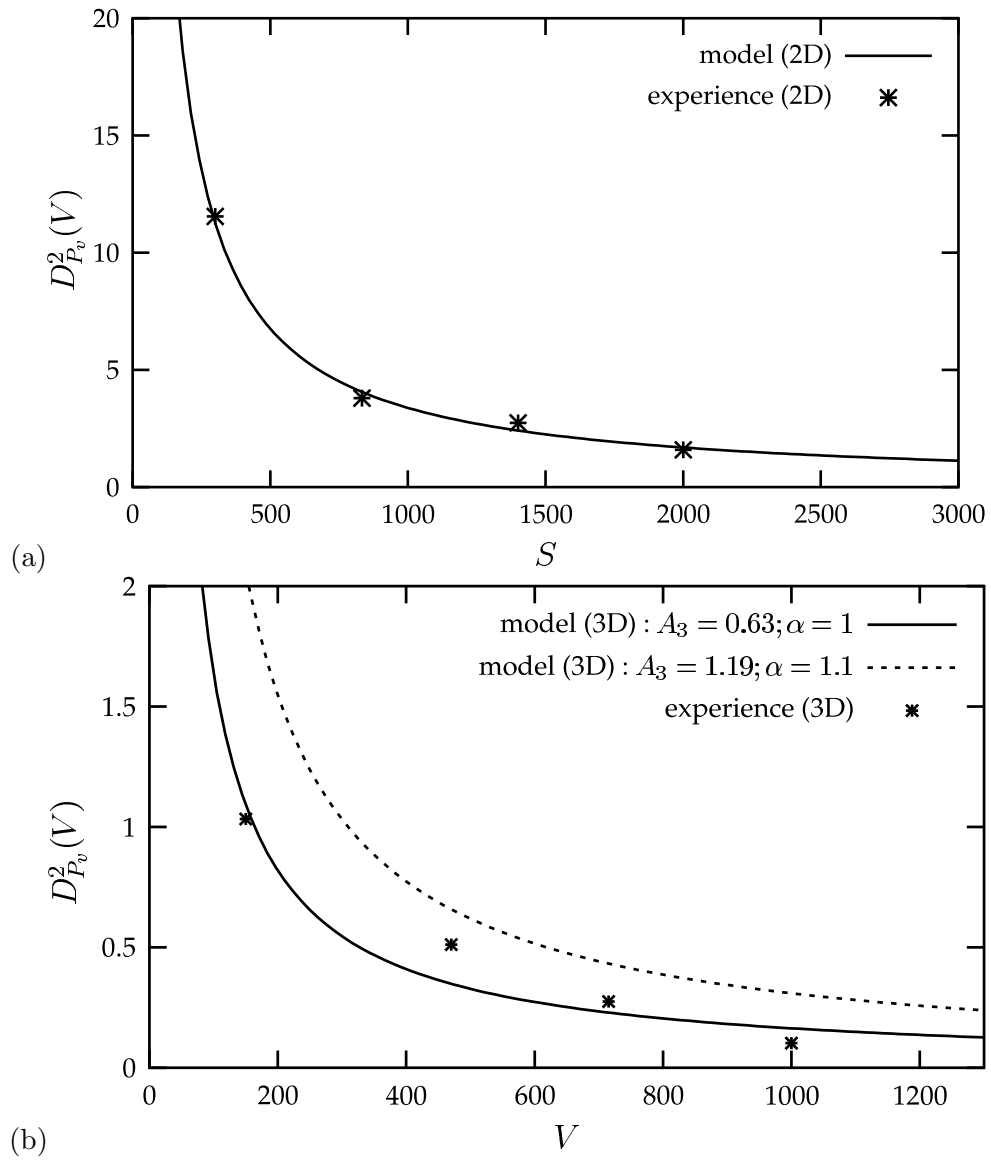


Fig. A.4 – Variance of the apparent property for viscoplasticity P_v as a function of the domain size : simulations and model, (a) 2D ($\alpha = 1$; $A_2 = 1.3$), (b) 3D ($\alpha = 1-1.1$; $A_3 = 0.63-1.19$)

Relative precision	$\epsilon_{rel}=1\%$	$\epsilon_{rel}=5\%$	$\epsilon_{rel}=10\%$
$S_{P_v}^{2D}$ ($n=10$ realizations)	20311	831	203
$S_{P_v}^{2D}$ ($n=300$ realizations)	677	27	7
$V_{P_v}^{3D}$ ($n=10$ realizations)	10739 ($S^{3D->2D} = 502$)	429 ($S^{3D->2D} = 58$)	105 ($S^{3D->2D} = 22$)
$V_{P_v}^{3D}$ ($n=300$ realizations)	357	14	4
V_{κ}^{3D} ($n=10$ realizations)	13340	533	133
V_{κ}^{3D} ($n=300$ realizations)	444	17	5
V_{μ}^{3D} ($n=10$ realizations)	71253	2806	701
V_{μ}^{3D} ($n=300$ realizations)	2339	93	23

Tab. A.5 – Minimal sizes of the RSE and RVE determined for nonlinear and linear properties, for a given precision ϵ_{rel} and a given number of realizations n .

the bulk κ , shear μ moduli and for the thermal conductivity λ . It means that the variance decreases more slowly with the size of the domain in the linear case than in the nonlinear case.

A.5.2 Determination of the size of the Representative Volume Element

Using relations A.18, one can now estimate the minimal sizes of the RSE and the RVE for a given relative error ϵ_{rel} and a given number n of realizations. Results are reported in table A.5. 3D results are compared with the ones obtained for linear properties presented in section A.4.2.

When $\epsilon_{rel}=1\%$ and for $n=10$ realizations, it is shown that one must take about $S_{P_v}^{2D} = 20311$ and $V_{P_v}^{3D} = 10739$ for the apparent property for viscoplasticity P_v^{app} . Or, $V_{P_v}^{3D} = 10739$ grains in 3D corresponds to about $S_{P_v}^{3D->2D}=500$ grains in 2D ($N_S = N_V^{\frac{2}{3}}$). $S_{P_v}^{2D}$ is 40 times greater than $S_{P_v}^{3D}$ when $\epsilon_{rel}=1\%$ and 10 times when $\epsilon_{rel}=10\%$.

Comparing our results with other linear properties, one can see that :

- $V_{P_v}^{3D}$ is practically equal to V_{κ}^{3D} , whereas the contrast chosen in our simulations is 35 and the contrast between bulk moduli is 5,
- $V_{P_v}^{3D}$ is 7 times lower than V_{μ}^{3D} , whereas the contrast chosen in our simulations is 35 and the contrast between shear moduli is 120

Then, the size of the Representative Volume Element (RVE) seems to be smaller in the nonlinear case than in the linear case, for the present study.

A.6 Conclusions and prospects

This work aimed to estimate RVE sizes for 2D/3D viscoplastic composite material. The microstructure was represented by Voronoi mosaics. An apparent property for viscoplasticity P_v was proposed with its numerical procedure of determination. 2D/3D computations were performed under periodic boundary conditions to estimate the fluctuations of the effective property P_v^{eff} and to compute the integral range. Results show that the 2D dispersion is greater than the 3D one. A_3 (closed to 0.63) is smaller than A_2 (1.3), which means that the variance seems to decrease twice slower, with the size of the domain, in 2D than in 3D. We found that the integral range A_3 obtained for P_v is always lower than the ones obtained for other linear properties, like the bulk κ , shear μ moduli and the thermal conductivity λ . It means that the variance decreases more slowly with the size of the domain

in the linear case than in the nonlinear case, for the present study. Computations of RVE sizes show that :

- the size of the RVE in 2D is larger than the size of the RVE in 3D,
- the size of the RVE seems to be smaller in the nonlinear case than in the linear case.

Annexe -B-

Étude paramétrique : impact sur la fabrication

Dans cette partie, nous proposons d'utiliser notre modèle numérique comme outil d'aide à l'amélioration de la fabrication du matériau. Nous réalisons une étude paramétrique en testant différentes situations qui correspondent à différents modèles de matériau. Ces modèles sont obtenus en faisant varier uniquement les paramètres physiques de la phase vitreuse. L'influence de ces paramètres, sur l'intensité et la localisation de l'endommagement dans la phase vitreuse, est investiguée.

L'influence des paramètres suivants a été investiguée séparément :

- le coefficient de dilatation,
- la fraction volumique,
- la viscosité,
- le module d'Young.

De 800°C à l'ambiante, le coefficient de dilatation de la zircone est de $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et celui de la phase vitreuse vaut $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, soit un contraste de 1.5. Nous avons simulé le refroidissement en multipliant par 3 ce contraste (soit un contraste de 4.5 entre les phases). Ce contraste n'est pas choisi arbitrairement. Il correspond à celui d'un matériau réel, proche du matériau de l'étude, dans lequel la phase vitreuse contient du bore qui fait diminuer son coefficient de dilatation ($2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

L'influence de la fraction volumique a été évaluée sur un maillage du matériau ZV24 qui contient environ deux fois plus de phase vitreuse (23.1%).

Afin de tester la sensibilité du modèle au changement de viscosité, nous avons calculé la réponse d'un verre (V494), formulé et fabriqué par le CREE Saint-Gobain, que nous comparons à celle calculée pour le verre (V2084) contenu dans le matériau ZV12. La figure [B.1](#) illustre les courbes de viscosités de ces deux verres. Nous remarquons que le verre V494 est moins réfractaire et moins visqueux que le verre V2084 contenue dans le matériau ZV12. La température de transition vitreuse du verre V494 est de 763°C alors que celle du verre V2084 est de 780°C.

Enfin, l'influence de la rigidité a été testée pour un contraste de 5 entre les modules d'Young de la zircone et de la phase vitreuse alors qu'en conditions réelles ce contraste vaut 3.

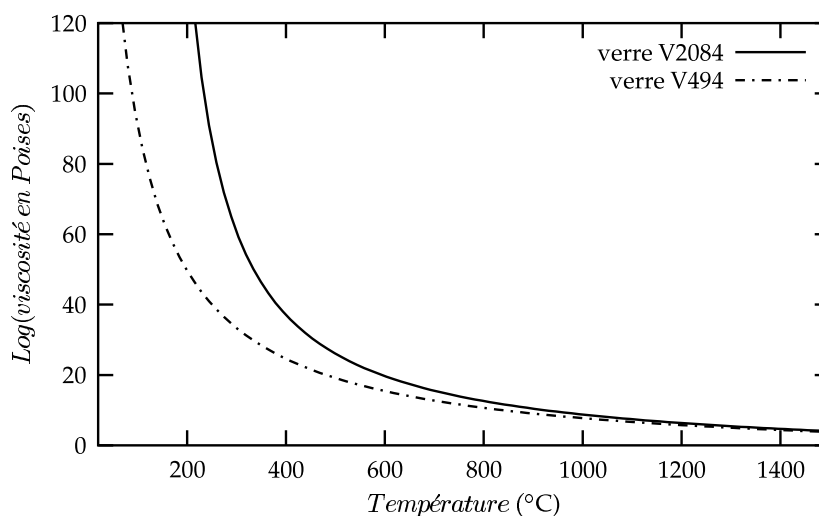


Fig. B.1 – Courbes de viscosité de la phase vitreuse de synthèse V2084 contenue dans le matériau ZV12 et d’une autre phase vitreuse V494 formulée et développée au CREE Saint-Gobain, en fonction de la température.

La figure B.2 illustre les résultats obtenus. Si l’on double la quantité de phase vitreuse, le taux d’endommagement dans la phase vitreuse, à la fin du refroidissement, double également, avec un début d’endommagement, vers 500°C, au lieu de 400°C, en conditions réelles. Si l’on passe d’un contraste de 3 à un contraste de 5 entre les modules d’Young des phases, le taux d’endommagement diminue d’un facteur 4 environ, avec une température de début d’endommagement qui ne varie pratiquement pas. Le passage du verre V2084 au verre V494, qui traduit une baisse de la viscosité, retarde l’endommagement (début vers 300°C environ), et diminue légèrement le taux d’endommagement. En revanche, si l’on triple le contraste entre les coefficients de dilatation des phases, l’endommagement démarre beaucoup plus tôt, vers 700°C, avec un taux d’endommagement final qui augmente d’un facteur 6.

Nous n’avons pas de résultats expérimentaux qui concernent l’impact des paramètres étudiés sur les propriétés mécaniques du matériau, ce qui nous ne permet pas de valider nos prévisions. Pour y remédier, il serait intéressant, par exemple, de réaliser des mesures de module d’Young en température sur ces matériaux modèles.

Néanmoins, nous pouvons quand même analyser la façon dont l’endommagement est généré dans la phase vitreuse. Nous avons analysé pour cela, au cours du refroidissement, les cartes d’endommagement correspondant aux situations qui conduisent à un maximum de microfissuration : influences du coefficient de dilatation et de la quantité de phase vitreuse. Ces cartes sont représentées, en figures B.3, B.4, B.5, B.6, B.7, B.8, B.9 et B.10, dans deux coupes situées à cœur et deux autres en surface.

Dans les deux cas, nous observons plus d’endommagement à cœur par rapport aux conditions normales. Nous constatons des différences sur la manière dont l’endommagement se développe. Une augmentation du contraste entre les coefficients de dilatation des phases semble se traduire par une localisation plus importante des fissures près des interfaces alors qu’une augmentation de la quantité de phase vitreuse favorise l’endommagement plus loin des interfaces.

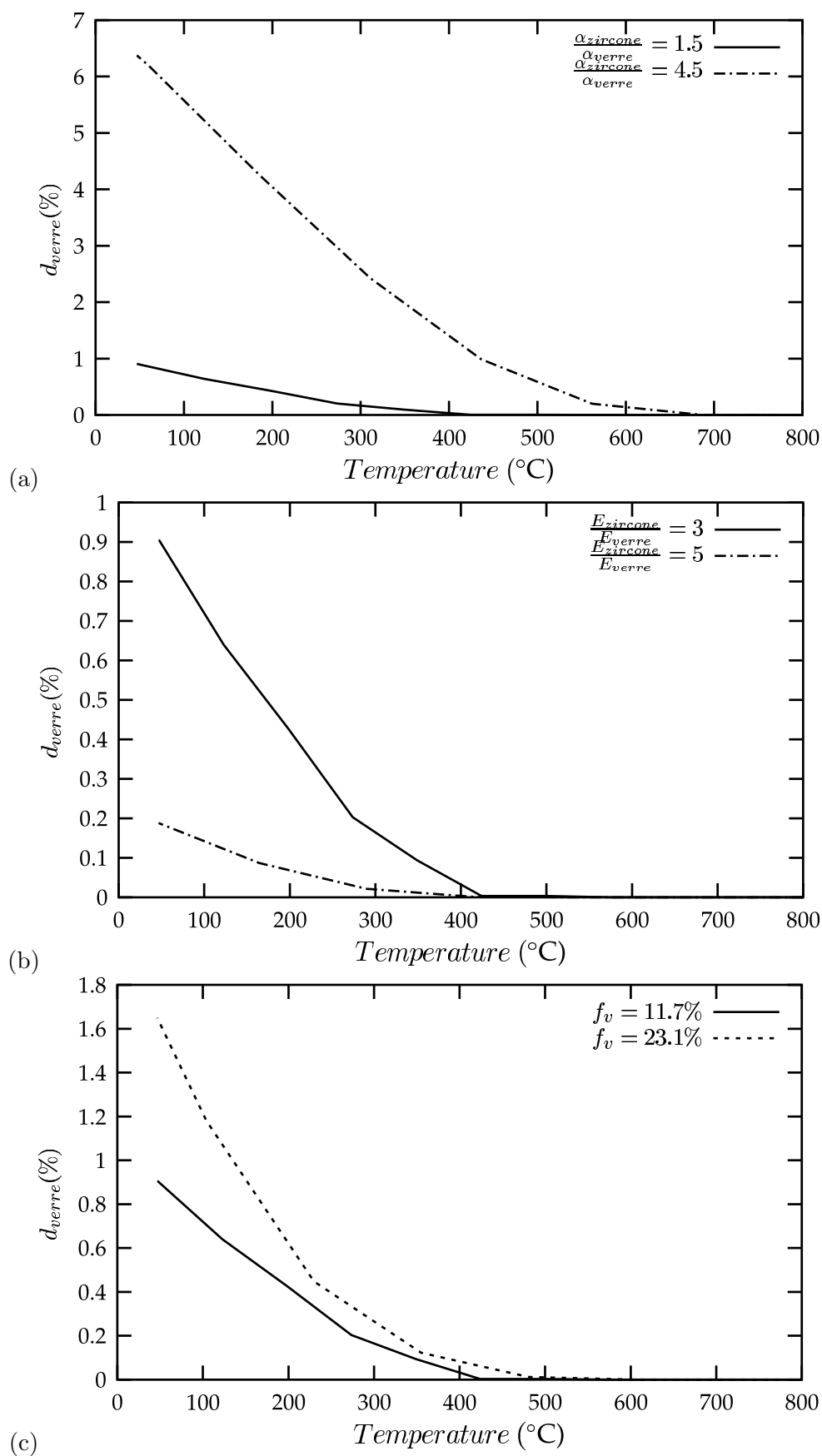


Fig. B.2 – Influence de paramètres physiques sur le taux d'endommagement d_{verre} dans la phase vitreuse : (a) coefficient de dilatation, (b) module d'Young, (c) fraction volumique de verre.

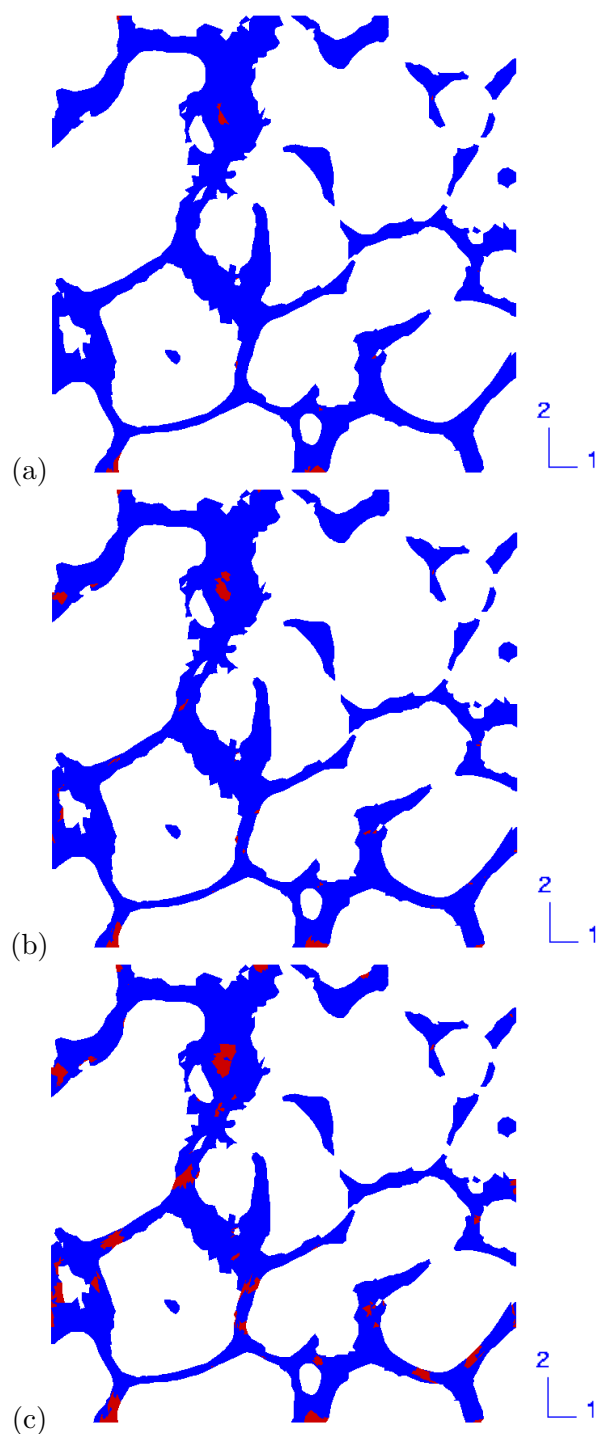


Fig. B.3 – Influence de l'augmentation du contraste entre les coefficients de dilatation des phases sur l'endommagement dans la phase vitreuse (contraste = 4.5), observée dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 250$) : (a) 414°C, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge.

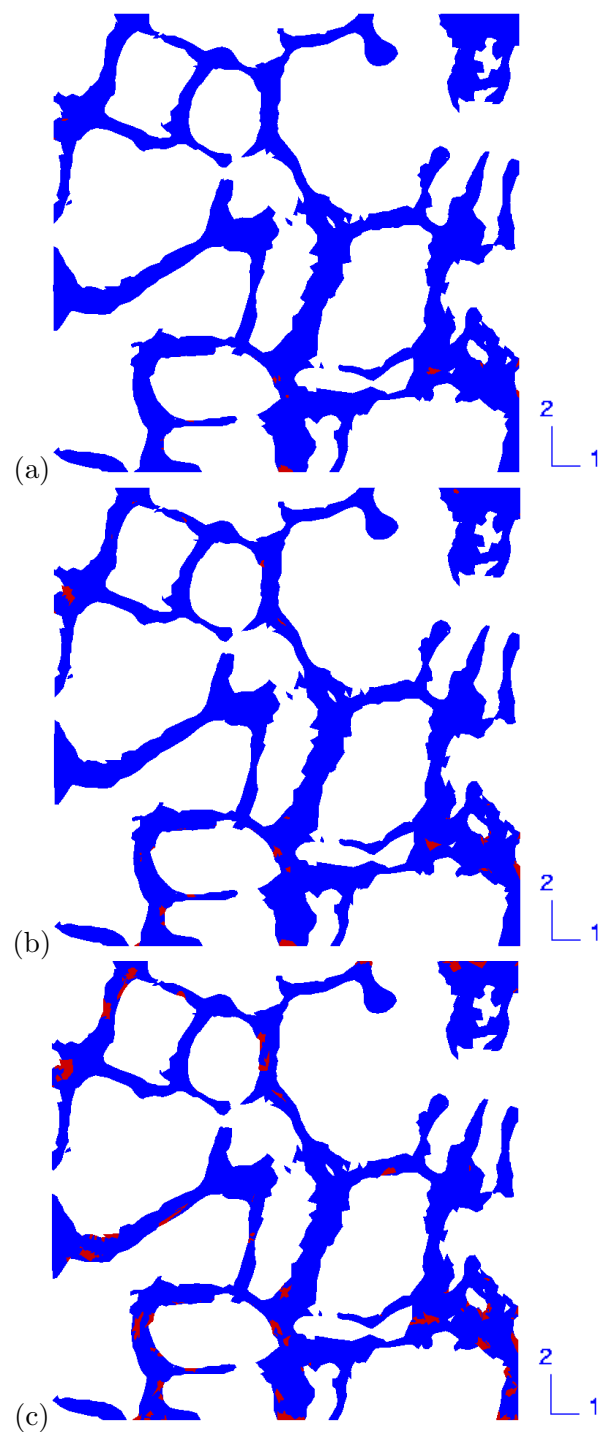


Fig. B.4 – Influence de l'augmentation du contraste entre les coefficients de dilatation des phases sur l'endommagement dans la phase vitreuse (contraste = 4.5), observée dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 354$) : (a) 414°C , (b) $T = 337^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 25^{\circ}\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge.

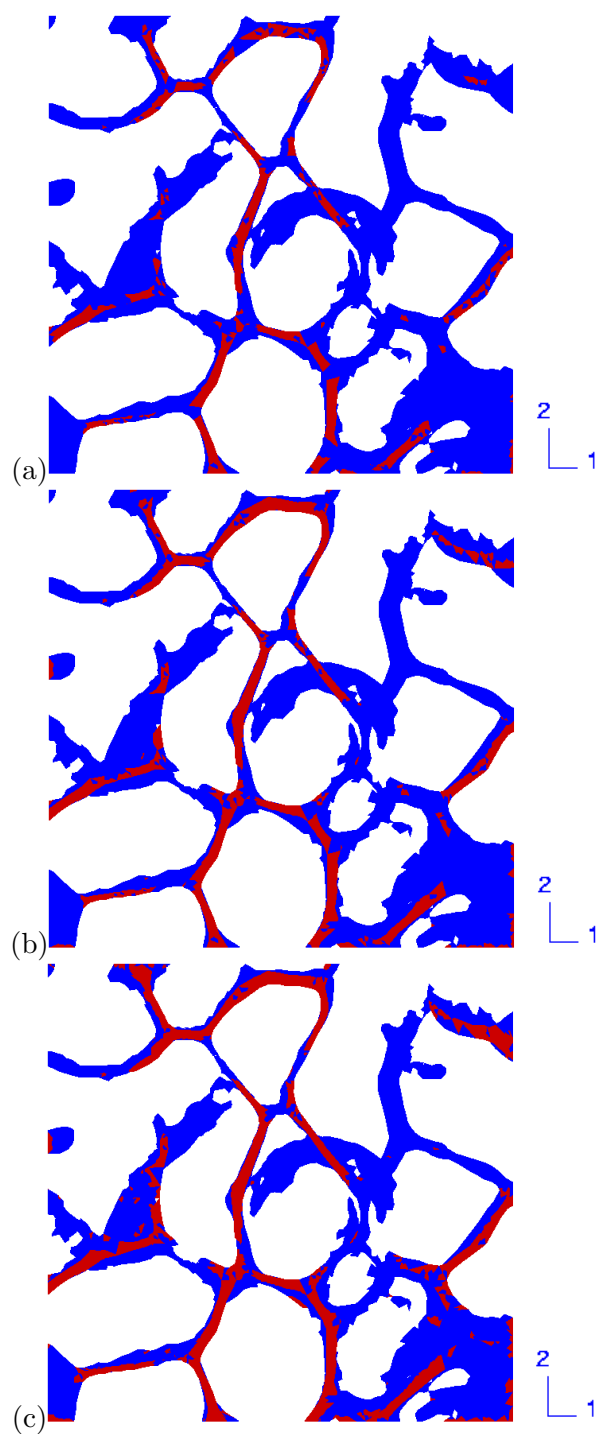


Fig. B.5 – Influence de l'augmentation du contraste entre les coefficients de dilatation des phases sur l'endommagement dans la phase vitreuse (contraste = 4.5), observée dans une coupe située en surface du matériau ($z = 1$) : (a) 414°C, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge.

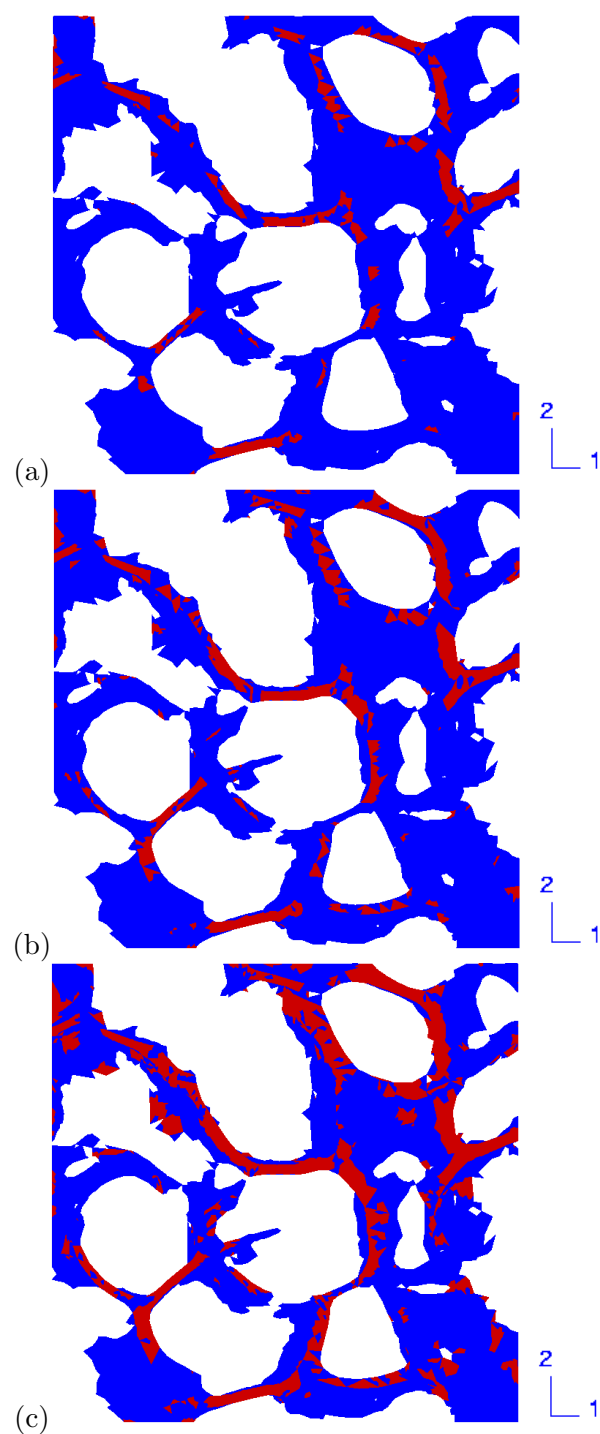


Fig. B.6 – Influence de l'augmentation du contraste entre les coefficients de dilatation des phases sur l'endommagement dans la phase vitreuse (contraste = 4.5), observée dans une coupe située en surface du matériau ($z = 900$) : (a) 414°C , (b) $T = 337^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 25^{\circ}\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge.

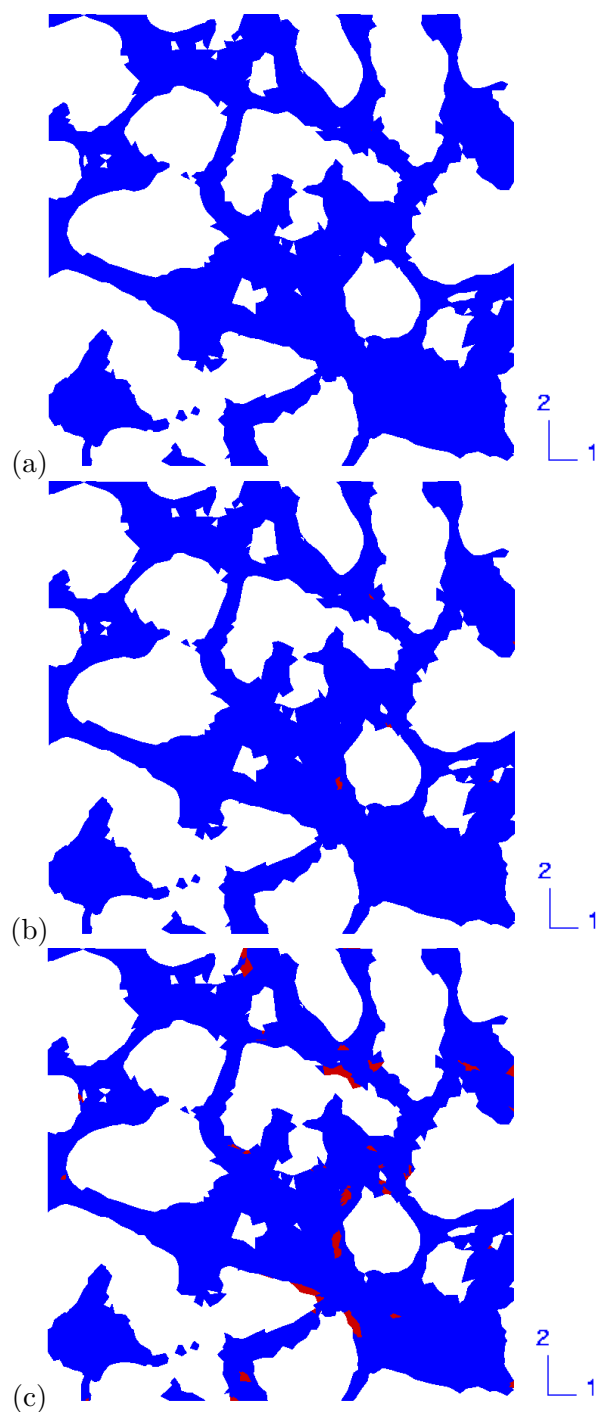


Fig. B.7 – Influence de l’augmentation de la quantité de phase vitreuse sur l’endommagement dans la phase vitreuse ($f_v = 23.1\%$), observée dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 200$) : (a) 414°C , (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge.

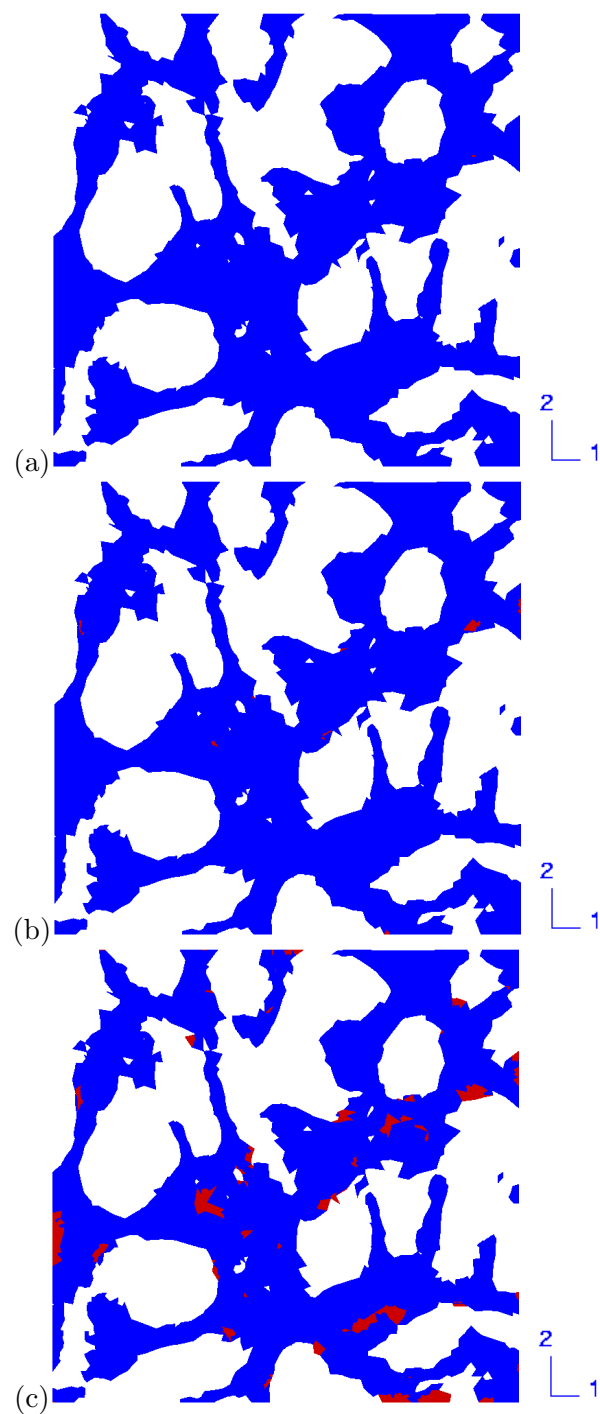


Fig. B.8 – Influence de l'augmentation de la quantité de phase vitreuse sur l'endommagement dans la phase vitreuse ($f_v = 23.1\%$), observée dans une coupe située à cœur du matériau ($z = 300$) : (a) 414°C, (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge.

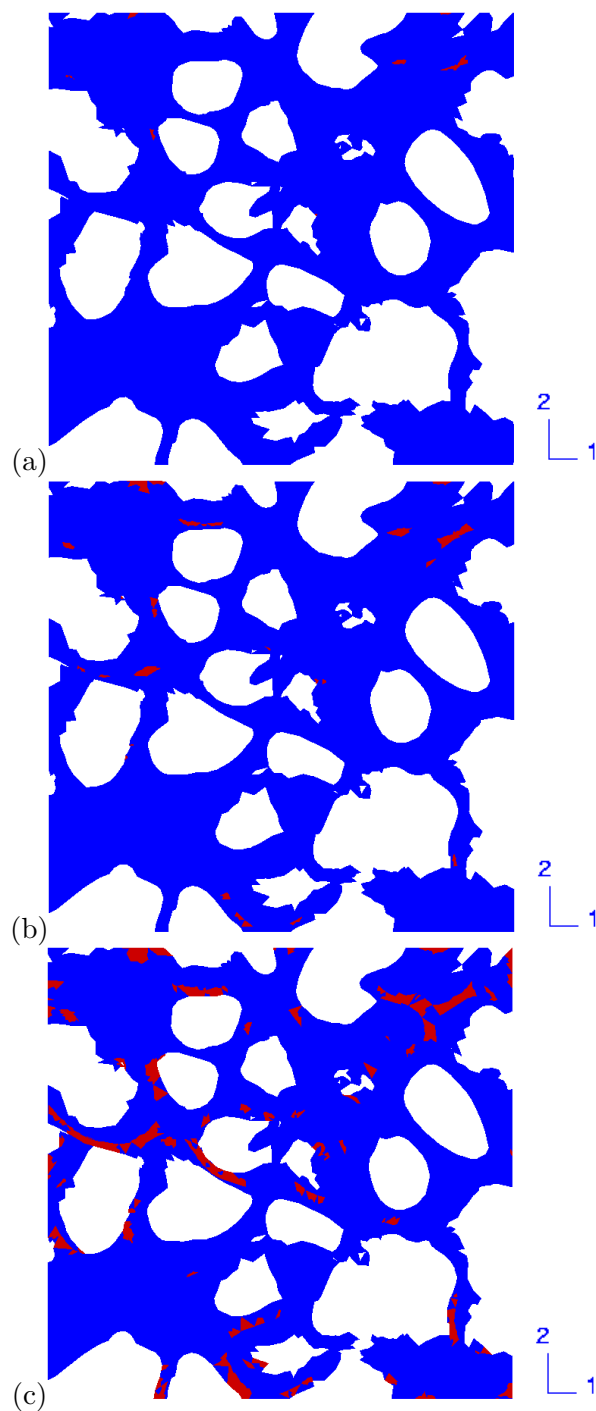


Fig. B.9 – Influence de l'augmentation de la quantité de phase vitreuse sur l'endommagement dans la phase vitreuse ($f_v = 23.1\%$), observée dans une coupe située en surface du matériau : (a) 414°C , (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge.

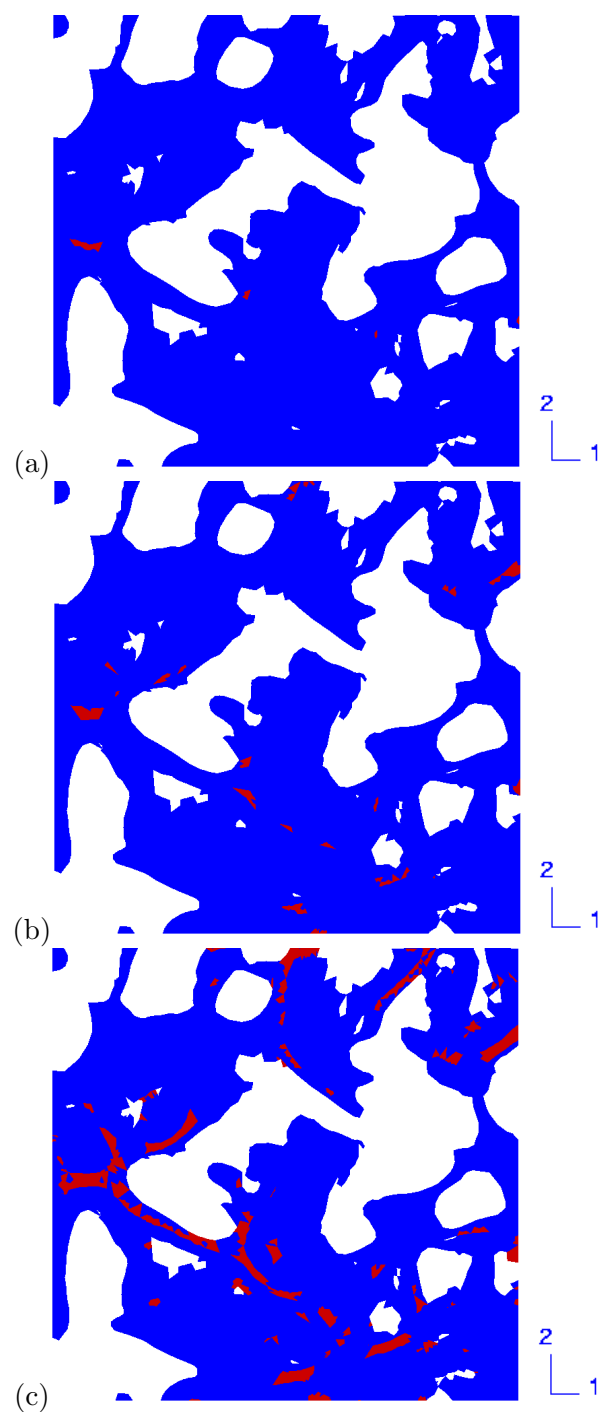


Fig. B.10 – Influence de l'augmentation de la quantité de phase vitreuse sur l'endommagement dans la phase vitreuse ($f_v = 23.1\%$), observée dans une coupe située en surface du matériau : (a) 414°C , (b) $T = 337^\circ\text{C}$, (c) $T = 25^\circ\text{C}$. Les zones endommagées apparaissent en rouge.

Annexe -C-

Développement d'un four pour la microtomographie

Le four, illustré en figure C.1, possède les caractéristiques suivantes :

- il peut atteindre des températures allant jusqu'à 1700°C (jusqu'à présent, les fours disponibles sur les lignes ID15 et ID19 ne montaient que jusqu'à 1000°C environ (Bellet et al., 2003)),
- il a une forme à peu près cubique de dimension environ 15 cm,
- la carcasse du four et les connexions électriques sont refroidies à l'eau,
- les éléments chauffants sont en bisiliciure de molybdène.

Les premiers essais réalisés sur des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zirconium sont concluants. L'évolution de la microstructure 3D a été étudiée au cours d'un cycle thermique. Nous réfléchissons actuellement à d'autres applications (changement de phase, essais mécaniques, etc.).

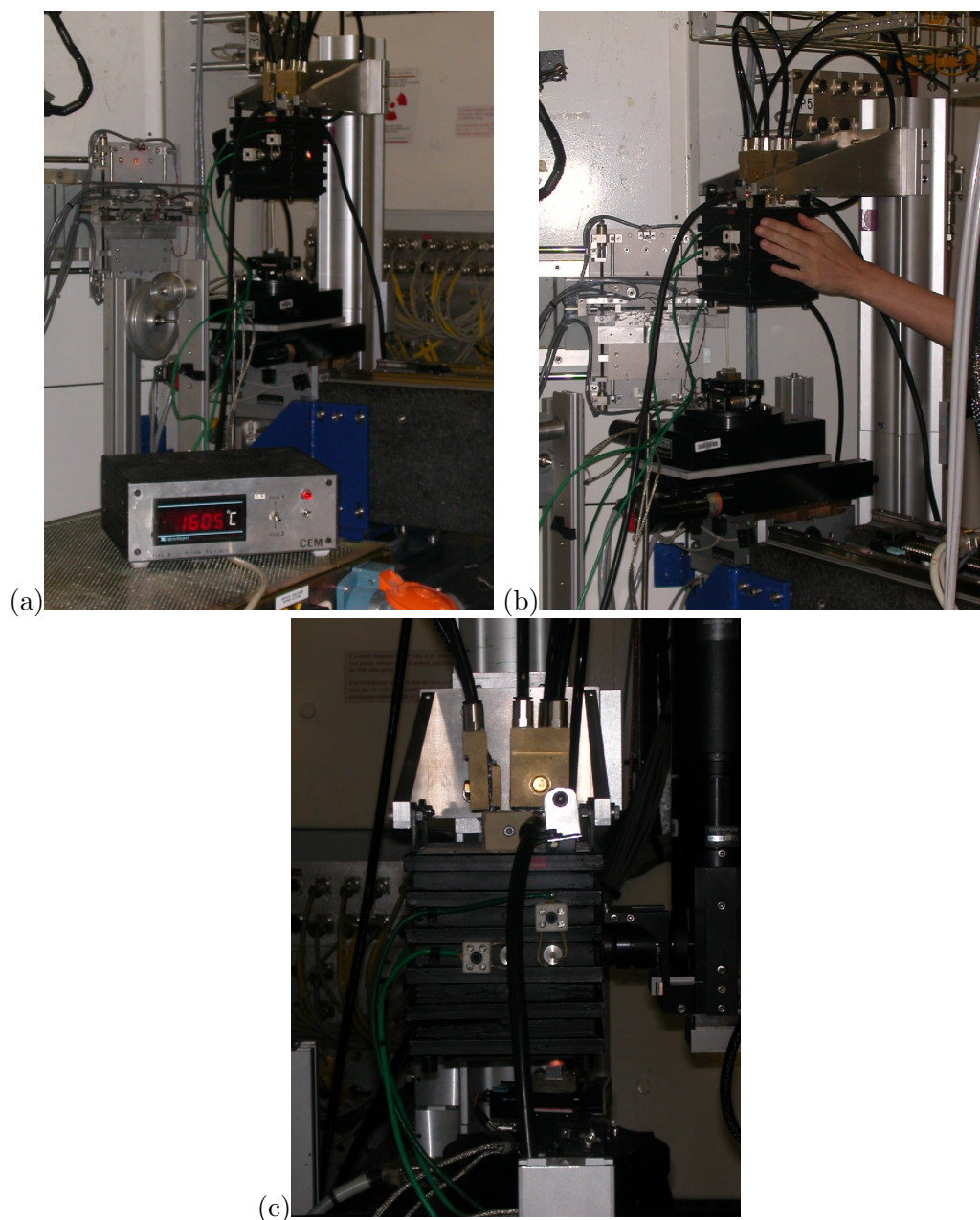


Fig. C.1 – Installation d'un four sur la ligne ID19 pour la microtomographie par rayons X à haute température : (a) vue d'ensemble du montage, (b) et (c) agrandissements sur le four.

Bibliographie

- ALPER A. M. (1966). *Microstructures developed from fusion casting*. In : Proceedings of the Third Int. Materials, symposium "Ceramic microstructures, their analysis, significance and production", held at the University of California, Berkeley, June 13-16, pp 763–798.
- ALPER A. M., DOMAN R. C., MC NALLY R. N., ET YEH H. C. (1970). *The use of phase diagrams in fusion-cast refractory materials research*. In : Phase Diagrams, ed. A.M. Alper Academic Press, pp 117–145.
- AMANA B., DUCLOS R., ET CRAMPON J. (1992). *Stress influence on the deformation mechanisms of tetragonal zirconia polycrystals*. *Ceramics International*, vol. 18, pp 385–390.
- AMIRA (1997). *Amira, An Advanced 3D Visualisation and Volume Modeling System*, <http://www.amiravis.com>.
- BARBE F., DECKER L., JEULIN D., ET CAILLETAUD G. (2001a). *Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates. Part 1 : FE model*. *International Journal of Plasticity*, vol. 17, pp 513–536.
- BARBE F., FOREST S., ET CAILLETAUD G. (2001b). *Intergranular and intragranular behavior of polycrystalline aggregates. Part 2 : Results*. *International Journal of Plasticity*, vol. 17, pp 537–563.
- BEGLEY E. R. ET HERNDON P. O. (1971). *Zirconia-alumina-silica refractories*. In : High Temperature oxides : Refractory glasses, glass-ceramics and ceramics A. M. Alper, Vol. 5-IV (New York and London : Academic Press), 1971, vol. 4, pp 185–208.
- BELLET D., GORGES B., DALLERY A., BERNARD P., PEREIRO E., ET BARUCHEL J. (2003). *A 1300 K furnace for in situ X-ray microtomography*. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 36, pp 366–367.
- BERNARD D. (2005). *3D Quantification of Pore Scale Geometrical Changes Using Synchrotron Computed Microtomography*. *Oil and Gas Science and Technology-Rev. IFP*, vol. 60, pp 747–762.
- BERNARD D. ET CHIRAZI A. (2006). *A Numerical Treatment of Ring Artefacts for the Microtomographic Image Reconstruction and Porous Media Characterization*. To be published.
- BESSON J., CAILLETAUD G., CHABOCHE J.-L., ET FOREST S. (2001). *Mécanique non linéaire des matériaux*. 445 p., Hermès, France.
- BLOCH I. (2000). *Reconstruction d'images de tomographie*, www.tsi.enst.fr/~bloch/ATIM/tomo.pdf. Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications, département TSI.
- BOISSE P., GASSER A., ET ROUSSEAU J. (2002). *Computations of refractory lining structures under thermal loadings*. *Advances in Engineering Software*, vol. 33, pp 487–496.

- BORNERT M., BRETHERAU T., ET GILORMINI P. (2001). *Homogénéisation en mécanique des matériaux (tome 1)*. Hermès Science Publications.
- BOUCHER S. (1976). *Modules effectifs de matériaux quasi homogènes et quasi isotropes, constitués d'une matrice élastique et d'inclusions élastiques*. Revue de Métallurgie, vol. 22, pp 31–36.
- BOUSSUGE M. (1985). *Contribution à l'étude du comportement mécanique à haute température du nitrure et du carbure de silicium : utilisation critique de l'essai de double-torsion*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- BOUSSUGE M. (2003). *Study of the thermomechanical properties of industrial refractories : the French program PROMETHEREF*. In : UNITECR 2003 Proceedings, 8th biennial worldwide conf. on refractories, Osaka, Japan, October 19-22, pp 513–516.
- BOUSSUGE M. (2004). *A french research program for the study of thermomechanical properties of industrial refractories*. Key engineering materials, vol. 264-268 (Part 3), pp 1755–1758.
- BOUSSUGE M. (2005). *Investigation of the thermomechanical properties of industrial refractories : the French program PROMETHEREF*. European Ceramic Society Bulletin, to be published.
- BRUGGEMAN D.A.G. (1935). *Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen*. Annalen der Physik, vol. 5, pp 636–664.
- BUFFIÈRE J. Y. (2002). *Mémoire d'habilitation à diriger des recherches*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- CABODI I. (2004). *Synthèse de phase vitreuse*. Rapport Saint-Gobain, Saint-Gobain CREE.
- CAILLETAUD G. ET FOREST S. (2003). *Some elements of microstructural mechanics*. Computational Materials Science, vol. 27, pp 351–374.
- CAILLETAUD G., JEULIN D., ET ROLLAND P. (1994). *Size effect on elastic properties of random composites*. Engineering computations, vol. 11, pp 99–110.
- CHAN S., FANG Y., GRIMSDITCH M., LI Z., NEVITT M. V., ROBERTSON W. M., ET ZOUBOULIS E. S. (1991). *Temperature dependence of the elastic moduli of monoclinic zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 74 [7], pp 1742–1744.
- CHEVALIER J., OLAGNON C., FANTOZZI G., ET GROS H. (1997). *Creep behaviour of Alumina, Zirconia and Zirconia-Toughened Alumina*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 17, pp 859–864.
- CHOKSHI A. H. (2000). *The role of diffusion creep in the superplastic deformation of 3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia*. Scripta materialia, vol. 42, pp 241–248.
- CHOKSHI A. H. (2003). *Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia*. Scripta materialia, vol. 48, pp 791–796.
- COCKCROFT S. L., BRIMACOMBE J. K., WALROD D. G., ET MYLES T. A. (1994a). *Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production : Part I, Industrial study*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 77 (6), pp 1505–1511.
- COCKCROFT S. L., BRIMACOMBE J. K., WALROD D. G., ET MYLES T. A. (1994b). *Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production : Part II, Development of thermoelastic stress model*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 77 (6), pp 1512–1521.
- COSTER M. ET CHERMANT J. L. (1985). *Précis d'analyse d'images*. Editions du CNRS.
- DECKER J., JEULIN D., ET TOVENA I. (1998). *3D morphological analysis of the connectivity of a porous medium*. Acta Stereologica, vol. 17, pp 107–112.

- DECKER L. ET JEULIN D. (2000). *Simulation 3D de matériaux aléatoires polycristallins*. Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, vol. février 2000, pp 271–275.
- DIARD O., LECLERCQ S., ROUSSELIER G., ET CAILLETAUD G. (2005). *Evaluation of finite element based analysis of 3D multicrystalline aggregates plasticity : Application to crystal plasticity model identification and the study of stress and strain fields near grain boundaries*. International Journal of Plasticity, vol. 21, pp 691–722.
- EL-HOUDAIGUI F. (2005). *Problèmes d'homogénéisation pour des matériaux hétérogènes viscoplastiques*. Thèse de Doctorat, Université de Metz, spécialité : Sciences de l'ingénieur, option : Mécanique des matériaux.
- ELLIOTT R. (1983). *Eutectic of solidification processing*. Butterworths Monographs in Materials.
- ESHELBY J. D. (1957). *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems*. Proceedings of the Royal Society of London A, vol. 241, pp 376–396.
- FARHAT C. ET ROUX F.-X. (1994). *Implicit Parallel Computing in Structural Mechanics*. Computational Mechanics Advances, vol. 2, pp 47–72.
- FEYEL F. (1998). *Application du calcul parallèle aux modèles à grand nombre de variables internes*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- FOREST S. (2006). *Milieux continus généralisés et matériaux hétérogènes*. MINES PARIS Les Presses.
- FREY P. J., BOROUCAKI H., ET GEORGE P. L. (1998). *3D Delaunay mesh generation coupled with an advancing-front approach*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, vol. 157, pp 115–131.
- GARBOCZI E. J. ET DAY A. R. (1995). *An algorithm for computing the effective linear elastic properties of heterogeneous materials : three-dimensional results for composites with equal phase Poisson ratios*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 43, pp 1349–1362.
- GARLAND M. ET HECKBERT P. S. (1997). *Surface simplification using quadric error metrics*. In : Proceedings of the 24th annual conference on Computer graphics and interactive techniques, ACM, pp 209–216.
- GASSER A., BOISSE P., ROUSSEAU J., ET DUTHEILLET Y. (2001). *Thermomechanical behavior analysis and simulation of steel/refractory composite linings*. Composites Science and Technology, vol. 61, pp 2095–2100.
- GAUBIL M. (1996). *Etude de la solidification de matériaux réfractaires appartenant au système quaternaire Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Na_2O* . Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.
- GEORGE P. L. (1997). *Triangulation de Delaunay et maillage : Applications aux éléments finis*. Hermès Sciences Publications.
- GILBERT E. N. (1962). *Random subdivisions of space into crystals*. Ann. Math. Stat., vol. 33, pp 958–972.
- GOMEZ-GARCIA D., MARTINEZ-FERNANDEZ J., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A., EVENO P., ET CASTAING J. (1996). *Deformation mechanisms for high-temperature creep of high yttria content stabilized zirconia single crystals*. Acta materialia, vol. 44 (3), pp 991–999.
- GUILLEMET C. (1994). *Verres et produits verriers*. Technique de l'ingénieur, Dossier A2100, vol. ARCH1.
- GUSEV A.A. (1997). *Representative volume element size for elastic composites : a numerical study*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 45, pp 1449–1459.

- HARTIG CH. ET MECKING H. (2005). *Finite element modelling of two phase Fe-Cu polycrystals*. Computational Materials Science, vol. 32, pp 370–377.
- HAZANOV S. ET HUET C. (1994). *Order relationships for boundary conditions effect in heterogeneous bodies smaller than the representative volume*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 42, pp 1995–2011.
- HILL R. (1965). *Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals*. Journal of Mechanics and Physics of Solids, vol. 13, pp 89–101.
- HUET C. (1990). *Application of variational concepts to size effects in elastic heterogeneous bodies*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 38, pp 813–841.
- HUNT J. D. ET JACKSON K. A. (1966). *Binary eutectic solidification*. Transactions of the AIME, vol. 236, pp 843–852.
- HUTCHINSON J. W. (1976). *Bounds and self-consistent estimates for creep of polycrystalline materials*. Proc. R. Soc. Lond. A, vol. 348, pp 101–127.
- ICDD (2006). <http://www.icdd.com>.
- JACKSON K. A. (1958a). *Growth and Perfection of Crystals*. John Wiley and Sons, New York.
- JACKSON K. A. (1958b). *Mechanism of Growth, Liquid Metals and Solidification*. In : ASM, pp 174.
- JACKSON K. A. (1967). *Crystal growth kinetics and morphology*. In : International Symposium on Special Topics in Ceramics : Kinetics of Reactions in Ionic Systems, pp 229–246.
- JACKSON K. A. ET HUNT J. D. (1965). *Transparent compounds that freeze like metals*. Acta metallurgica, vol. 13, pp 1212–1215.
- JACKSON K. A. ET HUNT J. D. (1966). *Lamellar and rod eutectic growth*. Transactions of the AIME, vol. 236, pp 1129–1142.
- JACKSON K. A., HUNT J. D., UHLMANN D. R., ET SEWARD T. P. (1966). *On the origin of the equiaxed zone in castings*. Transactions of the AIME, vol. 236, pp 149–157.
- JEULIN D. (1981). *Mathematical morphology and multiphase materials*. In : Proc. 3rd European Symposium of Stereology, vol. 3, pp 265–286.
- JEULIN D. (2001). *Caractérisation morphologique et modèles de structures aléatoires*. Hermès Science Publications.
- JEULIN D. (2004). *Models of Random Structures*. Centre de Morphologie Mathématique Fontainebleau.
- KANIT T. (2003). *Notion de Volume Élémentaire Représentatif pour les Matériaux Hétérogènes : Approche Statistique et Numérique*. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- KANIT T., FOREST S., GALLIET I., MOUNOURY V., ET JEULIN D. (2003). *Determination of the size of the Representative Volume Element for random composites : statistical and numerical approach*. International Journal of Solids and Structures, vol. 40, pp 3647–3679.
- KISI E.H. ET HOWARD C.J. (1998). *Elastic constants of tetragonal zirconia measured by a new powder diffraction technique*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 81 (6), pp 1682–1684.
- KREYSZIG E. (1988). *Advanced engineering mathematics*. Wiley International Edition, New York.

- KRONER E. (1961). *Zur plastischen Verformung des Vielkristalls*. Acta metallurgica, vol. 9, pp 155–161.
- KURZ W. ET FISHER D. J. (1988). *Fundamentals of solidification*. Trans Tech Publications Ltd.
- LANG S. M. (1964). *Axial thermal expansion of tetragonal ZrO₂ between 1150° C and 1700° C*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 47 (12), pp 641–644.
- LANTUEJOUL CH. (1991). *Ergodicity and integral range*. Journal of Microscopy, vol. 161, pp 387–403.
- LATASTE E. (2005). *Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique*. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- LATASTE E., MADI K., GAILLIÈGUE S., BUFFIÈRE J-Y., FOREST S., ET BOUSSUGE M. (2004). *Proposal ME-951*. ESRF.
- LATASTE E., MADI K., GAILLIÈGUE S., BUFFIÈRE J-Y., FOREST S., ET BOUSSUGE M. (2006). *Proposal MA-89*. ESRF.
- LEMAITRE J. ET CHABOCHE J. L. (1988). *Mécanique des matériaux solides*. Dunod, Paris.
- LEMAITRE J. ET CHABOCHE J. L. (1996). *Mécanique des matériaux solides*. Dunod, Paris, Seconde édition.
- LERALLUT R. ET ENFICIAUD R. (2004). *Morphee*. Centre de Morphologie Mathématique Fontainebleau.
- LESOULT G. (1986). *Solidification - Cristallisation et microstructures*. Technique de l'Ingénieur, Dossier M58, vol. MB2.
- LIPPMANN N., STEINKOPFF T., SCHMAUDER S., ET GUMBSCH P. (1997). *3D-finite-element-modelling of microstructures with the method of multiphase elements*. Computational Materials Science, vol. 9, pp 28–35.
- LORENSEN W.E. ET CLINE H. E. (1987). *Marching cubes : high resolution 3-D surface reconstruction algorithm*. in : Proceedings of the 14th annual conference on Computer graphics and interactive techniques, pp 163–169.
- LORENZO-MARTIN C., GOMEZ-GARCIA D., GALLARDO-LOPEZ A., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A., ET R. CHAIM. (2004). *An explanation of the high temperature creep of yttria tetragonal zirconia nanocrystals*. Scripta materialia, vol. 50, pp 1151–1155.
- LU T. J., EVANS A. G., HUTCHINSON J. W., SRINIVASAN G. V., ET WINDER S. M. (1998). *Stress and strain evolution in cast refractory blocks during cooling*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 81 (4), pp 917–925.
- MADI K., FOREST S., BOUSSUGE M., ET CORDIER P. (2005). *Numerical study of creep in two-phase aggregates with a large rheology contrast : implications for the lower mantle*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 237, pp 223–238.
- MADI K., GAILLIÈGUE S., FOREST S., BOUSSUGE M., LATASTE E., BUFFIÈRE J-Y., JEULIN D., ET BERNARD D. (2006a). *Estimating RVE sizes for 2D/3D viscoplastic composite materials*. In : Matériaux 2006, Dijon 13-17 novembre.
- MADI K., GAILLIÈGUE S., FOREST S., BOUSSUGE M., LATASTE E., BUFFIÈRE J-Y., JEULIN D., ET BERNARD D. (2006b). *Finite element simulations of the deformation of fused-cast refractories based on X-ray computed tomography*. Computational Materials Science, to be published.
- MAIRE E., WATTEBLED F., ET BUFFIÈRE J. Y. (1999). *Deformation of a metallic foam studied by X-Ray computed tomography and finite element calculations*. In : Euromat 99, ed. T.W. Clyne, F. Simancik, Wiley, vol. 5, pp 68–73.

- MARIA CALDERON-MORENO J., DE ARELLANO-LOPEZ A. R., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A., ET ROUTBORT J. L. (1995). *Microstructure and creep properties of alumina/zirconia ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, vol. 15, pp 983–988.
- MASSARD L. (2005). *Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- MASSARD L., MADI K., BOUSSUGE M., FOREST S., YEUGO-FOGAING E., HUGER H., ET GAULT C. (2004). *High temperature mechanical behavior of fused-cast refractories*. In : Advances in refractories for the metallurgical industries IV, fourth international symposium, Hamilton, Canada, August 22-25, ed. M. Rigaud, C. Allaire, pp 631–644.
- MATHERON G. (1965). *Les variables régionalisées et leur estimation*. Masson.
- MATHERON G. (1967). *Eléments pour une théorie des milieux poreux*. Masson.
- MATHERON G. (1971). *The theory of regionalized variables and its applications*. Paris School of Mines publications.
- MATHERON G. (1975). *Random sets and integral geometry*. J. Wiley, New York.
- MCLAUGHLIN R. (1977). *A study of differential scheme for composite materials*. International Journal of Engineering Science, vol. 15, pp 237–244.
- MIRGORODSKY A. P., SMIRNOV M. B., ET QUINTARD P. E. (1997). *Lattice-dynamical study of the cubic-tetragonal-monoclinic transformations of zirconia*. Physical Review B, vol. 55 (1), pp 19–22.
- MOLINARI A., CANOVA G. R., ET AHZI S. (1987). *A self-consistent approach of the large deformation polycrystal viscoplasticity*. Acta metallurgica, vol. 35, pp 2983–2994.
- MORENO V. (2008). *Etude du comportement mécanique à haute température de dalles de réfractaires électrofondus riches en zircone*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- NAZARET F. (2006). *Durabilité de matériaux céramiques pour outillages SPF*. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines d'Albi Carmaux.
- NAZARET F., CUTARD T., ET BERNHART G. (2004). *Mechanical behavior of ceramic materials for SPF toolings*. Extrait de : Euro SPF 2004, 7th-9th july - 3rd European conference on superplastic forming, vol. 906, pp 139–144.
- NORRIS A. N. (1985). *A differential scheme for the effective moduli of composite*. Mechanics of Materials, vol. 4, pp 1–16.
- NYGARDS M. ET GUDMUNDSON P. (2002). *Three dimensional periodic Voronoi grain models and micromechanical FE-simulations of a two-phase steel*. Computational Materials Science, vol. 24, pp 513–519.
- OWEN D. M. ET CHOKSHI A. H. (1998). *The high temperature mechanical characteristics of superplastic 3 mol% yttria stabilized zirconia*. Acta materialia, vol. 46 (2), pp 667–679.
- PONTE CASTANEDA P. (1991). *The effective mechanical properties of non linear isotropic composites*. Journal of Mechanics and Physics of Solids, vol. 39, pp 45–71.
- PONTE CASTANEDA P. ET SUQUET P. (1998). *Nonlinear composites*. Advances in Applied Mechanics, vol. 34, pp 171–302.
- PROMPT N. (2000). *Etude du comportement thermomécanique d'un béton réfractaire alumineux*. Thèse de Doctorat, Laboratoire Sols Solides Structure Grenoble.
- RAJON D. A. ET BOLCH W. E. (2003). *Marching cube algorithm : review and trilinear interpolation adaptation for image-based dosimetric models*. Computerized Medical Imaging and Graphics, vol. 27, pp 411–435.

- ROUSEFID M., OUEDRAOGO E., PROMPT N., ET MIRAS A. *Caractérisation et modélisation thermo-mécanique du comportement de bétons réfractaires silico-alumineux*. 17ème Congrès Français de Mécanique, Troyes.
- ROSCOE R. (1952). *The viscosity of suspensions of rigid spheres*. British Journal of Applied Physics, vol. 3, pp 267–269.
- ROUGIER Y., STOLZ C., ET ZAOUÏ A. (1993). *Représentation spectrale en viscoélasticité linéaire des matériaux hétérogènes*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série II, vol. 316, pp 1517–1522.
- SAB K. (1992). *On the homogenization and the simulation of random materials*. Eur. J. Mech. Solids, vol. 11, pp 585–607.
- SALVO L., CLOETENS P., MAIRE E., ZABLER S., BLANDIN J. J., BUFFIÈRE J. Y., LUDWIG W., BOLLER E., BELLET D., ET JOSSEYOND C. (2003). *X-ray micro-tomography an attractive characterisation technique in materials science*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 200, pp 273–286.
- SCHALLER R., DARAKTCHIEV M., ET TESTU S. (2004). *Creep behavior of ceramics studied by mechanical loss measurements*. Materials Science and Engineering, vol. A 387-389, pp 687–691.
- SEN P. N., SCALA C., ET COHEN M. H. (1981). *A self similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads*. Geophysics, vol. 46, pp 781–795.
- SERRA J. (1969). *Introduction à la morphologie mathématique*. Cahiers CMM Fontainebleau.
- SERRA J. (1982). *Image Analysis and Mathematical Morphology*. Academic Press.
- SHOJAI F. ET MANTYLA T. A. (2001). *Chemical stability of yttria doped zirconia membranes in acid and basic aqueous solutions : chemical properties, effect of annealing and ageing time*. Ceramics International, vol. 27, pp 299–307.
- SOPPA E., DOUMALIN P., BINKELE P., WIESENDANGER T., BORNERT M., ET SCHMAUDER S. (2001). *Experimental and numerical characterisation of in-plane deformation in two-phase materials*. Computational Materials Science, vol. 21, pp 261–275.
- STEENHOUDT P. (2004). *Les contraintes thermiques dans les vitrages : évaluation et décision*. Centre Scientifique et Technique de la Construction (CSTC), pp 1–20.
- STEVENS R. (1986). *An introduction to zirconia : zirconia and zirconia ceramics*. 2nd ed. Magnesium Elektron Ltd.
- SUQUET P. (1993). *Overall potentials and extremal surfaces of power-law or ideally plastic composites*. Journal of Mechanics and Physics of Solids, vol. 41, pp 981–1002.
- SUQUET P. (1997). *Continuum micromechanics*. CISM Courses and Lectures No. 377, Springer Verlag.
- TAYLOR G. I. (1938). *Plastic strain in metals*. Journal of the Institute of Metals, vol. 62, pp 307–324.
- TORQUATO S. (2002). *Random Heterogeneous Materials*. Springer.
- VIVIER P. (1988). *Le renforcement et la fissuration du carbure et du nitrure de silicium : une approche locale du comportement viscoplastique*. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- WANG T. J. (1999). *Modelling of fused cast alumina refractory*. British Ceramic Transactions, vol. 98 (2), pp 62–70.

- WANG Z. L., TEO J. C. M., CHUI C. K., ONG S. H., YAN C. H., WANG S. C., WONG H. K., ET TEOH S. H. (2005). *Computational biomechanical modelling of the lumbar spine using marching-cubes surface smoothed finite element voxel meshing*. Computer Methods and Programs in Biomedicine, vol. 80 (1), pp 25–35.
- WINEGARD W. C. (1971). *Introduction à la solidification des métaux*. DUNOD.
- YEUGO-FOGAING E. (2006). *Propriétés élastiques et inélastiques de bétons réfractaires et réfractaires électrofondus*. Thèse de Doctorat, ENSCI Limoges.
- YOUSSEF S., MAIRE E., ET GAERTNER R. (2005). *Finite-element modelling of the actual structure of cellular materials determined by X-Ray tomography*. Acta materialia, vol. 53, pp 719–730.
- ZANOLI A. (1994). *Les Electrofondus*. Rapport Saint-Gobain, Saint-Gobain CREE.
- ZAOUI A. ET MASSON R. (1998). *Modelling stress-dependent transformation strains of heterogeneous materials*. In : Y. A. Bahei-El-Din and G. J. Dvorak, eds, Transformation Problems in Composite and Active Materials. Kluwer Academic Publishers, pp 3–15.
- ZIMMERMAN R.W. (1985). *The effects of microcracks on the elastic moduli of brittle materials*. Journal of Material Science Letters, vol. 4, pp 1457–1460.
- ZSET/ZÉBULON (1997). *User manual. EMP/LMR/NWNM/ONERA*.