pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris
Spécialité " Sciences et Génie des Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Yang DING

le 28 mars 2012

Analyse morphologique de la microstructure 3D de réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone : relations avec les propriétés mécaniques, chimiques et le comportement pendant la transformation quadratique-monoclinique

Directeur de thèse : **Michel BOUSSUGE**
Co-encadrement de la thèse : **Samuel FOREST**

Jury

M. Gérard LESOULT, Professeur Emérite, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy	Président
Mme. Dominique GOEURIOT, Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne	Rapporteur
M. Jean-Christophe SANGLEBOEUF, Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
M. Michel BOUSSUGE, Maître de Recherche, Mines-ParisTech	Examinateur
M. Samuel FOREST, Directeur de Recherche, CNRS	Examinateur
Mlle. Isabelle CABODI, Chef de Projet R&D, Saint-Gobain CREE	Examinateur
M. Kamel MADI, Chargé de Recherche, University of Portsmouth	Examinateur

T H È S E

MINES ParisTech
CNRS UMR 7633 Centre des Matériaux
BP 87 91003 Evry cedex

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a pu voir le jour grâce à l'aide financière de l'ANR dans le cadre du programme NOREV et de Saint-Gobain CREE. J'adresse ici ma reconnaissance à cette société pour la confiance qu'elle m'a accordée et j'espère lui avoir apporté satisfaction à mon tour : à Michel Gaubil, Ludovic Massard et Isabelle Cabodi, ainsi qu'à toute l'équipe SEFPro, pour leur appui technique, leur soutien et mon intégration dans le groupe.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury qui ont examiné ce travail en détail. Un grand merci à mes rapporteurs, les Professeurs Dominique Goeuriot et Jean-Christophe Sangleboeuf pour m'avoir fait l'honneur de corriger ce travail et pour leurs commentaires très pertinents.

A Gérard Lesoult, mon professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, qui a accepté la présidence du jury de thèse, son humour et sa gentillesse sont admirables !

A Isabelle Cabodi pour avoir suivi mon travail en l'orientant constamment vers la problématique industrielle.

A Kamel Madi pour m'avoir transmis une partie de son héritage en morphologie mathématique. Je te remercie pour ta disponibilité et toute l'aide que tu m'as apportée !

Dans le cadre du contrat de thèse CIFRE, j'ai travaillé au Centre des Matériaux au sein de l'équipe CHT. C'était une belle aventure... Je remercie les deux acteurs principaux de cette thèse : mes directeurs de thèse, Michel Boussuge et Samuel Forest.

Merci à Michel pour m'avoir accueilli au sein de son groupe et de m'avoir accordé sa confiance et son soutien. Tu m'as également appris à rédiger ce mémoire de thèse. Ton dynamisme et ton enthousiasme m'ont beaucoup inspiré. Je crois pouvoir écrire que tu m'as fait mûrir scientifiquement durant ces quatre années.

Merci à toi Samuel pour m'avoir enseigné le calcul de microstructures. Merci pour m'avoir transmis ta rigueur de travail qui m'a été utile pour mener correctement cet ambitieux projet.

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide précieuse et la collaboration de bon nombre de personnes.

A Dominique Jeulin, pour votre aide précieuse en morphologie mathématique. Les portes du Centre de Morphologie Mathématique m'ont toujours été grandes ouvertes, et je tiens à souligner l'aide précieuse de Charles Peyrega pour l'analyse de la tortuosité.

Un grand merci à Sylvain Gailliègue. Merci pour ta générosité, ton efficacité et ta créativité au travail ! Je te remercie également de m'avoir soutenu et assisté pour toutes les expériences réalisées à l'ESRF.

A Franck N'Guyen pour m'avoir appris tout ce que je sais à l'heure actuelle dans l'utilisation et l'implémentation des outils de morphologie mathématique, aussi pour tout le développement qu'il a effectué en analyse et en corrélation d'images, et pour le temps qu'il m'a consacré.

Je remercie les permanents du centre pour tous les échanges et discussions passionnantes : Nikolay Osipov, Maria Betbeder, Brigitte Raviart, Karine Vieillevigne, Régis… Un remerciement particulier à Djamel Missoum-Benziane : j'ai particulièrement apprécié ton dynamisme et ta grande réactivité face à toutes mes interrogations et tous mes problèmes dans les simulations.

A tout le personnel administratif qui fait un travail remarquable.

Je remercie les thésards du Centre des Matériaux que j'ai côtoyés, Antony, Guillaume, Laetitia, Arnaud, Baramee, Jianqiang, Huaidong, Mi…

Je remercie également les différents partenaires du programme ANR NOREV pour les échanges au cours de ces trois années. J'adresse en particulier de vifs remerciements à l'équipe de l'ENSCI (Thierry Chotard, Marc Huger, Cédric) pour les discussions sur les modules d'Young et autres considérations mécaniques, à celle de l'INSA de Lyon (Gilbert Fantozzi, Nathalie Godin, Arnaud) pour les collaborations en microtomographie à ESRF.

Enfin merci à mes proches qui m'ont inconditionnellement soutenu. Merci à vous tous !

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Introduction Générale 1

Chapitre I Introduction 7
I. 1 Matériaux étudiés : les THTZ 9
I. 2 Morphologie du THTZ 11
I. 3 Transformation de phase de la zircone 14
I. 4 Propriété du verre constitutif et formation de zircon 17
I. 5 Simulation du refroidissement 19

Chapitre II Méthodes expérimentales et analytiques 23
II. 1 Méthodes d'observation microstructurale 25
II. 1. 1 Observation MEB 25
II. 1. 2 Préparation des éprouvettes pour observation en microscopie électronique à balayage 27
II. 1. 3 Obtention des images tomographiques 28
II. 2 Sélection et maillage des volumes 3D 32
II. 2. 1 Artefacts et seuillage des volumes 32
II. 2. 2 Création et amélioration du maillage 3D 37
II. 3 Méthodes d'analyse morphologique 45
II. 3. 1 Opérateurs de base 46
II. 3. 1. 1 Erosion et érosion ultime 46
II. 3. 1. 2 Dilatation et reconstruction géodésique 47
II. 3. 2 Paramètres analysés 49
II. 3. 2. 1 Percolation 49
II. 3. 2. 2 Covariance 51
II. 3. 2. 3 Tortuosité 52
II. 3. 2. 4 Densité de surface 54
II. 3. 3 Segmentation des dendrites par la méthode des bassins versants (watershed) 54
II. 3. 3. 1 Calcul de la fonction distance 55
II. 3. 3. 2 Calcul des minima locaux (marqueurs) 55
II. 3. 3. 3 Etablissement de la surface de partage des eaux (LPE) 56
II. 4 Obtention des propriétés mécaniques et chimiques 57
II. 4. 1 Microdureté 57
II. 4. 2 Essai d'attaque par HF 60
II. 4. 3 Mesures dilatométriques 63

Chapitre III Topologie du THTZ et ses influences directes 67
III. 1 Covariance et périodicité de la morphologie 70
III. 2 Relation entre la densité de surface et la vitesse d'attaque 72
III. 3 Relation entre la tortuosité du verre et la netteté du front d'attaque 75
III. 4 Conclusion 80

Chapitre IV Connectivité du squelette de zircone et ses influences 83
IV. 1 Percolation du squelette de zircone et du verre 85
IV. 2 Segmentation du squelette de zircone et analyse de la connectivité 88
IV. 3 Module d'Young obtenu par simulation numérique et lien avec la connectivité 91
IV. 4 Relations entre la connectivité et le comportement mécanique du squelette de zircone 95

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

IV. 4. 1 Flexibilité du THTZ après enlèvement du verre par attaque HF 96
IV. 4. 2 Flexibilité du THTZ à haute température 99
IV. 5 Conclusion..... 102

Chapitre V Transformation quadratique-monoclinique de la zircone 105
V. 1 Dilatation thermique du THTZ 107
V. 1. 1 Essais dilatométriques..... 107
V. 1. 2 Observation du changement volumique par tomographie 113
V. 2 Fissuration du THTZ pendant la transformation quadratique monoclinique de la zircone 115
V. 2. 1 Essai sur les matériaux bruts..... 116
V. 2. 2 Essai sur les matériaux sans phase vitreuse 119
V. 2. 3 Observation de la fissuration par tomographie 123
V. 3 Essai de compression monotone avant et après la transformation quadratique-monoclinique de la zircone 124
V. 4 Simulation numérique de la transformation quadratique-monoclinique de la zircone 126
V. 4. 1 Présentation de la loi de comportement et des conditions aux limites.... 127
V. 4. 2 Analyse des résultats..... 128
V. 4. 2. 1 Evolution et distribution locale des contraintes..... 129
V. 4. 2. 2 Influence des paramètres des matériaux 132
V. 4. 2. 3 Influence d'une contrainte externe..... 135
V. 5 Conclusion..... 136

Résumé et perspectives 139

Références bibliographiques 145

Annexe 153
A Courbes contrainte-déformation obtenues pendant les essais de compression monotone..... 155
A. 1 Courbes contrainte-déformation obtenues à température ambiante..... 155
A. 2 Courbes contrainte-déformation obtenues à 1100°C 158
A. 3 Courbes contrainte-déformation obtenues à 800°C 161

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Introduction Générale

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Introduction Générale

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre du projet NOREV (Nouveaux REfractaires Verriers), lancé par Saint-Gobain C.R.E.E (Centre de Recherche et d'Etudes Européen) en 2007. Ce projet a été centré sur le procédé de fabrication des réfractaires électrofondus à Très Haute Teneur en Zircone (THTZ), en particulier l'étude du refroidissement post-coulée du matériau. Le THTZ est un matériau utilisé pour la construction de fours verriers. Il est composé d'un squelette dendritique de zircone imprégné de phase vitreuse. Trois laboratoires de recherche (MINES-ParisTech-Centre des Matériaux, l'ENSCI-GEMH de Limoges et l'INSA-MATEIS de Lyon) et deux autres partenaires industriels (la Société Française de Céramique-ICAR et Euro Physical Acoustics) ont participé à ce projet. Ce dernier fait suite au programme de recherche PROMETHEREF (PROpriétés MEcaniques et THErmiques des REFractaires). Dans le projet PROMETHEREF, les études menées dans le cadre de doctorats par L. Massard [MAS 05], K. Madi [MAD 06], E. Yeugo-Fogaing [YEU 06] et E. Lataste [LAT 05] ont démontré l'importance des conditions de refroidissement sur la faisabilité et la qualité des produits [PET 11]. PROMETHEREF a permis l'acquisition de nombreuses données thermomécaniques sur des matériaux électrofondus Alumine-Zircone-Silice (AZS) et THTZ. Il a aussi permis d'acquérir une vision de l'organisation spécifique des différentes phases au sein de la microstructure, résultant du procédé d'élaboration.

NOREV avait pour objectifs d'enrichir les bases de données thermomécaniques de nouvelles nuances de THTZ, d'améliorer la compréhension des microstructures complexes de ces matériaux, et de développer des outils de simulation numérique opérationnels et pertinents, permettant d'appréhender les difficultés liées au procédé d'élaboration [PAT 10]. Au départ du projet, un des buts poursuivis était d'améliorer le procédé industriel pour fabriquer des nouvelles nuances du THTZ qui posaient quelques problèmes de rupture pendant le refroidissement du matériau. L'emploi d'une phase vitreuse au bore (B_2O_3) a permis d'améliorer les choses par rapport à une phase vitreuse à base de soude (Na_2O), sans que l'on en comprenne vraiment les raisons physiques.

L'objectif de cette thèse, qui faisait partie du projet NOREV, était de cerner le rôle de la topologie microstructurale, ainsi que celui des propriétés mécaniques et chimiques des phases constituant le THTZ.

Le chapitre I constitue une introduction sur les matériaux THTZ, leurs avantages, leur fabrication et leurs utilisations. Nous présenterons ensuite les propriétés intrinsèques des phases constitutives du THTZ, la zircone, la phase vitreuse et également le zircon susceptible de se former pendant l'usage en service du matériau. Nous nous intéresserons ensuite à un phénomène essentiel intervenant lors du refroidissement : la transformation de phase de quadratique à monoclinique de la zircone non stabilisée. Nous rappellerons le travail de doctorat de K. Madi, en insistant sur les analyses morphologiques 3D du THTZ et les simulations du refroidissement entre 800°C et la température ambiante, méthodes que nous avons également utilisées dans nos travaux de doctorat.

Le chapitre II expose les méthodes expérimentales et analytiques utilisées, comme les méthodes d'observation microstructurale et de caractérisation mécanique. A partir d'images tomographiques 3D obtenues au synchrotron de Grenoble (ESRF), nous décrirons les méthodes d'identification des phases (zircone et phase vitreuse) et de création du maillage 3D utilisé ultérieurement pour réaliser des simulations par éléments finis. Ces images 3D ayant

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

également donné lieu à des analyses d'image, les concepts de morphologique mathématique utilisés dans cette thèse seront expliqués.

Le chapitre III concerne les images tomographiques 3D des matériaux, plus précisément les analyses de paramètres morphologiques déjà expliqués dans le chapitre II. Plusieurs relations sont établies entres les propriétés des matériaux et leurs paramètres morphologiques.

Le chapitre IV traite de la connectivité du squelette de zircone, propriété essentielle de la microstructure 3D du matériau THTZ. Le concept de percolation, utilisé dans la thèse de K.Madi, ne constitue qu'une facette de celui de connectivité. En complément de la percolation, nous avons analysé le ratio de la surface de connexion sur le volume concerné, qui est souvent utilisé pour caractériser les matériaux granulaires frittés. En raison de la complexité morphologique du THTZ et de l'hétérogénéité des formes des branches de dendrites, l'utilisation de la méthode des bassins versants (watershed) a été nécessaire pour réaliser la segmentation du squelette de zircone. Les résultats des analyses statistiques ont été finalement corrélés avec le module d'Young du squelette de zircone obtenu par simulation numérique et le comportement mécanique du squelette de zircone débarrassé de la phase vitreuse.

Le chapitre V se focalise sur la transformation quadratique-monoclinique de la zircone. De nombreux essais dilatométriques, sur des matériaux débarrassés ou non de la phase vitreuse, ont permis de caractériser la transformation quadratique-monoclinique au refroidissement. Les caractéristiques dilatométriques et la connectivité microstructurale des matériaux sont corrélées avec l'endommagement observé lors d'essais de cyclage thermique autour de la température de transformation quadratique-monoclinique de la zircone. La dernière partie de ce chapitre est consacrée au calcul, par simulation mécanique, des contraintes induites à l'échelle microstructurale par ce changement de phase au refroidissement. Des simulations des différents matériaux sont ainsi réalisées, pour des conditions aux limites différentes.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre I Introduction

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre I Introduction

I. 1 Matériaux étudiés : les THTZ

Les réfractaires électrofondus sont utilisés pour la construction des fours de verrerie. L'avantage essentiel de ce type de matériaux est leur haute résistance à la corrosion due en partie à une porosité quasi-nulle qui limite la pénétration du verre. Ils sont obtenus par une technique analogue à la fonderie (fusion au four électrique à arc, coulée, moulage et usinage). Ils sont généralement proposés sous forme de pièces de grandes dimensions ; il est possible d'obtenir des pièces de dimensions très précises avec un très bon état de surface permettant un montage « à sec », sans ciment de jointoiement [FOU 00]

Le choix des réfractaires dépend des exigences du verre fabriqué. Pour les réfractaires situés au contact du verre, il faut tenir compte de la corrosion, des niveaux de température, des seuils de défauts (bulles, pierres,…) tolérés par le verrier, de la conductivité thermique, ... Plusieurs types de réfractaires électrofondus existent : les HA (haute teneur en alumine) qui contiennent principalement l'alumine sous forme alpha (corindon) ou bêta, les AZS, essentiellement composés d'alumine, de zircone et de silice, qui sont les plus utilisés. Il existe différentes qualités d'AZS différenciées par la teneur en zircone. L'augmentation de la teneur en cet élément améliore les performances du réfractaire mais en augmente le coût. L'ajout d'oxyde de chrome dans les AZS améliore la résistance à la corrosion mais peut s'avérer incompatible avec certains verres (risque de coloration). Les THTZ constituent une gamme de réfractaires électrofondus possédant une très haute teneur en zircone. Ils ont connu un réel essor dans les années 1990 et contribué à augmenter la résistance à la corrosion dans certains verres spéciaux (vitrocéramique, borosilicate, cristal au plomb, verre d'écrans plats, etc.). Ils peuvent être utilisés dans certaines parties sensibles des fours de fusion des verres et dans les fours, notamment électriques, de fusion de verres spéciaux (figure I.1) [MAS 05, PAT 05].

La fabrication du THTZ consiste premièrement à fondre les premières matières à très haute température (2400°C) dans un four à arc, puis à les couler dans un moule (figure I.2). Le matériau est ensuite solidifié et refroidi dans le moule. Les dendrites de zircone formées lors de la solidification subissent deux transformations de phase pendant le refroidissement, d'une structure cubique à une structure quadratique, puis de la structure quadratique à une structure monoclinique. La transformation de quadratique à monoclinique s'opère aux alentours de 1000°C : c'est une transformation de type martensitique qui provoque un gonflement volumique de 4,5% du matériau. Ce phénomène confère au refroidissement une importance particulière pour la qualité des produits.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

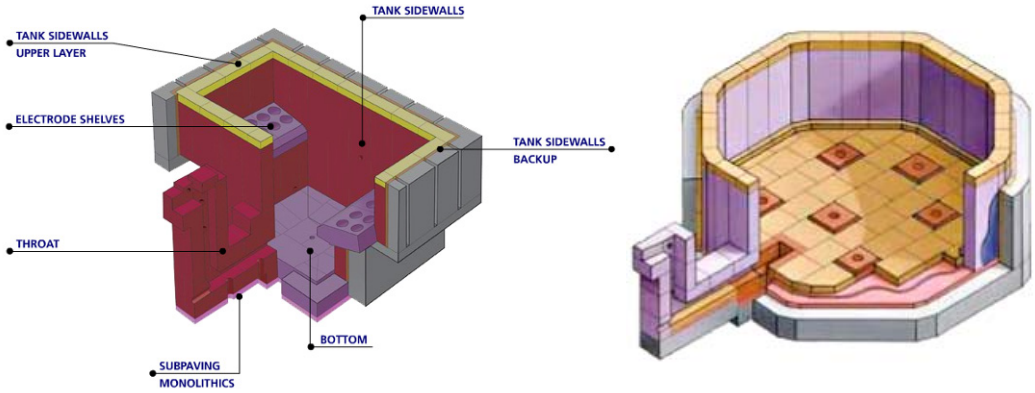


Fig. I.1 Schéma d'un four à verre cristal (gauche) et d'un four à verre borosilicate (droite)

Fig. I.2 Fusion et coulée du THTZ [MAS 05]

L'observation de la microstructure du THTZ, présentée en figure I.3, révèle un matériau biphasé dense constitué de cristaux de zircone primaire (gris clair) entourés par une phase vitreuse (gris sombre). La zircone représente à peu près 88% en volume du réfractaire et la phase vitreuse les 12% restants. La zircone peut être pure ou contenir des éléments d'addition, comme Y, Ce, etc. Le verre, à base de silice, peut également contenir d'autres oxydes, comme Na_2O, Al_2O_3, B_2O_3… Une observation par MEB d'une zone où la solidification a été perturbée prouve que ce qui apparaît en coupe polie comme semblant être des "grains de zircone" sont en réalité des sections de branches de dendrites primaires et secondaires (Fig. I.4).

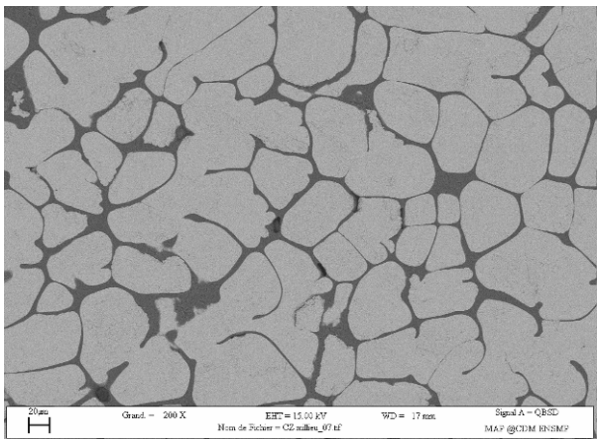


Fig. I.3 Micrographie en MEB d'un THTZ ; Image en mode électrons rétrodiffusés

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

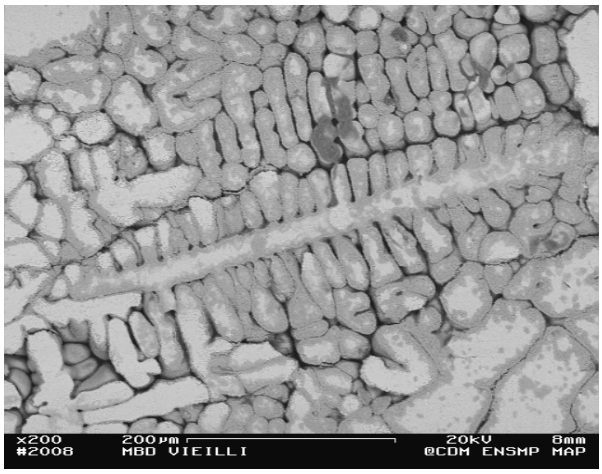


Fig. I.4 Branches primaires et secondaires de dendrites dans un réfractaire THTZ

Quatre nuances de THTZ de compositions différentes ont été étudiées. Certains produits contiennent une phase vitreuse contenant du sodium, d'autres contenant du bore. Le pourcentage volumique de phase vitreuse dans ces produits varie entre 8% et 12%. Par ailleurs, certains produits contiennent de l'yttrine, oxyde d'yttrium, en plus ou moins grande quantité, réparti entre la zircone et la phase vitreuse. L'un des matériaux contient notamment une quantité d'yttrium suffisante pour stabiliser la zircone sous forme quadratique, qui ne subit alors plus la transformation de phase de quadratique à monoclinique pendant son refroidissement. Cette stabilisation lui confère des propriétés thermomécaniques particulières. Pour faciliter l'association avec leurs compositions spécifiques, les matériaux seront dénommés par la suite ZB, ZS, ZBY1 et ZBY7. Le Y1 et le Y7 désignent des matériaux contenant environ respectivement 1%pds et 7%pds d'yttrine. Les compositions chimiques des matériaux étudiés sont résumées dans le tableau 1.1.

%pds / Nuance	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	B_2O_3	Y_2O_3
ZB	>92%	4-5%	0.5-1%		0.5%	
ZS	94,2%	4-5%	1,2%	0,3%		
ZBY1	92,9%	4-5%	<2		<2%	≈1%
ZBY7	86,9%	4-5%	<2%		<2%	>7%

Tab. 1.1 Composition chimique des matériaux étudiés

I. 2 Morphologie du THTZ

Les THTZ électrofondus ont une microstructure très particulière. K. Madi [MAD 06] a utilisé la diffraction des rayons X par synchrotron à l'ESRF (***European Synchrotron Radiation Facility)*** pour obtenir des images tomographiques tridimensionnelles des THTZ. Le zirconium possédant un fort numéro atomique par rapport aux éléments constituant la phase vitreuse, ceci le rend beaucoup plus absorbant des rayons X, ce qui permet d'obtenir des images avec un fort contraste entre le verre et la zircone (figure I.5).

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Fig. I.5 Exemple de cylindre observé en tomographie X (ZS).
Son diamètre est de 0,5mm et la résolution est de 0,7µm.

Avec les images tomographiques et les images MEB obtenues, il a réalisé plusieurs analyses morphologiques sur les THTZ en 2D et en 3D : la taille de dendrite, la covariance, la percolation et la tortuosité ont ainsi été étudiées. Ces concepts de morphologie mathématique seront présentés plus en détails dans le chapitre II. Ces propriétés morphologiques ont également été comparées pour des réfractaires ayant des teneurs différentes en phase vitreuse. Un des résultats les plus importants a été la mise en évidence du caractère percolant du squelette de zircone en 3D : les dendrites sont interconnectées entre elles. Pour une image 3D du THTZ (figure I.6) avec une section de 336µm x 310µm, la quasi-totalité de la zircone (99,5%) est interconnectée dès que l'épaisseur atteint 44,8µm. Le même effet est observé pour la phase vitreuse pour une épaisseur de 118,3µm (figure I.7). Cette interconnexion du squelette de zircone, très différente de la structure des milieux granulaires, permet d'expliquer trois propriétés originales des THTZ :

- La résistance à la transformation martensitique au refroidissement. Contrairement aux matériaux frittés granulaires qui ne conservent pas leur intégrité mécanique s'ils ne sont pas stabilisés, les matériaux électrofondus résistent au gonflement grâce à l'enchevêtrement dendritique qui les caractérise.
- La résistance à la corrosion. La corrosion de la phase vitreuse au contact du verre fondu ne permet plus le déchaussement des grains car les dendrites restent solidaires du squelette de zircone.
- La résistance au fluage. Même avec des pourcentages de phase vitreuse plus élevés que ceux observés dans les matériaux frittés et une viscosité de celle-ci faible, le glissement aux joints de grains observé lorsque ceux-ci sont individualisés n'est plus possible en raison de l'imbrication tridimensionnelle des dendrites.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

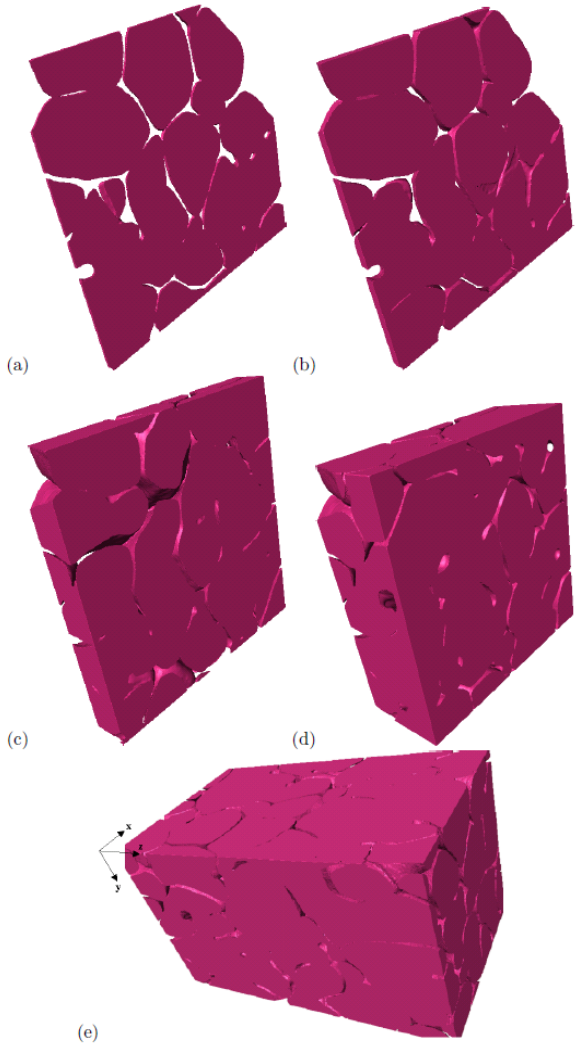


Fig. I.6 Image des parties connexes de la zircone contenue dans le ZS en fonction de l'épaisseur, suivant la direction (Oy) : (a) 3,5 µm (taux de percolation : 93,3%), (b) 10,5 µm (taux de percolation : 93,1%), (c) 44,8 µm (taux de percolation : 99,5%), (d) 118,3 µm (taux de percolation : 99,8%), (e) 560 µm (taux de percolation : 99,9%) [MAD 06]

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

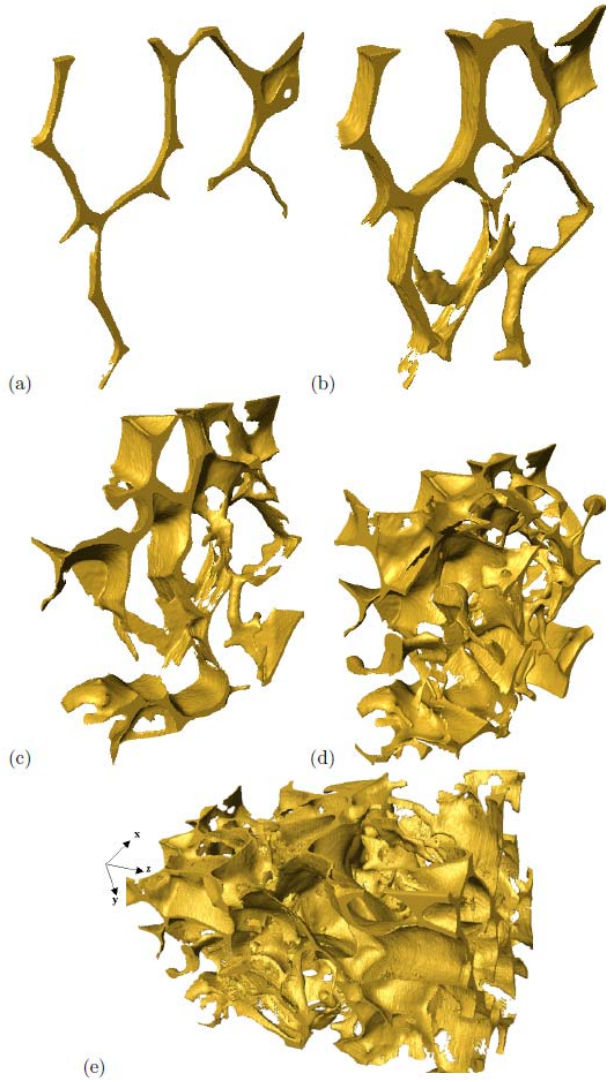


Fig. I.7 Image des parties connexes de la phase vitreuse contenue dans le ZS en fonction de l'épaisseur, suivant la direction (Oy) : (a) 7 µm (taux de percolation : 52,1%), (b) 21 µm (taux de percolation : 79,3%), (c) 49 µm (taux de percolation : 97,6%), (d) 118,3 µm (taux de percolation : 99,6%), (e) 560 µm (taux de percolation : 100%) [MAD 06]

I. 3 Transformation de phase de la zircone

La zircone possède un point de fusion d'environ 2700°C [OHT 94] et est souvent employée pour son caractère réfractaire. Elle se présente essentiellement sous trois formes : monoclinique m, quadratique q et cubique c. Elle a une haute résistance à l'abrasion, à la corrosion et une faible conductivité thermique.

Au refroidissement, à environ 2350°C, elle se transforme en phase quadratique et, à environ 1163°C, en phase monoclinique (figure I.8). Lors du refroidissement, la transition de phase de quadratique vers monoclinique, de type martensitique, s'accompagne d'une forte augmentation de volume d'environ 4,5%. Ce gonflement peut être très endommageant pour le matériau et peut aller jusqu'à provoquer une pulvérisation de la zircone frittée, si cette dernière n'est pas stabilisée.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

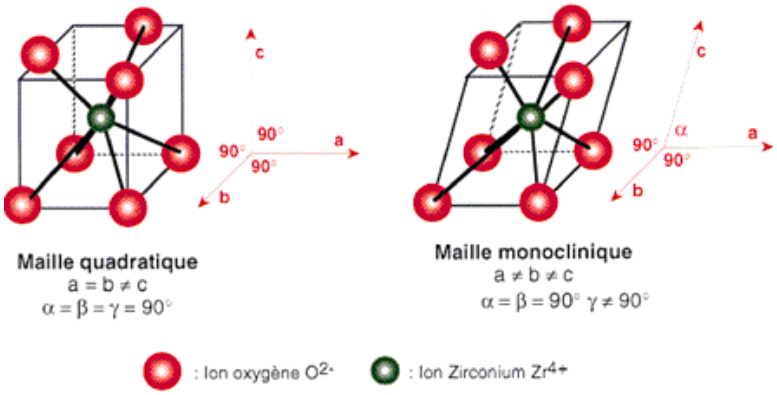


Fig. I.8 Schémas des structures cristallographiques quadratique et monoclinique [DAM 98]

La figure I.9 représente le pourcentage volumique de zircone quadratique en fonction de la température pendant la transformation martensitique. Notons tout d'abord l'existence d'une hystérésis thermique de la transformation : la transformation de phase se produit à des températures plus élevées au chauffage qu'au refroidissement. Selon les méthodes de caractérisation utilisées, les températures de début et de fin de transformation diffèrent légèrement (tableau I.2).

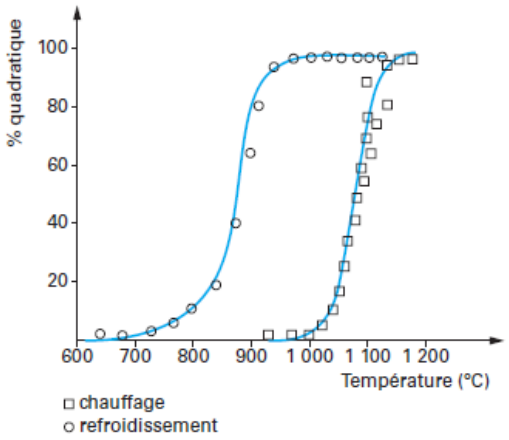


Fig. I.9 Cinétique de la transformation quadratique – monoclinique de la zircone [STE 86]

	Températures de transformation (°C)			
Méthodes	Monoclinique quadratique (chauffage)		Quadratique monoclinique (refroidissement)	
	Début	Fin	Début	Fin
ATD	1135	1 205	1 037	925
DRX	1130	1 200	1 025	950
Dilatométrie	1180	1 210	1 060	925

ATD : analyse thermique différentielle ; DRX : diffraction des rayons X

Tab. I.2 Températures de début et de fin de transformation entre zircone monoclinique et quadratique [DEB 66, MOU 08]

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Les variétés cristallographiques de la zircone peuvent être définies par des paramètres de maille (a, b, c, α, β, γ) et des groupes d'espace qui différent suivant le polytype de la zircone (tableau I.3). Leurs positions atomiques sont données dans le tableau I.4.

Type de zircone	Groupe d'espace	Paramètres de maille					
		a(Å)	B(Å)	C(Å)	α	β	γ
Monoclinique [HOW 88]	P21/c(14)	5,151	5,212	5,317	90	99,23	90
Quadratique [TEU 62]	P42/nmc(137)	3,602	3,602	5,177	90	90	90
Cubique [SMI 62]	Fm3m(225)	5,124	5,124	5,124	90	90	90

Tab. I.3 Paramètres de maille des structures de référence

Types de zircone	Position des atomes								
	x(Zr)	y(Zr)	z(Zr)	$x(O_1)$	$y(O_1)$	$z(O_1)$	$x(O_2)$	$y(O_2)$	$z(O_2)$
Monoclinique [SMI 65]	0,2754	0,0395	0,2083	0,07	0,3317	0,3447	0,4496	0,7569	0,4792
Quadratique [BAR 73]	0	0	0	0	0,5	0,185	/	/	/
Cubique [TER 89]	0	0	0	0,25	0,25	0,25	/	/	/

Tab. I.4 Positions atomiques des phases de zircone

Les structures quadratique et monoclinique étant très proches de la structure cubique, il est possible d'obtenir une phase cubique à température ambiante par dissolution d'oxydes cristallisants dans le système. Les ajouts les plus utilisés sont la chaux, la magnésie et l'oxyde d'yttrium [DOU 86].

La phase quadratique à température ambiante peut être obtenue par refroidissement rapide (trempe) d'un échantillon. L'ajout d'yttrine, par exemple, permet d'éviter la déstabilisation de la zircone durant le refroidissement post-frittage et de conserver sous forme métastable la phase quadratique lors du refroidissement.

Le diagramme de phases ZrO_2-Y_2O_3 ci-dessous (figure I.10) illustre l'existence des trois phases en fonction de la température.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

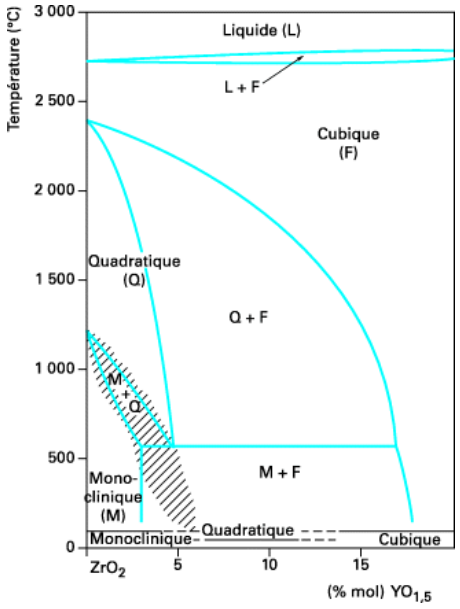


Fig. I.10 Diagramme de phase de la zircone dopée par Y_2O_3 [SCO 75]

L'yttrine permet la stabilisation de la phase quadratique de la zircone par substitution par l'ion yttrium Y^{3+} de l'ion zirconium Zr^{4+}. L'équilibre des charges est rétabli par la présence de lacunes anioniques conduisant à une sous stœchiométrie en oxygène $Zr_{1-X}Y_XO_{2-X/2}$. Si x est suffisamment grand, la forme haute température (cubique) est favorisée : on peut ainsi avoir affaire à une zircone dite totalement stabilisée dont toute transformation de phase est très limitée (voire empêchée) en dessous de 1400°C. Pour x moindre, on parle de zircone partiellement stabilisée (PSZ) sous forme quadratique où seule la transformation en phase monoclinique est empêchée. Par ailleurs, l'ajout d'yttrine permet d'abaisser vers 600°C la température de début de transformation de la phase quadratique vers la monoclinique avec des cinétiques qui deviennent très lentes. Ceci permet par refroidissement rapide d'obtenir des poudres quadratiques à température ambiante [MEU 02].

I. 4 Propriété du verre constitutif et formation de zircon

La deuxième phase constitutive des THTZ est la phase vitreuse, appelée souvent simplement verre. Le projet PROMETHEREF a révélé que la présence du verre contribue à conserver l'intégrité de la structure biphasée et à accommoder la transformation quadratique – monoclinique de la zircone.

Saint-Gobain a mesuré la viscosité d'un verre de synthèse contenant du Na_2O [LAT 05], qui est très proche de la phase vitreuse des réfractaires électrofondus THTZ. La courbe de viscosité de cette phase est représentée en figure I. 11. Cette courbe a été interpolée à partir de la relation de Fulcher :

$$\text{Log } n = A + B(T-T_0) \text{ (en poises)} \qquad \text{Equ. I.1}$$

avec A = -4,2127 et B = 11348,05

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

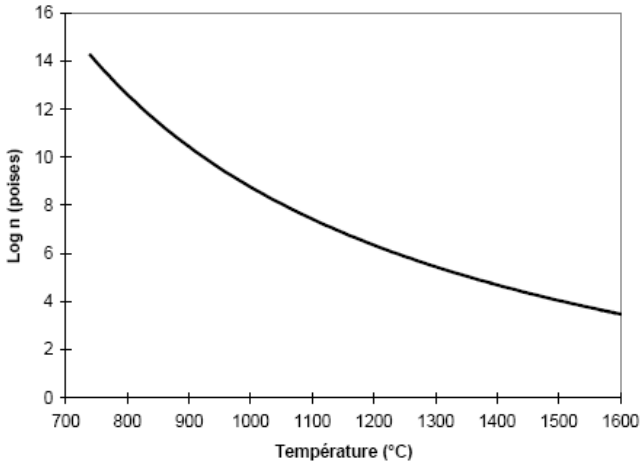


Fig. I.11 Evolution de la viscosité du verre de synthèse en fonction de la température

Les réfractaires THTZ contiennent de la zircone dans la phase cristallisée et de la silice dans la phase vitreuse. Dans certaines conditions de vieillissement en température, notamment en service, ce mélange est susceptible de former du zircon ($ZrSiO_4$), nouvelle phase pouvant affecter la qualité des produits. Le zircon se forme dans l'interface entre le verre et la zircone (figure I.12). Il a une couleur plus claire que le verre mais plus foncée que la zircone dans les images MEB. Il peut arriver que le verre soit totalement substitué par le zircon dans les espaces interdendritiques.

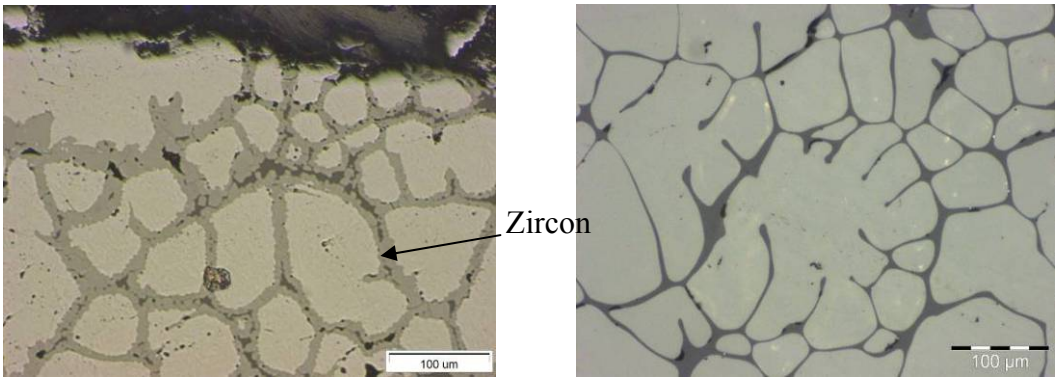


Fig. I.12 THTZ avec zircon THTZ sans zircon

Le zircon est un des composés chimiques les plus stables ($\Delta G°_{1400K}$ = 1489,1 kJ/mol) [HYD 73]. La méthode souvent utilisée pour empêcher la formation du zircon est d'ajouter un agent alcalin pendant le frittage ou fusion [ELB 00, JEO 04, GIR 95]. Une addition de soude ou de soude caustique permet en effet de décomposer le zircon suivant les réactions :

$$ZrSiO_4+2Na_2CO_3 \rightarrow Na_2ZrO_3+Na_2SiO_3+2CO_2 \qquad \text{Equ. I.2}$$

$$ZrSiO_4+4NaOH \rightarrow Na_2ZrO_3+Na_2SiO_3+2H_2O \qquad \text{Equ. I.3}$$

La présence de Na_2O dans la phase vitreuse de certains THTZ prévient la formation du zircon à haute température pendant l'usage en service du matériau, ce que ne fait pas une phase vitreuse au bore (B_2O_3) qui facilite pourtant la fabrication des produits. Dans ces mêmes produits, la dissociation du zircon intervient vers 1600°C environ.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

I. 5 Simulation du refroidissement

L'influence de facteurs tels que la température, la vitesse de refroidissement, la composition chimique des phases et la topologie microstructurale sur les contraintes internes créées pendant le refroidissement post-coulée peut être estimée par simulation numérique. Les calculs par éléments finis constituent une méthode efficace pour analyser les mécanismes physiques de création des contraintes internes et un outil efficace pour orienter le développement de nouveaux matériaux.

K.Madi [MAD 06] a utilisé la simulation par éléments finis pour réaliser des calculs de contraintes dans la microstructure du THTZ. Il a pour ce faire utilisé le code Zebulon, développé par MINES-ParisTech en collaboration avec l'ONERA et Northwest Numerics (Seattle, USA). Il est programmé en C++ et présente une structure modulaire orientée objet, qui comprend principalement un solveur séquentiel (Z-solve), un solveur parallèle Z-psolve, une interface utilisateur (Z-master) pour les pré- et post-traitements graphiques, un post-processeur (Z-post), un simulateur (Z-sim), un optimiseur (Z-optim) et une librairie de lois de comportement (Z-mat) interfacée par ZebFront.

K. Madi a premièrement sélectionné un VER (volume élémentaire représentatif) du matériau dans l'image tomographique obtenue à ESRF. Il a segmenté ensuite ce VER pour différencier la zircone du verre, puis l'a maillé (figure I.13). Pour certains calculs de grande taille, la méthode de calcul parallèle par un cluster a été utilisée. Pour ce faire, le maillage a été découpé en plusieurs sous-domaines (figure I.14) pour pouvoir attribuer à chaque processeur son propre maillage. A partir des résultats bruts du calcul, un post-processing permet de mener une étude statistique des types de contrainte pertinents. K. Madi a également analysé les distributions de contraintes locales (figure I.15). Il a associé la contrainte principale σ_{p1} de traction à l'endommagement dans le matériau. Cette méthode a permis de rendre compte de l'évolution de l'endommagement de la phase vitreuse pendant le refroidissement.

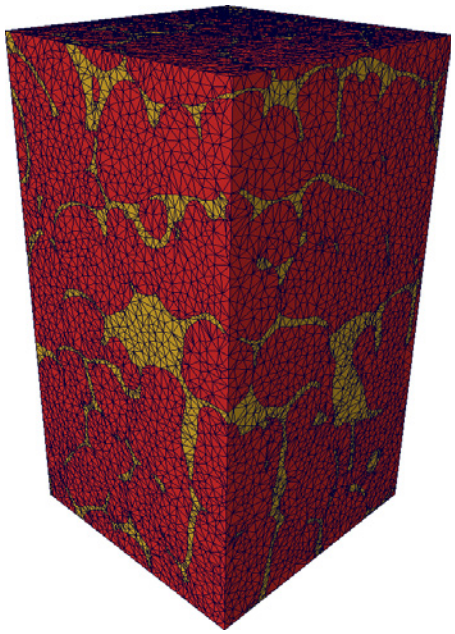


Fig. I.13 Maillage 3D d'un agrégat de THTZ avec 12% de phase vitreuse en volume [MAD 06]

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

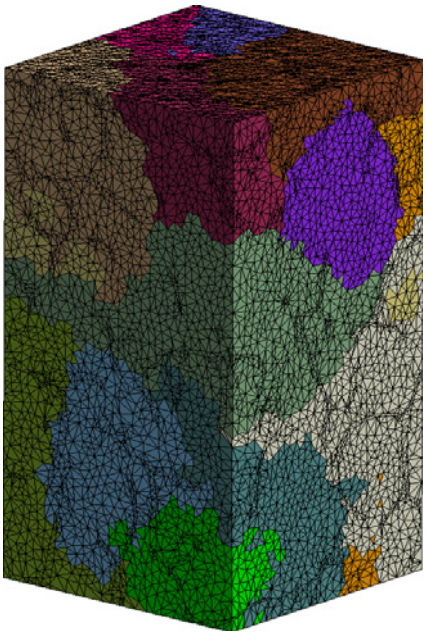


Fig. I.14 Découpage en 24 sous-domaines du maillage 3D du matériau ZV12 de dimensions 336 µm x 310 µm x 630 µm. Chaque couleur correspond à un sous-domaine [MAD 06]

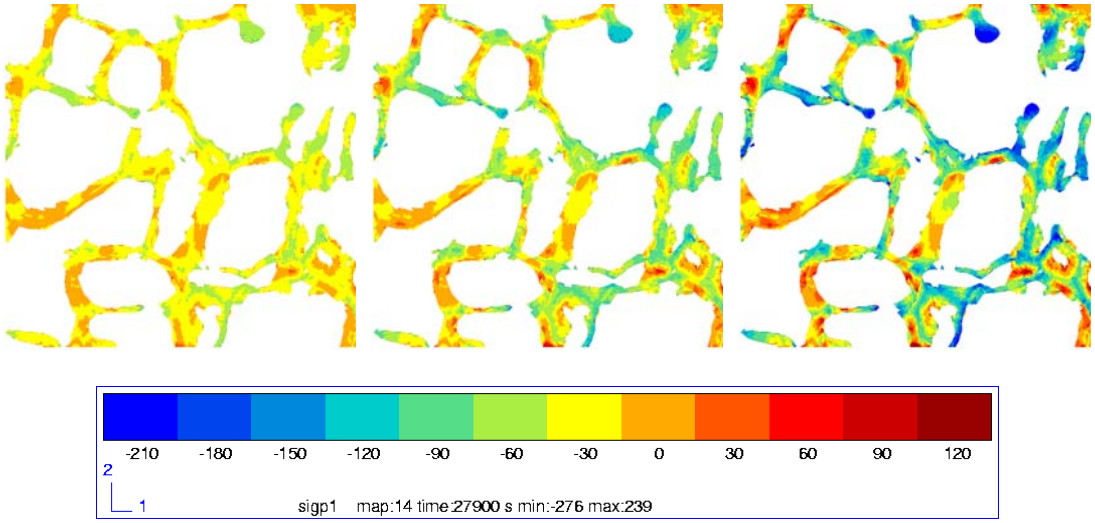


Fig. I.15 Plus grande contrainte principale σ_{p1} (MPa), dans la phase vitreuse, dans une coupe située à cœur du matériau : (gauche) T = 569°C, (milieu) T = 337°C, (droite) T =25°C [MAD 06]

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre II Méthodes expérimentales et analytiques

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre II Méthodes expérimentales et analytiques

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales et analytiques que l'on a utilisées au cours de notre étude. Les observations microstructurales ont principalement été réalisées en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et en tomographie X tridimensionnelle. Pour exploiter ces images, une identification des phases constituant le matériau est en premier lieu nécessaire, des analyses d'image permettant ensuite le calcul de paramètres caractéristiques de la microstructure. La réalisation de calculs par éléments finis nécessite un maillage de la microstructure réelle qui est un travail délicat réalisé en plusieurs étapes grâce au logiciel Avizo. L'essai de microdureté a été utilisé pour révéler les propriétés intrinsèques des phases constitutives des matériaux. L'attaque par acide fluorhydrique (HF) agit de manière très différente sur le verre et la zircone constituant les matériaux et peut ainsi révéler quelques propriétés intrinsèques au squelette de zircone.

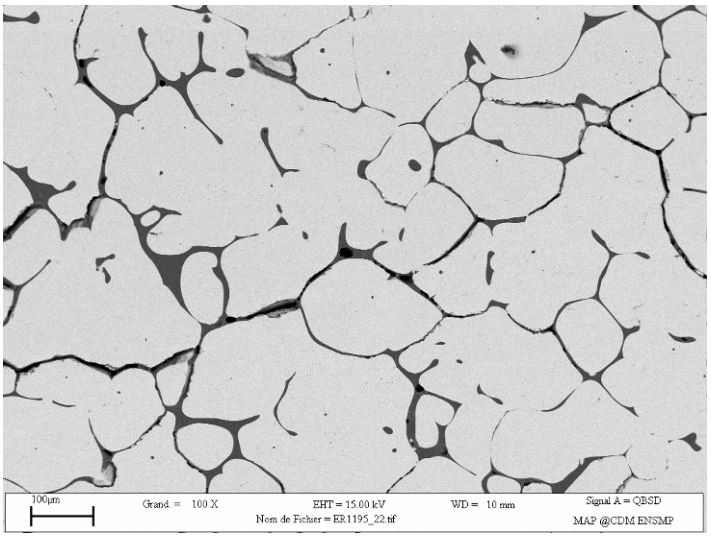
II. 1 Méthodes d'observation microstructurale

II. 1. 1 Observation MEB

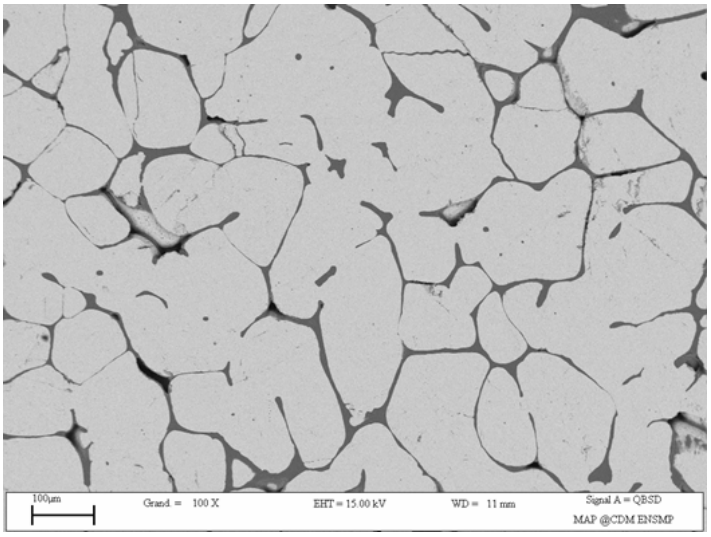
Les observations en MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope Leo 1450VP-SEM240 qui a une résolution nominale jusqu'à 3,5nm. Il est équipé d'un système de microanalyse X à sélection d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS), permettant des analyses semi-quantitatives. Les images ont été prises soit en électrons secondaires, soit en électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface de l'échantillon et sont donc très sensibles aux variations de la surface qui vont modifier la quantité d'électrons collectés. Ce mode permet d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, il donne peu d'information sur le contraste de phase. Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon, qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes ayant un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres : c'est le contraste de phase. Dans ce travail, on s'est intéressé à ce contraste pour définir la frontière entre la phase vitreuse et le squelette de zircone : les images MEB ont généralement été prises en mode d'électrons rétrodiffusés.

La figure II.1 compare les images MEB des quatre matériaux étudiés après polissage. On constate que les cavités existent dans le ZB, le ZS et le ZBY1. Plusieurs branches de dendrites dans la surface de ces matériaux sont connectées. La surface du ZBY1 a été légèrement endommagée pendant le polissage. Le ZBY7 a une surface plus propre qui contient ni cavité, ni endommagement. La taille de ses branches de dendrites est plus petite, moins homogène et les dendrites semblent moins connectées entre elles.

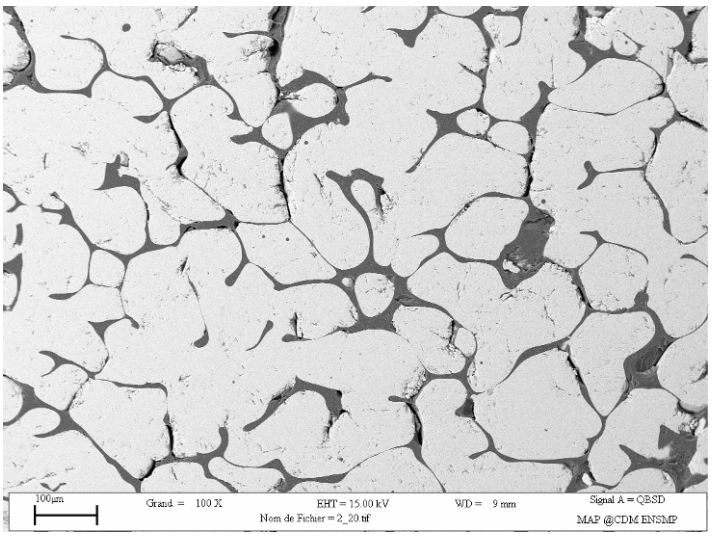
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(a) ZS

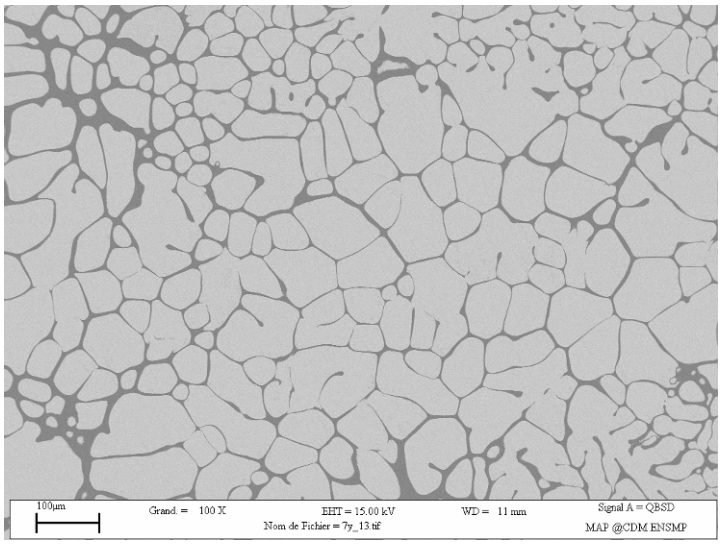


(b) ZB



(c) ZBY1

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(d) ZBY7

Fig. II.1 Micrographies en MEB des matériaux THTZ en mode électrons rétrodiffusés

II. 1. 2 Préparation des éprouvettes pour observation en microscopie électronique à balayage

Les éprouvettes observées en MEB ont le plus souvent été préalablement polies. Le polissage a été réalisé à la main sur des plateaux tournant à 300 tours/min en plusieurs étapes. La première consiste en un polissage par des papiers abrasifs de SiC. Les papiers successivement utilisés sont de granulométrie P180 (82µm), P400 (35µm), P600 (25µm) et P1200 (15,3µm). Chaque étape dure 15 minutes. Ensuite, nous utilisons deux autres plateaux sur lesquels sont collés des tissus chargés de poudres diamantées de 7µm et 3µm. Un lubrifiant spécial est utilisé pendant ces étapes qui durent également 15 minutes. Finalement, on termine par une finition de 15 minutes avec une solution de silice colloïdale de 0,05µm.

Pour les éprouvettes attaquées par HF, la phase vitreuse est dissoute, ce qui crée une porosité importante rendant les éprouvettes très fragiles et friables. Pour les polir et pouvoir les observer sous MEB, une imprégnation sous vide est au préalable nécessaire. Pour ce faire, nous avons utilisé une pompe modèle Struers Epovac illustrée en figure II.2. La pression atteinte après pompage est de 250mBar, soit un quart de la pression atmosphérique. Le moule contenant l'éprouvette est mis dans la cloche et le vide est fait. Une fois la dépression réalisée, on ouvre la vanne du tube ce qui fait entrer la résine de l'extérieur vers l'intérieur de la cloche, dans le moule. Une fois l'éprouvette recouverte de résine, la vanne est refermée et l'éprouvette reste sous 250mBar pendant deux heures. Durant ce temps, une partie de l'air contenu dans la porosité de l'éprouvette est évacué. Quand on ouvre la cloche, la pression atmosphérique fait rentrer la résine dans la porosité. La faible puissance de la pompe et la grande tortuosité du squelette de zircone ne permettent pas à la résine de pénétrer à plus de 3mm de profondeur. Un chauffage préalable de la résine peut augmenter sa fluidité et faciliter sa pénétration dans la porosité.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Fig. II.2 Pompe Struers Epovac utilisée pour l'imprégnation sous vide

II. 1. 3 Obtention des images tomographiques

La tomographie est une technique non-destructive qui permet d'obtenir une image 3D d'un objet à partir de plusieurs clichés 2D obtenus par irradiation aux rayons X (scanner). K.Madi [MAD 06] a, le premier, utilisé la microtomographie par rayons X pour accéder à la microstructure 3D des différents THTZ. L'observation est facilitée par le haut contraste existant entre la zircone et la phase vitreuse. Dans ses travaux, les images microtomographiques ont été acquises à l'European Synchrotron Radiation Facility de Grenoble (ESRF). Nous avons poursuivi ce travail grâce à une collaboration active avec l'INSA Lyon (A. Sibil, E. Maire) et l'ESRF à Grenoble (E. Boller).

L'ESRF est spécialisé dans la production de rayons X très durs, dont l'énergie va de 10 à 100keV. La longueur d'onde associée est de l'ordre du dixième de nanomètre, ce qui correspond à la taille des atomes (figure II.3). Les rayons X sont donc un excellent outil d'investigation de la matière à l'échelle des atomes et des molécules. De plus, la lumière synchrotron est extrêmement brillante (dix mille milliards de fois plus intense que les rayons X utilisés dans le domaine médical), ce qui ouvre la voie à des expériences inaccessibles par d'autres techniques.

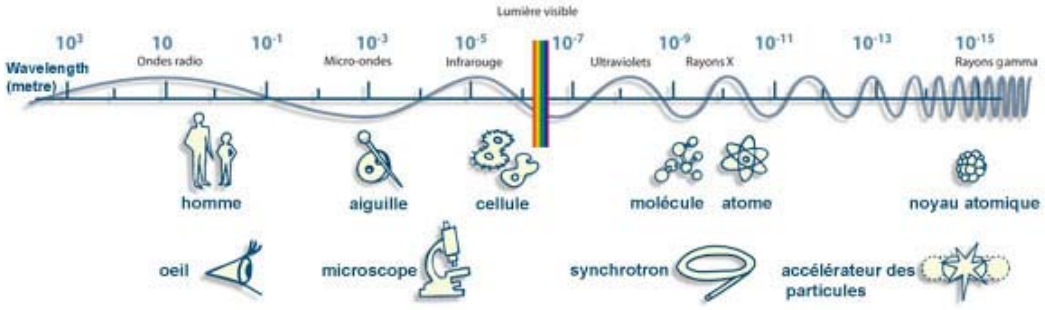


Fig. II.3 Longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques comparées à la taille de quelques objets

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Le principe du synchrotron consiste à accélérer progressivement des paquets d'électrons dans un accélérateur linéaire (linac), puis dans un accélérateur circulaire (booster synchrotron), jusqu'à une énergie de 6 gigaélectronvolts (6GeV) (figure II.4). Les électrons sont alors transférés dans l'anneau de stockage où ils circulent pendant des heures à énergie constante. Ils produisent alors des faisceaux de lumière synchrotron, très intenses, qui alimentent une quarantaine de lignes de lumière (stations d'expériences où travaillent les chercheurs) dans le hall d'expériences (figure II.5). Après traitement par des instruments d'optique (miroirs, monochromateurs) dans la cabine optique, la lumière synchrotron éclaire l'échantillon à étudier, positionné dans la cabine d'expérience. Un détecteur recueille les données au cours de l'expérience.

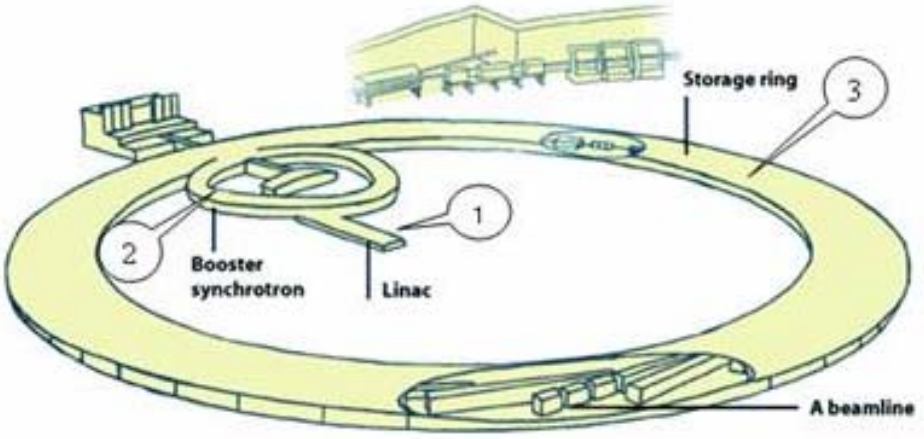


Fig. II.4 Schéma du synchrotron

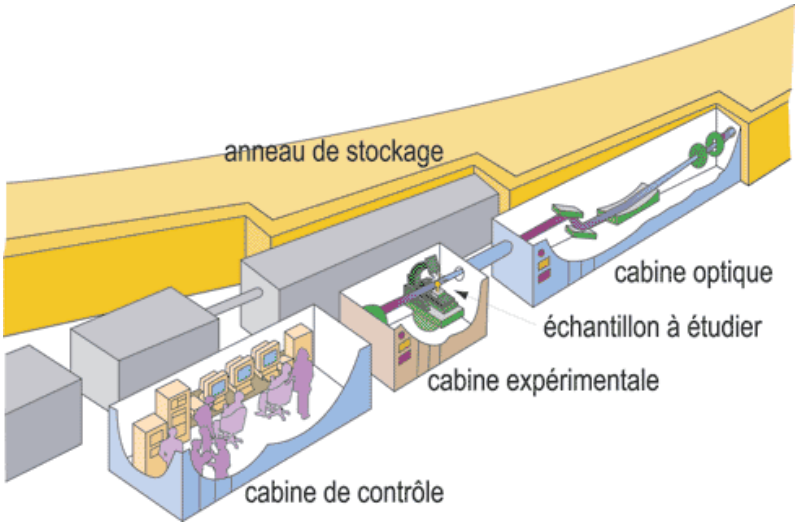


Fig. II.5 Composants d'une ligne de lumière

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

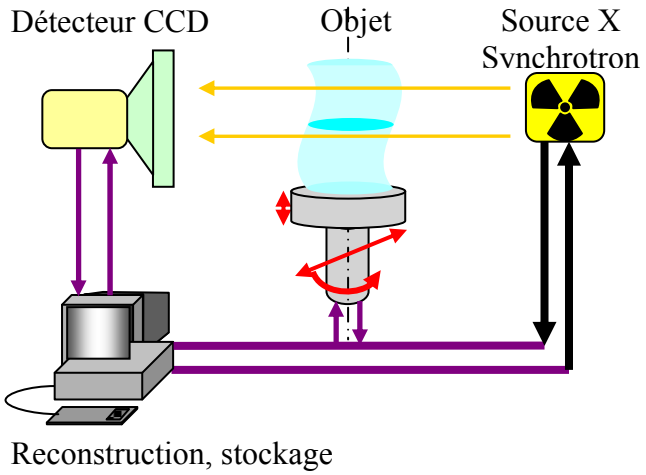


Fig. II.6 Schéma de l'obtention d'images tomographiques

Les images tomographiques de nos matériaux ont été obtenues à l'ESRF sur la ligne ID19. La figure II.6 schématise le mode d'acquisition des images dans cette ligne. La distance entre la source de rayons X et l'échantillon à étudier est de 150m. Cette grande distance, associée à la petite taille de la source (dimensions : 120µm x 30µm), garantit le parallélisme du faisceau. Le zirconium contenu dans nos matériaux possède un fort numéro atomique par rapport aux éléments constituant la phase vitreuse : ceci le rend beaucoup plus absorbant des rayons X. Des images avec un fort contraste entre le verre et la zircone peuvent ainsi être obtenues. La taille de l'éprouvette est calculée à partir de la loi de Beer Lambert :

$$N_t = N_0 e^{-\mu L} \qquad \text{Equ. II.1}$$

Pour un matériau homogène d'épaisseur L qui reçoit un faisceau parallèle de N_0 photons monochromatiques, le nombre de photons transmis est de N_t. µ est une caractéristique du matériau et représente le coefficient d'atténuation linéique des rayons X. Selon Buffière [BUF 02], au-dessous de 200keV, pour une énergie des photons incidents E, µ est proportionnel à la masse volumique et au numéro atomique Z de l'élément traversé :

$$\mu \propto \rho \frac{Z^4}{E^3} \qquad \text{Equ. II.2}$$

Dans notre cas, la phase zircone est plus lourde en densité que la phase vitreuse. Les éléments constituants de la zircone sont le zirconium (Z_{Zr}=40) et l'oxygène (Z_O=8). Les éléments dans la phase vitreuse sont principalement le silicium (Z_{Si}=14), l'aluminium (Z_{Al}=13) et l'oxygène (Z_O=8). La grande différence en numéro atomique et masse volumique crée un grand écart entre les coefficients d'atténuation, à l'origine d'un bon contraste d'image entre les constituants.

K.Madi [MAD 06] a calculé l'épaisseur maximale pour un matériau THTZ en supposant qu'il est entièrement constitué de zircone. En pratique, la condition qui permet d'obtenir une image de l'échantillon est conditionnée par une valeur minimale du rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente (I_t/I_i) de 10%. Pour nos conditions de travail, avec une énergie incidente de 40keV, la relation de Beer Lambert conduit à une épaisseur d'environ 500µm. Les éprouvettes sont usinées sous forme de cylindres (ou de parallélépipèdes) de

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

diamètre (côté) 500µm et d'une hauteur de 15mm (figure II.7). L'éprouvette est collée sur un barreau d'alumine et fixée dans le porte-échantillon. Durant l'acquisition d'images, le porte-échantillon tourne de 180° par pas de 0,2°: 900 projections sont ainsi enregistrées. La procédure prend à peu près 15 minutes. Un traitement par ordinateur permet de reconstruire numériquement une image 3D (figure II.8) de taille 2048 pixels x 2048 pixels x 2048 pixels avec une taille de pixel (résolution) d'environ 0,7µm.

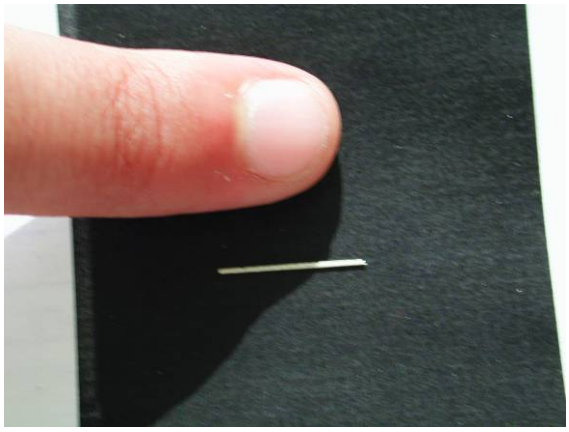


Fig. II.7 Eprouvette de tomographie X

Fig. II.8 Image 3D reconstruite

Un four à haute température installé par Sylvain Gailliègue (Centre des Matériaux de MINES-ParisTech) a été utilisé pour obtenir des images à haute température. Spécialement conçu pour être adapté à la ligne ID19 (figure II.9), il a une forme cubique d'une quinzaine de centimètres de côté. Deux fenêtres transparentes aux rayons X permettent à ces derniers de traverser le four depuis la fente-source des rayons X vers le récepteur CDD. La température maximale qu'il peut atteindre est de 1700°C ; la carcasse du four et les connexions électriques sont refroidies à l'eau. L'évolution de la microstructure 3D a été étudiée au cours du cycle thermique illustré par la figure II.10. La petite taille des éprouvettes permet d'abréger la durée des essais en montant rapidement (30°C/min) jusqu'à 800°C. La vitesse est ensuite réduite à 15°C/min pour le passage de la transformation de phase, au chauffage et au refroidissement

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

(entre 800°C et 1250°C). Un palier de température de 15 minutes est réalisé avant chaque acquisition d'image.

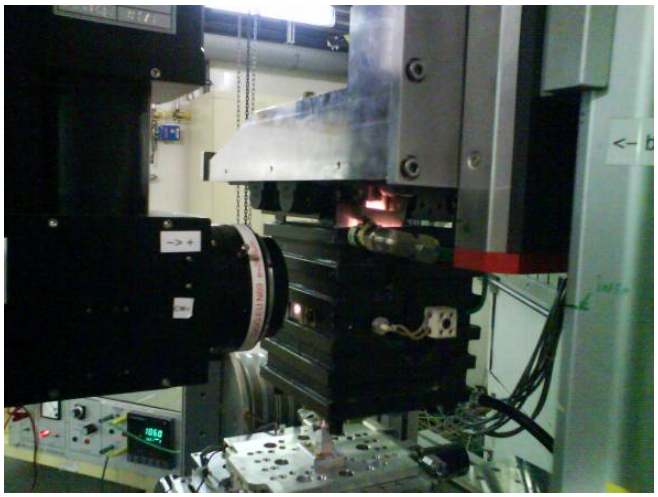


Fig. II.9 Ligne ID19 équipée du four pour la microtomographie à haute température

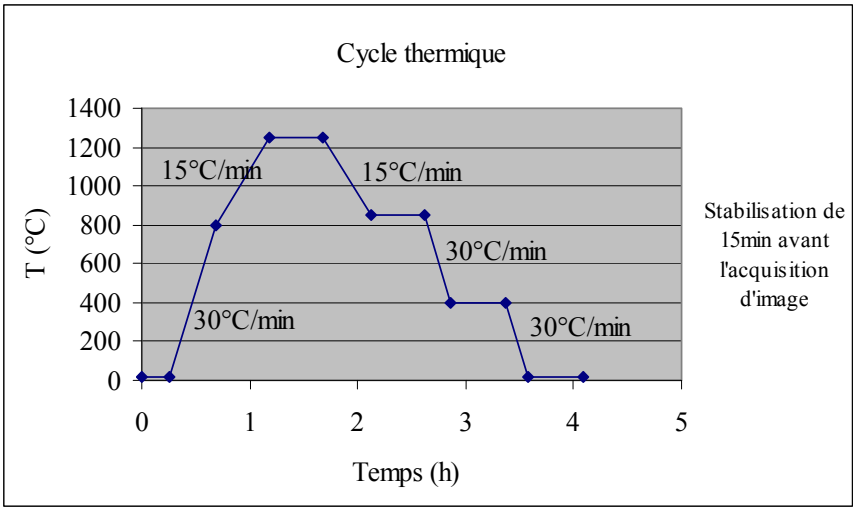


Fig. II.10 Cycle thermique utilisé pour les microtomographies à haute température

II. 2 Sélection et maillage des volumes 3D

II. 2. 1 Artefacts et seuillage des volumes

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

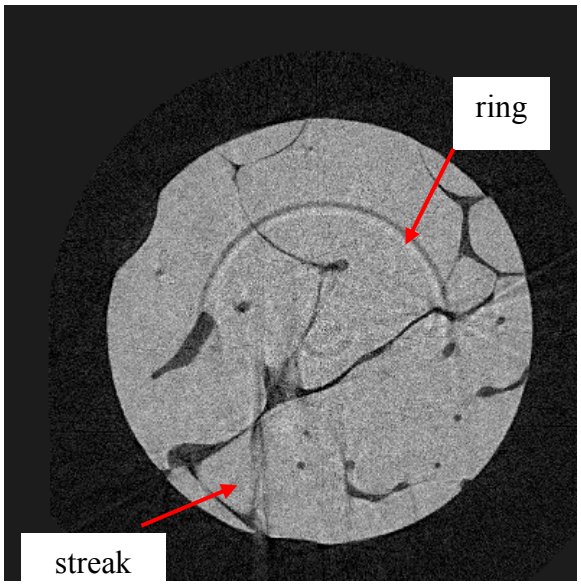


Fig. II.11 Tranche d'une image 3D obtenue par tomographie X

Il est fréquent qu'une image 3D reconstruite contienne beaucoup d'informations parasites dites « bruit » ou « artefacts » qui nuisent à la qualité des images et perturbent les analyses de celles-ci. Parmi ces artefacts, les « rings » et les « streaks » sont les plus fréquents (figure II.11).

Les « rings » sont causés par des défauts du système optique. Ces défauts peuvent se trouver dans le monochromateur multicouche ou le détecteur. A chaque projection d'image, le même défaut crée une image parasite dans une zone de plusieurs pixels. Après un tour d'acquisition d'image, ce défaut se retrouve sous la forme d'un anneau de défaut entier centré sur l'axe de rotation de l'objet. Plusieurs méthodes existent pour enlever ce genre défaut. Comme ces défauts proviennent du système, une méthode simple consiste à réaliser un essai « blanc » qui permet d'obtenir une image caractéristique des artefacts. En soustrayant cette image des images obtenues lors des essais, on peut obtenir des images plus nettes et débarrassées des « ring artefacts ». Mais comme les conditions d'essai peuvent varier, la méthode la plus fréquemment utilisée consiste en un post-traitement mathématique réalisé par ordinateur : c'est cette méthode que nous avons utilisée.

Les « streaks » sont formés par plusieurs facteurs. Ils sont souvent causés par une différence de coefficient d'atténuation entre les phases constituantes. Dans un matériau monophasé avec une épaisseur suffisamment faible pour permettre une bonne traversée des rayons X, les « streaks » ne vont pas apparaître. Dans les matériaux biphasés, si l'énergie des rayons X n'est pas assez haute, la phase absorbante ne peut laisser que trop peu de rayons traverser. Du coup l'image prise « à l'ombre » de cette phase manque d'informations morphologiques, ce qui se traduit par un « streak artefact ». Par exemple, dans le domaine médical, une fausse dent en métal entraîne des « streaks » lors d'un scanner de la cavité buccale. Un nombre insuffisant de clichés cause également des « streaks ». Après reconstruction, l'image 3D manque d'information pour reconstituer la morphologie des zones fortement torturées qui apparaissent sous forme d'un « streak artefact ».

Les images tomographiques 3D des éprouvettes de THTZ révèlent deux phases constitutives des matériaux avec des niveaux de gris différents : la zircone, plus absorbante, apparaît plus claire que la phase vitreuse. La figure II.12 représente l'histogramme des niveaux de gris dans

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

un volume du ZS. Le niveau de gris de chaque pixel codé sur 8 bit : la valeur de luminosité de chaque pixel est comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc). L'identification des deux phases et l'obtention d'une image binaire, préalable nécessaire aux analyses d'image et aux simulations par éléments finis, nécessite de seuiller les deux phases constitutives selon leurs niveaux de gris.

Fig. II.12 Histogramme typique des niveaux de gris dans un volume du ZS

Tous les volumes analysés dans ce travail sont de forme cubique pour des raisons suivantes :
1. Dans les simulations par éléments finis, il est plus facile d'exercer contraintes ou déformations sur une surface plane.
2. Un maillage en 3D est plus aisément réalisable sur un volume constitué uniquement de surfaces extérieures planes que s'il existe des courbures.

La figure II.13 représente la tranche numéro 249 suivant les trois axes d'un volume de 500 pixels x 500 pixels x 500 pixels du matériau ZS. Malgré le post-traitement permettant de « nettoyer » les images, un léger bruit persiste. Par exemple, dans le plan XY, un souvenir des « rings artefacts » reste visible. Ils se retrouvent dans les plans XZ et YZ sous forme de hachures. On peut noter également que la distribution en taille des dendrites présente une dispersion relativement importante.

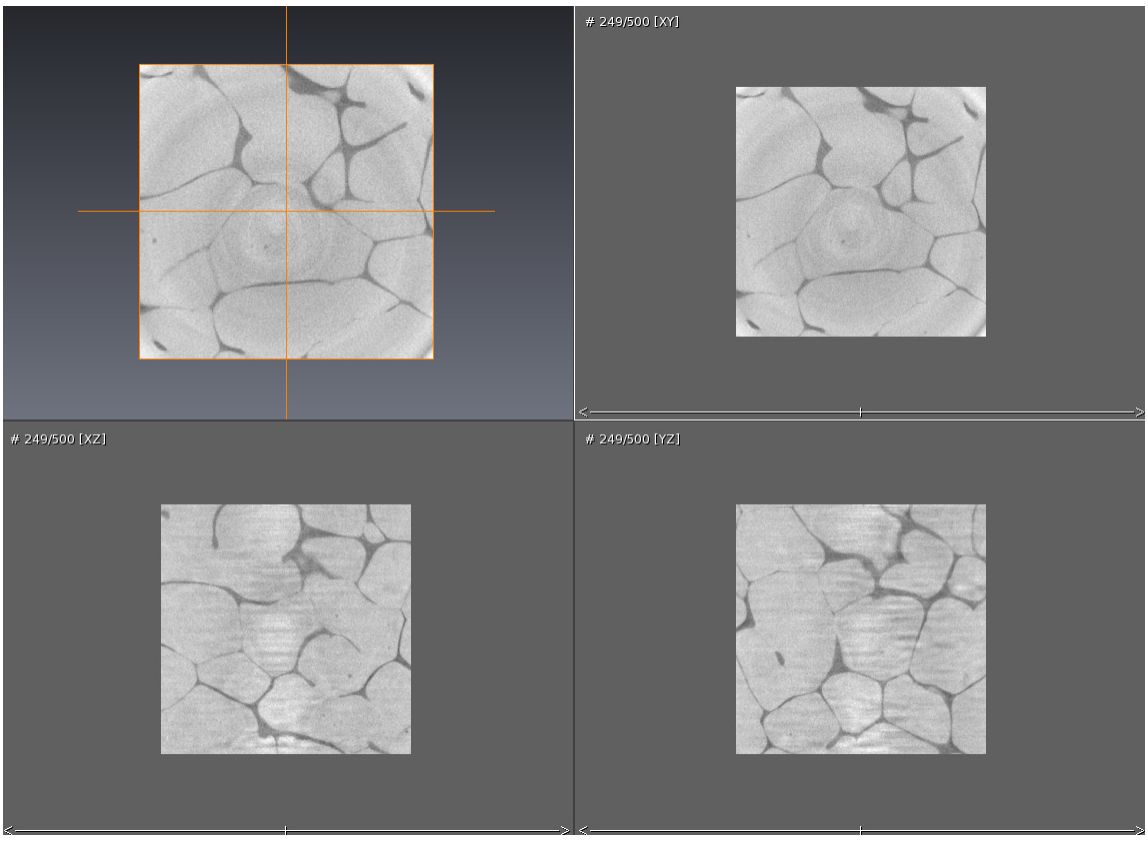
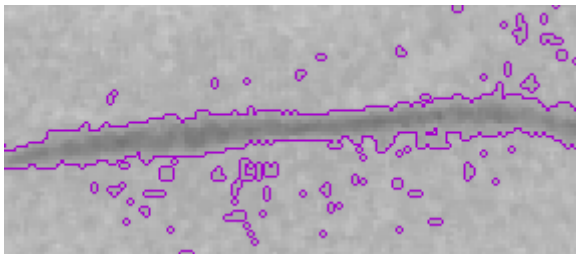


Fig. II.13 Tranches coupées suivant les trois axes
dans un échantillon cubique de ZS

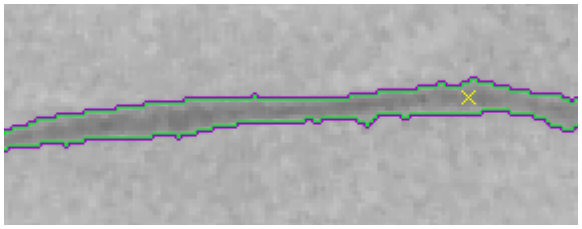
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

La figure II.14 illustre le principe d'un seuillage par niveau de gris. Lorsqu'on sélectionne un endroit qui se trouve dans le volume de la zircone, un marqueur rouge sur l'histogramme indique son niveau de gris. La zircone étant plus claire que le verre, elle a un niveau de gris plus proche du blanc (255). Il reste juste à définir la frontière gauche pour la zircone dans l'histogramme. Par exemple, un niveau de seuillage fixé à 170 signifie que les pixels qui ont un niveau de gris entre 170 et 255 seront supposés appartenir à la phase de zircone, les autres au verre. La figure II.14 (b) illustre le résultat de cette segmentation. La frontière créée par ce seuillage, représentée en violet, ne correspond manifestement pas à la frontière réelle entre la zircone et la phase vitreuse. Ce niveau de seuillage tend par ailleurs à sous-évaluer le pourcentage volumique de zircone. Un seuillage à 165 donne une frontière plus correcte.

(a)

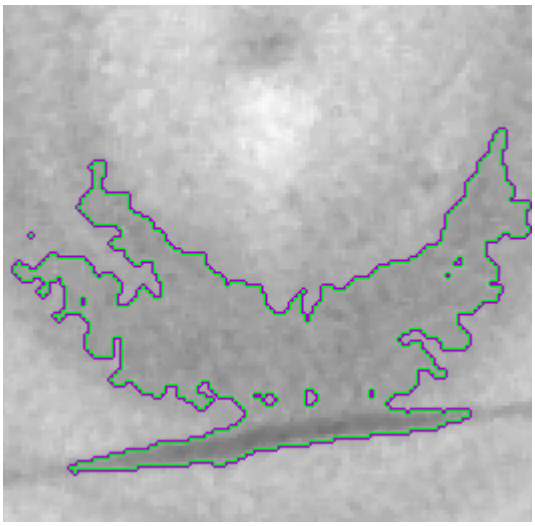


(b)



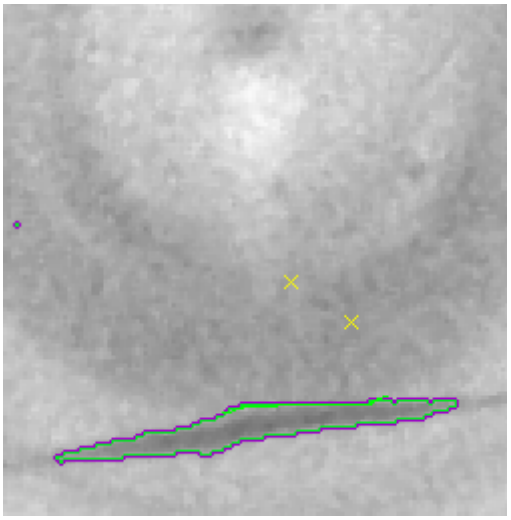
(c)

Fig. II.14 Seuillage en niveau de gris
(a) seuillage à 170 sur l'histogramme de niveau de gris ;
(b) seuillage à 170 ; (c) seuillage à 165



(a)

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(b)

Fig. II.15 (a) Image avec ring artefact (b) Image après enlèvement « manuel » du ring

Ce seuillage automatique nécessite toutefois une vérification. Par exemple, dans la figure II.15 (a), le ring artefact dans plusieurs tranches des images n'a pas été détecté par le seuillage en niveau de gris : la frontière doit alors être redessinée manuellement. Après seuillage du volume, une étape de lissage (smooth labels dans Avizo) est réalisée sur le volume pour lisser la frontière entre les phases. Cette action ôte le bruit au niveau des interfaces et crée une frontière conforme à la morphologie réelle. Cette opération facilite également par la suite la création d'un maillage harmonieux. Le lissage laisse toutefois dans le volume sain quelques amas de pixels parasites sous forme d'ilots, ôtés manuellement grâce à l'outil « remove islands » disponible dans Avizo). Après seuillage en niveau de gris et enlèvement des bruits, on obtient un volume segmenté à deux phases représentatif de la morphologie réelle du matériau (figure II.16).

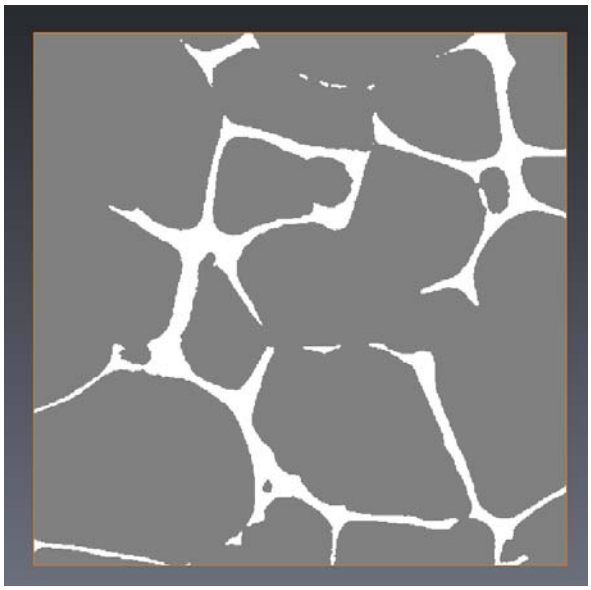


Fig. II.16 Section de volume biphasé créé par Avizo

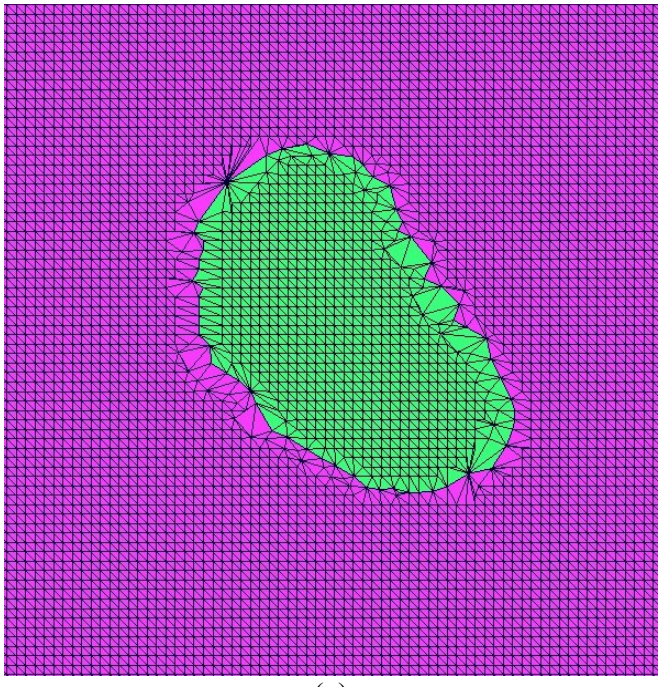
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

II. 2. 2 Création et amélioration du maillage 3D

Pour réaliser des calculs par éléments finis sur un échantillon 3D de microstructure réelle, la réalisation préalable d'un maillage est obligatoire. Cette création de maillage débute par une reconstruction des surfaces interfaces entre le verre et la zircone (isosurface) selon l'algorithme dit du « Marching-Cube » [MAD 06, JEA 09].

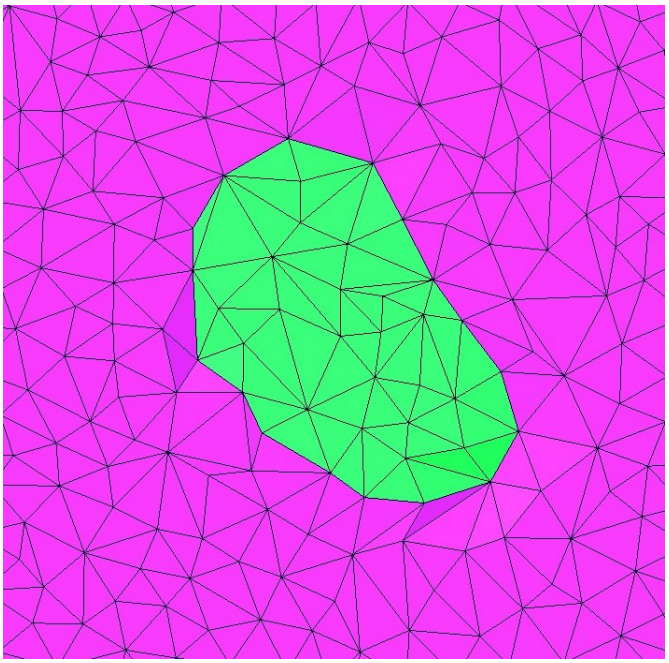
Avant de la création du maillage, le choix d'un volume pertinent est nécessaire. Nous avons choisi un volume de forme cubique pour avoir l'équivalence des trois directions, ce qui facilite les analyses d'images et les tests d'isotropie. La taille du cube doit être commune à tous les matériaux et la plus grande possible pour être la plus représentative de la microstructure. Ces conditions nous ont amenés à une taille de volume élémentaire (VE) de 400 pixels x 400 pixels x 400 pixels, soit 280µm x 280µm x 280µm, qui est le plus grand volume cubique commun que l'on peut extraire de chacune des images 3D. Pour le ZS, la sélection d'un cube de taille 500 pixels x 500 pixels x 500 pixels a pu être réalisée. La zircone dans ces volumes doit percoler et être répartie de manière homogène. Les zones contenant des amas de phase vitreuse ou des porosités sont évitées.

Un premier maillage de l'isosurface est ensuite réalisé par le logiciel Avizo qui triangule la surface extérieure du volume et l'interface entre la zircone et le verre. Ce premier maillage est extrêmement fin : la longueur moyenne des côtés des triangles est d'environ 0,8 pixel (0,56µm). La figure II.17(a) représente une superficie d'environ 50 pixels x 50 pixels. La zone verte représente la phase vitreuse (8% du volume), la partie violette le squelette de zircone. A partir de ce maillage trop fin pour aboutir à des temps de calcul raisonnables, on augmente en plusieurs étapes la taille des triangles. Le choix final de la taille retenue pour les triangles résulte d'un compromis entre une description fidèle de la frontière entre verre et zircone et un nombre raisonnable d'éléments pour la réalisation des calculs ultérieurs (figure II.17(b)). Dans notre cas, ce compromis se situe à une taille moyenne de côté de triangle de 3,6 pixels (2,52µm), ce qui correspond à environ 10000 triangles pour décrire un volume de 280µm x 280µm x 280µm.



(a)

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(b)

Fig. II.17 Maillage créé par Avizo
(a) (taille initiale de 0,8 pixel) ; (b) (taille caractéristique de 3,6 pixels)

Un maillage de l'isosurface créé automatiquement contient toujours des éléments distordus susceptibles de perturber la création ultérieure du maillage 3D. Lorsque la correction automatique n'arrive pas à corriger tous les défauts du maillage, un travail « manuel » est nécessaire pour les rectifier et améliorer ainsi la qualité du maillage.

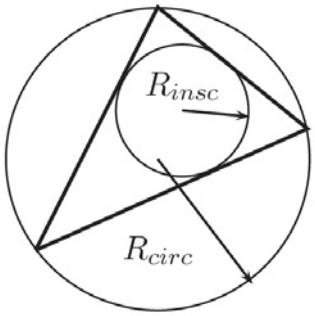
Cinq points sont à vérifier avant la création des tétraèdres :
1. Intersection.
2. Orientation.
3. Rapport de forme bidimensionnel (qualité de triangle).
4. Angle diédral.
5. Rapport de forme tridimensionnel (qualité de tétraèdre).

Les deux premières étapes sont liées à deux critères impératifs pour créer une géométrie valide. Le maillage de l'isosurface ne doit comporter aucune intersection entre les triangles et posséder une orientation correcte de toutes les faces des éléments contenus. Dans un volume sans intersection, l'orientation est réglée automatiquement par le logiciel. Il est toujours souhaitable d'avoir un maillage de bonne qualité, c'est-à-dire dont tous les tétraèdres ont à peu près la même taille et une forme proche du tétraèdre régulier. Pour une géométrie complexe comme la nôtre, une amélioration de la qualité du maillage peut être obtenue par l'amélioration de trois indices : le rapport de forme bidimensionnel, l'angle diédral et le rapport de forme tridimensionnel.

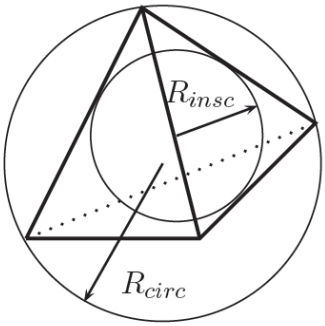
Le rapport de forme bidimensionnel d'un triangle est le rapport entre le rayon du cercle circonscrit et celui du cercle inscrit (figure. II.18(a)). Ce rapport est minimal dans le cas d'un triangle équilatéral. On considère que la qualité du maillage de l'isosurface est satisfaisante dès lors que ce rapport est pour tous les triangles inférieur à 10. L'angle diédral est l'angle

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

formé par les côtés de deux triangles adjacents à leur bord commun. La qualité du maillage est ici conditionnée à une valeur partout supérieure à 10°. Le rapport de forme tridimensionnel, similaire au rapport de forme bidimensionnel, est défini par le rapport entre le rayon de la sphère circonscrite et celui de la sphère inscrite (figure. II.18(b)) : ce rapport se doit d'être partout inférieur à 25. Pour satisfaire ce critère, une démarche itérative est pratiquée : le logiciel Avizo simule une création de tétraèdres à partir d'un maillage de l'isosurface, il localise ensuite l'endroit qui pose problème et l'on corrige localement la triangulation de l'isosurface jusqu'à élimination totale des tétraèdres trop distordus.



(a)

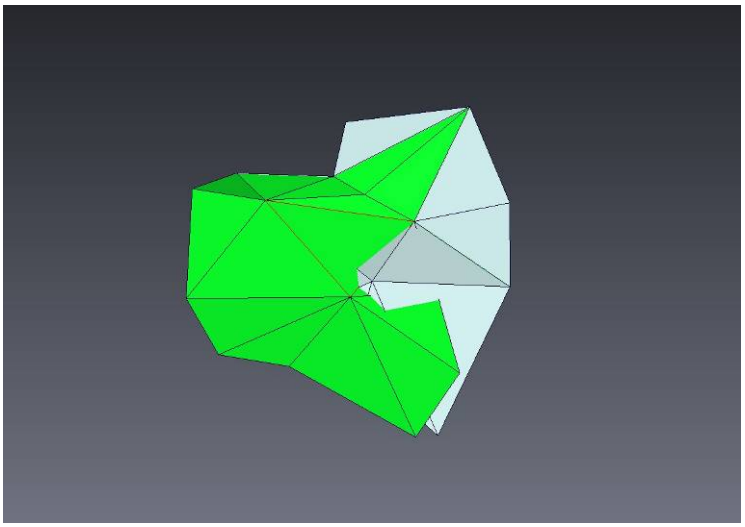


(b)

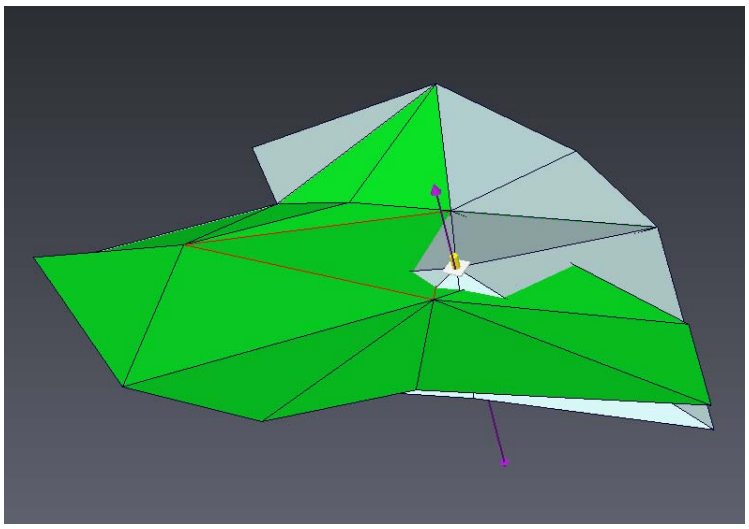
Fig. II.18 Mesure du rapport de forme
(a) bidimensionnel ; (b) tridimensionnel

La correction et l'amélioration « manuelles » sont principalement accomplies en utilisant deux fonctions du logiciel Avizo : « translate vertices » des nœuds et « flip edges » des triangles. La figure II.19 illustre l'élimination d'une intersection. Plusieurs triangles de la surface blanche ont une intersection non nulle avec la surface verte. Pour déconvoluer les deux surfaces, il suffit de positionner le bouton fonctionnel « translate vertices » sur le nœud qui est le point d'intersection des triangles en question et le faire bouger vers le bas, ce qui a pour effet d'écarter les deux surfaces.

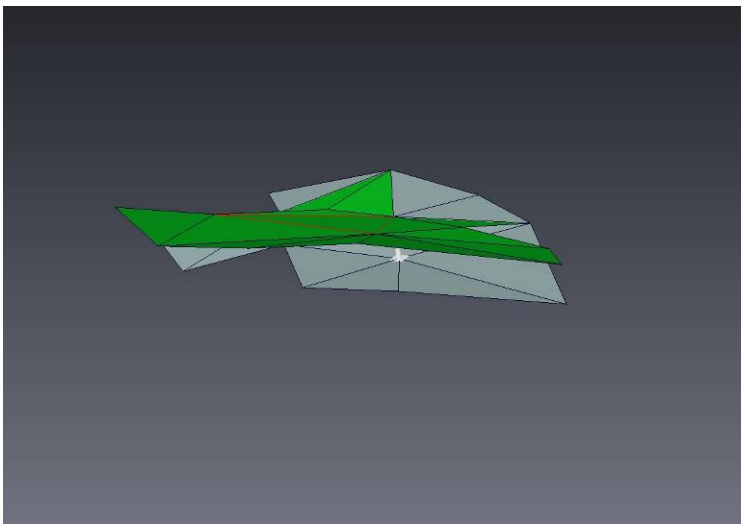
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(a)



(b)

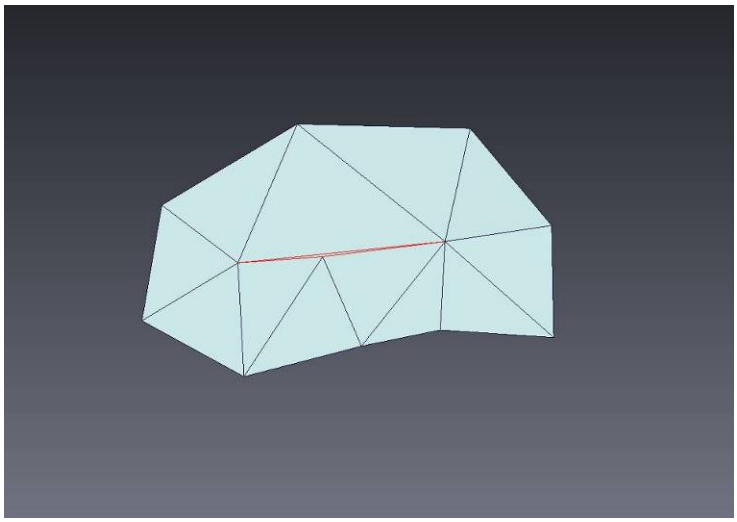


(c)

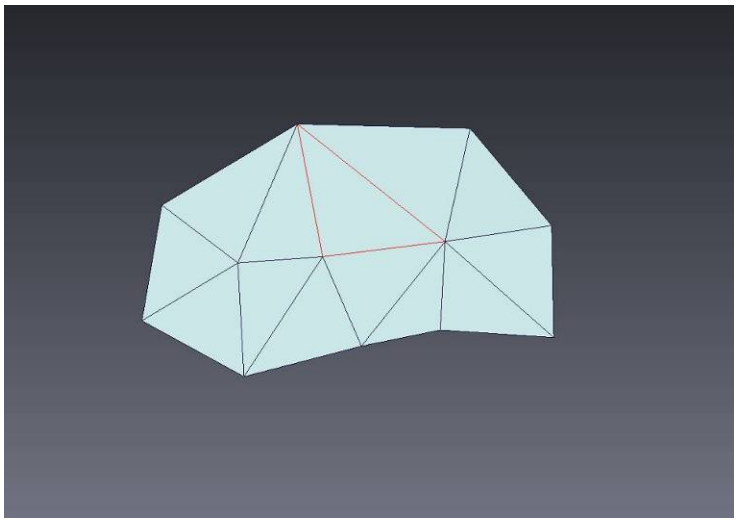
Fig. II.19 Elimination de l'intersection (a) surfaces en intersection ; (b) positionnement du bouton de translation verticale ; (c) élimination de l'intersection

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Concernant le facteur de forme, le triangle rouge dans la figure II. 20(a) est extrêmement élancé. La fonction « flip edges » permet de changer le positionnement de son côté le plus long pour obtenir un maillage de la surface avec des triangles similaires.



(a)

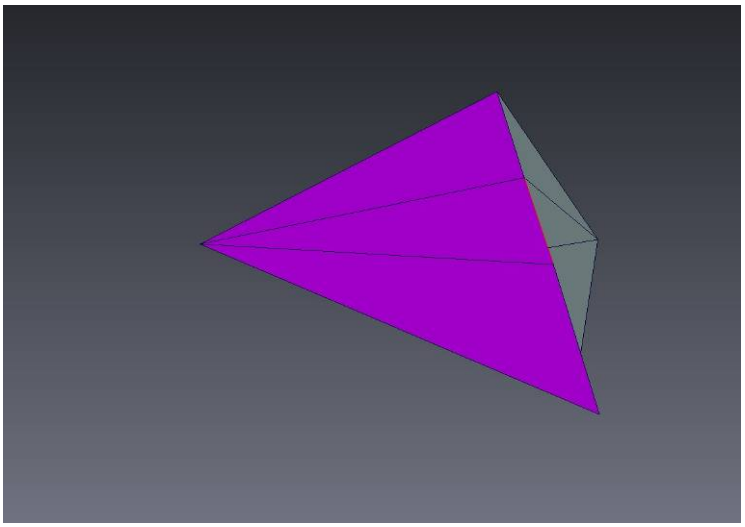


(b)

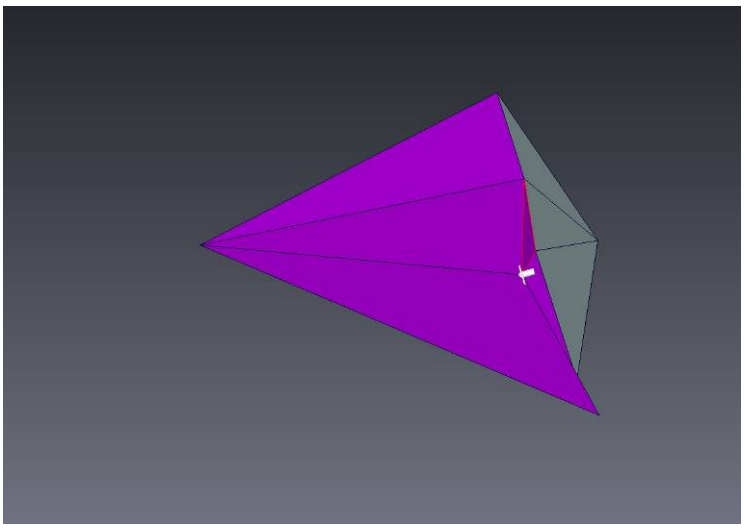
Fig. II.20 Amélioration du rapport d'aspect
(a) avant ; (b) après

Dans la figure II.21, une partie de la surface violette se superpose au plan blanc à droite, créant un angle dièdre proche de 0°. Déplacer le nœud en question vers la gauche décale les deux triangles du plan blanc et augmente l'angle dièdre.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(a)

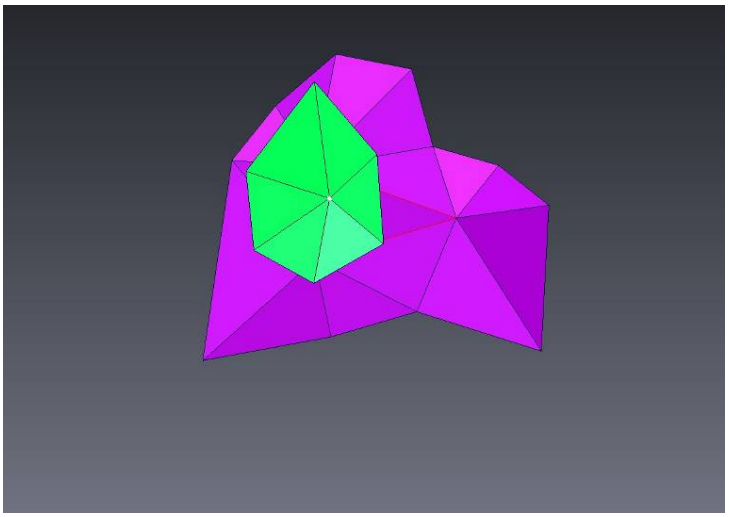


(b)

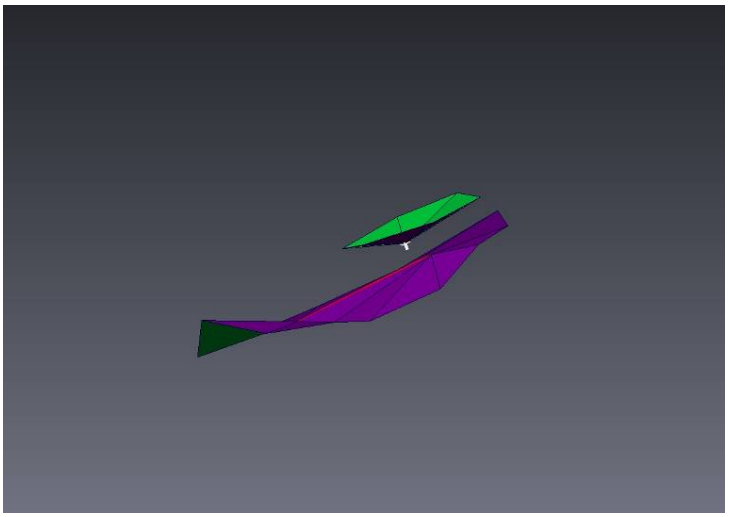
Fig. II.21 Augmentation de l'angle dièdre
(a) avant ; (b) après

La figure II.22 montre un exemple d'amélioration de la qualité des tétraèdres par homogénéisation de la taille des triangles. Les triangles de la surface verte sont beaucoup plus petits que ceux du bas de la surface blanche. La distance entre le nœud pointu dans la surface verte et la surface violette est courte, plus courte que les longueurs des côtés des triangles existant dans les surfaces verte et violette. Le tétraèdre formé ici aurait forcément une forme distordue. L'action de déplacer le nœud en question dans la surface verte vers le haut aura pour effet de diminuer le facteur de forme tridimensionnel des tétraèdres.

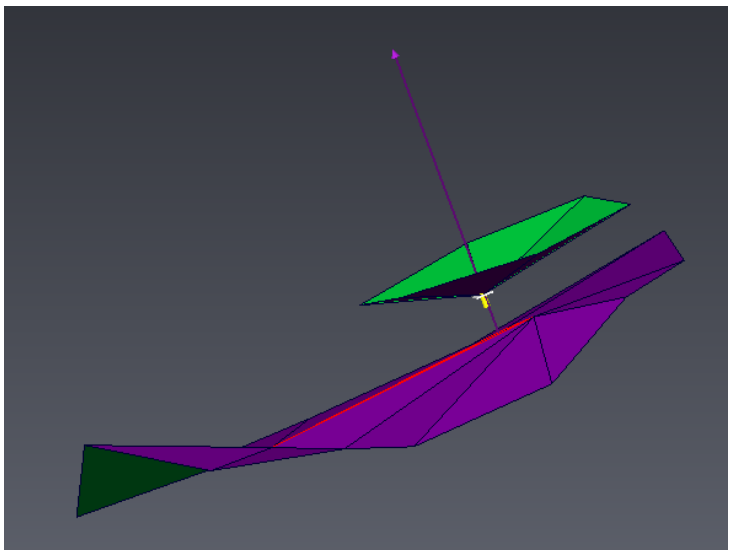
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(a)



(b)

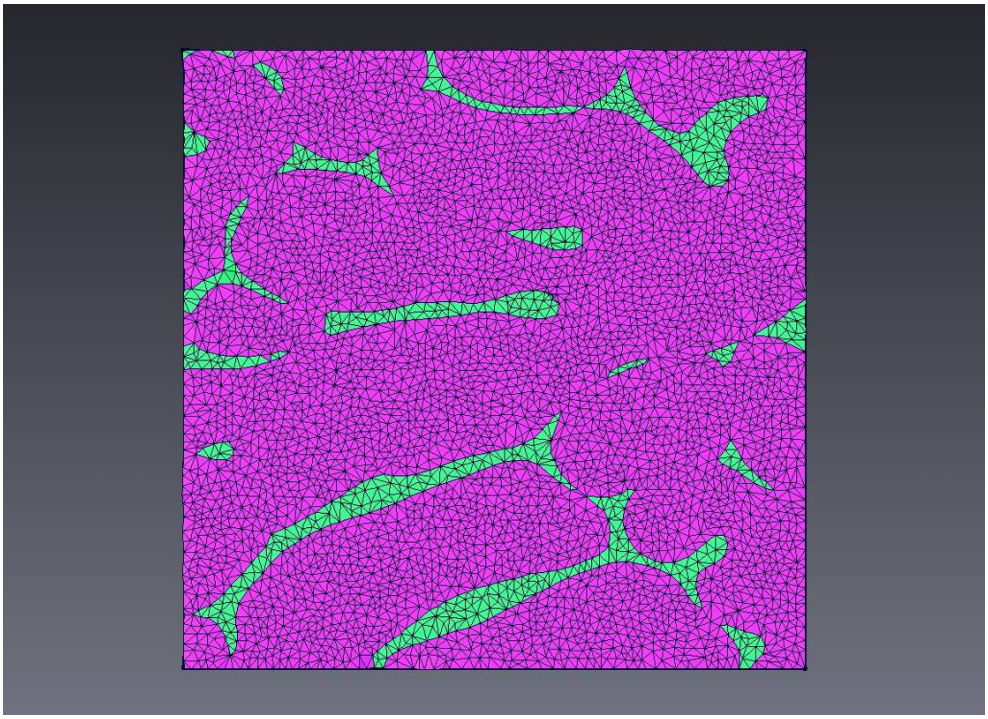


(c)

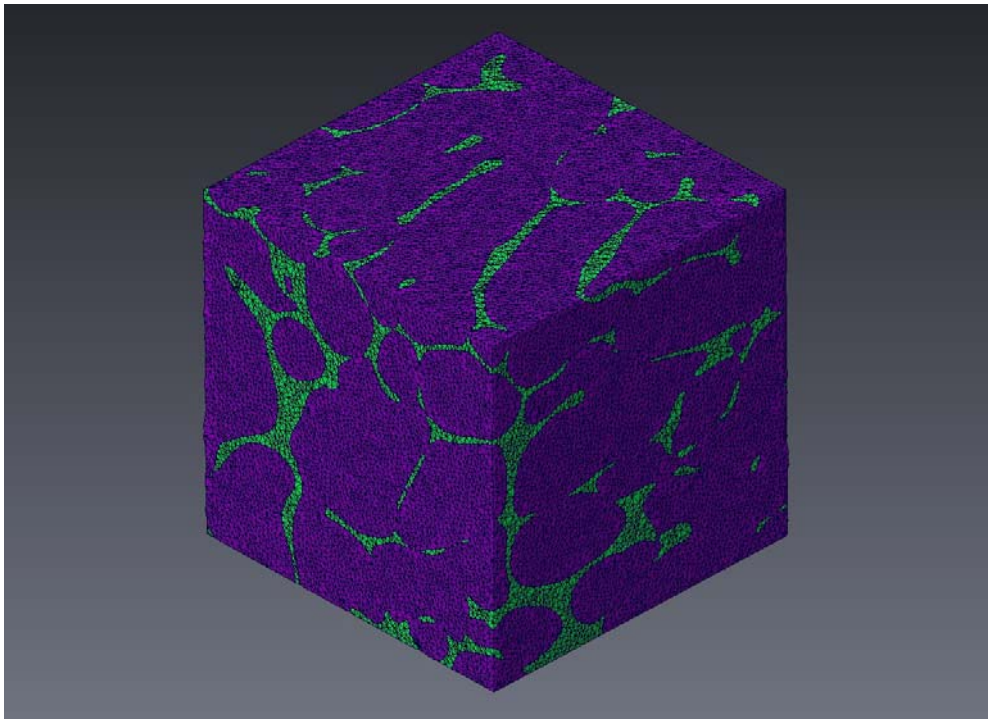
Fig. II.22 Amélioration de la qualité des tétraèdres
(a) Vue du haut ; (b) vue de côté ; (c) translation vers le haut

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Une fois tous les critères satisfaits, le remplissage du volume par des tétraèdres peut commencer. La figure II.23 donne un exemple de surface maillée après corrections.



(a)



(b)

Fig. II.23 Maillage de l'isosurface (a) vue d'une section ; (b) vue du volume (le violet représente la zircone, le vert, le verre)

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

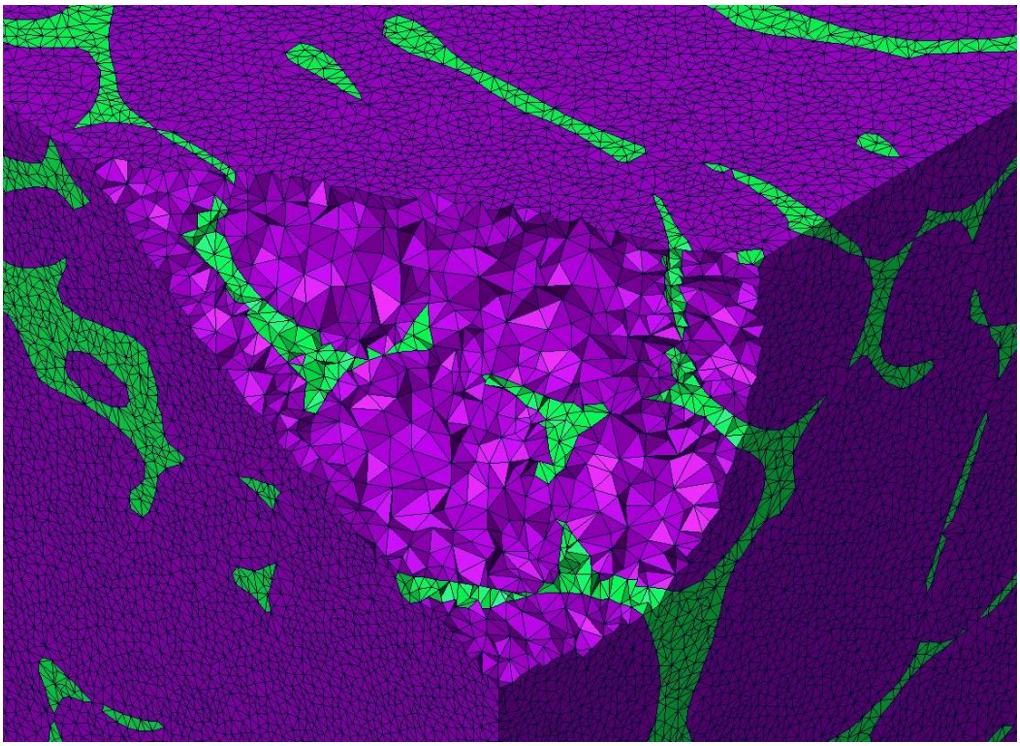


Fig. II.24 Tétraèdres créés dans l'intérieur du volume

La figure II.24 représente un exemple de maillage 3D. Ce volume de 280µm x 280µm x 280µm contient 781440 éléments et 146987 nœuds. La densité du maillage, de 28µm^3 par élément, est typique de celles utilisées dans ce travail. D'après K.Madi [MAD 06], ce raffinement du maillage est suffisant puisque, à partir d'une densité de 43µm^3/élément, la précision d'un calcul élastique n'augmente plus que de 0,5%.

II. 3 Méthodes d'analyse morphologique

Le THTZ, fabriqué par électro-fusion, possède des propriétés spécifiques par rapport aux autres réfractaires. Dans le cadre de ce travail, des analyses morphologiques sur la microstructure des matériaux ont été réalisées, dans le but de comprendre l'effet de la morphologie sur les propriétés mécaniques et chimiques. Des outils de morphologie mathématique ont été largement appliqués dans ces analyses.

La morphologie mathématique a été inventée en 1964 par Georges Matheron et Jean Serra dans les laboratoires de MINES-ParisTech [SER 69, SER 82]. Son développement a toujours été fortement motivé par des applications industrielles. Le développement de la morphologie mathématique a été inspiré par des problèmes de traitement d'images. Après les étapes d'acquisition et de numérisation, les traitements d'images assurent les transformations d'images et les calculs permettant une interprétation des images traitées. Ces traitements fournissent en particulier des outils de filtrage, segmentation, quantification et modélisation d'images. Ce chapitre commencera par présenter des opérateurs de base, tels que l'érosion et la dilatation, ainsi que deux opérations qui sont liées, l'érosion ultime et la reconstruction géodésique. Ensuite, les paramètres à analyser et les outils utilisés seront expliqués.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

II. 3. 1 Opérateurs de base

Une des idées de base de la morphologie mathématique est d'étudier ou de traiter un ensemble à l'aide d'un autre ensemble, appelé élément structurant, qui sert de sonde. A chaque position de l'élément structurant, on regarde s'il touche ou s'il est inclus dans l'ensemble initial. En fonction de la réponse, un ensemble de sortie est construit. On obtient ainsi des opérateurs de base qui sont relativement intuitifs.

II. 3. 1. 1 Erosion et érosion ultime

L'érosion, symbolisée par Θ, est un opérateur de base de la morphologie mathématique. L'opération d'érosion s'écrit :

$$Y = X \Theta B \qquad \text{Equ. II.3}$$

Soit un ensemble X, B est l'élément structurant et Y l'ensemble X érodé par l'élément structurant B [DIL 04]. L'opération d'érosion consiste à déplacer le centre de l'élément structurant sur chaque pixel de l'ensemble à éroder et à se poser la question suivante : "est-ce que l'élément structurant est complètement inclus dans l'ensemble X ?" L'ensemble des positions du centre de l'élément structurant B répondant par l'affirmative à cette question forme un nouvel ensemble Y, qui est l'érodé de X (figure II.25).

Les objets de taille inférieure à celle de l'élément structurant disparaissent et les autres objets sont "amputés" d'un morceau correspondant à la taille de l'élément structurant.

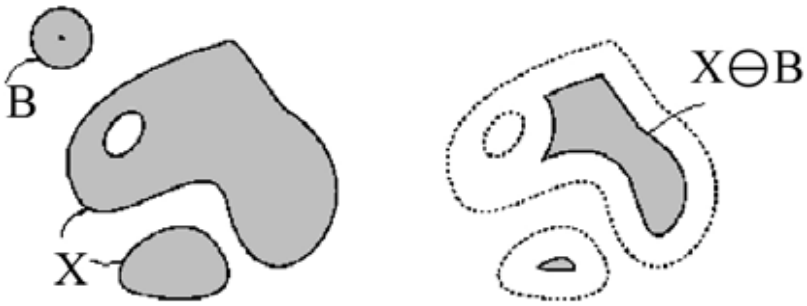


Fig. II.25 Illustration de l'érosion :
(à gauche) Ensemble X et élément structurant B ; (à droite) X érodé par B [DIL 04]

L'érosion consiste à continuer d'éroder un ensemble jusqu'à ce que la taille de l'ensemble résultant devienne plus petite que l'élément structurant. Ceci est appelé érosion ultime [COS 85], soit l'ensemble X présenté sur la figure II.26. Les érodés ultimes U(X) d'un ensemble X, apparaissant au cours d'une succession d'érosions de X, sont constitués par l'union des composantes connexes Y(x) qui disparaissent lors d'une érosion de taille λ+dλ.

Appelons Y_1 l'érodé de taille λ et Y_2 l'érodé de taille λ+dλ :

$$Y_1 = E^{\lambda B}(x),\ Y_2 = E^{(\lambda+d\lambda)B}(x) \qquad \text{Equ. II.4}$$

Les érodés ultimes U λ(x) d'occurrence λ, peuvent être obtenus par différence entre Y1 et Y2, dilaté géodésiquement par rapport à Y1, c'est-à-dire :

$$U^{\lambda}(x) = Y_1 - D_{Y1}^{\infty}(Y_2) \qquad \text{Equ. II.5}$$

Par union, on obtient finalement :

$$U(X) = \bigcup_{\lambda} U^{\lambda}(x) \qquad \text{Equ. II.6}$$

Dans la pratique, on utilise l'ensemble des érodés ultimes pour marquer les principales parties convexes d'un objet. Ainsi les érodés ultimes permettent de séparer et de compter des particules qui se chevauchent ou qui se touchent.

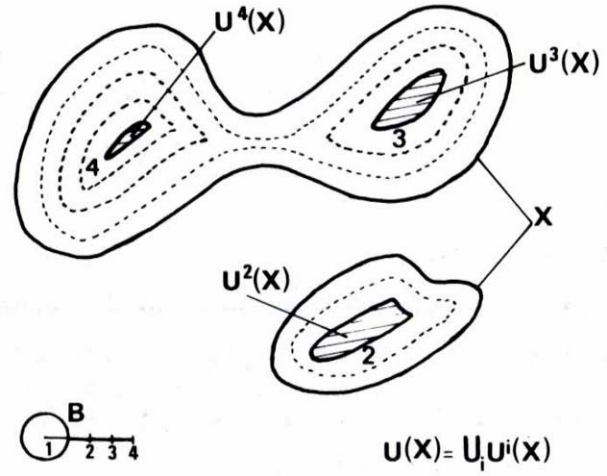


Fig. II.26 Erosion ultime de l'ensemble X ($U^i(X)$ sont des marqueurs retrouvés) [COS 85]

II. 3. 1. 2 Dilatation et reconstruction géodésique

La dilatation est l'opération duale de l'érosion. Elle est symbolisée par $\oplus$. L'opération de dilatation s'écrit :

$$Y = X \oplus B \qquad \text{Equ. II.7}$$

Soit un ensemble X, B l'élément structurant et Y l'ensemble X dilaté par l'élément structurant B [DIL 04]. La dilatation consiste à déplacer le centre de l'élément structurant sur chaque pixel de l'ensemble X et à se poser la question suivante : "est-ce que l'élément structurant touche l'ensemble X ?" L'ensemble des points répondant positivement à cette question constitue le nouvel ensemble Y, dilaté de X. Les objets situés à une distance inférieure à la taille de l'élément structurant fusionnent (voir figure II.27). Tous les objets de l'ensemble X "grossissent" d'une partie correspondant à la taille de l'élément structurant.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

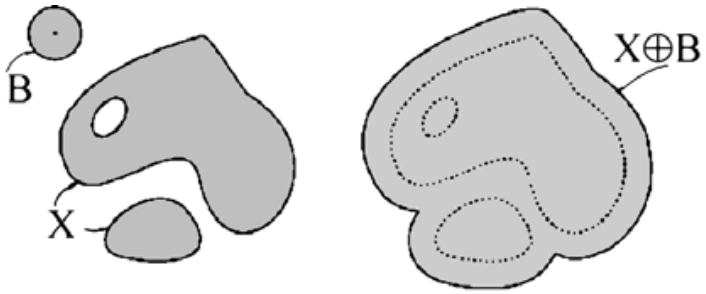


Fig. II.27 Illustration de la dilatation :
(à gauche) Ensemble X et élément structurant B ; (à droite) X dilaté par B [DIL 04]

La dilatation géodésique prend en compte uniquement la partie dilatée à partir d'un ensemble prédéfini [COS 85]. Considérons un ensemble $Y \subset X$. On appellera dilatation de Y par λB selon les principes géodésiques de X (ou plus simplement la dilatation géodésique de Y par λB selon X), notée $Dg_X^{\lambda B}(Y)$, l'ensemble des points x tel que, x appartenant à X, λB centré en x forme une intersection non nulle avec Y (figure II.28). Ce qui s'exprime :

$$Dg_X^{\lambda B}(Y) = \left\{ x \in X, \lambda B_X(x,\lambda) \bigcap Y \neq 0 \right\} \qquad \text{Equ. II.8}$$

Où B_X représente la boule géodésique de rayon λ centrée en y et définie par :

$$B_X(x,\lambda) = \left\{ y \in X, d_X(x,y) < \lambda \right\} \qquad \text{Equ. II.9}$$

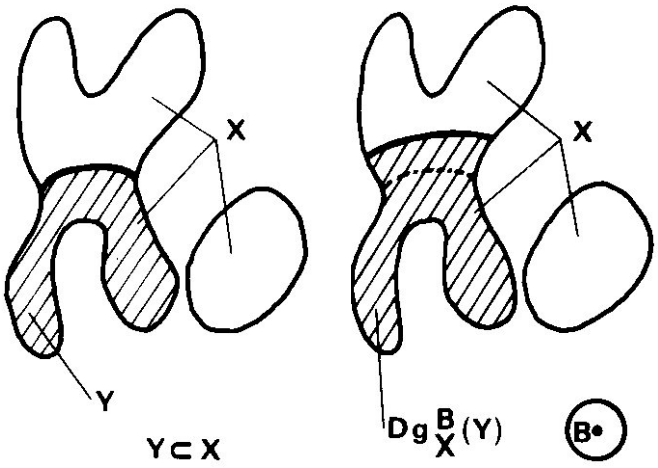


Fig. II.28 Illustration de la dilatation géodésique :
(à gauche) Ensemble X et sous-domaine Y ;
(à droite) Dilatation géodésique de Y par l'élément structurant B [COS 85]

La reconstruction géodésique est basée sur une succession de dilatations géodésiques d'un sous-ensemble Y dans l'ensemble X. Dans la figure II.29, Y est en rouge, les frontières des trois successions de dilatation géodésique sont représentées par les lignes noires. Une dilatation géodésique de taille suffisante permet de reconstruire complètement la composante connexe de X marquée par Y. Ce raisonnement pratiqué en 2D peut également s'appliquer en 3D.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

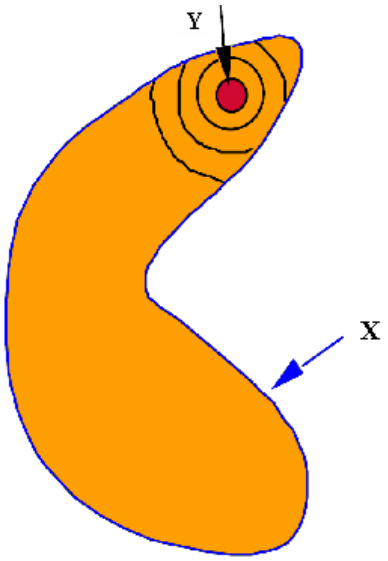


Fig. II.29 Dilatation géodésique du sous-domaine Y dans l'ensemble X [PEY 08]

II. 3. 2 Paramètres analysés

II. 3. 2. 1 Percolation

La percolation géométrique est un concept de morphologie mathématique. C'est un phénomène qui a été étudié pour la première fois en 1957 par Hammersley. T. Kanit [KAN 03] a utilisé ce concept pour reconstruire les parties connexes d'une phase dans un milieu hétérogène. On peut dire qu'un ensemble X est connexe si, à toute paire de points x1 et x2 appartenant à X, on peut faire correspondre au moins un chemin les reliant totalement inclus dans X. On définit alors le taux de percolation (Tp) d'un ensemble X comme étant le rapport de la mesure de l'ensemble percolé par la mesure de l'ensemble de départ :

$$Tp = \frac{Mes(Xp)}{Mes(X)} \qquad \text{Equ. II.10}$$

Pour rechercher les chemins de percolation d'une image 3D, on reconstruit par dilatation géodésique l'ensemble R, qui est l'image par le marqueur x qui est le bord de l'image (figure II.30) [MAD 06]. On dit qu'un matériau percole d'un point de vue géodésique si un marqueur situé à un bord de l'image atteint l'autre bord de l'image. Le calcul de la percolation 3D revient, en fait, à calculer une reconstruction géodésique d'un ensemble binaire.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

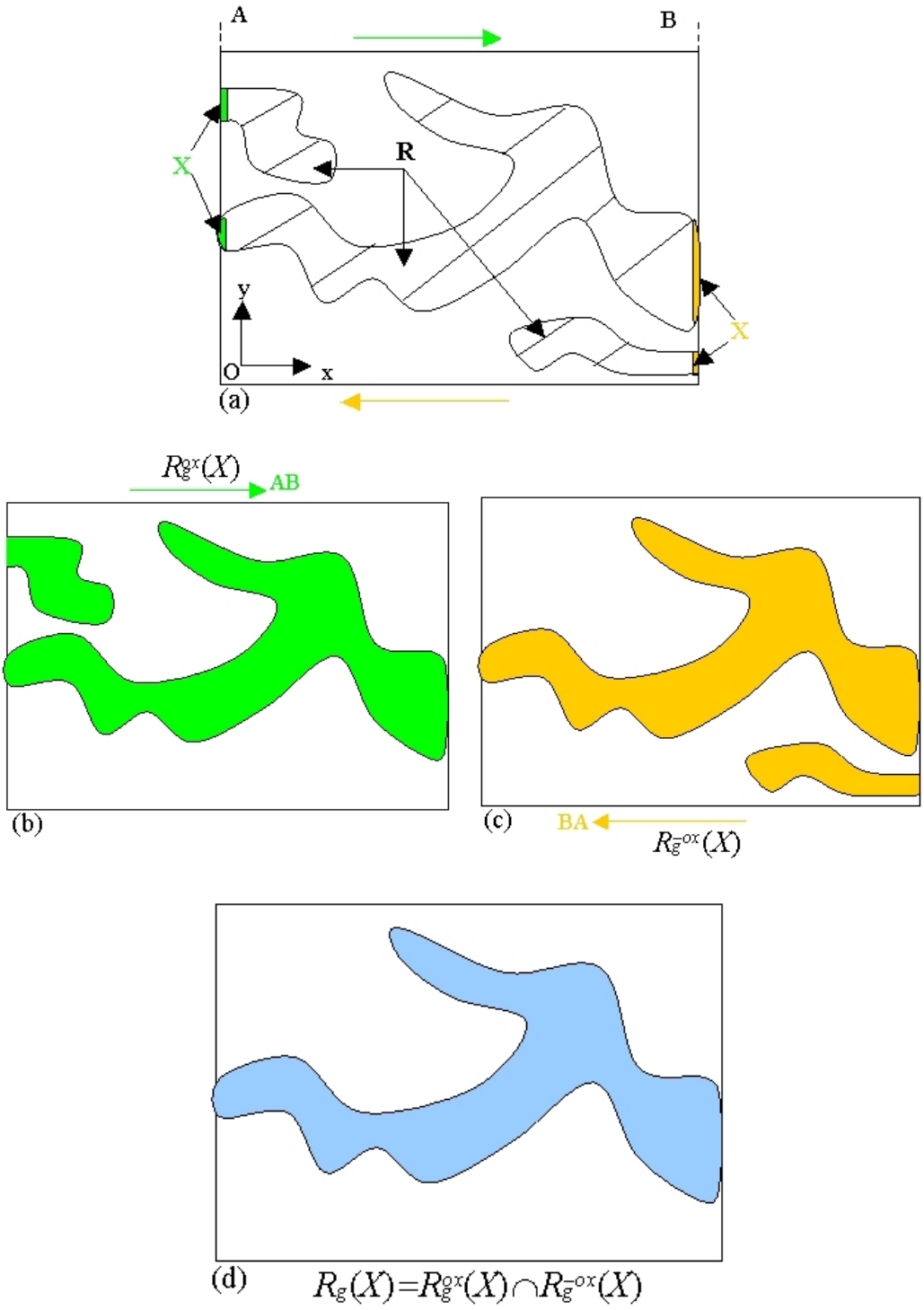


Fig. II.30 Représentation schématique du principe de la percolation géométrique : (a) image de départ constituée par l'ensemble R (marqueur : X) ; (b) reconstruction géodésique dans le sens (Ox) (de A vers B) ; (c) reconstruction géodésique dans le sens (-Ox) (de B vers A) ; (d) image des composantes connexes de R (les autres sont éliminées) [MAD 06]

Pour calculer le taux de percolation d'une image 3D (qui est composée de plusieurs couches d'images 2D), le calcul s'effectue sur un nombre croissant de couches. En traçant la courbe du taux de percolation en fonction du nombre de couches considéré, on obtient une courbe de percolation. La percolation augmente naturellement avec le nombre de couches. Au moment où la percolation atteint 100%, cela signifie que tous les marqueurs X trouvent un chemin

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pour atteindre l'autre bord de l'image et, en plus, que tout point de l'échantillon est relié à tous les bords de l'image. On peut alors mettre en relation le taux de percolation et la fraction volumique du matériau : plus cette dernière est élevée plus il sera facile pour un marqueur de trouver son chemin dans la structure. Il faut noter que la taille des objets dans l'image a aussi son importance. En effet, plus les objets seront petits, plus il sera difficile d'établir un chemin connexe.

II. 3. 2. 2 Covariance

La covariance est un paramètre décrivant la périodicité [MAT 1965, SER 1969]. Elle s'exprime en fonction de la fraction volumique de l'intersection entre X et le translaté de X selon h. Plus concrètement, la covariance K(X,h) est la mesure de l'ensemble X érodé par h. La figure II.31 illustre la mesure de la covariance d'une image 2D. Un point x de R^n appartient à $E^h(X)$ si, et seulement si, le point x et le point x+h appartiennent à X. On aura donc (X_{-h} étant le translaté de X selon h) [COS 85] :

$$E^h(X) = V_v (X \cap X_{-h}) \qquad \text{Equ. II.11}$$

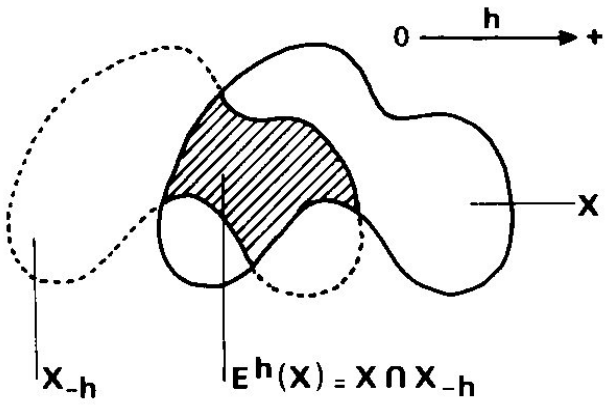


Fig. II.31 Illustration de la fonction covariance :
intersection entre X et son translaté X_{-h} [COS 85]

Dans la plupart des cas, l'analyse de covariance est utilisée pour caractériser la morphologie d'un matériau biphasé ou un matériau monophasé avec une dispersion morphologique particulière. K.Madi [MAD 06] a résumé les propriétés principales de la covariance :

– $C(0) = P(x \in A) = p$, 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 (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.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

II. 3. 2. 3 Tortuosité

La tortuosité traduit la complexité du chemin suivi par une courbe. Comme la géométrie du squelette de zircone est très enchevêtrée, l'analyse de la tortuosité est intéressante pour caractériser son degré de complexité et comparer les matériaux. Plusieurs tentatives de mesurer cette propriété ont déjà eu lieu.

Avant de présenter le concept de tortuosité, on doit s'intéresser au concept de distance géodésique. Considérons deux points x et y appartenant à un ensemble A. La distance géodésique correspondra au chemin le plus court, inclus dans X, joignant x à y. Cette distance est tracée en trait plein sur le schéma de la figure II.32. S'il n'existe pas de chemin possible, comme c'est le cas entre x et y', la distance géodésique est considérée comme infinie. Dans tous les cas, une distance euclidienne, représentée en pointillés sur la figure II.32, peut être définie. Il est à noter que la distance géodésique est obligatoirement supérieure ou égale à la distance euclidienne. De plus, elle n'est pas forcément unique comme la distance euclidienne, comme l'illustrent les points x et z sur la figure II.32.

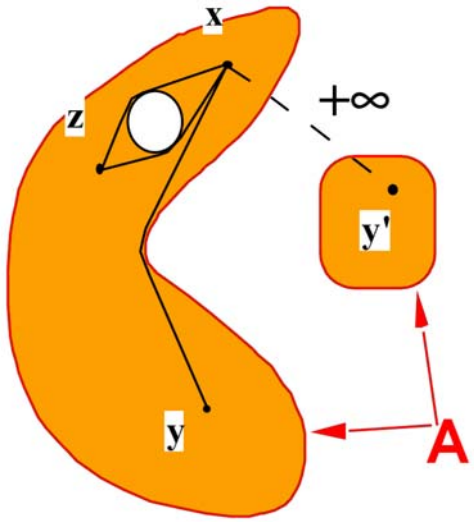


Fig. II.32 Illustration de la distance géodésique [PEY 08]

La tortuosité est le rapport entre la distance géodésique pour aller d'un bord de l'image au bord opposé et la distance euclidienne d [DEC 98]. Comme la distance géodésique est toujours supérieure ou égale à la distance euclidienne, la tortuosité ne peut être supérieure à 1.La figure II.33 présente un exemple de calcul de tortuosité du point C dans une image dendritique 2D.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

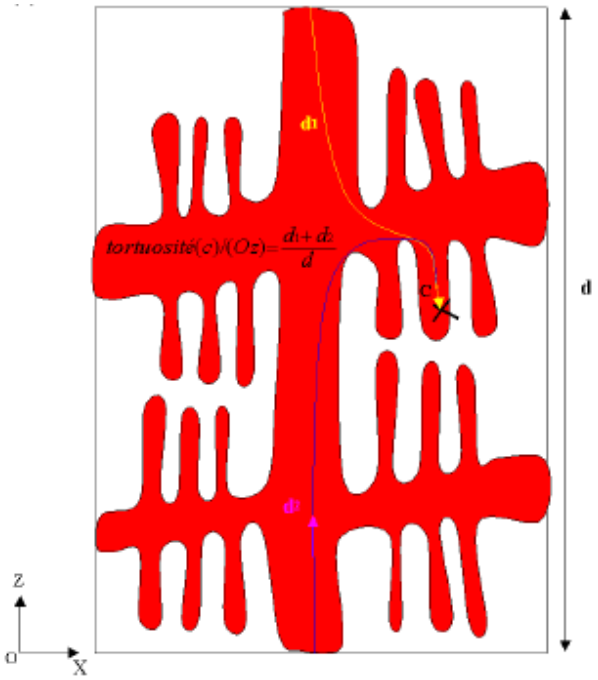


Fig. II.33 Représentation schématique de la tortuosité au point C [MAD 06]

Le principe de la détermination des chemins géodésiques repose sur la notion de dilatation géodésique. La procédure a été implémentée par Charles Peyrega sur le logiciel Morphee, au Centre de Morphologie Mathématique de MINES-ParisTech (Fontainebleau) [PEY 11]. La distance la plus courte est déterminée par une succession de dilatations géodésiques à partir d'un marqueur situé sur le bord de l'image. Un élément structurant de forme sphérique est emprunté pour cette dilatation géodésique. La figure II.34 illustre l'avancement de cet élément structurant dans la direction –Z à partir d'un marqueur situé dans le bord supérieur. L'image multicolore ainsi obtenue représente la distribution de la distance géodésique de tous les points dans la direction –Z. On procède de manière analogue dans la direction inverse Z, et on obtient finalement la distribution de la tortuosité de cet ensemble.

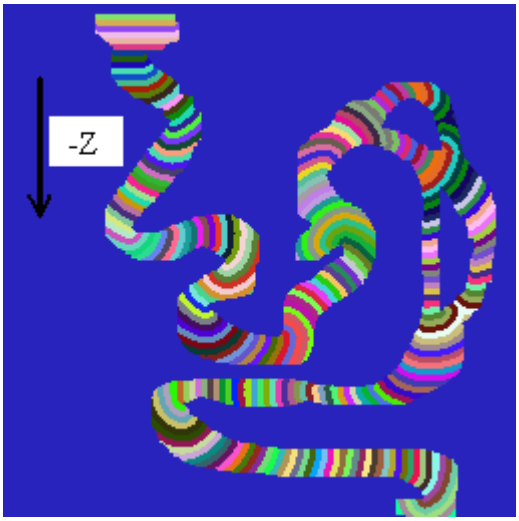


Fig. II.34 Illustration de la mesure de la distance géodésique
d'un ensemble par dilatation [PEY 08]

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

II. 3. 2. 4 Densité de surface

La surface spécifique désigne la superficie de la surface d'un objet divisée par sa masse. Elle a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption, les échanges de chaleur ou le contact avec des réactifs. On l'exprime en général en surface par unité de masse, en mètres carrés par kilogramme ($m^2 \cdot kg^{-1}$). On parle alors parfois d'aire massique. On peut aussi l'exprimer en surface par unité de volume, soit en mètre carré par mètre cube ($m^2 \cdot m^{-3} = m^{-1}$), ce qui sera le cas pour nos analyses.

La densité de surface du squelette de zircone a été analysée à partir de volumes élémentaires. Elle représente la surface totale de l'interface entre la zircone et le verre divisée par le volume associé.

II. 3. 3 Segmentation des dendrites par la méthode des bassins versants (watershed)

Les matériaux utilisés dans cette thèse sont des réfractaires électrofondus dans lesquels les deux phases sont percolantes avec une connexion dendritique 3D très complexe. Dans ce contexte, l'utilisation du concept de segmentation est intéressante.

Classiquement, on représente plutôt les céramiques comme des milieux granulaires. Avant le frittage, on considère souvent que les grains ont une forme sphérique. Les frontières entre ces grains sont appelées les cous. Les tailles relatives des cous et des grains constituent souvent un paramètre important pour analyser, par exemple, le degré d'avancement du frittage. Si l'on compare les THTZ avec les céramiques frittées, les THTZ ont une structure plus compliquée. La forme des dendrites sont tourmentées, loin être régulières comme les grains d'un matériau fritté. Les frontières entre branches de dendrites sont alors très difficiles à définir. Une analyse en termes de taille du cou est néanmoins intéressante. Une segmentation tridimensionnelle des dendrites est la première étape indispensable avant de pouvoir caractériser complètement leurs formes. Cette segmentation peut non seulement permettre de visualiser les interconnexions dendritiques en 3D, mais aussi peut fournir des paramètres importants comme la taille des dendrites (en voxels), la taille des cous (en $pixel^2$), le ratio entre la surface en connexion et la taille de dendrite…

La segmentation d'image est une opération de traitement d'images qui a pour but de rassembler des pixels entre eux suivant des critères pré-définis. Les pixels sont ainsi regroupés en régions, qui constituent un pavage ou une partition de l'image. Une image tridimensionnelle est dite segmentée lorsque chacun des voxels qui la constituent peut être associé à un objet de l'image. Il existe de nombreuses méthodes de segmentation [HAJ 04]. La méthode que nous avons utilisée dans cette étude est une segmentation par Ligne de Partages des Eaux (LPE), dite « watershed » en anglais [MEY 90].

L'idée de base est de considérer une image à niveaux de gris comme un relief topographique. Il s'agit alors de calculer la ligne de partage des eaux du dit relief. Afin d'expliquer la démarche de segmentation par la méthode des bassins versants (watershed), nous allons exposer le cas simple du traitement d'images 2D indépendantes. La segmentation comporte trois étapes [DIL 04] :

1. Calcul de la fonction distance ;
2. Calcul des minima locaux (marqueurs) ;
3. Etablissement de la surface de partage des eaux (LPE).

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

II. 3. 3. 1 Calcul de la fonction distance

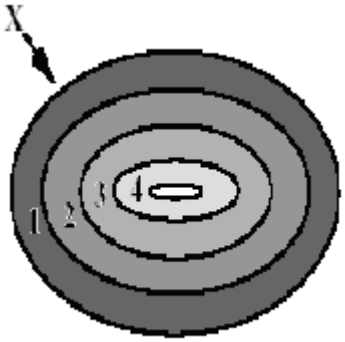


Fig. II.35 Propagation de la fonction distance

A partir d'une distance définie dans une image 2D avec une frontière déjà définie, on peut associer, à chaque ensemble X, le sous-ensemble X_λ constitué des points qui sont à une distance supérieure à λ de sa frontière. Quand λ augmente, le sous-ensemble suivant est inclus dans le précédent. Ils peuvent alors être interprétés comme les sections horizontales d'une fonction valant λ au point x si le point x est à une distance λ de la frontière (voir Figure II.35). Si les distances définissent des familles d'anneaux, les sous-ensembles X_λ sont les résultats des érosions à l'aide de cette famille d'anneaux. En associant un niveau de gris à chaque érosion, on obtient alors un histogramme en niveaux de gris. La fonction distance permet donc de passer d'ensembles (définis par 0 ou 1 dans l'image binaire) à des fonctions (sous forme d'image en niveaux de gris) caractéristiques de l'éloignement de la frontière.

Dans une image 3D, la distance d(x,y) entre les points x et y de l'ensemble X est définie par :

$$d(x,y) = \inf\{\lambda : x \in \delta_\lambda(y); y \in \delta_\lambda(x)\} \qquad \text{Equ. II.12}$$

où δ_λ (y) est la boule de centre y et de rayon λ.

Dans notre cas, la distance sera calculée à partir des images binaires seuillées constituées par les coupes successives, issues des essais de microtomographie aux rayons X.

II. 3. 3. 2 Calcul des minima locaux (marqueurs)

Pour rappel, un maximum local est une zone connexe de même altitude n'ayant aucun voisin d'altitude supérieure dans un voisinage de 1 (figure II.36). Un minimum local se définit de manière analogue. Pour isoler les marqueurs nous procédons par reconstruction par dilatation géodésique R_f de la fonction (f-1) sous la fonction f :

$$f' = R_f(f-1) \qquad \text{Equ. II.13}$$

La différence entre f et f' fait apparaître les maxima (resp. minima) [GRI 91].

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

$$Max(f)=f - R_f(f-1) \qquad \text{Equ. II.14}$$

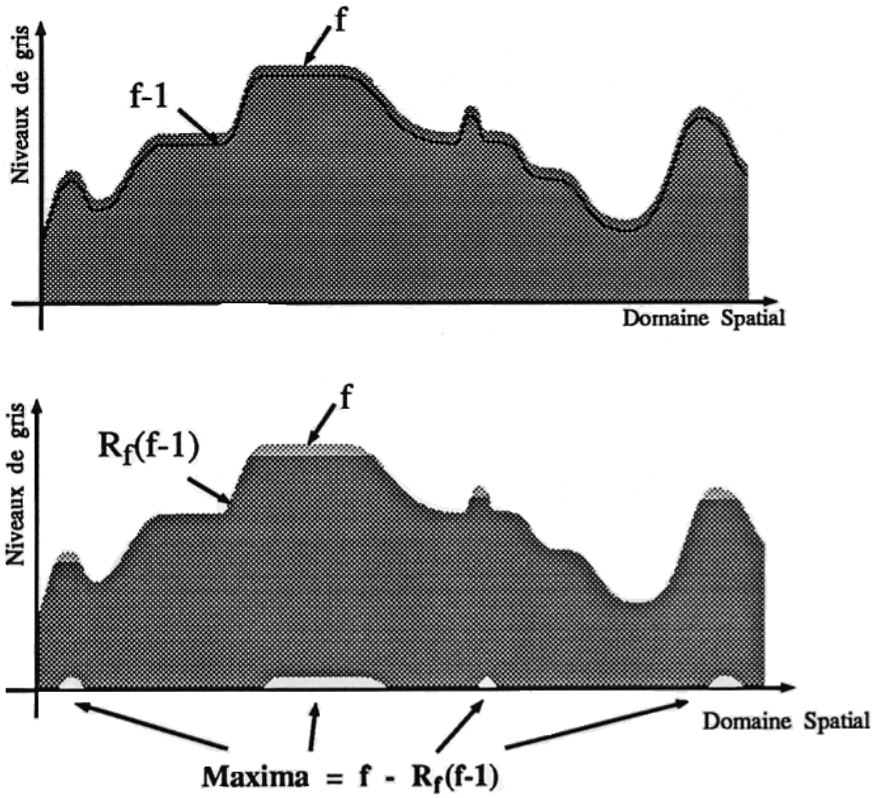


Fig. II.36 Illustration du calcul des maxima locaux

Pour obtenir les minima locaux de la fonction f, on fait la différence entre le résultat de la reconstruction par érosion géodésique R_f' de la fonction (f + 1) et la fonction f :

$$Min(f) = R_f'(f + 1) - f \qquad \text{Equ. II.15}$$

Ils correspondent aux érodés ultimes de l'image [LAN 84] : ceux-ci seront dénommés *marqueurs* dans la suite.

II. 3. 3. 3 Etablissement de la surface de partage des eaux (LPE)

On définit la ligne de partage des eaux comme l'union de tous les maxima locaux des images. Pour atteindre ces maxima, l'idée est de procéder par reconstruction géodésique de l'image des minima locaux. Les minima de la fonction distance servent de marqueurs d'objets à l'opérateur LPE. A partir de l'emplacement de ces marqueurs, on remonte à la ligne de partage des eaux en se servant des résultats de la fonction distance déjà évaluée.

Les algorithmes par inondation simulent une montée progressive du niveau d'eau à partir des minima du relief. Pour empêcher le mélange des eaux venant de minima différents, une digue virtuelle est créée, nommée ligne de partage des eaux (figure II.37). La Ligne de Partage des

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Eaux devient la Surface de Partage des Eaux en 3D (SPE). Cette surface est constituée par la frontière commune entre les particules segmentées.

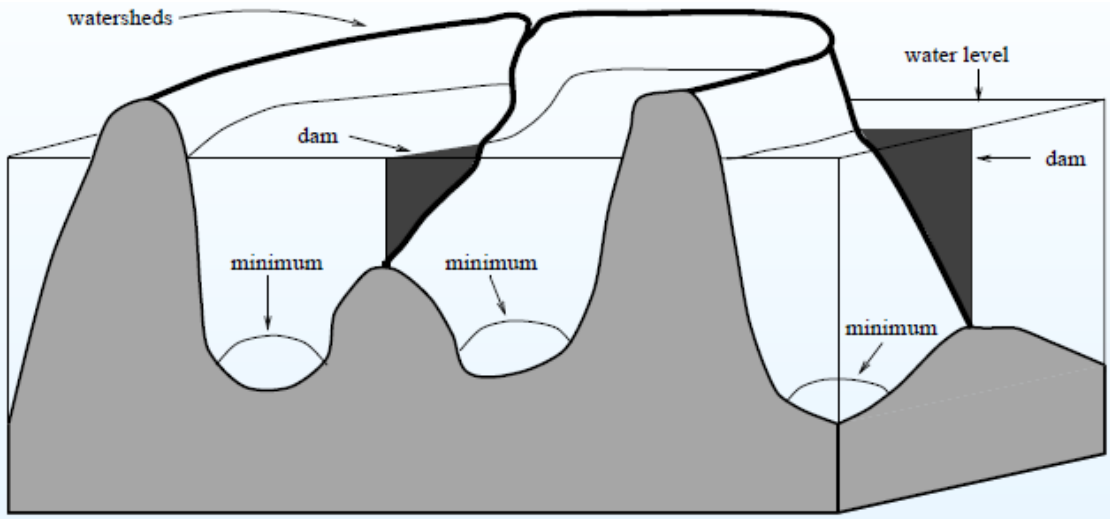


Fig. II.37 Illustration des caractères topographiques d'une image numérique et de la méthode des bassins versants [TAL 04]

II. 4 Obtention des propriétés mécaniques et chimiques

En plus de la tomographie X et des analyses d'images qui nous ont permis d'accéder à la topologie des phases différentes, nous avons souhaité préciser leurs propriétés et le rôle joué par chacune d'entre elles sur les propriétés macroscopiques des THTZ. Pour cela, deux principales techniques ont été utilisées : l'attaque par acide fluorhydrique (HF) et la microindentation.

II. 4. 1 Microdureté

La mesure de dureté Vickers normalisée se fait avec une pointe en forme de pyramide inversée, en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136° (figure II.38). L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2. C'est cette valeur qui sera utilisée pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées. On en déduit la valeur de HV en MPa par la formule indiquée ci-dessous. La charge utilisée doit être mentionnée avec les résultats de dureté. Par exemple, une mesure de dureté Vickers obtenue en appliquant une charge de 0,1Kg sera notée $Hv_{0,1}$.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

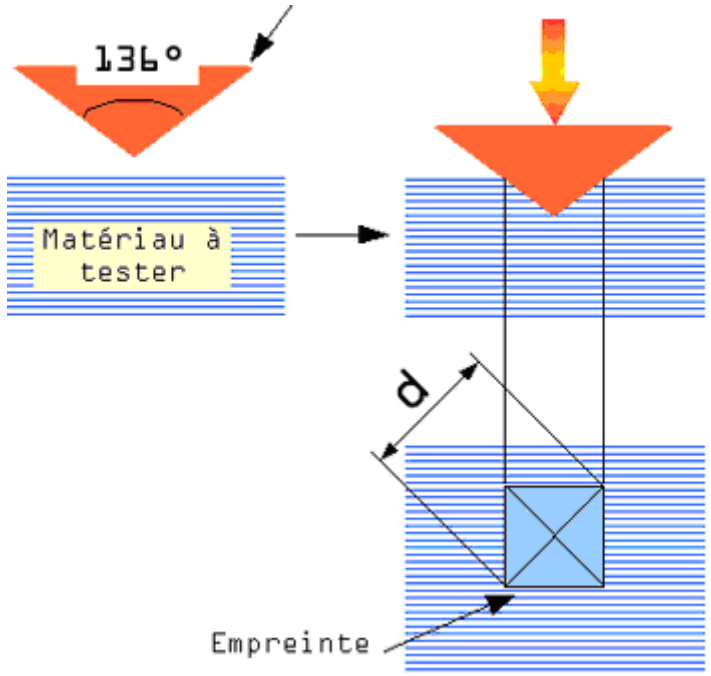


Fig. II.38 Mesure de la dureté par microindentation

Si F est la charge appliquée, la dureté s'exprime par la relation :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin(136° / 2)}{g \cdot d^2} \qquad \text{Equ. II.16}$$

où g est l'accélération de la pesanteur (9.81 m s^{-2}).

Pour certains matériaux, la dureté ainsi calculée dépend de la charge appliquée : il est donc indispensable de pratiquer les comparaisons à une charge identique. Il est également nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante afin que la pénétration de l'indenteur ne fracture pas le matériau. La surface des éprouvettes doit être plane et préalablement nettoyée. Le microduromètre numérique utilisé dans cette étude est le modèle BUEHLER MicroMet 5114. La charge a été fixée à 0,1Kg. La durée d'application de la charge était de 10 secondes et la vitesse de pénétration de 10µm/s. Pour chaque mesure, dix acquisitions ont été réalisées et leur moyenne a finalement été retenue. Un exemple de série d'empreintes réalisées est illustré par la figure II.39. Le tableau 1 recense les valeurs de microdureté mesurées dans la zircone et le verre, pour les quatre matériaux de notre étude.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

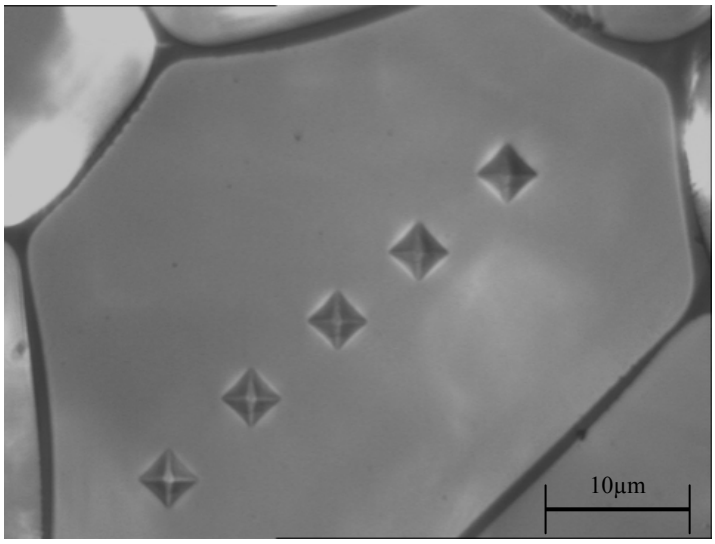


Fig. II.39 Empreintes de microindentation sur ZBY7

Dureté (Vickers, $HV_{0,1}$) MPa	ZS	ZB	ZBY1	ZBY7
Zircone(moyenne)	850	833	859	1598
Verre(moyenne)	660	656	658	622
Zircone	784	819	1069	1615
	875	801	915	1567
	819	693	760	1615
	855	714	915	1591
	855	875	784	1567
	855	905	937	1591
	855	895	855	1640
	875	885	810	1567
	865	855	752	1615
	865	885	793	1615
Verre	641	653	660	666
	647	673	647	605
	693	641	666	594

Tab. II.1 Microdureté du squelette de zircone et du verre des matériaux

La phase vitreuse et la phase zircone du ZS, du ZB et du ZBY1 ont des duretés très proches. Ceci prouve que l'ajout d'yttrine en petite quantité ne modifie pas la dureté du squelette de zircone. De la même façon, le remplacement de la soude par le bore ne change pas significativement la dureté de la phase vitreuse. La dureté presque double observée dans le matériau contenant 7% d'yttrine est due à une structure différente de la zircone : à cette teneur, la zircone est stabilisée et conserve sa forme quadratique à température ambiante.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

II. 4. 2 Essai d'attaque par HF

L'acide fluorhydrique a déjà été utilisé pour réaliser une attaque sélective de la phase vitreuse dans les THTZ [MAD 06]. L'avantage de cet acide est qu'il attaque le verre beaucoup plus rapidement que la zircone [TSO 82, FAN 99]. Il est ainsi possible d'obtenir des éprouvettes réduites à leur squelette de zircone par dissolution totale de la phase vitreuse. Pour améliorer cette méthode, nous avons cherché à trouver les conditions d'attaque idéales permettant de dissoudre totalement le verre le plus vite possible, sans toutefois endommager la zircone.

Des éprouvettes de ZB avec des épaisseurs différentes ont été utilisées pour cet essai. Plusieurs solutions à différentes concentrations d'HF ainsi que plusieurs durées d'attaque ont été testées (tableau II.2). Les chiffres au-dessous de chaque image indiquent l'épaisseur de l'éprouvette en mm. Une solution à 12% d'HF pur appliquée pendant 40h permet d'enlever la quasi-totalité du verre dans une éprouvette d'épaisseur 4mm. En fait, pour réaliser cette solution, nous avons utilisé une solution d'HF déjà diluée à 50% que nous avons encore diluée à 24%. Une attaque avec la même solution pendant trois jours élimine totalement le verre dans une éprouvette d'épaisseur 6mm. On en déduit finalement que deux et trois jours suffisent respectivement pour ôter la totalité du verre dans des éprouvettes de 4 et 6mm d'épaisseur.

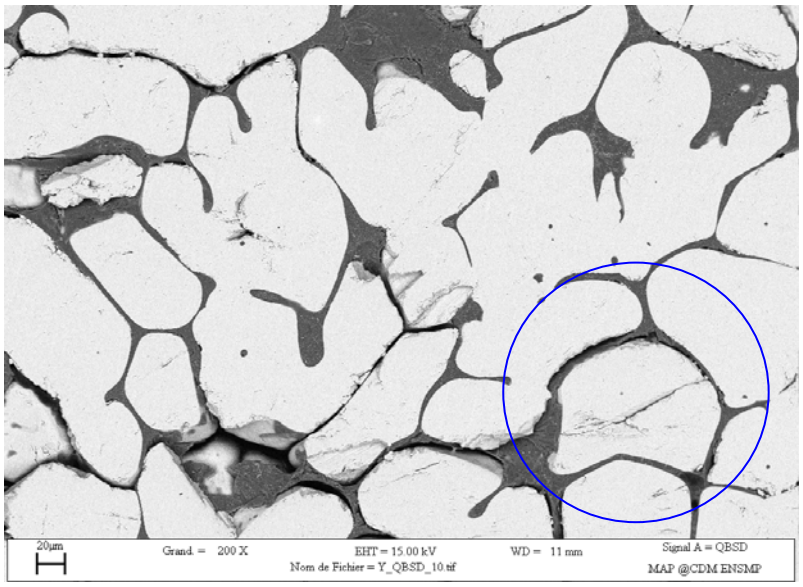
T(h) / (HF%)	24	40	48	72
8%		5		
10%		4	4	
12%	4	4		6

Tab. II.2 Section des éprouvettes attaquées par des solutions d'HF avec des durées différentes

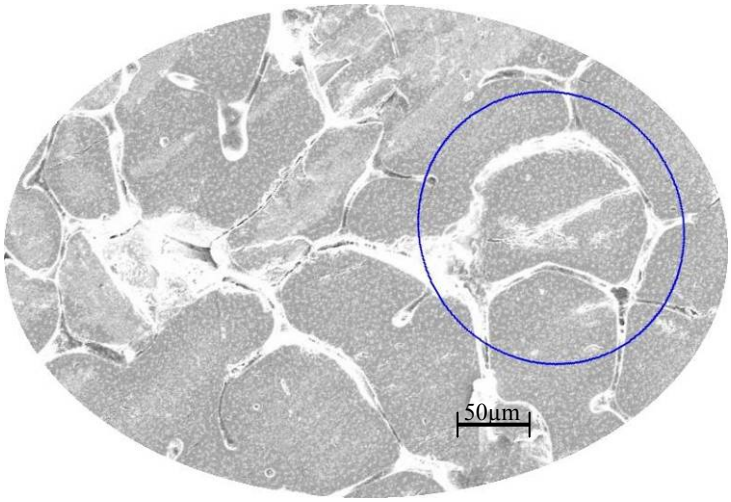
Afin d'évaluer l'influence de l'attaque HF sur le squelette de zircone, deux types d'essais ont été réalisés. Le premier avait pour but de vérifier que la forme du squelette n'est pas affectée par quatre jours d'attaque et que l'attaque de la zircone dans ces conditions reste très limitée. En second lieu, des mesures de microdureté ont été réalisées sur la zircone dans les éprouvettes attaquées et comparées avec celles réalisées sur les éprouvettes brutes. L'objectif de ces mesures était de vérifier que les ions de HF, susceptibles de pénétrer à l'intérieur du squelette de zircone via les microfissures, n'endommageait pas de manière significative la microstructure du squelette.

En vue de limiter le nombre d'essais, seul le ZBY1 a été utilisé pour les comparaisons des topologies microstructurales. Rappelons que, comme celle du ZS et du ZB, la structure de la zircone du ZBY1 est monoclinique à température ambiante. La pertinence de ce choix sera justifiée dans le chapitre suivant où l'on montrera que la zircone du ZBY1 est attaquée plus vite que celle des deux autres matériaux. ZBY7, qui possède une structure quadratique, sera analysé séparément.

Une éprouvette du ZBY1 a été préalablement polie avant d'être soumise à la solution HF. Une première micrographie a été réalisée avant attaque, pour être comparée avec une image de la même zone prise après attaque. Dans certains cas, quelques empreintes d'indentation ont été réalisées sur la surface polie avant l'attaque HF. La solution utilisée est de l'HF dilué à 12%, avec une durée d'attaque de quatre jours.



(a)



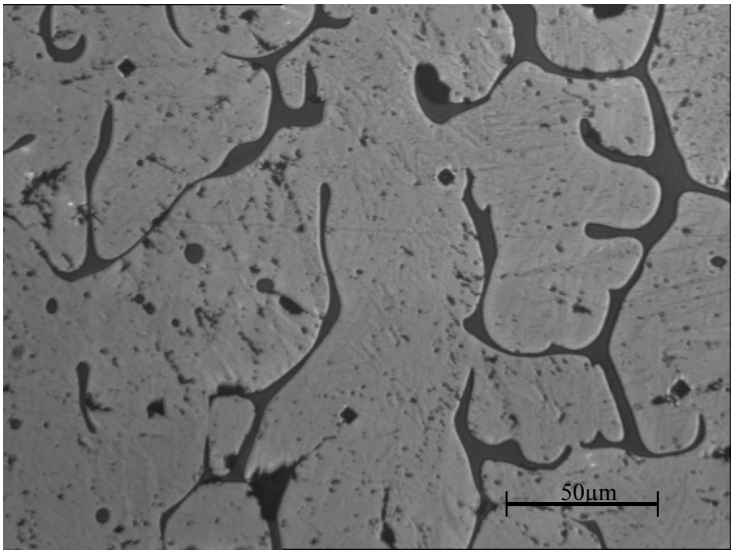
(b)

Fig. II.40 Micrographie d'une éprouvette de ZBY1
(a) avant attaque ; (b) après attaque

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Après l'attaque HF, pour éviter tout endommagement mécanique de la surface polie, l'éprouvette a été simplement rincée et séchée, ce qui explique la différence entre les états de surface observés en MEB. Après attaque, l'espace laissé libre par le verre est parfois comblé par des impuretés. On peut toutefois observer que la taille et la forme des grains ne sont pas modifiées de manière significative par l'attaque comme illustré par le cercle bleu dans la figure II.40.

La figure II.41 représente l'image d'une surface indentée avant et après quatre jours d'attaque HF. Les quatre empreintes de forme carrée sont entourées par cercle rouge. On peut constater que ces empreintes conservent leurs géométries après attaque. La forme des dendrites n'a également pas été modifiée. Ces essais démontrent qu'une attaque par HF dilué à 12%, si elle est capable de dissoudre totalement la phase vitreuse, n'attaque pas de manière significative le squelette de zircone du ZBY1, du ZS et du ZB.



(a)

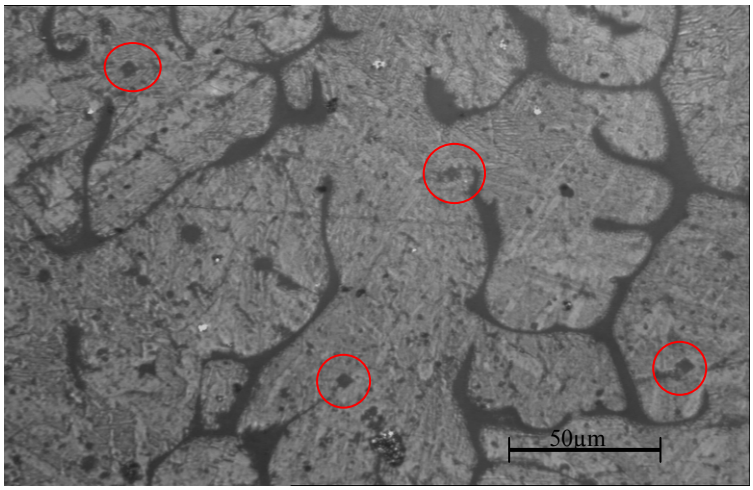


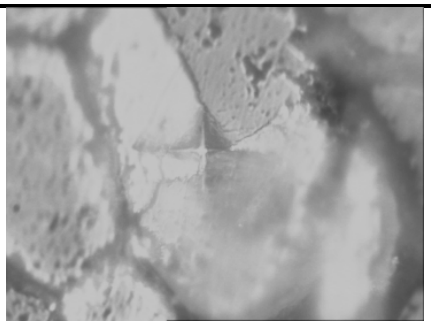
Fig. II.41 Micrographie d'une éprouvette de ZBY1 indentée
(a) avant attaque ; (b) après attaque

Les mesures de microdureté ont été réalisées sur des éprouvettes attaquées pendant quatre jours. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus sur les éprouvettes brutes dans le tableau

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

3. Les microduretés du ZS, du ZBY1 et du ZBY7 n'ont pas été affectées de manière significative par l'attaque. A priori, cette observation confirme que l'attaque HF n'a pas beaucoup touché le squelette de zircone.

La mesure de la microdureté du ZB produit un résultat très différent. Lorsque la charge est appliquée sur la surface d'une éprouvette attaquée, la branche de dendrite s'affaisse sous l'indenteur, ne permettant pas d'obtenir une empreinte nette. Ceci ne veut pas dire que la zircone du ZB a une microdureté inférieure au ZBY1 et au ZS car ces derniers sont également composés de zircone monoclinique. La différence semblerait plutôt provenir de la cohésion du squelette de zircone, beaucoup plus affectée dans ce matériau que dans les autres par la disparition du verre. Les chapitres suivants vont chercher à expliquer cette observation par des analyses morphologiques des microstructures et des simulations numériques réalisées sur des morphologies 3D réelles.

Dureté (Vickers, $HV_{0,1}$) MPa	ZS	ZB	ZBY1	ZBY7
Zircone	850	833	859	1598
Zircone après attaque HF	831		870	1521

Tab. II.3 Comparaison des microduretés de la phase zircone avant et après une attaque par HF

II. 4. 3 Mesures dilatométriques

Un facteur très influent sur la qualité des THTZ et qui joue un rôle essentiel lors de la fabrication est l'augmentation de volume de l'ordre de 4% lors de la transition de phase de quadratique à monoclinique autour de 1000°C. Cette température de transition est plus élevée d'environ 100°C lors de la montée en température par rapport à la descente. Elle dépend aussi des ajouts éventuels : par exemple, un ajout d'yttrium peut abaisser cette température de transition d'une centaine de degrés. Si de nombreux essais dilatométriques ont été réalisés pour caractériser ces particularités, aucun n'a, à notre connaissance, été effectué sur un squelette de zircone débarrassé de la phase vitreuse. C'est ce que nous avons réalisé dans ce travail.

Un dilatomètre permet de mesurer le coefficient de dilatation α d'un matériau. Concrètement, c'est la pente de la courbe dilatation en fonction de la température :

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \qquad \text{Equ. II.17}$$

où α est le coefficient de dilatation linéaire en Kelvin puissance moins un (K^{-1}), ΔL et L_0 la variation de longueur et la longueur initiale et $\Delta T = T - T_0$: la variation de température.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Le dilatomètre vertical utilisé dans cette étude est un modèle SETARAM TMA 92-16.18 (figure II.42). Un palpeur est en contact avec l'échantillon, l'ensemble étant placé dans un four graphite pouvant atteindre une température de 1600°C. Le palpeur est constitué d'une tige en alumine de diamètre 5mm. Les éprouvettes utilisées sont cylindriques, également de diamètre 5mm. Leurs longueurs varient entre 5mm et 10mm.

L'appareil enregistre en continu la déformation de l'éprouvette, sous une charge de l'ordre de 20N, pendant qu'elle est soumise à un cycle de température préalablement programmé. Cette mesure permet, outre le coefficient de dilatation linéaire α, de déterminer le changement volumique lors des transitions de phase et la déformation résiduelle éventuelle après chaque cycle thermique.

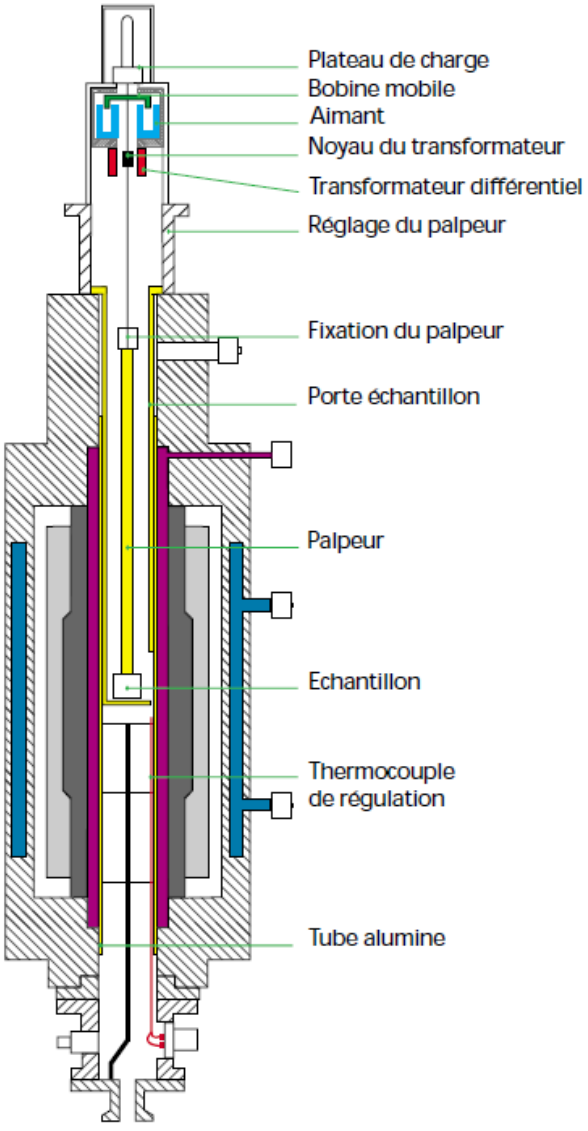


Fig. II.42 Schéma du dilatomètre

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre III Topologie du THTZ et ses influences directes

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre III Topologie du THTZ et ses influences directes

Pour comprendre l'effet de la topologie microstructurale sur les propriétés mécaniques et chimiques des matériaux, des outils de morphologie mathématique tels que la covariance, la densité de surface et la tortuosité ont été appliqués à la microstructure des matériaux.

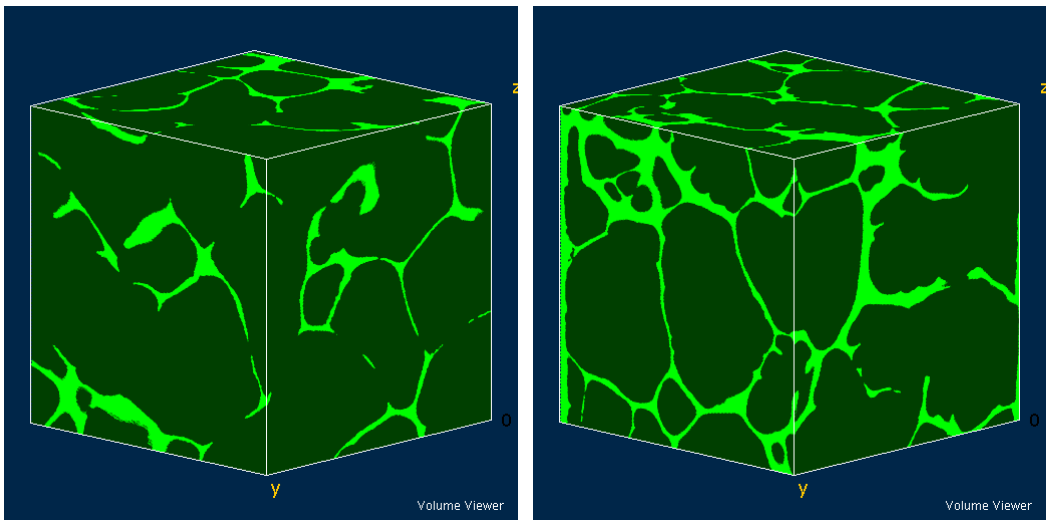
Dans le chapitre précédent, la méthode de segmentation entre la phase vitreuse et la zircone a été expliquée. Les conditions expérimentales nous ont amenés à une taille de volume élémentaire (VE) de 400 pixels x 400 pixels x 400 pixels, soit 280µm x 280µm x 280µm, ce qui est le plus grand volume cubique commun que nous avons pu extraire de chacune des images 3D.

Pour assurer leur représentativité par rapport au matériau réel, les volumes sélectionnés doivent contenir le même pourcentage de verre que celui-ci. Le ZB et le ZS contiennent respectivement 12% et 8% de verre. Le ZBY1 et le ZBY7 contiennent 12% de verre. Les volumes élémentaires que nous avons sélectionnés pour le ZB, le ZBY1 et le ZBY7 contiennent environ 12% de verre. Concernant le ZS, afin de favoriser les comparaisons avec les autres matériaux à teneurs en verre comparables, nous avons choisi de retenir un volume contenant le plus de verre possible : une teneur de 9,7% a finalement été retenue. Le tableau III.1 résume les pourcentages de verre finalement retenus. Dans certains cas, un cube de taille 500 pixels x 500 pixels x 500 pixels a été utilisé.

Matériau	ZB	ZS	ZBY1	ZBY7
Teneur en verre (vol%)	11,9%	9,7%	11,7%	12,4%

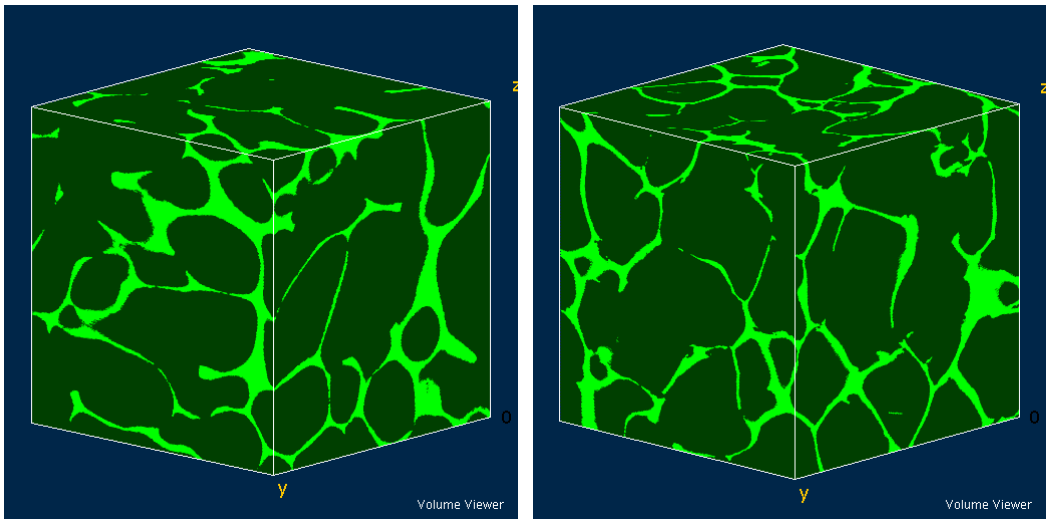
Tab. III.1 Pourcentage du verre dans les volumes

Après segmentation de la phase vitreuse et de la zircone et la binarisation des VE, ces volumes de 400 pixels x 400 pixels x 400 pixels sont prêts à être exploités par analyses d'images (figure III.1). Un VE peut être décomposé en deux parties : la zircone et le verre (figure III.2). Des analyses peuvent être réalisées sur ces volumes monophasés pour obtenir leurs caractéristiques individuelles.



ZS ZB

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



ZBY1 ZBY7

Fig. III.1 Volumes élémentaires des matériaux
(Vert foncé : zircone ; vert clair : phase vitreuse)

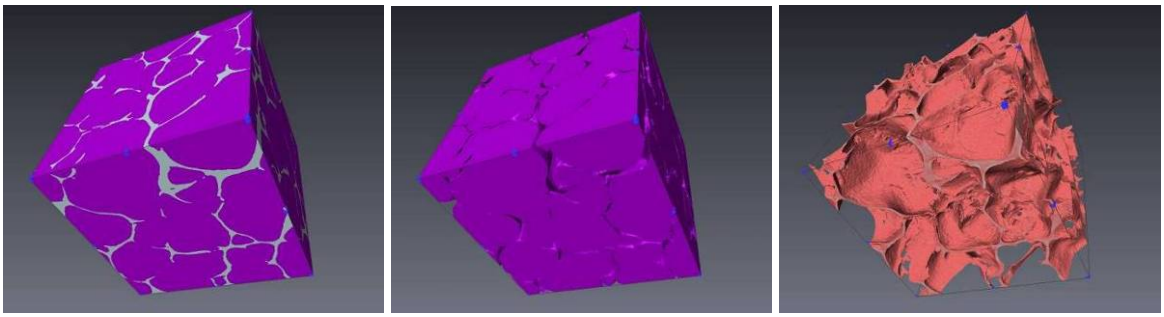


Fig. III.2 Volume élémentaire (à gauche)
décomposé en zircone (au centre) et en verre (à droite)

III. 1 Covariance et périodicité de la morphologie

La covariance présente un caractère directionnel et renseigne sur l'anisotropie de la phase. Elle est un paramètre décrivant la périodicité. Cette analyse est réalisée dans trois directions : X, Y et Z (figure III.3). En comparant les courbes de covariance de chaque matériau dans ces directions, on constate que la distribution de la zircone est isotrope. C(0) du ZS est proche de 0,9. C(0) vaut 0,88 pour les ZB, ZBY1 et ZBY7. Ces valeurs correspondent à la fraction volumique de zircone. L'échelle de longueur caractéristique lorsque la covariance atteint son palier est de l'ordre de 40µm. Cette échelle de longueur correspond à la périodicité observée dans l'analyse de la percolation de la phase verre. Lorsque la covariance atteint son palier asymptotique, $C(0)^2$ vaut 0,81 pour le ZS et environ 0,77 pour les ZB, ZBY et ZBY7. Ces valeurs correspondent au carré de leurs teneurs volumiques en zircone. Ces résultats sont en accord avec les propriétés analytiques de la covariance. L'échelle de longueur caractéristique obtenue est beaucoup plus petite que la longueur du côté des volumes analysés, ce qui confirme a posteriori leur représentativité.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

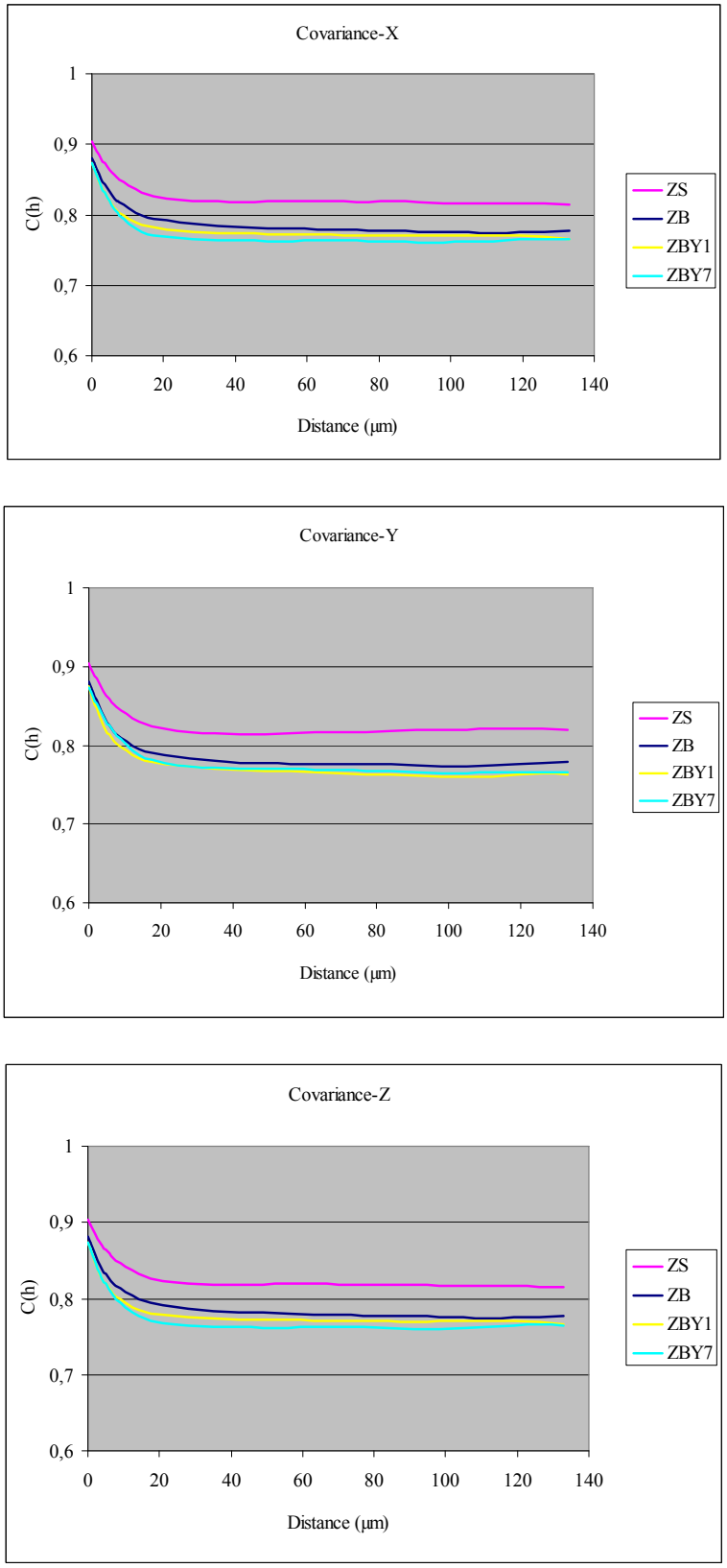


Fig. III. 3 Covariance de la zircone en 3D selon direction X, Y et Z

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

III. 2 Relation entre la densité de surface et la vitesse d'attaque

La densité de surface représente la surface totale de l'interface entre la zircone et le verre divisée par le volume associé. Sachant que la taille des volumes utilisés est exprimée en pixel^3, la densité de surface s'exprime en pixel^{-1}. Dans la démarche pratique, les surfaces de la zircone et du verre sont mesurées par le logiciel Avizo, lors de la création du premier maillage qui est extrêmement fin. Dans le cas du ZBY7, la surface de la zircone est de 2 747 773 pixel^2 et celle du verre de 2 020 777 pixel^2. Comme la phase vitreuse et la zircone partagent la même interface, on peut calculer la surface d'interface en éliminant la surface extérieure du volume par la relation :

$$S_{inter} = (S_{zircone} + S_{verre} - 6a^2)/2 \qquad \text{Equ. III.1}$$

Dans le cas du ZBY7, a = 400 et on a finalement la densité de surface qui s'exprime par : S_{inter} / Volume=0,031 pixel^{-1}.

Matériau	ZB	ZS	ZBY1	ZBY7
Verre%	11,9	9,7	11,7	12,4
Densité de surface (pixel^{-1})	0,031	0,023	0,035	0,031

Tab. III.2 Densités de surface des matériaux

Les résultats, obtenus pour les quatre matériaux et résumés dans le tableau III.2, révèlent que le ZBY1 a une densité de surface supérieure aux autres matériaux. Les THTZ avec une phase vitreuse au bore ont une densité de surface supérieure à ceux contenant une phase vitreuse à la soude. Cette différence s'explique non seulement par une teneur en verre plus faible, mais aussi et surtout par une topologie plus complexe de l'interface. Dans la pratique, un ratio surface/volume faible peut conduire à une meilleure résistance à la corrosion car, lorsque le verre contenu dans le four attaque la phase vitreuse, une surface moins importante de zircone est exposée à l'environnement corrosif.

Le THTZ est un matériau utilisé dans les fours verriers à plus de 1400°C pendant de très longues durées. Sa résistance à la corrosion est donc très importante pour sa performance et sa durée de vie. Dans cette partie, nous allons évaluer sa résistance à la corrosion dans une solution d'acide fluorhydrique. Bien évidemment, ces conditions de corrosion ne sont pas identiques à celles d'un four verrier. Mais ces essais sont plus faciles à réaliser et HF est capable d'attaquer sélectivement le verre. Nous pouvons donc analyser les cinétiques de corrosion du verre et de la zircone par ce genre d'essai. En éliminant le verre dans les THTZ, nous pouvons aussi mener des études directement sur le squelette de zircone.

Beaucoup de travaux ont montré que la réactivité d'un matériau dans un environnement chimique a un lien fort avec sa densité de surface (ou sa surface spécifique) [MES 05, SAR 07, VIL 09]. Nous avons mesuré les vitesses de corrosion des matériaux dans une solution d'HF et les avons corrélées avec leurs densités de surface. Une solution contenant 12% d'acide fluorhydrique (HF) a été utilisée pour enlever le verre. Les éprouvettes destinées à être attaquées sont assez minces, pour faciliter la pénétration de l'acide à cœur du matériau : leurs dimensions sont de 100mm x 24mm x 3mm pour le ZB, le ZS et le ZBY1 et 60mm x 40mm x 3mm pour le ZBY7 (figure III.4). Les éprouvettes ont été légèrement polies avant d'être

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

plongées dans la solution d'HF. Après un séjour dans la solution pendant une durée déterminée, les éprouvettes ont été séchées, pesées avec une balance électronique, puis immergées à nouveau dans le bain acide. La durée totale d'essai a été de 30 jours.

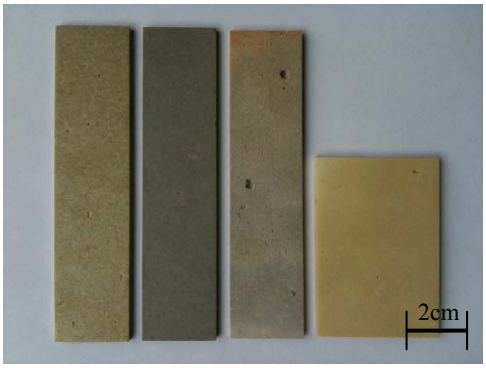


Fig. III.4 Eprouvettes pour essai d'attaque par HF
(De gauche à droite : ZS, ZB, ZBY1, ZBY7)

La perte du poids est mesurée et calculée en pourcentage du poids original. Les courbes de perte de poids des quatre matériaux en fonction de la durée d'attaque sont représentées dans les figures III.5 et III.6.

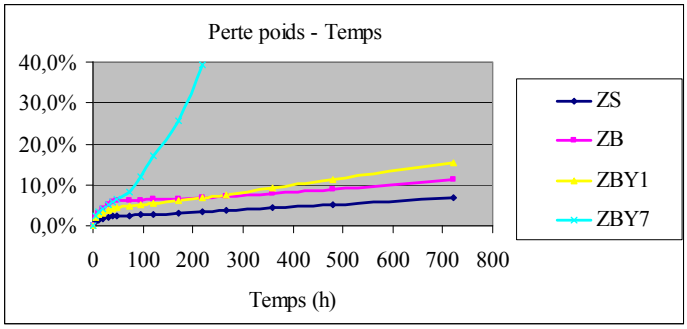


Fig. III.5 Comparaison de la perte de poids des quatre matériaux en fonction du temps

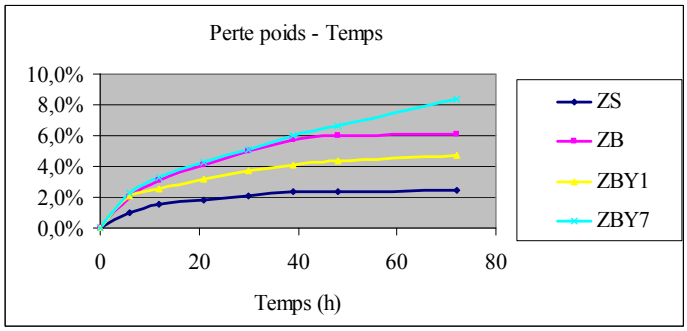


Fig. III.6 Comparaison de la perte de poids des quatre matériaux
pendant les trois premiers jours

Comme l'acide HF attaque le verre beaucoup plus vite qu'il n'attaque la zircone, la perte de poids est plus rapide en début d'essai où une mesure du poids plus fréquente a été effectuée. En observant la courbe de perte de poids pendant les trois premiers jours, on constate qu'au

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

bout des deux premiers jours, sauf pour le ZBY7, la pente des courbes a beaucoup diminué. Au bout des deux ou trois premiers jours, le verre est dissous totalement. Le pourcentage de la perte du poids correspond d'ailleurs à la masse de verre présente dans nos matériaux. Excepté pour le ZBY7, la solution HF à 12% n'a pas attaqué significativement le squelette de zircone au bout de trois jours, ce qui est en accord avec les résultats relatés dans le chapitre II. Après trois jours, les ions de l'acide HF pénètrent à l'intérieur du squelette et attaquent la zircone. Entre 72h et la fin d'essai, la perte de la masse en fonction du temps est quasi-linéaire : la pente associée permet de calculer une vitesse de corrosion moyenne (tableau III.3).

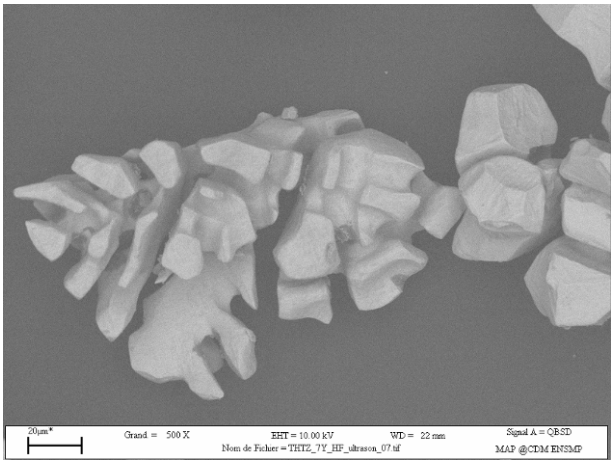


Fig. III.7 Dendrite du ZBY7 érodée après quatre jours d'attaque HF

On note que le ZBY7 est attaqué beaucoup plus vite que les autres. Malgré une structure du squelette fortement percolée, des dendrites tombent de l'éprouvette en raison d'une forte érosion par HF (figure III.7). Ce phénomène d'érosion peut contribuer également à la perte de masse des matériaux. La zircone stabilisée sous forme quadratique et sa microstructure spécifique rendent le réfractaire plus sensible à la corrosion par la solution HF. Cela ne veut pas dire qu'il en serait de même pour une corrosion par le verre. Il avait déjà été observé que le ZBY7 avait une microdureté deux fois plus élevée que les autres THTZ : cette sensibilité à la corrosion constitue une autre spécificité.

Une vitesse d'attaque plus élevée que celle du ZB et du ZS mais plus faible que celle du ZBY7 est observée pour le ZBY1. Ces fortes vitesses d'attaque des matériaux yttriés prouvent que l'ajout d'yttrium réduit la résistance à la corrosion par HF de la zircone. Les essais réalisés sur le ZBY1 et le ZBY7 démontrent que la vitesse d'attaque n'est pas en fonction linéaire de la teneur en yttrium. Il semble qu'une augmentation brutale de la vitesse d'attaque soit associée à la structure quadratique de la zircone. Le pourcentage d'yttrium, dont dépend la stabilisation de zircone, est un facteur clé pour la résistance à la corrosion de la zircone dans une solution d'HF. Une corrélation de ces résultats avec des données analogues de corrosion par le verre serait certainement intéressante à établir.

Matériau	ZB	ZS	ZBY1	ZBY7
Vitesse de corrosion de la zircone (%/jour)	0,2	0,16	0,36	4,64
Densité de surface (pixel^{-1})	0,031	0,023	0,035	0,031
Verre%	11,9	9,7	11,7	12,4

Tab. III.3 Comparaison de la densité de surface et la vitesse de corrosion par HF

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

En confrontant ces résultats de cinétique de corrosion aux mesures de densité de surface, une corrélation a été identifiée. Le ZB et le ZS ayant un squelette de zircone de même composition, leurs vitesses de corrosion dans la solution HF peuvent être liées directement à la surface exposée à la solution HF, c'est-à-dire à la densité de surface. L'analyse montre que le ZB a une densité de surface plus élevée que celle du ZS, ce qui conduit à une vitesse d'attaque plus élevée. En fait, cette relation devrait être linéaire. Toutefois, les images tomographiques ne permettant pas de visualiser une épaisseur de verre de moins de 0,7µm, elles peuvent conduire à une sous-estimation de la teneur en verre, donc de la surface d'interface, particulièrement pour le ZS dont la teneur en verre est plus faible.

Quant au ZBY1 et au ZBY7, ils ont une densité de surface proche de celle du ZB, mais le ZBY1 est attaqué 1,8 fois plus vite et le ZBY7 est attaqué environ 23 fois plus vite que le ZB. Cette constatation est sans doute à attribuer à leurs compositions différentes : l'influence de la densité de surface est alors masquée.

III. 3 Relation entre la tortuosité du verre et la netteté du front d'attaque

La courbe de tortuosité décrit une distribution de la tortuosité de tous les points dans un ensemble. La tortuosité est définie comme le rapport entre la distance géodésique pour aller du bord supérieur au bord inférieur de l'image et la distance euclidienne : une forme plus tourmentée se caractérise par une tortuosité plus élevée [ARM 06, SAL 03, ZAL 04].

Une analyse de tortuosité a été réalisée sur les deux phases dans les trois directions. Les courbes de distribution de la tortuosité des matériaux sont comparées dans la figure III.8 et la figure III.9. Cette courbe exprime le pourcentage du volume P qui a une tortuosité x en fonction de cette dernière. L'intégrale de la courbe est donc égale à l'unité. La valeur moyenne de tortuosité est exprimée par µ :

$$\mu = \int xP(x)dx \qquad \text{Equ. III.2}$$

Les résultats sont ensuite comparés dans les tableaux III.4(a) et III.5(a). Le squelette du ZB a une tortuosité supérieure à celles des autres matériaux. La forme plus oblongue des dendrites en est sans doute responsable. Les phases vitreuses des matériaux ont des tortuosités proches, observation a fortiori valable pour leurs valeurs moyennes.

L'écart-type σ, qui mesure la dispersion d'une série de valeurs autour de leur moyenne µ, est un paramètre intéressant pour l'analyse de la tortuosité. Il est calculé selon :

$$\sigma = \sqrt{\int (x - \mu)^2 p(x)dx} \qquad \text{Equ. III.3}$$

Les écarts-types correspondant aux tortuosités des différents matériaux sont comparés dans les tableaux III.4(b) et III.5(b). Pour la zircone, l'écart-type de tortuosité le plus élevé est observé pour le ZB. Ceci veut dire que la dispersion de la tortuosité dans le squelette est plus large que celles des autres matériaux. Pour la phase vitreuse, le ZB a un écart-type plus petit que ceux du ZS et du ZBY1. Ceci indique que, dans le ZB, les distances minimales à

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

parcourir pour se rendre d'un point à un autre de la phase vitreuse, séparés par une même distance euclidienne, constituent une population plus homogène.

Matériau / Direction	ZS	ZB	ZBY1	ZBY7
X	1,049	1,086	1,017	1,060
Y	1,031	1,074	1,048	1,070
Z	1,044	1,118	1,045	1,040
(X+Y+Z)/3	1,041	1,093	1,037	1,057

(a) Tortuosité moyenne

Matériau / Direction	ZS	ZB	ZBY1	ZBY7
X	0,054	0,093	0,029	0,064
Y	0,046	0,087	0,073	0,064
Z	0,075	0,109	0,051	0,040
(X+Y+Z)/3	0,058	0,096	0,051	0,056

(b) Ecart-type de tortuosité

Tab. III.4 Tortuosité moyenne et écart-type de tortuosité de la zircone

Matériau / Direction	ZS	ZB	ZBY1	ZBY7
X	1,138	1,107	1,115	1,119
Y	1,109	1,096	1,136	1,110
Z	1,136	1,100	1,132	1,091
(X+Y+Z)/3	1,128	1,101	1,128	1,107

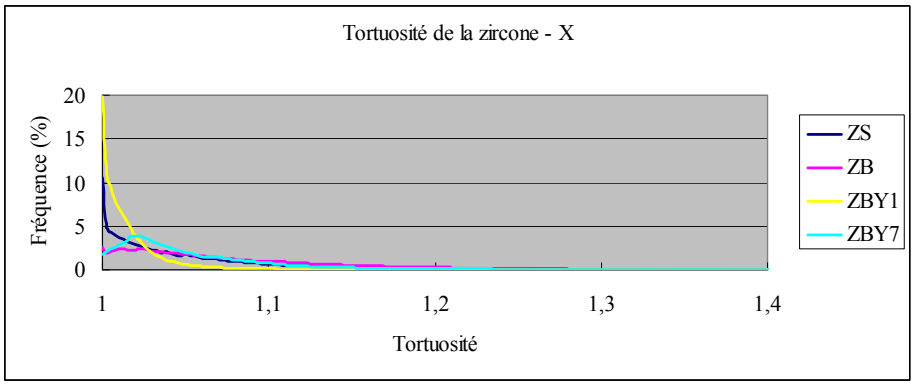
(a) Tortuosité moyenne

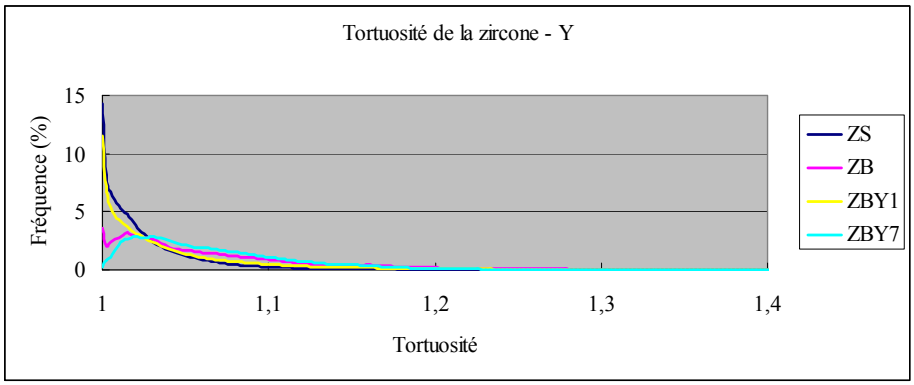
Matériau / Direction	ZS	ZB	ZBY1	ZBY7
X	0,071	0,068	0,085	0,061
Y	0,063	0,049	0,080	0,051
Z	0,079	0,059	0,071	0,044
(X+Y+Z)/3	0,071	0,059	0,079	0,052

(b) Ecart-type de tortuosité

Tab. III.5 Tortuosité moyenne et écart-type de tortuosité de la phase vitreuse

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012





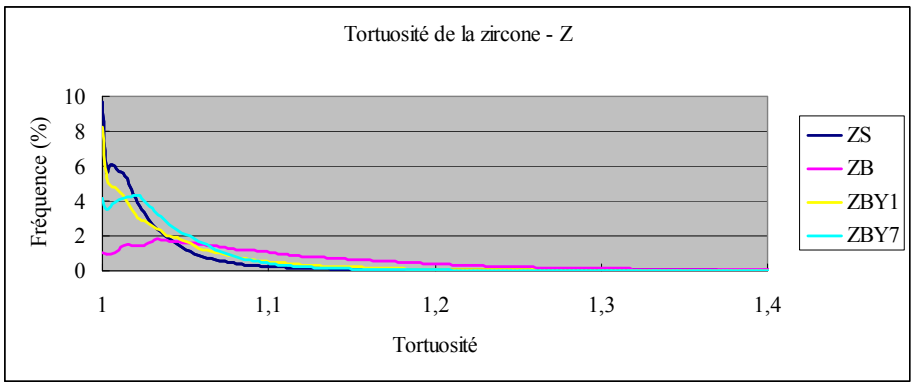
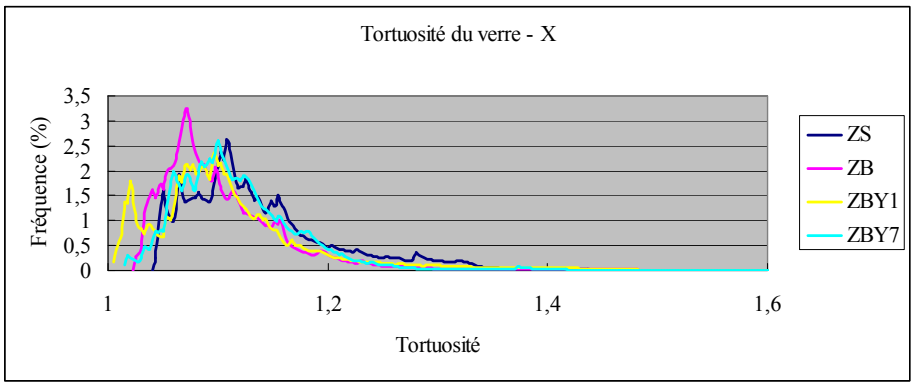


Fig. III.8 Distribution de la tortuosité de la zircone selon les directions X, Y et Z



pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

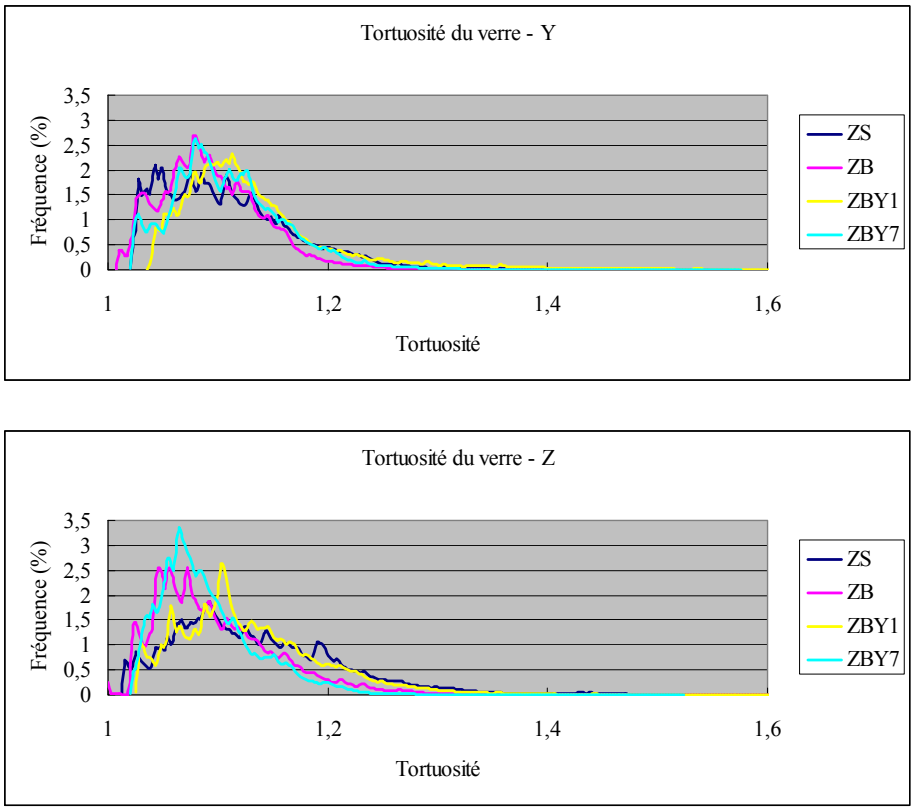


Fig. III.9 Distribution de la tortuosité de la phase vitreuse
selon les directions X, Y et Z

La zone de transition est constituée par la zone formée entre la zone attaquée et celle non attaquée lors d'une attaque par HF. Pour identifier la netteté de cette zone, des éprouvettes de ZB, de ZS et de ZBY1 d'épaisseurs comprises entre 12mm et 16mm ont été attaquées pendant cinq jours. Elles ont été ensuite imprégnées de résine sous vide. La résine n'a toutefois pas pu pénétrer jusqu'au fond de la porosité dégagée par la dissolution de la phase vitreuse. Les éprouvettes ont ensuite été polies et observées en MEB.

Fig. III.10 Comparaison des zones de transition entre les matériaux
(de gauche à droite : ZS, ZB et ZBY1)

On observe une démarcation nette entre la partie attaquée et celle non-attaquée pour le ZB (figure III.10). Une zone de transition moins bien définie, partiellement attaquée, est observée

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pour le ZBY1 (figure III.10 et III.11). La netteté de la zone de transition du ZS est intermédiaire entre ces deux cas. Ceci peut s'expliquer par une dispersion plus grande de la longueur des chemins à parcourir pour aller de la surface extérieure à une profondeur donnée (figure III.12). Cette dispersion correspond à l'écart-type de la tortuosité du verre que nous avons calculée (tableau III.6). L'écart type du ZBY1 est supérieur que ceux du ZS et du ZB. Cette dispersion de tortuosité plus grande expliquerait le front d'attaque moins net que les autres.

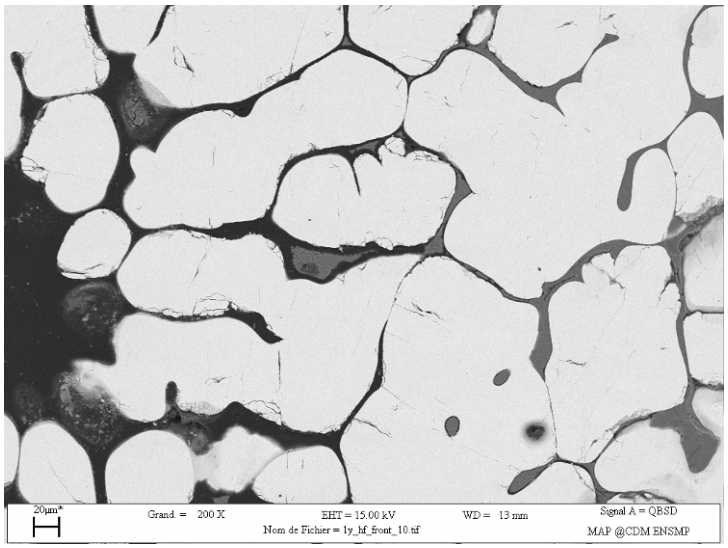


Fig. III.11 Zoom sur la zone de transition du ZBY1

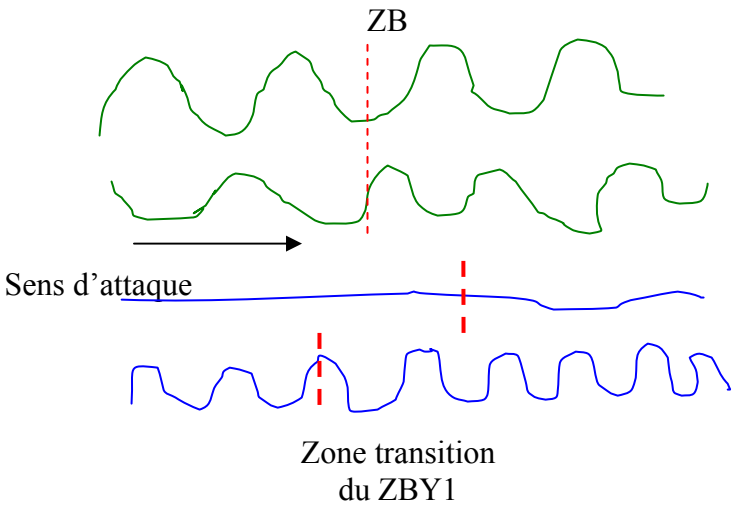


Fig. III.12 Zone transition formée entre les deux lignes rouge pointillées

Matériau	ZS	ZB	ZBY1
Tortuosité	1,128	1,101	1,128
Ecart-type	0,071	0,059	0,079

Tab. III.6 Tortuosité moyenne de la phase vitreuse et écart-type associé

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

En théorie, la profondeur attaquée est proportionnelle à la tortuosité : une tortuosité double signifie que les ions HF auront deux fois plus de chemin à parcourir pour parvenir à une profondeur donnée. Toutefois, les tortuosités moyennes entre les verres des THTZ étant très proches et l'épaisseur attaquée étant très faible, nous n'avons pu établir cette corrélation.

III. 4 Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs paramètres mathématiques de morphologie ont été analysés à partir d'images tomographiques 3D segmentées en deux phases. Les résultats de l'analyse de la covariance prouvent que la distribution de la zircone est identique dans les trois directions des volumes 3D sélectionnés. L'échelle de longueur caractéristique obtenue est beaucoup plus petite que la longueur du côté des volumes analysés, ce qui confirme a posteriori leur représentativité.

Une relation entre la vitesse d'attaque par l'acide fluorhydrique des THTZ et la densité de surface du squelette de zircone a été mise en évidence : pour un même type de zircone, la vitesse d'attaque par HF est plus rapide si la densité de surface est plus élevée. En fait, cette relation devrait être linéaire. L'ajout d'yttrium réduit la résistance à la corrosion du THTZ dans la solution HF. Ce phénomène est causé par la présence de zircone quadratique à température ambiante. La vitesse d'attaque n'est pas une fonction linéaire de la teneur en yttrium et n'est pas corrélée avec la densité de surface.

Le squelette du ZB a une tortuosité supérieure à celles des autres matériaux. Ceci indique que les dendrites sont plus arrondies. Le ZB a un écart-type de la distribution de la tortuosité de la phase vitreuse plus petit que ceux du ZS et du ZBY1. Ceci indique que, dans le ZB, les distances minimales à parcourir pour se rendre d'un point à un autre de la phase vitreuse séparé par une même distance euclidienne constituent une population plus homogène. Ceci a été corrélé avec la démarcation nette entre la partie attaquée et non-attaquée pour le ZB, après plusieurs jours d'attaque HF par rapport à ZBY1 qui a une zone de transition dans laquelle seule une partie du verre a été dissoute. Ceci peut s'expliquer par une dispersion plus grande de la longueur des chemins à parcourir pour aller de la surface extérieure à une profondeur donnée pour le ZBY1.

Dans le prochain chapitre, nous allons analyser la connectivité, qui est un concept englobant les paramètres liés à la façon dont les dendrites sont connectées entre elles, qui a une forte incidence sur les propriétés mécaniques microstructurales du THTZ.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre IV Connectivité du squelette de zircone et ses influences

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre IV Connectivité du squelette de zircone et ses influences

Lors nos analyses d'images en 2D et dans les trois directions 3D, aucune différence flagrante n'a pu être notée entre les matériaux THTZ. Il est possible que cette observation soit en partie due à la petite taille des volumes analysés. Nous avons donc procédé à une analyse de la connectivité du squelette de zircone pour essayer de mettre en évidence une différence entre ces matériaux. La connectivité se réfère à la manière dont s'effectue la connexion entre plusieurs sous-ensembles [ARM 06, DEC 98, JIA 11, NAV 06, ROH 10, SAL 03, SCH 03, WAT 99] qui sont, dans notre cas, les branches dendritiques. La percolation est une manière simplifiée de considérer la connectivité du squelette de zircone.

Dans ce chapitre, nous allons étudier en 3D la surface de connexion entre les dendrites, appelée plus généralement dans la littérature surface de connexion entre les grains, qui est un paramètre définissant la connectivité. Des statistiques ont été établies, sur la base de plusieurs ratios permettant d'évaluer le niveau de connectivité. Des simulations numériques mécaniques des THTZ ont permis d'évaluer les rigidités associées aux différentes microstructures 3D. Enfin, les résultats de calcul de connectivité ont été corrélés avec des résultats d'essais mécaniques.

IV. 1 Percolation du squelette de zircone et du verre

Des premières mesures de percolation ont été réalisées sur des clichés obtenus par MEB (figure II.1 du chapitre II). Ces images ont été prises avec un grandissement de 100, soit une taille de 1024 pixels x 701 pixels (résolution d'image de 1,1µm). Seule la percolation de la zircone a été analysée. Cette analyse demeure approximative car la résolution n'est pas suffisante pour considérer les fines lames de phase vitreuse et parce qu'une image 2D ne peut pas traduire, à elle seule, la complexité morphologique tridimensionnelle des THTZ. Après segmentation de la phase vitreuse et de la zircone, un calcul du taux de percolation a été effectué en ajoutant successivement des rangées de pixels de la gauche vers la droite.

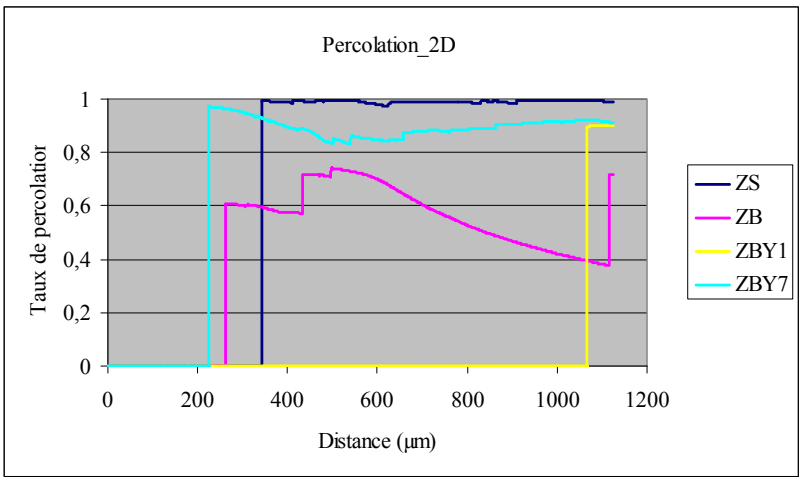


Fig. IV.1 Percolation 2D des matériaux réalisée sur images MEB

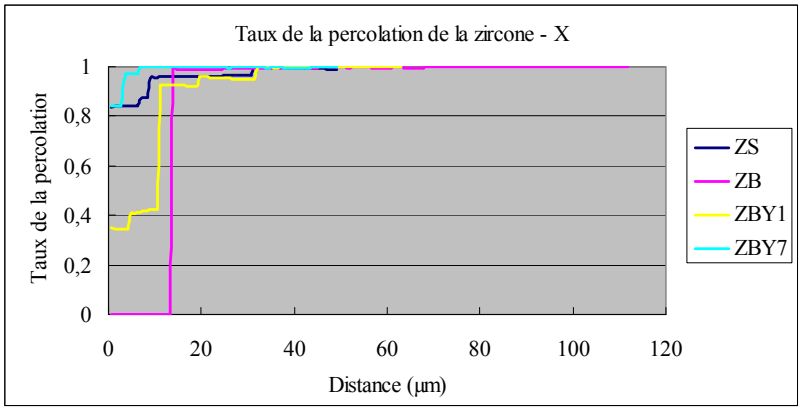
Les courbes de percolation des différents matériaux sont comparées dans la figure IV.1. On constate que le ZS, le ZB et le ZBY7 commencent à percoler partiellement autour de 300µm. Le ZS et le ZBY7 atteignent quant à eux très vite un taux proche de 100%. Sur une distance de 1,1mm, le ZB n'est pas totalement percolant. Le ZBY1 percole très tardivement et son taux

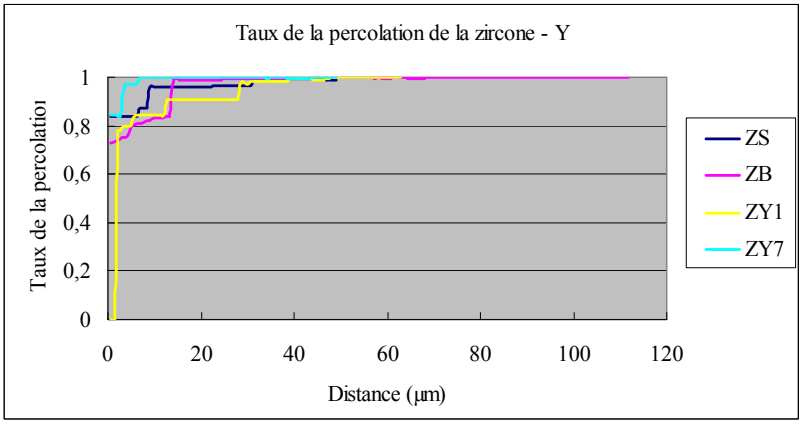
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

n'atteint pas non plus 100%. Ces résultats semblent indiquer que les squelettes de zircone du ZB et du ZBY1 sont "moins connectés"que ceux du ZS et du ZBY7.

Pour calculer le taux de percolation d'une image 3D qui est composée de plusieurs couches d'image 2D, on procède par empilement successif de ces couches. Les courbes de percolation des différents THTZ sont comparées dans la figure IV.2 pour la zircone et dans la figure IV.3 pour la phase vitreuse. Cette comparaison est réalisée pour les trois directions : X, Y et Z. On constate que les deux phases de tous les matériaux atteignent très vite un taux de percolation de 100%. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par K.Madi. Les THTZ sont des réfractaires très percolants en volume. Dans la direction Z, la zircone percole dès la première couche d'image 2D. Dans les directions X et Y, les quatre THTZ percolent également très vite. Le ZB et le ZBY1 affichent un léger retard par rapport au ZS et au ZBY7, surtout pendant la première quinzaine de microns. Ceci est conforme au résultat obtenu lors de l'analyse des images 2D. La différence demeure toutefois très réduite, sans doute en raison de la taille et de la résolution limitées des images tomographiques.

Dans la phase vitreuse, le ZBY7 percole plus tard que les autres matériaux dans la direction X et Y. Les courbes du ZB révèlent une périodicité entre 30 et 45µm. Cette périodicité correspond à l'échelle de longueur caractéristique obtenue par l'analyse de la covariance.





pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

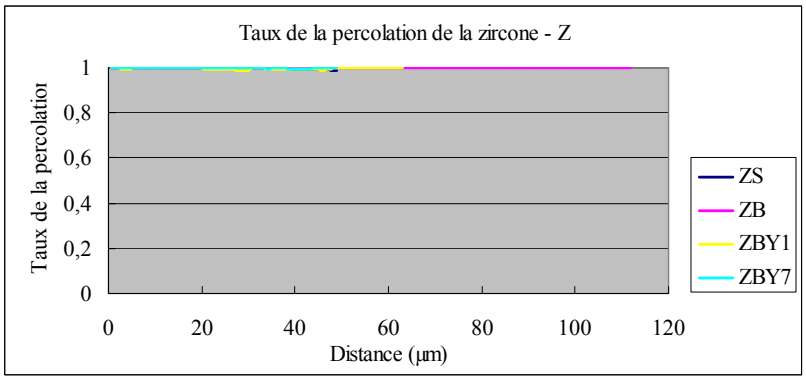
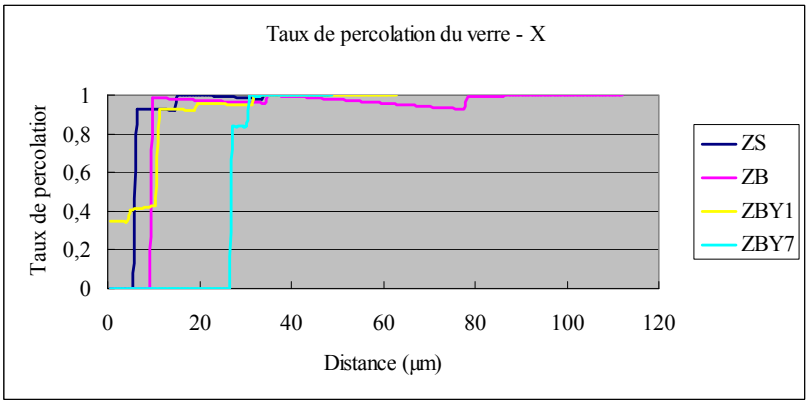
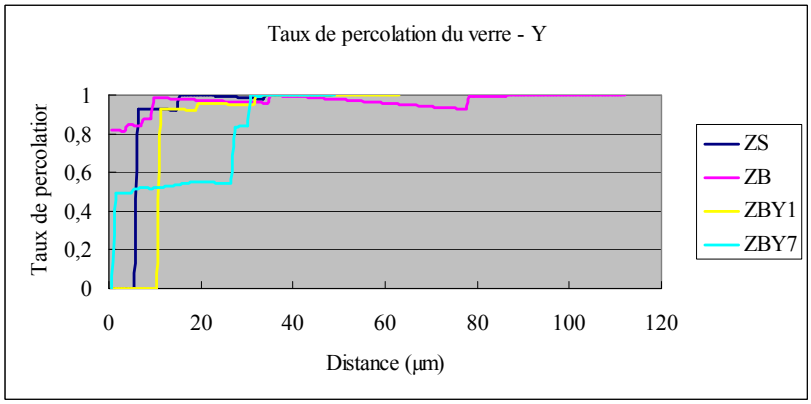


Fig. IV.2 Taux de percolation de la zircone selon les directions X, Y et Z





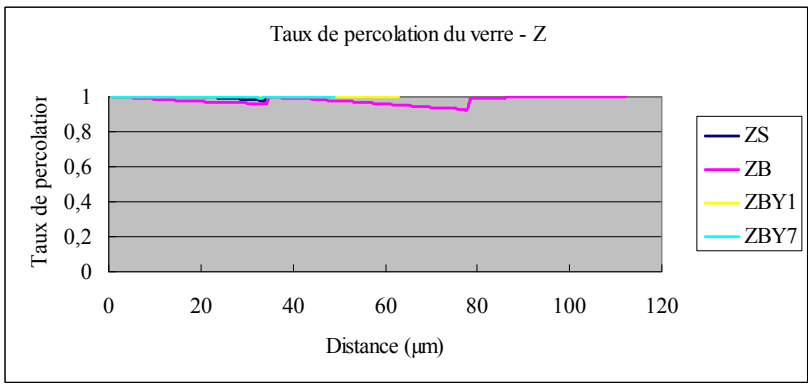


Fig. IV.3 Taux de percolation de la phase vitreuse selon les directions X, Y et Z

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

IV. 2 Segmentation du squelette de zircone et analyse de la connectivité

Dans les études du frittage des céramiques, les grains sont souvent considérés de forme sphérique. Les liaisons entre ces grains sont appelées les cous. La taille du cou constitue un paramètre important pour suivre le développement de l'adhérence entre les grains, donc la cohésion du matériau [BOU 94, VAG 08]. Le ratio de la taille du cou (neck size ratio), qui est le ratio entre la taille du cou et la taille du grain, constitue un paramètre important pour analyser le transport de matière pendant le frittage. Dans les réfractaires électrofondus, les branches de dendrites ne sont pas de forme sphérique et la topologie de leurs interconnections est très complexe. Les concepts de grain et de cou étant dès lors impossibles à définir dans les THTZ, nous avons utilisé des méthodes permettant d'évaluer, à partir des images 3D, les surfaces de connexion entre branches de dendrites. Ces surfaces seront analysées statistiquement pour révéler d'éventuelles différences entre les matériaux. A des fins de simplification de l'écriture, même si ces appellations sont impropres dans le cas des THTZ, les branches de dendrites seront appelées "grains" et les surfaces de connexion entre elles "cous" dans la suite de ce chapitre.

Le squelette de zircone est segmenté par la méthode de partage des eaux et la surface de tous les cous associés à un grain a été ainsi identifiée. Les grains débouchant à la surface du volume n'ont pas été considérés : seuls les grains à cœur du volume ont été sélectionnés. La figure IV.4 représente une tranche d'image 2D de 400 pixels x 400 pixels dans le volume du ZB : le squelette qui était au départ entièrement percolant a été divisé en cinq grains par la segmentation. Seuls les grains rouges ont été pris en compte dans l'analyse du résultat. Les résultats des segmentations sont illustrés par la figure IV.5 pour les différents THTZ. Les différents grains identifiés sont représentés par des couleurs différentes. L'unité de longueur est le pixel.

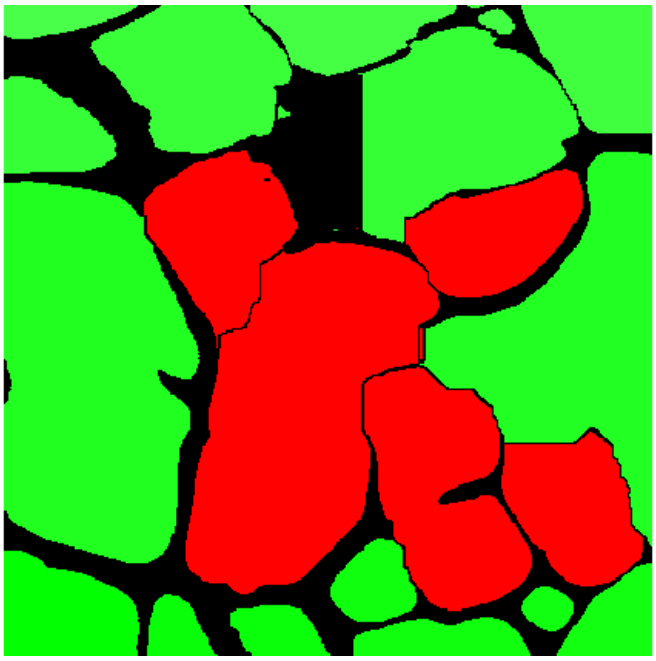
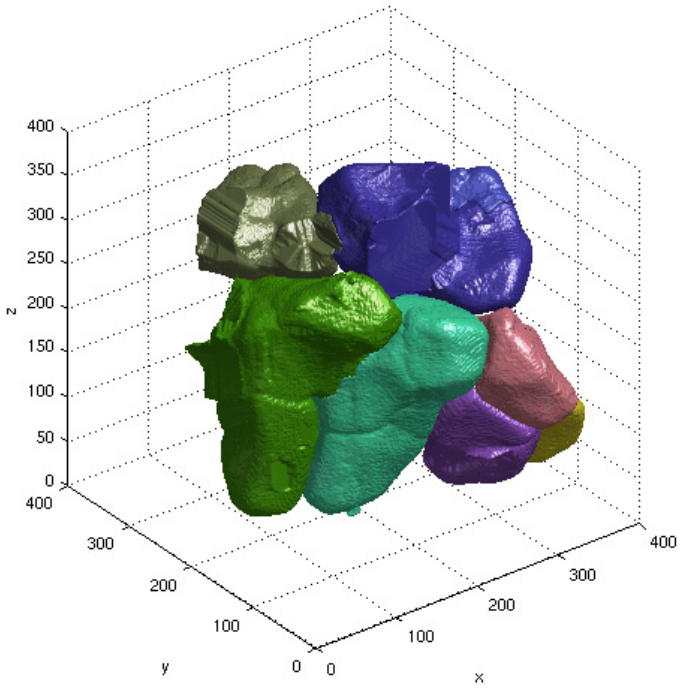


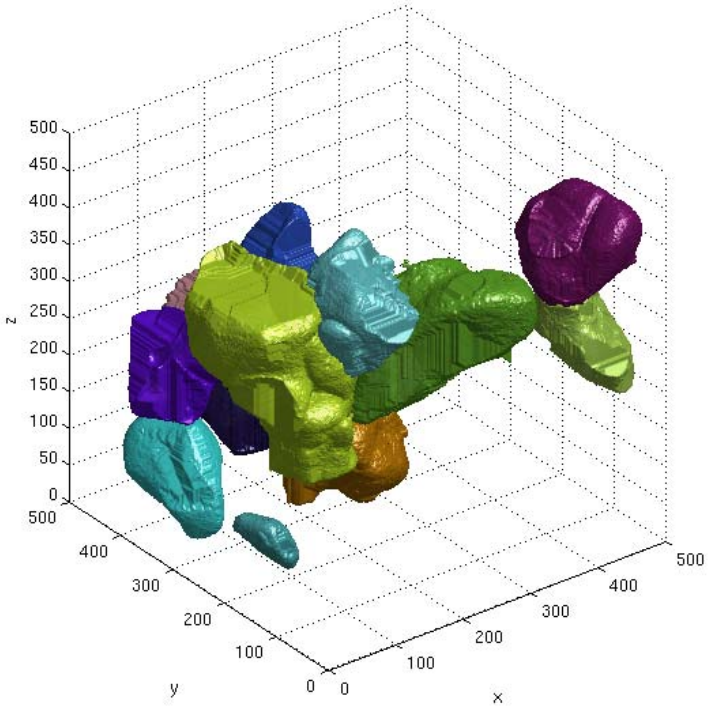
Fig. IV. 4 Grains analysés (rouge) ;
Grains non-analysés car débouchant en surface (vert)

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

D'un point de vue statistique, plus le nombre de grains analysés est élevé, plus l'analyse réalisée sera pertinente. La taille réduite des volumes limite le nombre de grains à une petite dizaine. Dans le cas du ZS, le premier volume de $(400 \text{ pixels})^3$ n'ayant conduit qu'à trois grains, l'analyse a finalement été menée sur un volume de $(500 \text{ pixels})^3$.

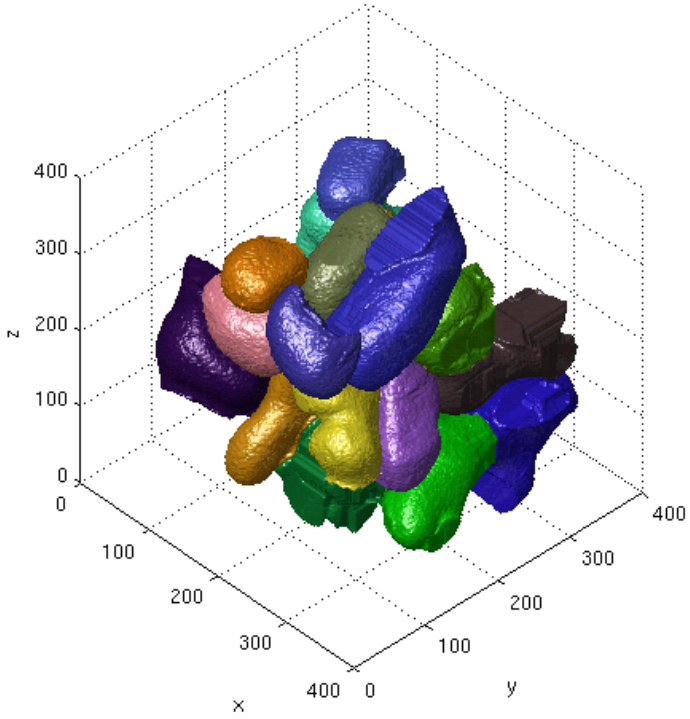


(a) ZB

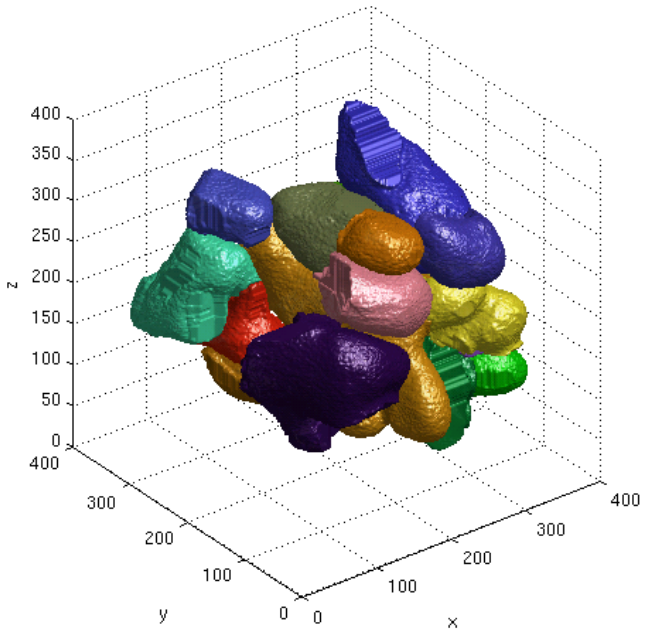


(b) ZS

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(c) ZBY1



(d) ZBY7

Fig. IV.5 Grains individualisés obtenus après segmentation

La segmentation produit, pour le ZS, des formes irrégulières très éloignées de sphères. Les formes obtenues avec le ZB sont plus arrondies. L'ajout d'yttrium accentue encore cette tendance en arrondissant encore plus les formes et en lissant la surface des grains. Cette

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

visualisation tridimensionnelle des formes de grain après segmentation est beaucoup plus riche que de simples images 2D. En facilitant l'analyse des images 3D par une discrétisation de la structure continue de la zircone, la segmentation par la méthode watershed constitue un moyen particulièrement efficace pour révéler l'organisation spatiale des structures percolées.

Pour analyser nos résultats, nous avons choisi trois paramètres : le volume moyen des grains, la surface moyenne de connexion autour d'un grain (surface totale de connexion divisée par le nombre total de grains) et la surface spécifique de connexion (surface totale de connexion divisée par le volume total des grains).

Les résultats sont comparés dans le tableau IV.1. Les grains du ZS sont de taille plus importante que les autres. L'ajout d'yttrium tend à diminuer le volume des grains. Le ratio surface de connexion sur volume du grain est le plus élevé pour le ZS et le plus bas pour le ZB : les grains du ZS sont plus connectés que ceux du ZB. Le ZBY1 et le ZBY7 révèlent des ratios proches de celui du ZS.

Matériau	Nombre des grains	Surface moyenne en connexion autour d'un grain ($pixel^2$)	Volume moyen des grains ($pixel^3$)	Surface de connexion / volume du grain ($pixel^{-1}$)
ZS	12	47511	1400361	0,0339
ZB	7	25811	1160222	0,0222
ZBY1	19	21278	700680	0,0304
ZBY7	17	14787	511717	0,0289

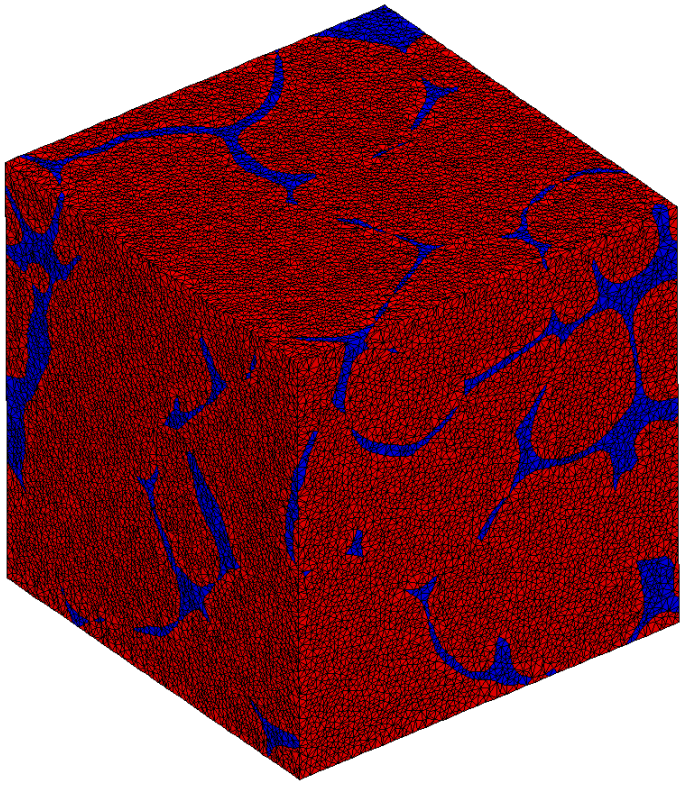
Tab. IV.1 Paramètres issus des mesures de connectivité

La méthode de segmentation par partage des eaux fournit ainsi un moyen pour visualiser directement en 3D la forme des grains et leur organisation spatiale. Elle permet également l'obtention de valeurs numériques, notamment des évaluations tridimensionnelles de la taille des entités dendritiques constituant la microstructure, ainsi que de leurs interconnections.

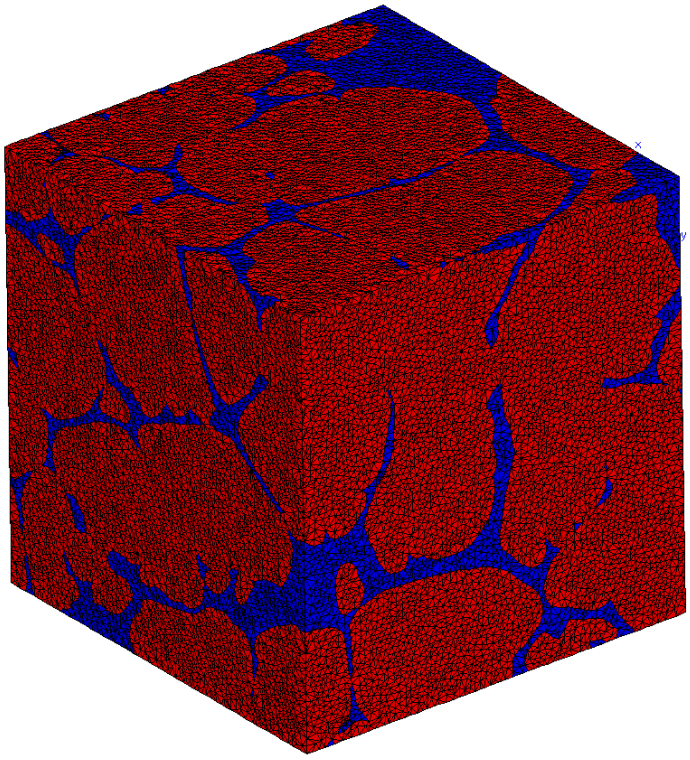
IV. 3 Module d'Young obtenu par simulation numérique et lien avec la connectivité

Le code Zebulon, développé par MINES-ParisTech en collaboration avec l'ONERA et Northwest Numerics (Seattle, USA), a été utilisé pour réaliser les calculs par éléments finis. Des volumes élémentaires des matériaux ont été sélectionnés et maillés selon la procédure décrite dans le chapitre II. La figure IV.6 illustre les maillages finaux des volumes de (400 pixels)^3 utilisés pour chacun des matériaux. Ces volumes sont ceux qui ont été déjà exploités lors des analyses d'image.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

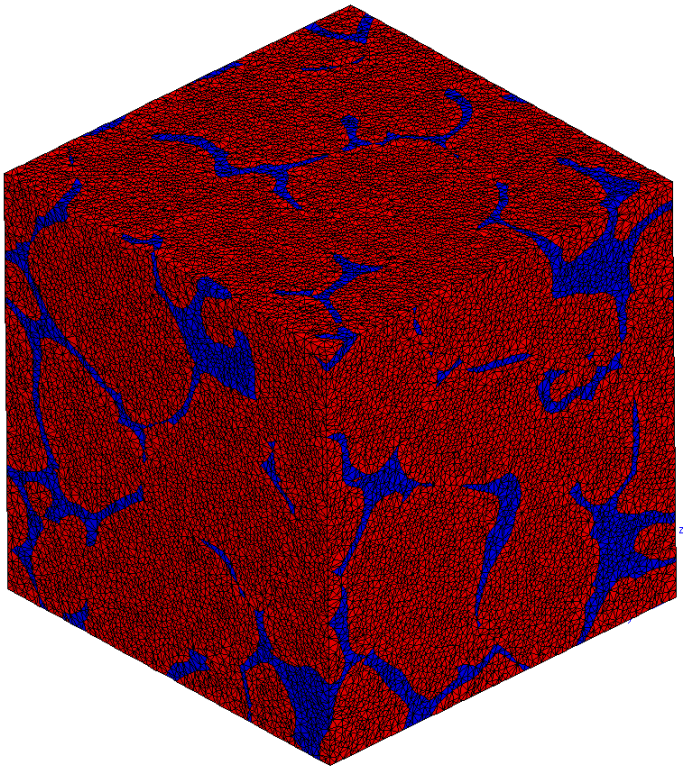


(a) ZS

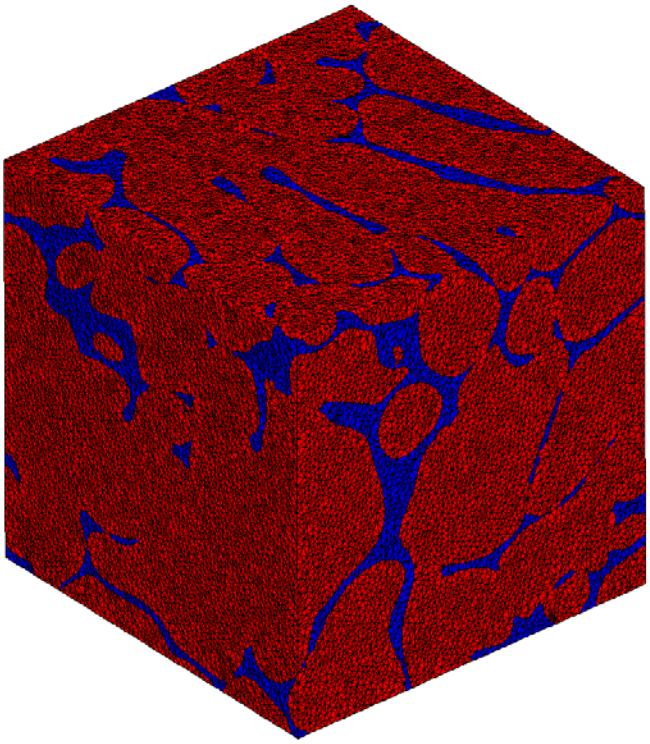


(b) ZB

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(c) ZBY1



(d) ZBY7

Fig. IV.6 Eléments de volume maillés des quatre matériaux utilisés pour les calculs par éléments finis (volume bleu : verre ; volume rouge : zircone)

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

La simulation en comportement élastique exige, dans un premier temps, d'attribuer un module d'Young et un coefficient de Poisson à la zircone et au verre. Un déplacement est imposé à une surface dans une direction orthogonale à celle-ci. La surface parallèle située de l'autre côté du volume est fixée dans cette même direction. La force correspondante calculée par éléments finis permet alors de calculer le module d'élasticité macroscopique du matériau homogène équivalent. Il est possible de ne pas prendre en compte une des deux phases dans le calcul : par exemple, le maillage représenté par la figure IV.7 ne prend en compte que la phase zircone.

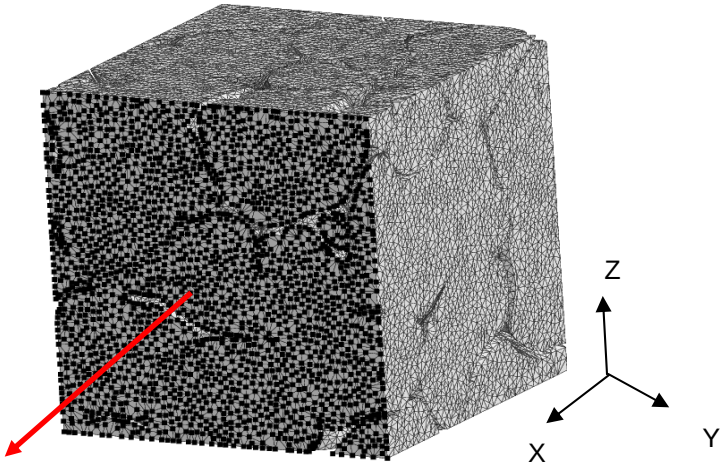


Fig. IV.7 Volume calculé et représentation schématique des conditions aux limites (déplacement imposé à la surface dans la direction X)

Des simulations numériques permettant le calcul de la rigidité des VE ont été ainsi réalisées, en considérant ou non le verre. Dans un premier temps, le volume du verre a été considéré comme vide et seul le squelette de zircone a donc joué un rôle mécanique. Le comportement de la zircone a été supposé purement élastique isotrope avec un module d'Young de 186GPa et un coefficient de Poisson de 0,25. Ces conditions de sollicitation correspondent aux essais à très haute température, lorsque le verre, phase percolante devenue très fluide, n'apporte plus qu'une contribution négligeable à la résistance mécanique. Cette simulation ne rend pas compte de propriétés de la zircone variant avec sa composition chimique, ce qui constitue une approximation forte dans le cas du ZBY7 qui est quadratique : seule la morphologie du squelette a donc une influence sur la rigidité. Outre les quatre volumes déjà utilisés pour les analyses d'image, une deuxième série de volumes de chaque matériau obéissant aux critères prédéfinis a été également sélectionnée pour cette simulation. Les calculs ont été réalisés dans les trois directions X, Y et Z. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.2.

La dispersion des résultats est particulièrement élevée, que ce soit pour un volume donné en fonction de la direction de sollicitation ou d'un volume à l'autre pour un matériau donné. Le classement des matériaux par rigidité moyenne croissante est : ZB < ZBY1 < ZS < ZBY7. Le ZB s'avère deux à trois fois moins rigide que les autres. Le ZBY7 est le plus rigide des quatre matériaux. La morphologie microstructurale du matériau joue donc un rôle important sur la réponse élastique du squelette de zircone. La faible rigidité du squelette de zircone du ZB peut être associée à sa faible connectivité : la valeur du paramètre Surface en connexion / Volume du grain du ZB indiquait une faible valeur des connexions entre grains.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

E(GPa) / Volume	X	Y	Z	Moyen-volume	Moyen-matériau	Verre%
ZS	66,6	88	83,8	79,5		9,7
ZS-2	79,4	110,4	96,6	95,4	87,5	8,4
ZB	51,3	60	34,5	48,6		11,9
ZB-2	12,6	25,3	24,1	20,4	34,5	11,9
ZBY1	81,4	75,8	80,6	79,3		11,7
ZBY1-2	58,1	64,1	60,1	60,8	70,1	12,5
ZBY7	111,8	89,3	77,3	92,8		12,4
ZBY7-2	167,2	127,5	90,7	128,5	110,7	11,7

Tab. IV.2 Rigidités calculées des squelettes de zircone

Dans les simulations en présence de verre, des modules d'Young de 240GPa et 73GPa ont été attribués respectivement à la zircone et au verre. Le coefficient de Poisson a été fixé à 0,25 pour les deux phases. Ces valeurs, caractéristiques des propriétés des composants à basse température, ne prennent toutefois pas en compte la présence éventuelle de microfissures dans le réseau de zircone monoclinique, dans le verre et aux interfaces. Les calculs ont été premièrement réalisés dans la direction Z des matériaux. Les résultats indiquent que ces matériaux ont des modules d'Young quasi-identiques (tableau IV.3) malgré leur différence en morphologie du squelette de zircone : la différence ne dépasse pas 3%. Il est probable que des simulations dans les autres directions X et Y donneraient un résultat analogue. On peut constater que la morphologie du squelette de zircone n'a quasiment plus d'influence sur la rigidité de structure une fois que le verre est solide.

Matériau	ZS	ZB	ZBY1	ZBY7
E (GPa)	212,3	206,2	209,9	207,0

Tab. IV.3 Rigidités calculées des matériaux biphasés

La baisse de température, en provoquant la rigidification du verre, réduit drastiquement les différences de rigidité entre les matériaux constatées sur le seul squelette de zircone, c'est à dire dans les conditions rencontrées à haute température.

Dans le cadre du projet NOREV, beaucoup d'essais du module d'Young ont été réalisés à différentes températures en utilisant plusieurs méthodes : la flexion, la traction/compression ou l'échographie ultrasonore. Une étude critique des valeurs obtenues a été réalisée par L Petroni [PET 2011] dans son mémoire de doctorat. D'une manière générale, les valeurs de module d'Young des THTZ obtenues par des méthodes différentes sont très dispersées. Elles ne permettent, ni de valider nos calculs, ni même de comparer les matériaux entre eux.

IV. 4 Relations entre la connectivité et le comportement mécanique du squelette de zircone

Nous nous intéresserons ici au comportement du squelette de zircone. Celui-ci peut être observé de deux manières : soit en éliminant le verre par une attaque à l'acide fluorhydrique,

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

soit en élevant suffisamment la température pour que le verre ne joue plus aucun rôle mécanique.

IV. 4. 1 Flexibilité du THTZ après enlèvement du verre par attaque HF

Un changement drastique de propriétés mécaniques a été observé lorsque l'on élimine la phase vitreuse. Après immersion pendant plusieurs jours dans la solution HF, certaines éprouvettes sont devenues flexibles au point de fléchir sous leur propre poids. Ce phénomène est spectaculaire pour le ZB (figure IV.8), mais est également observé pour le ZS et le ZBY1. Cet essai n'a pu être réalisé sur le ZBY7 par manque d'éprouvette de taille suffisante.

Une série d'essais a été menée pour caractériser le changement de comportement mécanique induit par une attaque HF de longue durée. La taille des éprouvettes est 150mm x 25mm x 3mm. La mesure de la flèche sous son poids propre a été réalisée en plaçant l'éprouvette sur deux rouleaux en alumine de 10mm en diamètre. L'entraxe entre les deux rouleaux était de 110mm. La flèche mesurée est le déplacement du milieu de l'éprouvette par rapport à sa position initiale (longueur de la flèche rouge dans la figure IV.9). Cette mesure de distance a été effectuée sans contact grâce à un extensomètre à ombrage laser Mitutoyo's Laser Scan Micrometer model LSM-506S**.** Après séjour dans la solution HF, les éprouvettes ont été séchées, leur flèche mesurée, puis immergées à nouveau dans le bain acide. Le tableau IV.4 résume l'évolution de la flèche des éprouvettes. Les éprouvettes deviennent de plus en plus souples lorsque l'intensité de l'attaque HF augmente. La durée maximale d'attaque HF a été de 33 jours pour le ZS et de 15 jours pour le ZB et le ZBY1 qui étaient devenus extrêmement fragiles et ont été cassés lors de leur manipulation.

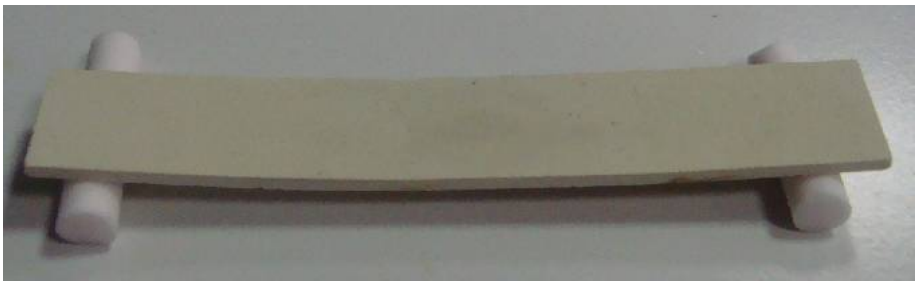


Fig. IV.8 ZB après trois jours d'attaque dans une solution HF de 12%

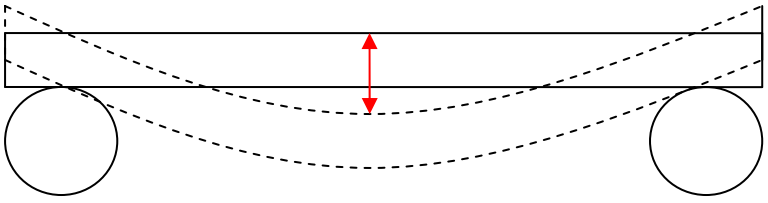


Fig. IV.9 Schéma de la mesure de la flèche

Flèche (mm) Jours	ZB	ZBY1	ZS
4	0,864		
7	1,038		
9	1,065		
11	1,253		

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

15	2,385	0,305	
18			0,28
23			0,54
28			0,54
33			0,81

Tab.IV.4 Flèche des éprouvettes en fonction de la durée d'attaque

Parmi les trois matériaux, ZB celui qui est le plus affecté par l'attaque : sa souplesse apparaît dès l'enlèvement du verre et augmente au fur et à mesure de l'attaque du squelette de zircone. Le ZS est le plus rigide et ne commence à fléchir qu'après 18 jours d'attaque. Le ZBY1 est rendu très fragile par l'enlèvement du verre. Deux éprouvettes ont été cassées lors des manipulations avant qu'une mesure sur une éprouvette puisse être correctement effectuée (cette éprouvette s'est d'ailleurs rompue par la suite). En comparant les flèches des matériaux, on peut classer leurs souplesses : ZB > ZBY1 > ZS. C'est la première fois qu'un tel phénomène a été observé sur les THTZ. La souplesse des squelettes des matériaux est directement en relation avec les mesures de connectivité que nous avons réalisées. Les grains du ZB, moins connectés, conduisent à la souplesse la plus élevée ; le ZS, plus connecté, est moins affecté par l'enlèvement du verre.

Pour analyser la microstructure du ZB sous sa forme fléchie, la partie centrale d'une éprouvette de ZB ayant subi 18 jours d'attaque HF a été imprégnée de résine sous vide alors qu'elle était déformée en flexion. L'éprouvette a ensuite été polie et observée au microscope électronique à balayage. La figure IV.10 représente une vue de côté du ZB sous sa forme fléchie avec un grandissement de 23X. La face supérieure est celle qui était en traction et la face inférieure celle en compression. Les dendrites sont beaucoup plus espacées dans la zone en traction que dans celle en compression. Ceci indique qu'elles peuvent se déplacer, même sous une très faible contrainte extérieure. D'une manière imagée, on pourrait dire que la microstructure a « pris du jeu ».

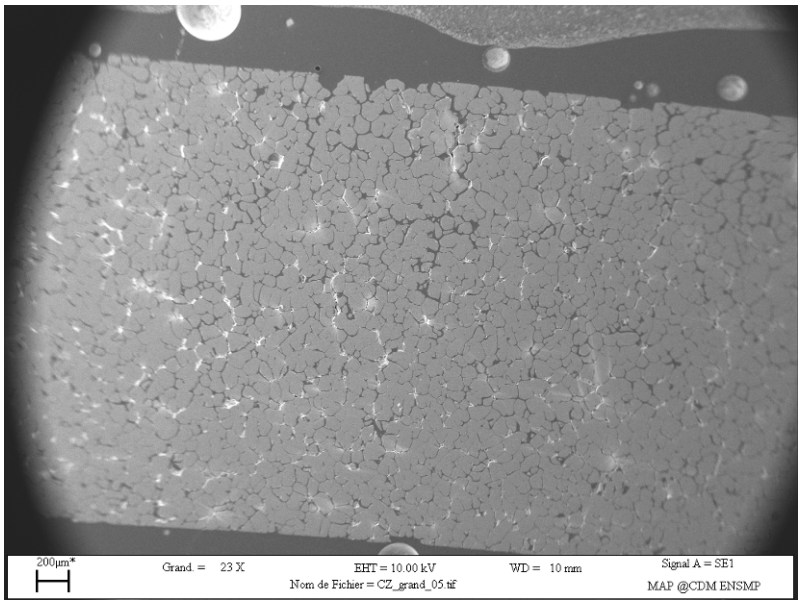
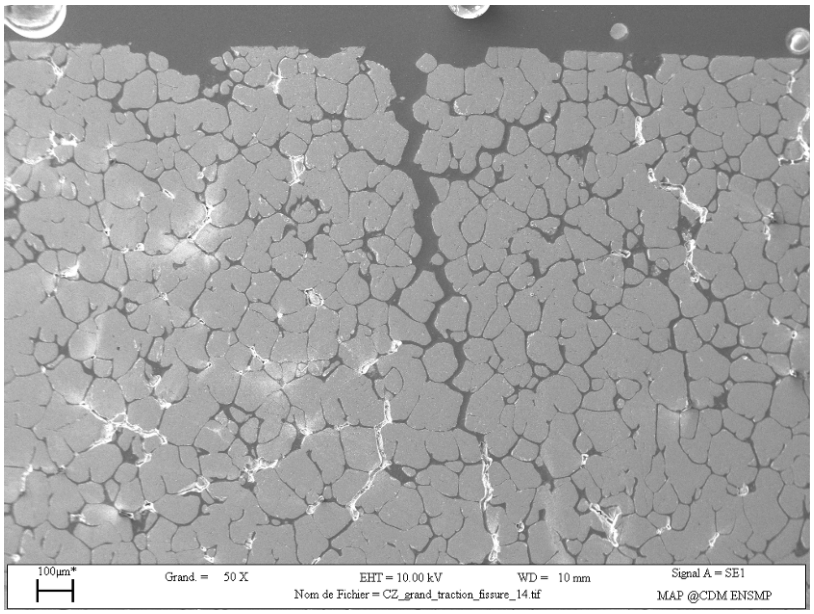
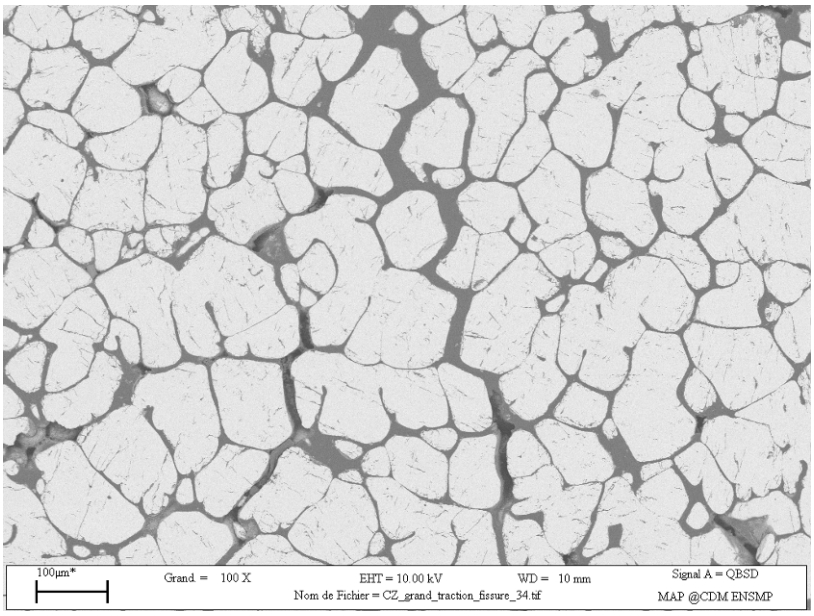


Fig. IV.10 Vue de côté d'une éprouvette déformée de ZB après une attaque par HF pendant 18 jours (face supérieure en traction, face inférieure en compression)

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(a)



(b)

Fig. IV.11 Fissure observée dans la zone de traction (ZB)
(a) 50X MEB électrons secondaires ; (b) 100X MEB électrons rétrodiffusés

Une fissure a pu être observée dans la zone de traction (figure IV.11). Dans le chemin de cette « fissure », il n'y a pas de fissuration de dendrite. C'est plutôt une coalescence des décohésions qui crée une fissuration interdendritique. Les dendrites forment une structure assemblée de type 'puzzle' avec du jeu entre les pièces, créé par l'attaque (figure IV.12). Ce type d'assemblage permet aux dendrites de se déplacer légèrement les unes par rapport aux autres, tout en gardant l'intégrité de la structure totale par des ancrages mécaniques.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Fig. IV.12 Connexion de type puzzle en 2D

Lors des mesures de microdureté relatées dans le chapitre II, il nous avait été impossible d'obtenir la moindre mesure valide sur la surface du ZB lorsqu'il avait été attaqué par HF. La zone de charge s'affaissait lors de l'indentation et aucune empreinte nette n'avait pu être obtenue. Cette observation peut également s'expliquer par la faible connectivité de ce matériau, l'application de la charge d'indentation provoquant un effondrement sub-surfacique de la microstructure.

IV. 4. 2 Flexibilité du THTZ à haute température

Le ZB-HF est rendu flexible par l'élimination du verre par attaque acide. Nous avons voulu vérifier que le même phénomène était observable quand le verre est très fluide à très haute température. La mesure de la flèche (figure IV.9) de l'éprouvette a été réalisée en continu en utilisant un extensomètre à ombrage laser. L'éprouvette était positionnée dans un four sur deux cylindres parallèles de diamètre de 10mm d'entraxe 110mm. La taille des éprouvettes de ZB, ZS et ZBY1 était 125mm x 12mm x 3mm. La température a été montée jusqu'à 1450°C à une vitesse de 80°C/h, maintenue à cette température durant une heure, puis redescendue à température ambiante à la même vitesse que la montée.

Les images des éprouvettes après essai sont comparées dans la figure IV.13. Le ZB est plus déformé que le ZS et que le ZBY1. L'évolution de leurs flèches pendant l'essai est tracée dans la figure IV.14. Les courbes présentent du bruit qui est dû à la fluctuation du système de mesure mais qui n'affecte pas la mesure de la flèche. Tant que le verre est rigide, la flèche des éprouvettes n'évolue quasiment pas. Pendant la montée de température, la flèche commence à augmenter à partir d'environ 1100°C pour le ZB et le ZS et d'environ 1020°C pour le ZBY1. Ce sont les moments où la zircone commence à se transformer de monoclinique à quadratique. Ceci peut être expliqué par une augmentation du jeu entre les dendrites en raison de la contraction de la zircone pendant la transformation monoclique – quadratique. Cette diminution soudaine du volume de zircone déclenche l'augmentation de la flèche. Ensuite, la flèche du ZB ne cesse d'augmenter jusqu'à 1450°C, alors que celle du ZBY1 n'a quasiment pas bougé et celle du ZS n'a que légèrement augmenté. Pendant cette période, la structure de

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

la zircone est sous sa forme quadratique et l'éprouvette soumise à son seul poids propre. La seule évolution opérant dans le matériau est la baisse de viscosité du verre, qui laisse les dendrites de zircone bouger de plus en plus librement. Ce mouvement va se poursuivre jusqu'à ce que le jeu entre les dendrites soit totalement rattrapé.

Pendant la descente de température, comme le squelette de zircone a atteint son plus haut niveau de déformation à 1450°C, l'augmentation de viscosité du verre a tendance à le figer dans sa position déformée. On observe effectivement que les flèches des éprouvettes sont assez stables, sauf pendant la transformation quadratique-monoclinique de la zircone où il y a une légère hausse.

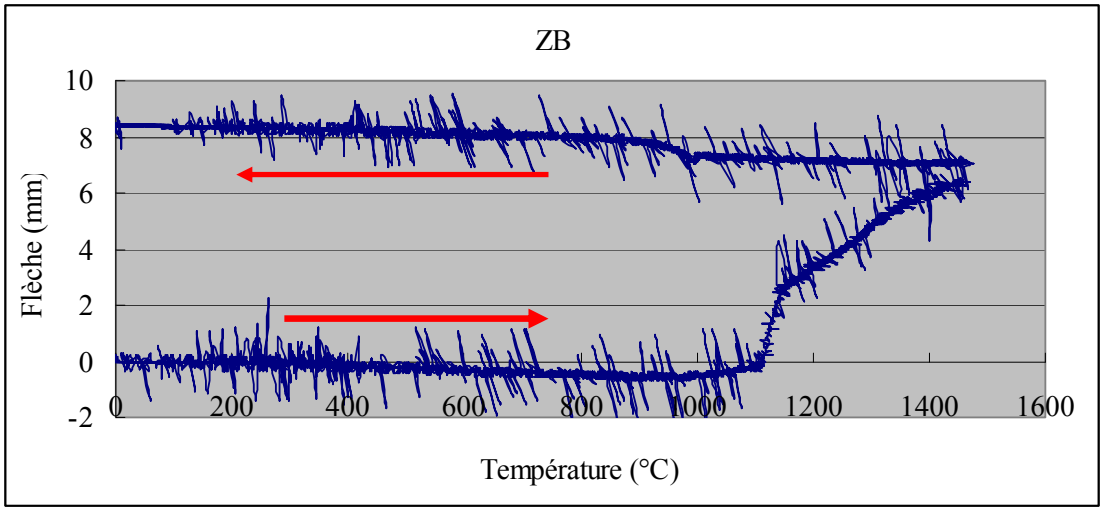
ZB

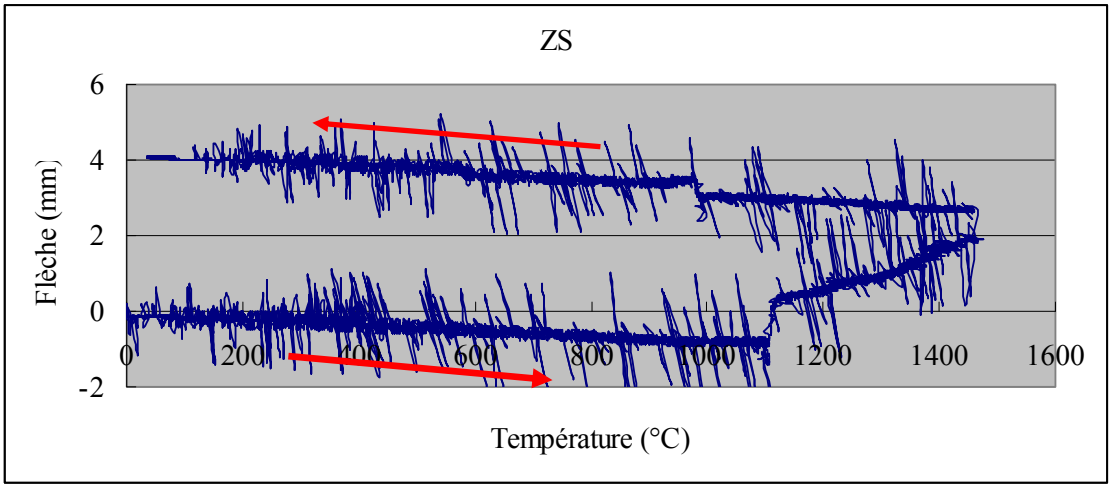
ZS

ZBY1

Fig. IV.13 Eprouvettes de ZB, de ZS et de ZBY1 après essai

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012





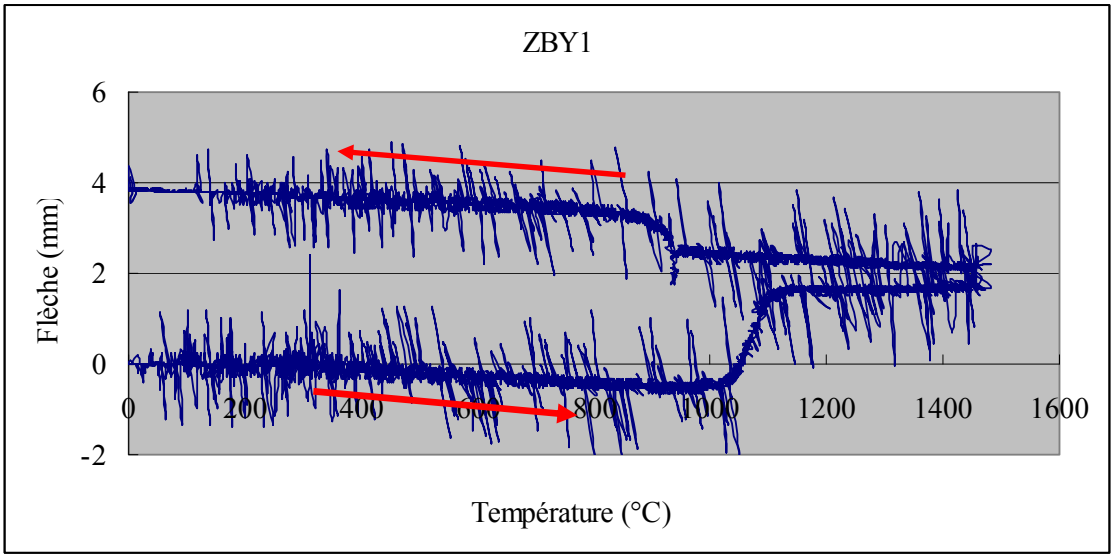


Fig. IV.14 Evolution des flèches des éprouvettes pendant un cycle thermique

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

IV. 5 Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, analysé la connectivité du squelette de zircone en commençant par la percolation 2D et 3D. Les résultats d'analyse semblent indiquer que les squelettes de zircone du ZB et du ZBY1 sont légèrement "moins connectés" que ceux du ZS et du ZBY7.

La segmentation par la méthode watershed constitue un moyen particulièrement efficace pour révéler l'organisation spatiale des structures percolées. Elle permet d'isoler des entités et de visualiser en trois dimensions des formes de grain. Elle est en cela beaucoup plus riche qu'une simple analyse en deux dimensions. Par rapport au ZS, les formes de grain obtenues avec le ZB sont plus arrondies. L'ajout d'yttrium accentue encore cette tendance en arrondissant encore plus les formes et en lissant la surface des grains. La statistique de la surface spécifique de connexion (surface totale de connexion divisée par le volume total de grains) révèle que les grains du ZS sont plus connectés que ceux du ZB. Le ZBY1 et le ZBY7 exhibent des ratios proches de celui du ZS. Les rigidités microstructurales du squelette de zircone des matériaux, obtenues par simulation numérique par éléments finis indiquent que le ZB a une rigidité plus faible que les autres. Ce résultat peut être associé à sa faible connectivité et révèle que la morphologie microstructurale du matériau peut jouer un rôle sur la réponse élastique du squelette de zircone.

En menant à bien deux types d'essai, nous avons essayé de découvrir les effets associés à la connectivité des matériaux. En éliminant la phase vitreuse dans des éprouvettes minces par attaque HF, certaines éprouvettes sont devenues flexibles au point de fléchir sous leur propre poids. Ce phénomène est spectaculaire pour le ZB. Sa souplesse apparaît dès l'enlèvement du verre et augmente au fur et à mesure de l'attaque du squelette de zircone. Le ZS, plus connecté, résiste mieux à l'enlèvement du verre. L'observation microstructurale d'une éprouvette du ZB sous forme fléchie révèle la possibilité d'une structure imbriquée avec du jeu dans les jonctions, à la manière d'un puzzle. Ce qui permet aux dendrites de bouger légèrement les unes par rapport aux autres, tout en conservant l'intégrité globale de la microstructure. Un phénomène analogue a été observé quand le verre est très fluide à très haute température. Après la transformation de monoclinique à quadratique de la zircone, la flexibilité du ZB ne cesse d'augmenter pendant la montée en température, car le verre est de plus en plus fluide et laisse les dendrites de zircone bouger de plus en plus librement.

Dans le prochain chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés et aux comportements mécaniques du THTZ pendant la transformation martensitique qui est le moment critique pour la fabrication du THTZ. On étudiera notamment l'influence de la morphologie du squelette de zircone, en particulier de sa connectivité.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre V Transformation quadratique-monoclinique de la zircone

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Chapitre V Transformation quadratique-monoclinique de la zircone

La zircone constitue 92% en volume d'un THTZ. Ses propriétés intrinsèques, en particulier la transformation quadratique – monoclinique, ont une grande influence sur la performance et la qualité du matériau. L'ajout d'un stabilisant comme l'yttrine dans sa composition permet de modifier ses propriétés. Après une caractérisation de sa dilatation thermique, nous allons observer et analyser son comportement et son endommagement pendant des cycles thermiques autour de la température de transformation quadratique-monoclinique. Des essais de compression monotone, sous forme quadratique ou monoclinique, sur des éprouvettes débarrassées ou non de la phase vitreuse permettront de quantifier l'influence de la phase vitreuse. Pour comparer les matériaux et analyser l'influence de la phase vitreuse, nous terminerons par des calculs numériques de la contrainte interne créée lors de la transformation quadratique-monoclinique de la zircone.

V. 1 Dilatation thermique du THTZ

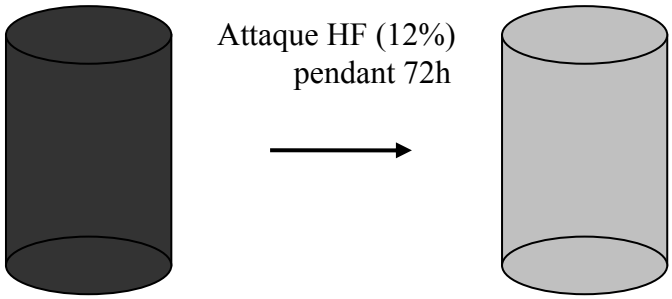
L'ajout d'yttrium dans le squelette de zircone modifie sa structure cristalline et ses propriétés chimiques et mécaniques, ainsi que le gonflement volumique lors du changement de phase. Il est aussi intéressant de pouvoir suivre la dilatation des matériaux avec plusieurs cycles thermiques pour simuler la condition d'utilisation du THTZ dans un four verrier dont la production (i.e. la température) varie.

V. 1. 1 Essais dilatométriques

Les essais dilatométriques ont été réalisés entre la température ambiante et 1500°C pendant plusieurs cycles, sauf pour le ZB-brut, pour lequel la température maximale a été de 1450°C entre le deuxième cycle et le cinquième cycle. Cette différence n'a a priori pas d'influence sur la dilatation de la zircone pendant sa transformation quadratique-monoclinique. La rampe de température était de 6°C/min soit 480°C/h. Les éprouvettes utilisées sont des cylindres de diamètre de 5mm et de hauteur 15mm. Les éprouvettes sans phase vitreuse ont été obtenues par une attaque par HF à 12% pendant trois jours (figure V.1), avec la procédure optimisée décrite dans le chapitre II.

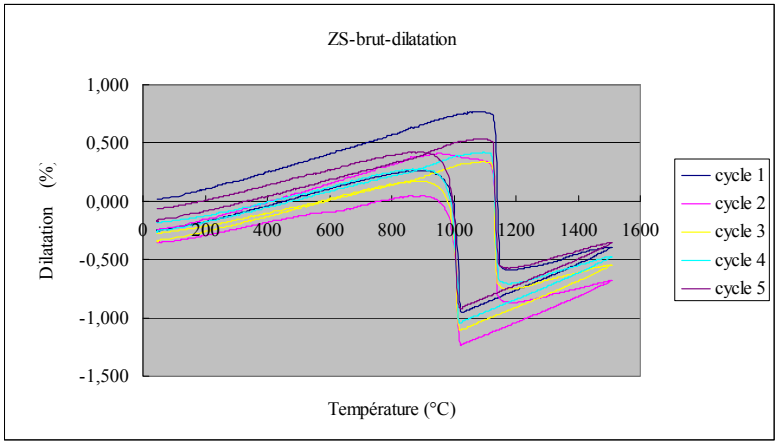
Le nombre de cycles thermiques est de cinq pour le ZB-brut et le ZS-brut et de trois pour les autres éprouvettes : le ZBY1-brut et les éprouvettes sans verre étant très fragiles, ils ne supportent que rarement plus de trois cycles. Quant au ZBY7-brut qui est un matériau totalement stabilisé, il ne subit pas la transformation de phase et l'expérience montre que trois cycles sont suffisants.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

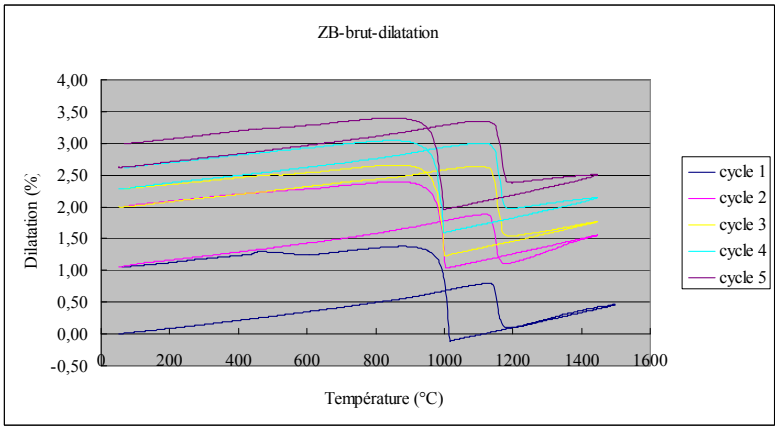


Dimensions :
d= 5mm, h= 15mm

Fig. V.1 Eprouvette de dilatométrie et procédure optimisée d'attaque par HF

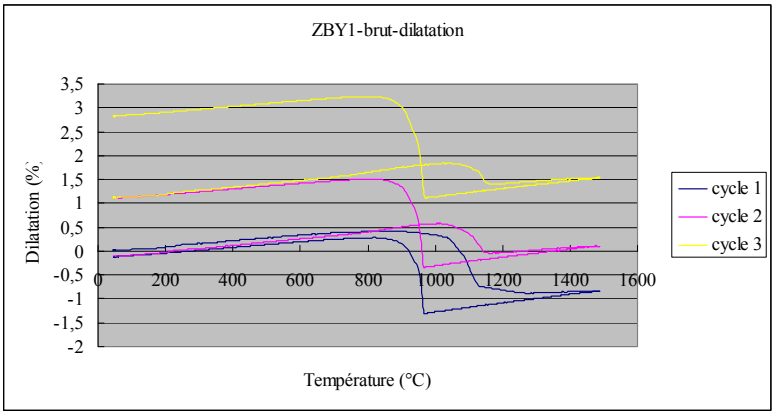


(a)

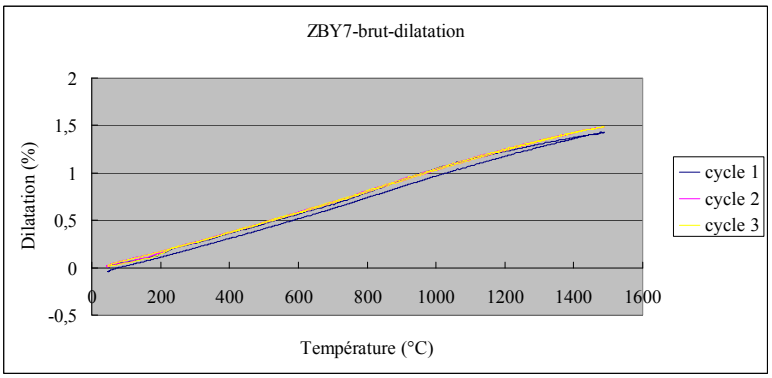


(b)

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

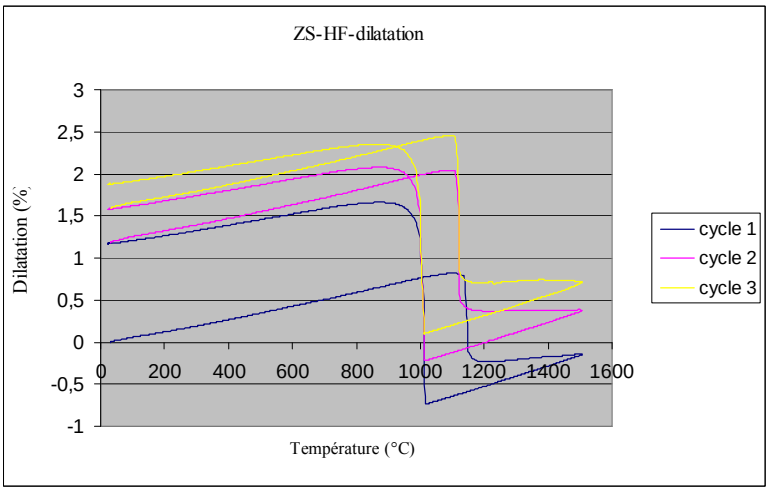


(c)



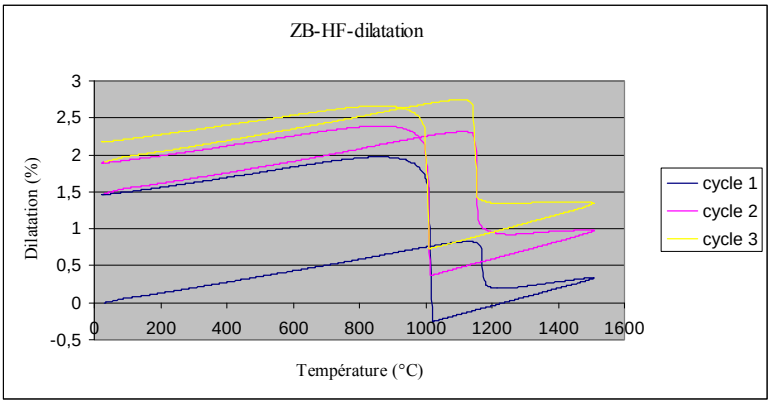
(d)

Fig. V.2 Courbes de dilatation des éprouvettes brutes (a) ZS, (b) ZB, (c) ZBY1, (d) ZBY7

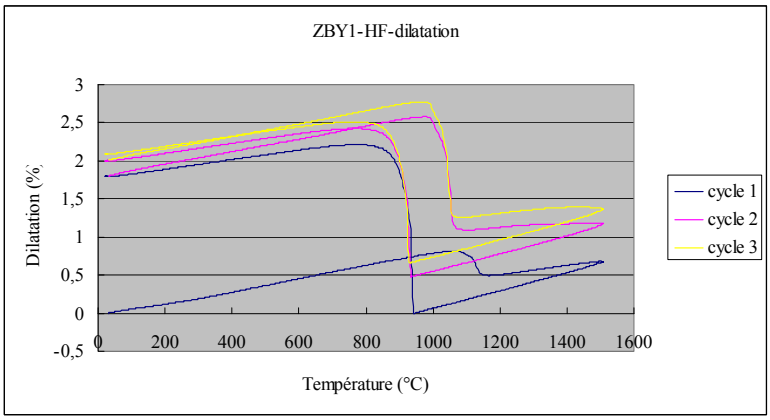


(a)

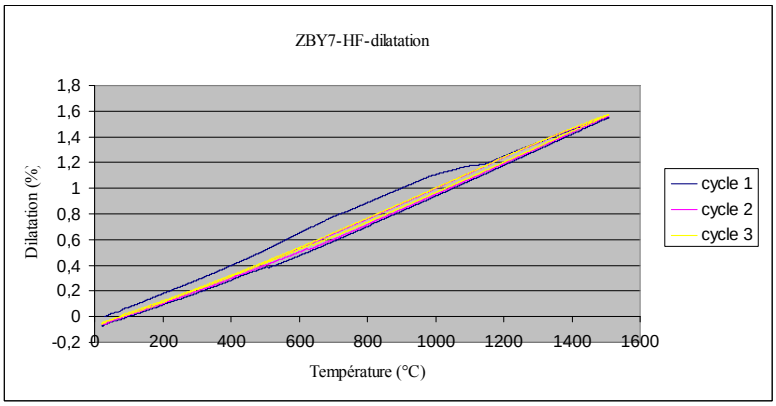
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(b)



(c)



(d)

Fig. V.3 Courbes de dilatation des éprouvettes attaquées (a) ZS, (b) ZB, (c) ZBY1, (d) ZBY7

Les courbes de dilatation en fonction de la température sont tracées dans les figures V.2 et V.3. Quelques matériaux ont des premiers cycles atypiques. Par exemple, pendant la descente en température du ZB-brut, on constate une légère dilatation entre 600°C et 400°C qui n'est pas régulière. Le volume du ZBY7-HF n'est pas modifié entre 1080°C et 1180°C pendant la montée de température du premier cycle. On note toutefois un léger accident à la température de transformation sans doute attribuable à la présence de particules de zircone non-stabilisée dans le ZBY7. Ces anomalies associées au premier cycle thermique peuvent également être associées à la mise en place de l'éprouvette dans le dispositif d'essai.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

A première vue, on constate que les courbes de dilatation du ZBY7-brut et du ZBY7-HF diffèrent de celles des autres THTZ non-stabilisés. Elles sont quasi-linéaires et ne révèlent pas de changement du volume autour de 1000°C : la microstructure est stabilisée sous sa forme quadratique par l'yttrium. Les THTZ non stabilisés comme le ZB, le ZS et le ZBY1 se contractent lors de la transformation de monoclinique à quadratique (M-Q) pendant la montée en température et gonflent pendant la descente en température lors de la transformation de phase inverse.

Pour les THTZ non-stabilisés, la transformation M-Q pendant la montée commence à une température de 150°C plus élevée que la transformation inverse en descente. Le projet NOREV concernant le refroidissement qui suit la coulée, nous nous intéresserons plutôt à la descente de température qu'à la montée. Les mesures des températures caractéristiques et des gonflements linéaires associées au changement de phase seront effectuées uniquement sur la descente de température et sont des valeurs moyennes de celles mesurées sur les différents cycles. Les températures de début et de fin de la transformation quadratique-monoclinique sont comparées dans le tableau V.1. Ces transformations commencent brusquement entre 1019°C et 935°C avec une montée de courbe très violente, à une température facile à identifier. La fin de la transformation étant plus difficile à identifier, nous avons empiriquement considéré le point maximum de la courbe. Les températures trouvées correspondent à peu près à celles obtenues par DRX à haute température sur les THTZ [DEB 66, DIN 07].

Matériau	ZS-brut	ZB-brut	ZBY1-brut	ZS-HF	ZB-HF	ZBY1-HF
T-début (°C)	1019	1 002	967	1014	1014	935
T-fin	880	860	800	860	860	780

Tab. V.1 Températures caractéristiques de la transformation quadratique-monoclinique

Matériau	ZS-brut	ZB-brut	ZBY1-brut	ZS-HF	ZB-HF	ZBY1-HF
Gonflement linéaire (%)	1,29	1,43	1,83	2,31	2,07	2,01
Gonflement volumique (%)	3,92	4,35	5,59	7,09	6,34	6,15

Tab. V.2 Gonflement linéaire et gonflement volumique des matériaux pendant la transformation quadratique-monoclinique

Le tableau V.1 révèle que le ZB-brut et le ZS-brut ont des températures de transformation similaires. Ceci s'explique par une composition identique du squelette de zircone, seules les phases vitreuses étant différentes. Ces deux matériaux ont d'ailleurs des températures de transformation identiques dès lors que le verre a été ôté. La transformation du ZBY1-brut commence à environ 50°C plus bas que celle du ZB-brut et du ZS-brut. Cet écart a été aussi détecté par diffraction des rayons X **[**DEB 66, DIN 07**]**. L'ajout d'yttrium peut baisser considérablement la température de transformation. L'enlèvement du verre ne modifie pas de manière significative les températures de transformation des réfractaires THTZ.

Les gonflements linéaires β pendant la transformation quadratique-monoclinique sont ensuite mesurés entre les températures de début et de fin de transformation puis moyennés. Le gonflement volumique est calculé par :

$$\Delta V / V_0 = (1+\beta)^3 - 1 \qquad \text{Equ. V.1}$$

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Les résultats sont résumés dans le tableau V.2. On constate que le ZB-brut et le ZS-brut ont des gonflements proches. Le ZBY1-brut a un gonflement plus grand. Pour les matériaux attaqués, le ZB-HF et le ZBY1-HF ont des gonflements proches, le ZS-HF en ayant un plus élevée. Tous les gonflements des matériaux attaqués dépassent largement ceux des matériaux bruts, et même la valeur théorique de la zircone pure. Ce gonflement excessif trouve sans doute sa cause dans la création de fissures dans le squelette de zircone et/ou dans un endommagement global de la microstructure favorisé par l'absence de phase vitreuse. On constate, à l'œil nu, qu'il y a beaucoup de fissures sur les éprouvettes attaquées. Ces éprouvettes ayant déjà été fragilisées par l'attaque HF, certaines entre elles ont du mal à garder leur intégrité après quelques cycles thermiques. Les essais du cyclage thermique dans le chapitre V.2 vont confirmer cette observation. La transformation quadratique-monoclinique s'accompagne d'une augmentation de volume et de la création de variants monocliniques qui fissurent le squelette de zircone. Ce phénomène est spectaculaire pour le ZS-HF : son gonflement est supérieure de 81% à celui du ZS-brut (Tableau V.3). A titre de comparaison, la différence pour le ZBY1-HF n'est que de 10%.

Matériau	ZS	ZB	ZBY1
Ratio gonflement volumique HF / brut	1,81	1,46	1,10

Tab. V.3 Ratio entre les gonflements volumiques des matériaux attaqués et bruts pendant la transformation quadratique-monoclinique

Lors du cyclage, on observe parfois un cumul de déformation (effet de rochet) probablement causé par une part de fissuration irréversible qui croît au cours des cycles. Le ZB-brut développe en cinq cycles thermiques un allongement linéaire résiduel d'environ 3%. Le ZS-brut ne présente quant à lui qu'un allongement résiduel négligeable. Pour préciser cette observation, nous avons mesuré les allongements résiduels des matériaux après chaque cycle thermique et les avons tracés dans les figures V.4 et V.5. Par rapport au ZB-brut et au ZS-brut, le ZBY1-brut a un niveau de déplacement plus proche du ZB-brut malgré leur différence en composition de la zircone. Bien que le ZS-brut ait la même composition de zircone que le ZB-brut, il s'est moins déformé que ce dernier. Compte tenu de la différence de connectivité entre le ZB et le ZS, il est possible que le ZB ne soit pas totalement percolant dans nos petites éprouvettes. Les dendrites non connectées peuvent se décaler entre elles lors du cyclage thermique. Ce phénomène pourrait expliquer la déformation supplémentaire observée sur le ZB par rapport au ZS. La fissuration est aussi un facteur important que nous allons examiner dans la suite de ce chapitre.

Pour les matériaux attaqués, les trois matériaux ont un niveau d'allongement résiduel très proche, ce qui est très différent des observations faites sur les éprouvettes brutes. Ceci prouve que le verre joue un rôle très important pendant la transformation quadratique-monoclinique du THTZ. L'observation révèle de nombreuses fissures macroscopiques qui fragilisent ces éprouvettes et pourraient conduire à la rupture. L'évolution d'une fissuration à chaque cyclage pourrait expliquer ce déplacement cumulé. Comme pour les éprouvettes brutes, nous avons observé l'évolution de la fissuration du THTZ sans la phase vitreuse au cours du cyclage thermique autour de la température transformation quadratique-monoclinique de la zircone.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

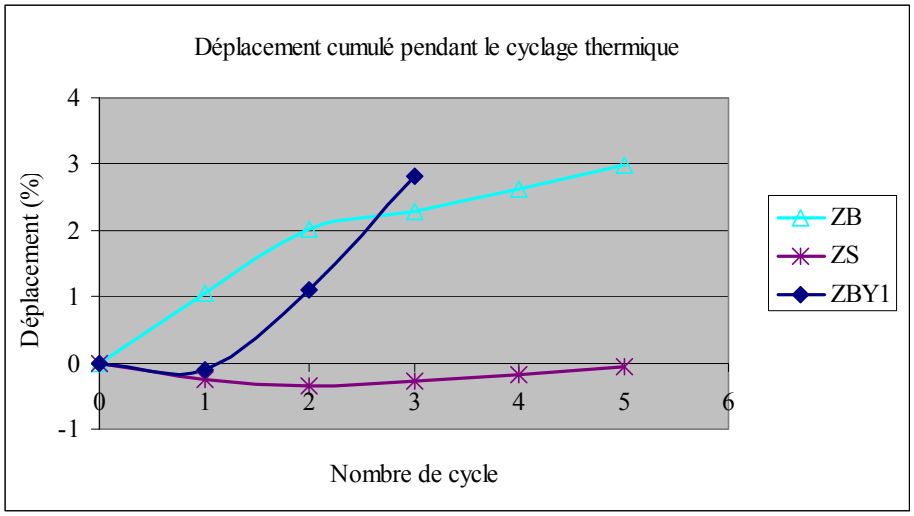


Fig. V.4 Déplacement cumulé des matériaux bruts pendant le cyclage thermique

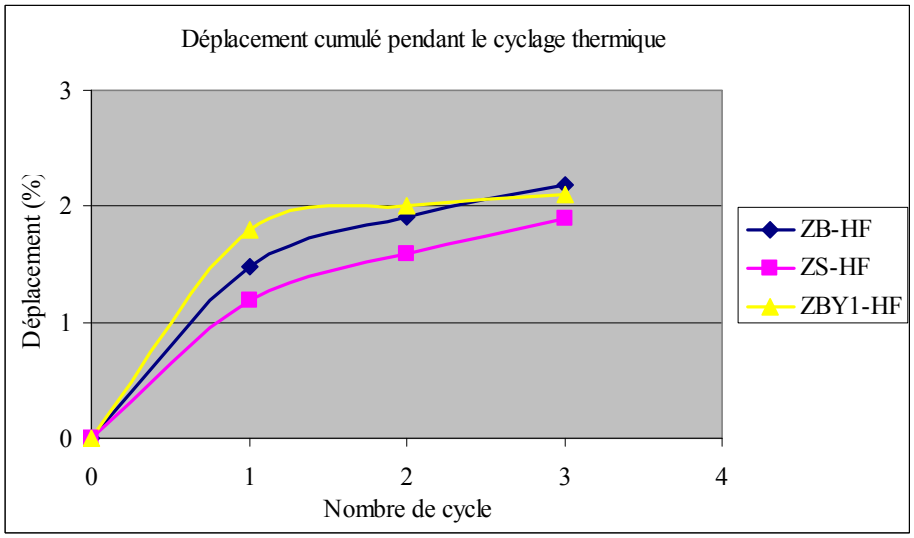


Fig. V.5 Déplacement cumulé des matériaux attaqués pendant le cyclage thermique

V. 1. 2 Observation du changement volumique par tomographie

Comparé aux autres matériaux, la transformation quadratique-monoclinique de la zircone se passe à une température inférieure de 50°C pour le ZBY1. Pendant cette transformation, le volume de la zircone augmente. Dans la partie précédente de ce chapitre, nous avons vu que le ZBY1-brut gonfle plus en volume que le ZB-brut. L'analyse de nos images tomographiques acquises à ESRF à haute température a révélé quelques rares grains isolés de zircone dans la microstructure du THTZ. Ces grains ont fourni l'opportunité de mesurer le changement volumique réel de la zircone pendant la transformation quadratique-monoclinique.

La mesure de la taille d'un grain se fait en plusieurs étapes. La première étape consiste à identifier des grains isolés des autres par une couche de verre. Ces grains individualisés sont assez rares dans les volumes de THTZ. La segmentation d'un grain est faite de manière semi-automatique : à partir d'une dendrite présélectionnée par AVIZO, on procède à une

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

identification manuelle de sa frontière. Cette identification est faite tranche par tranche sur les images 2D, en dessinant la frontière du grain manuellement. Une fois la segmentation du volume d'un grain réalisée, comme illustré par une frontière violette dans la figure V.6, le logiciel AVIZO peut calculer la taille de ce volume. La figure V.7 représente un grain isolé après segmentation. Comme le scan tomographique est effectué sur le même endroit de l'éprouvette au cours du cycle thermique, la position du grain ne varie pas trop avec la température et on peut ainsi facilement le retrouver pour mesurer son volume à différentes températures.

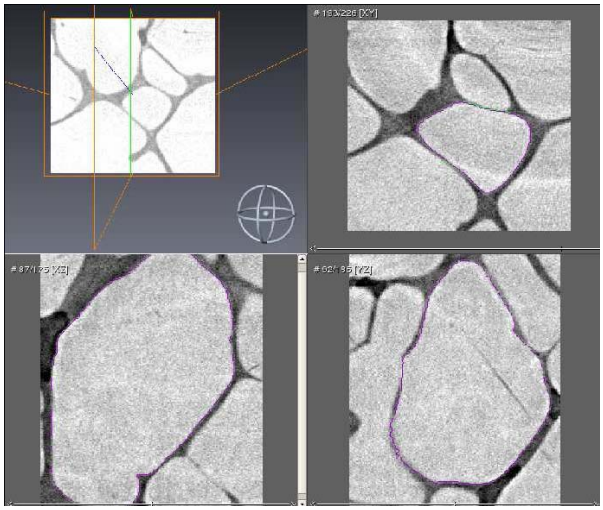


Fig. V.6 Segmentation d'un grain isolé

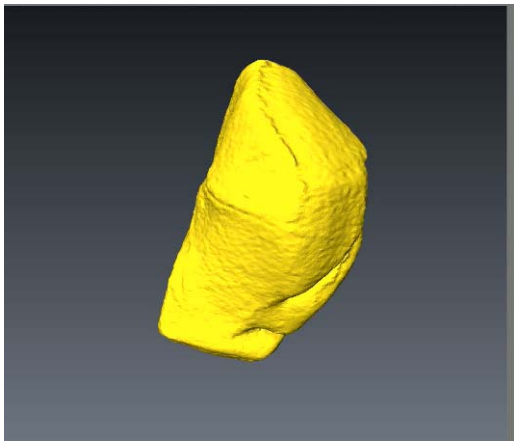
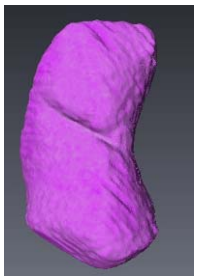
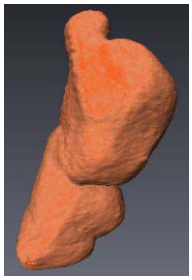
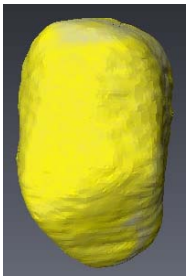


Fig. V.7 Grain isolé sélectionné

Afin d'augmenter la précision de la mesure du changement de volume de la zircone pendant la transformation, deux grains ont été sélectionnés et mesurés pour le ZB et le ZBY1. Le tableau V.4 représente les images des quatre grains et leurs changements volumiques entre les deux températures mentionnées. Le ZB et le ZB-2 proviennent de deux éprouvettes qui ont suivi des cycles thermiques différents. Le cycle thermique du ZB est schématisé dans la figure II.10. La température monte à 1250°C pour redescendre ensuite à température ambiante. L'acquisition des images est réalisée à température ambiante avant essai, à 1250°C, 850°C, 400°C puis de nouveau à l'ambiante. Pour le ZB-2, la température monte jusqu'à 1450°C, et l'acquisition des images est réalisée à température ambiante avant essai, à 1450°C, 1150°C, 850°C et température ambiante. Les ZBY1 et ZBY1-2 proviennent de la même éprouvette. Le cycle thermique utilisé est le même que celui imposé au ZB, seule l'acquisition d'image est

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

décalée à de 850°C à 800°C. Ces températures ne correspondent pas exactement à celles de début et de fin de transformation quadratique-monoclinique de la zircone. Le gonflement linéaire de la zircone quadratique étant faible entre ces températures, les changements volumiques mesurés sont toutefois principalement dus à la transformation de la zircone. Le changement volumique dit "dilatométrique" est calculé à partir des courbes dilatométriques, pour le même intervalle de température, sur le ZB-brut et le ZBY1-brut. Les mesures sur grains isolés confirment que le ZBY1 se dilate plus que le ZB pendant la transformation. Les deux méthodes de mesure de l'augmentation du volume produisent des résultats analogues pour le ZBY1. Par contre, pour le ZB, la méthode dilatométrique débouche sur une déformation supérieure à celle de la méthode tomographique. La différence entre les deux essais est sans doute à associer à la taille des éprouvettes. La tomographie considère un grain d'une taille de l'ordre de 150µm, soit 100 fois moins que la taille de l'éprouvette de dilatométrie. Plus de phénomènes peuvent intervenir dans les grandes éprouvettes, surtout pour le ZB qui présente une faible connectivité du squelette de zircone. Le décalage entre les dendrites non-connectées augmenterait ainsi le niveau de gonflement de la zircone pendant la transformation quadratique-monoclinique.

Eprouvette	ZB	ZB-2	ZBY1	ZBY1-2
Changement volume tomographique %	3,04 (1250°C-850°C)	2,82 (1150°C-850°C)	4,6 (1250°C-800°C)	4,98 (1250°C-800°C)
Changement volume dilatométrique %	3,5 (1250°C-850°C)	3,86 (1150°C-850°C)	4,82 (1250°C-800°C)	4,82 (1250°C-800°C)
Grain isolé				

Tab. V.4 Changement de volume des grains isolés du ZB et du ZBY1

V. 2 Fissuration du THTZ pendant la transformation quadratique monoclinique de la zircone

Pendant l'utilisation des réfractaires dans un four verrier, la température dans le four est en général stable pour garantir le bon fonctionnement du four et la qualité du verre produit. Toutefois, dans certains cas (changement du type de verre, arrêt du four pour l'entretien, changement du rythme de fabrication…), la température des réfractaires peut varier. Ainsi les matériaux THTZ peuvent être soumis à un cyclage thermique, susceptible d'endommager les matériaux, particulièrement s'il se situe autour de la température de transformation de la zircone.

Nous avons réalisé des essais de cyclage thermique entre 820°C et 1270°C, températures encadrant le domaine de transformation de phase de la zircone.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

V. 2. 1 Essai sur les matériaux bruts

Les essais réalisés dans un four (figure V.8) consistent en un cyclage thermique réalisé 25 fois entre 820°C et 1270°C. La rampe de température est de 450°C/h. La taille des éprouvettes brutes du ZB, du ZS et du ZBY1 est d'environ 25mm x 15mm x 10mm, celle du ZBY7 est de 10mm x 10mm x 10mm. Les éprouvettes ont été préalablement polies. Une observation par MEB des surfaces des éprouvettes est réalisée après cyclage thermique pour évaluer le niveau d'endommagement.

Fig. V.8 Eprouvettes dans le four après essai de cyclage thermique

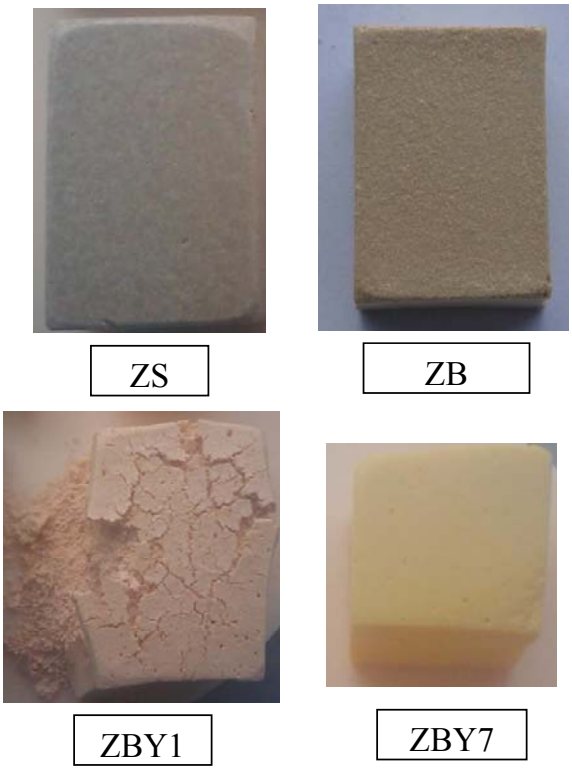


Fig. V.9 Eprouvettes brutes après 25 cycles thermiques

Matériau	ZS	ZB	ZBY1
Gonflement linéaire(%)	1,29	1,43	1,83

Tab. V.5 Comparaison du gonflement linéaire des matériaux bruts

Des photographies des éprouvettes ont été prises après le cyclage (figure V.9). Le ZBY1 est tombé entièrement en poudre après l'essai. Le ZB s'est légèrement désagrégé. Le ZS et le ZBY7 ont conservé leur intégrité. En associant le niveau d'endommagement des matériaux à leur gonflement linéaire pendant la transformation quadratique-monoclinique (tableau V.5), on constate que le ZBY1, qui subit le gonflement le plus important, est aussi celui qui s'endommage le plus. Le ZS, qui se dilate le moins, s'endommage beaucoup moins. Et bien évidemment, le ZBY7, qui a une structure stabilisée, ne s'endommage pas du tout.

Les images prises par MEB en mode d'électrons rétrodiffusés sur la surface des éprouvettes (figure V.10) décrivent plus précisément la fissuration des matériaux. L'éprouvette de ZBY1 étant quasiment tombée en poudre, il a été nécessaire de l'imprégner de résine sous vide pour pouvoir la polir. La surface du ZBY7 n'est pas du tout fissurée. Celle du ZBY1 comporte de grosses fissures entre certains amas de dendrites. La surface du ZB présente des fissures, toutefois moins marquées que celles du ZBY1. La distribution de ces fissures semble assez homogène : en particulier, on ne note pas de fissuration importante entre les amas de dendrites. La surface présente un relief associé à la présence de grains légèrement déchaussés. Cette observation peut sans doute être associée à la faible connectivité entre les dendrites. Ces irréversibilités dans le déplacement des branches dendritiques sont à l'origine de l'effet de rochet provoqué par le cumul des déformations résiduelles à chaque cycle.

Alors qu'il est le moins dilaté et le moins endommagé macroscopiquement, la surface du ZS est la plus fissurée. Un léger polissage suffit toutefois pour réduire considérablement le nombre des fissures (figure V.11) : la fissuration du ZS est donc plutôt un effet de surface, de type faïençage.

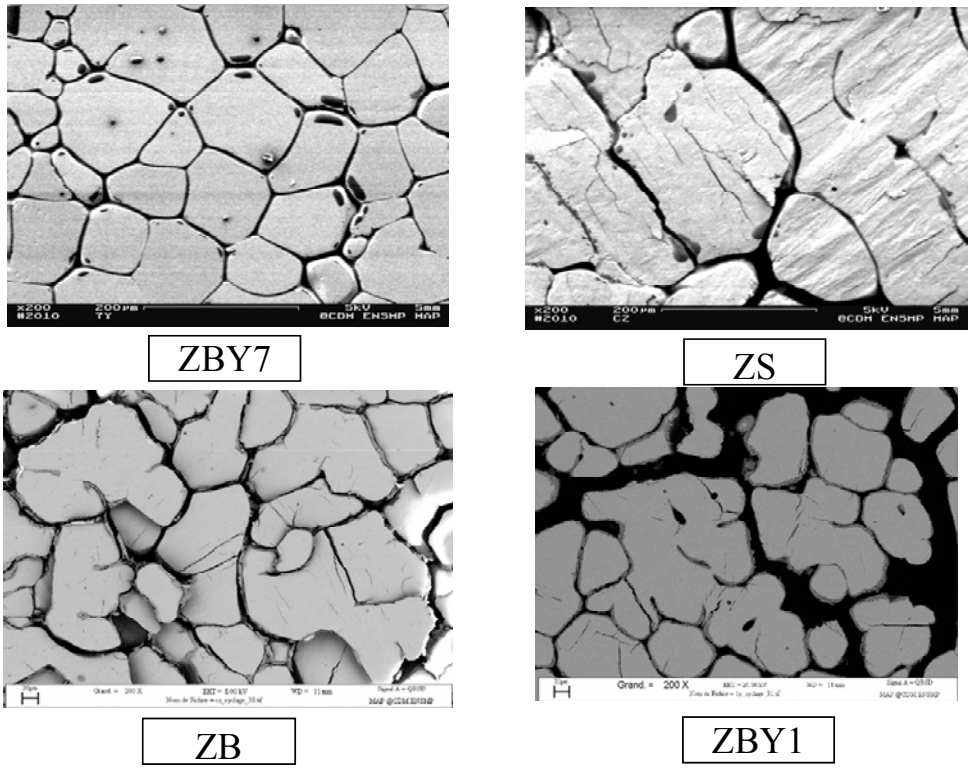


Fig. V.10 Images MEB des surfaces des éprouvettes brutes après 25 cycles thermiques

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

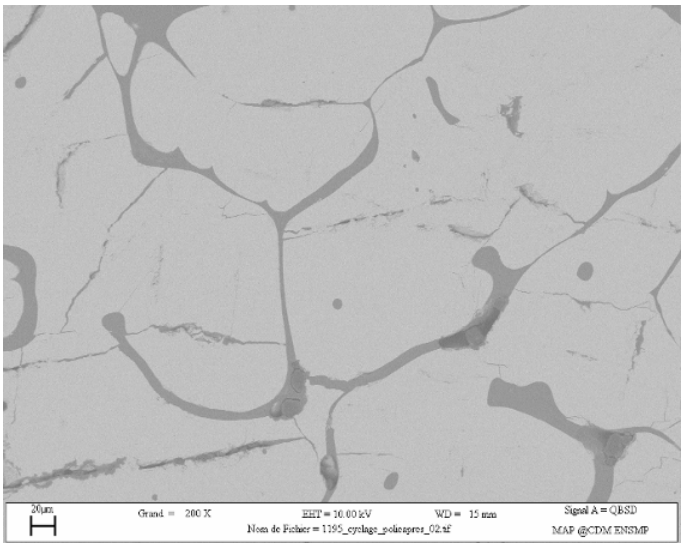


Fig. V.11 Surface du ZS après un léger polissage

Si l'on regarde plus précisément la surface du ZBY1 et la poudre collectée après essai (figure V.12 et V.13), on remarque que le ZBY1 se désagrège en des amas de dendrites qui ont une taille proche de 400µm. Une analyse de covariance a été réalisée sur les images de la figure V.12 selon deux directions, X (horizontale) et Y (verticale). Les quatre courbes de covariance (figure V.14) présentent une seconde baisse à partir de 450µm, taille caractéristique des amas de dendrites. Cela semblerait indiquer qu'une connexion secondaire existe à cette échelle, connexion qui serait plus faible que la connexion inter-dendritique et se romprait donc plus facilement. La taille trop faible des images 3D obtenues par tomographie ne nous permet malheureusement pas de rechercher la connectivité à cette échelle.

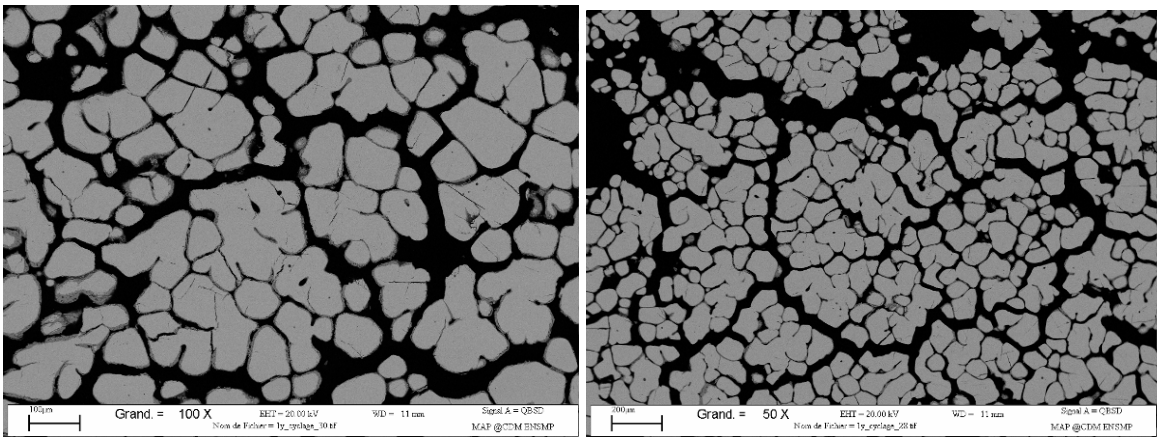


Fig. V.12 Surface du ZBY1-brut après essai de cyclage thermique

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

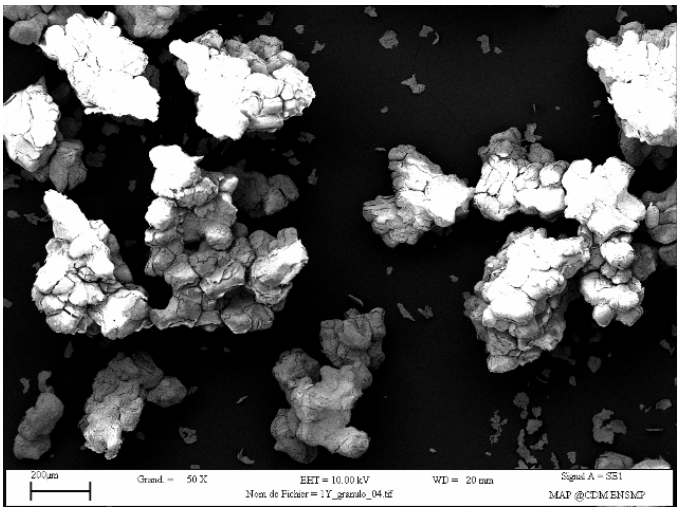


Fig. V.13 Poudre issue du ZBY1-brut après essai de cyclage thermique

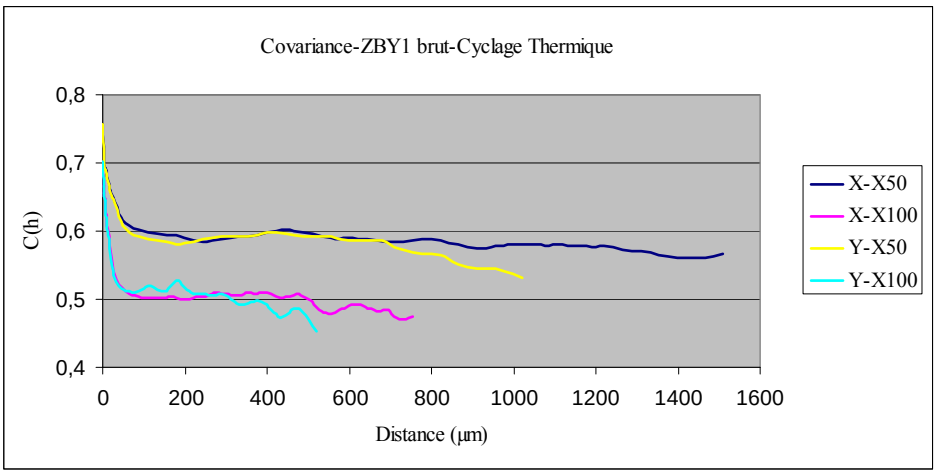


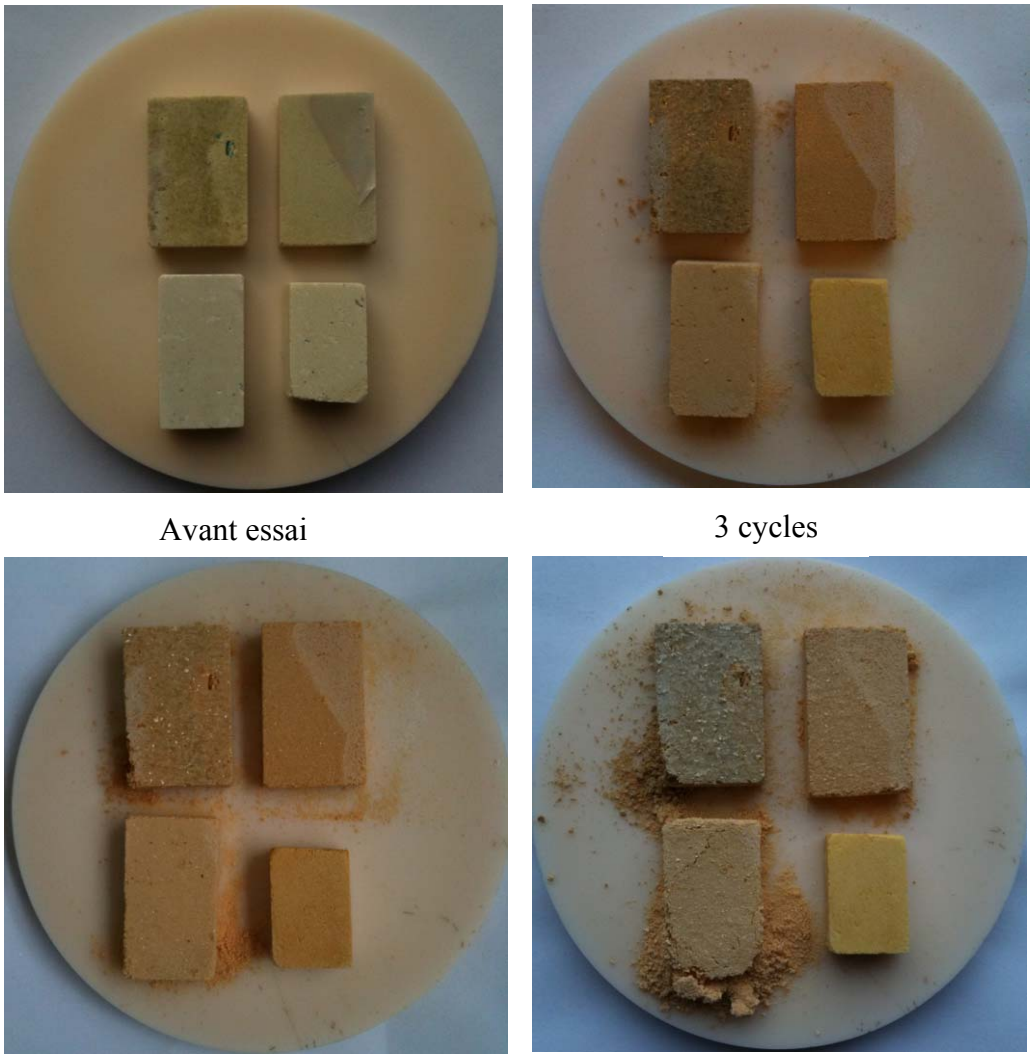
Fig. V.14 Courbes de la covariance du ZBY1-brut après cyclage thermique

V. 2. 2 Essai sur les matériaux sans phase vitreuse

Pour étudier les propriétés intrinsèques du squelette de zircone, une série d'essais sur des éprouvettes sans verre a été réalisée. La taille des éprouvettes était de 25mm x 15mm x 6mm pour le ZB, le ZS et le ZBY1 et de 20mm x 10mm x 6mm pour le ZBY7. Leur faible épaisseur permet à la solution HF d'éliminer la phase vitreuse en peu de temps, sans endommager significativement la zircone. Les éprouvettes avaient été préalablement polies avant d'être immergées dans la solution HF. La fine épaisseur de ces éprouvettes oblige à réaliser un enrobage par une résine pour réaliser le polissage. Cet enrobage est éliminé après le polissage. Une trace de résine est restée dans la surface du ZB (figure V.15, avant essai), qui ne semble pas avoir eu d'influence sur le résultat de l'essai. La procédure d'essai est la même que celle utilisée pour les éprouvettes brutes. A l'issue du troisième et du dixième cycle, le four est refroidi jusqu'à température ambiante pour prendre une photo des éprouvettes, afin de suivre le développement de l'endommagement. L'observation MEB de la surface des éprouvettes est réalisée à l'issue de l'ensemble des cycles thermiques.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Les images des éprouvettes avant, pendant et après essai sont comparées dans la figure V.15. Ces images révèlent que la désagrégation se fait petit à petit au cours des cycles thermiques. Au bout de 25 cycles, le ZBY1-HF est totalement désagrégé et le ZB-HF et le ZS-HF le sont partiellement. Par rapport aux éprouvettes brutes, le ZBY1-HF est endommagé de manière similaire, mais le ZB-HF et le ZS-HF sont plus endommagés. Le ZBY7-HF a, quant à lui, conservé son intégrité.



Avant essai | 3 cycles

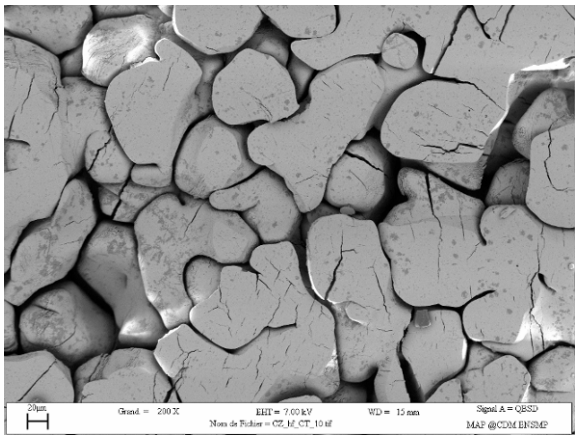
10 cycles | 25 cycles

Fig. V.15 Les éprouvettes de gauche à droite, de haut en bas sont :
ZS, ZB,
ZBY1, ZBY7.

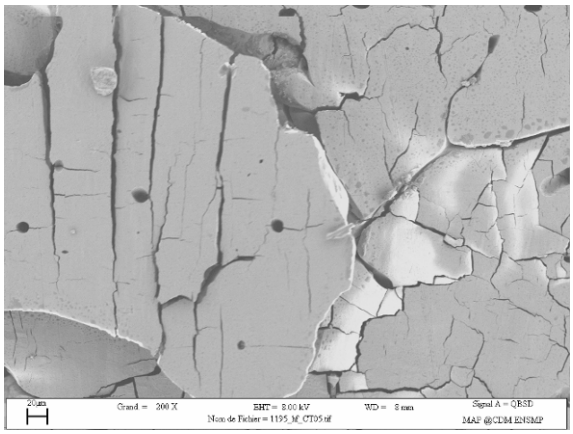
Pour observer la surface des éprouvettes en MEB, des morceaux de ZB-HF et de ZS-HF ont été collés sur le porte-échantillon avec le plus grand soin. Le ZBY1-HF a été poli après avoir subi une imprégnation de résine sous vide. On constate (figure V.16) que le ZB-HF et le ZS-HF sont beaucoup plus fissurés que leurs homologues brutes. Les fissures dans le squelette de zircone du ZB-HF sont omniprésentes, alors qu'elles étaient rares dans le matériau brut. Par rapport au ZS-brut qui se fissurait uniquement en surface, le ZS-HF est fissuré également en volume. Avec une fissuration d'un tel niveau, il n'est pas étonnant que le ZS-HF, le ZB-HF et le ZBY1-HF soient tombés en poudre après 25 cycles thermiques. Ces constatations sont en bon accord avec les observations faites en dilatométrie : le ZS-HF, le ZB-HF et le ZBY1-HF

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

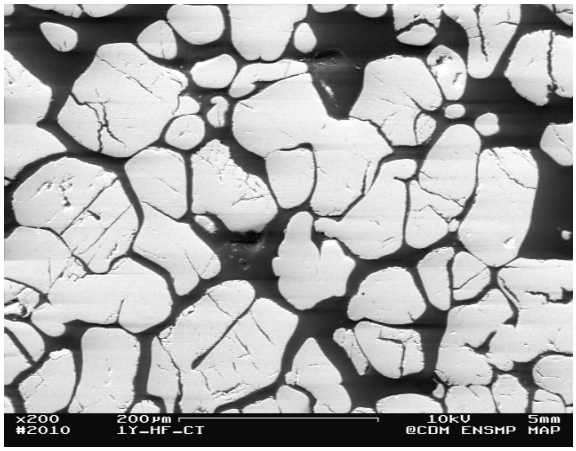
se dilatent beaucoup plus que les THTZ-bruts (et que la zircone pure) et cumulent les déformations résiduelles après chaque cycle thermique en raison de fissurations irréversibles. Ces dernières fragilisent considérablement les matériaux au bout de quelques cycles. Le ZBY7-HF n'est pas du tout fissuré et garde son intégrité, comme le ZBY7-brut.



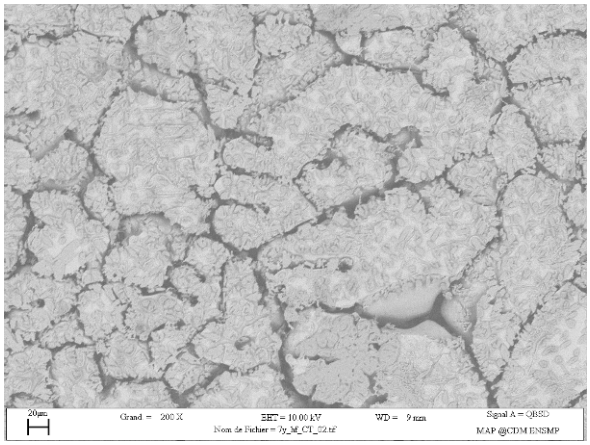
ZB-HF



ZS-HF



ZBY1-HF

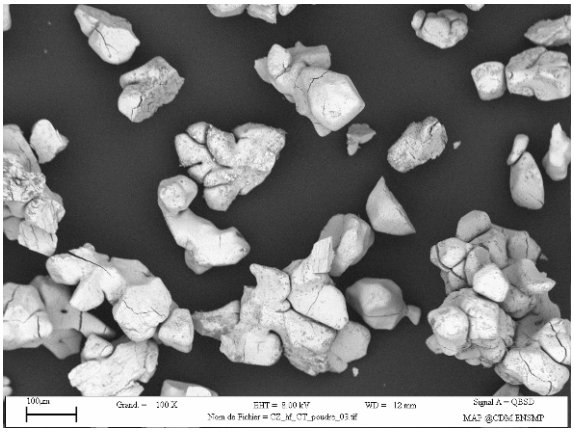


ZBY7-HF

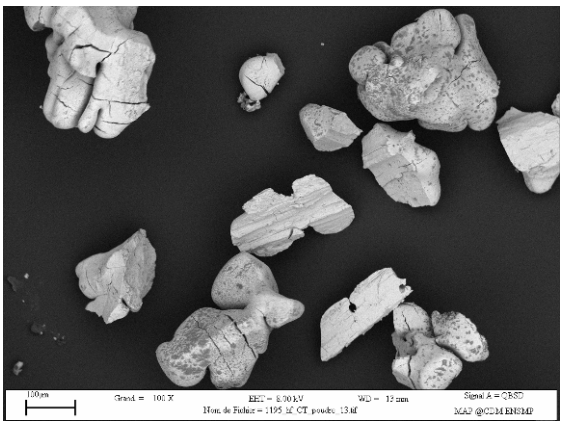
Fig. V.16 Images MEB de la surface des éprouvettes attaquées après 25 cycles thermiques

Nous avons également observé en MEB les poudres tombées des éprouvettes (figure V.17). La poudre du ZBY1-HF est constituée d'amas de dendrites. La taille de ces amas est similaire à celle de ceux observés sur le ZBY1-brut (de l'ordre de 400µm). Elle est beaucoup plus grande que celle des fragments observés avec le ZS-HF et avec le ZB-HF. On retrouve là un résultat analogue à celui obtenu avec le matériau brut : un maillon faible de la microstructure situé à une échelle supérieure à celle des entités dendritiques. Le ZB et le ZS, qui ont une structure plus homogène, se fissurent et se rompent à l'échelle des entités dendritiques. Les rares grains de poudre issue du ZBY7-HF ne présentent pas de fissure. Ce sont des dendrites isolées, mal connectées avec les autres après l'attaque, qui ont été libérées par le cyclage thermique.

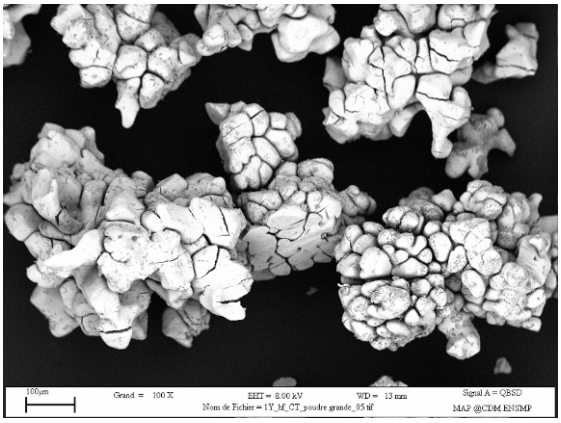
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



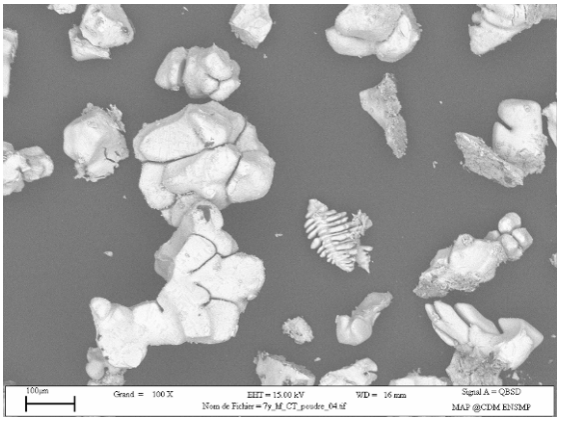
ZB-HF



ZS-HF



ZBY1-HF



ZBY7-HF

Fig. V.17 Poudres issues des matériaux attaqués après essai de cyclage thermique

Pour comprendre l'influence du verre lors de la transformation de la zircone, il est intéressant de rapprocher ces observations macroscopiques et microscopiques des résultats obtenus en dilatométrie. Le tableau V.6 récapitule les gonflements volumiques du matériau attaqué par HF et du matériau-brut qu'on a obtenues, ainsi que le ratio entre les deux. Ce ratio est le plus élevé pour ZS et le plus bas pour ZBY1. Il est parfaitement corrélé au niveau d'endommagement qu'on a observé sur les différents matériaux. Le ZS-HF est très endommagé (niveau ++) par rapport au ZS-brut (niveau 0) qui n'est pas affecté par le cyclage thermique. Au contraire, les endommagements observés sur les ZBY1 brut (niveau +++) et attaqué (niveau +++) sont semblables, comme le sont leurs gonflements. Le ZB occupe une position intermédiaire entre ces deux extrêmes. On peut ainsi en déduire que la phase vitreuse joue un rôle bénéfique pendant la transformation de phase en limitant le gonflement (i.e. l'endommagement) pour le ZS et le ZB. Cet effet positif est nettement moins marqué pour le ZBY1.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Matériau	ZS	ZB	ZBY1
Gonflement volumique matériau-brut (%)	3,92	4,35	5,59
Gonflement volumique matériau-HF (%)	7,09	6,34	6,15
Ratio HF / brut	1,81	1,46	1,10
Endommagement brut	0	+	+++
Endommagement HF	++	++	+++

Tab. V.6 Gonflement volumique des matériaux et rapport entre la dilation du matériau attaqué par HF et du matériau-brut. Corrélation avec le niveau d'endommagement.

V. 2. 3 Observation de la fissuration par tomographie

Avec les images tomographiques obtenues pour le ZB-brut pendant un cycle thermique entre la température ambiante et 1250°C, nous avons pu visualiser une fissure à haute température. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la fissuration pendant un cycle thermique. La figure V.18 représente deux fissures dans le ZB-brut, avant la montée de température. La figure V.19 représente l'image 3D de la fissure N°1.

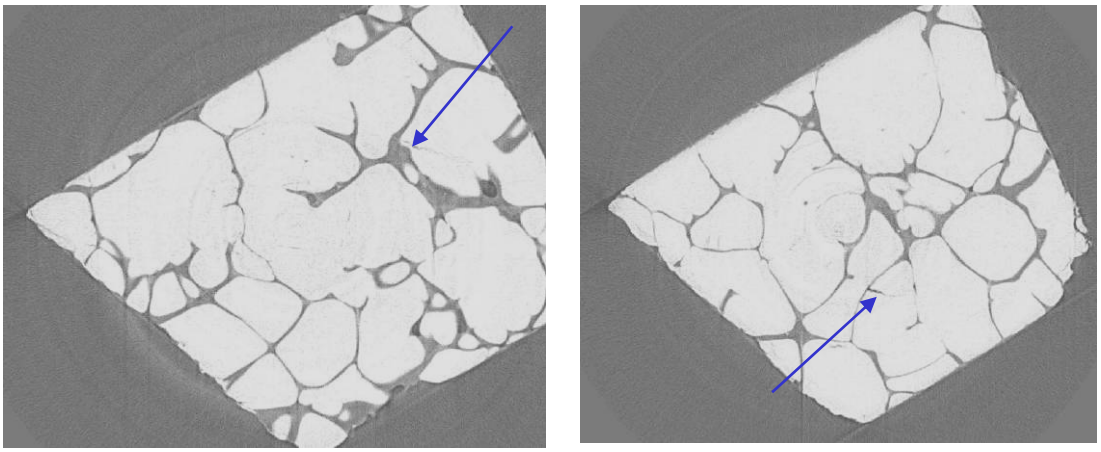


Fig. V.18 Fissure N° 1 (gauche) et fissure N° 2 (droite) avant la montée en température

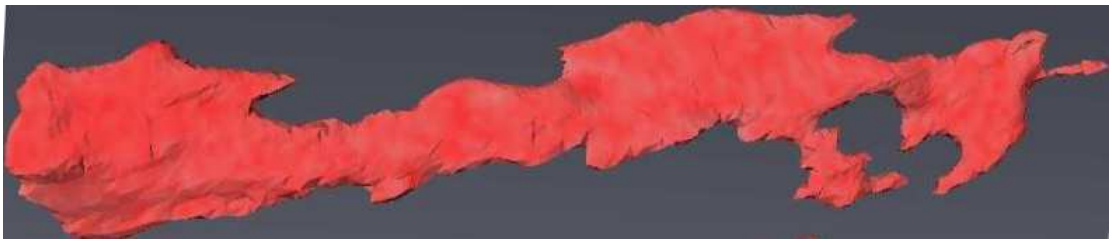
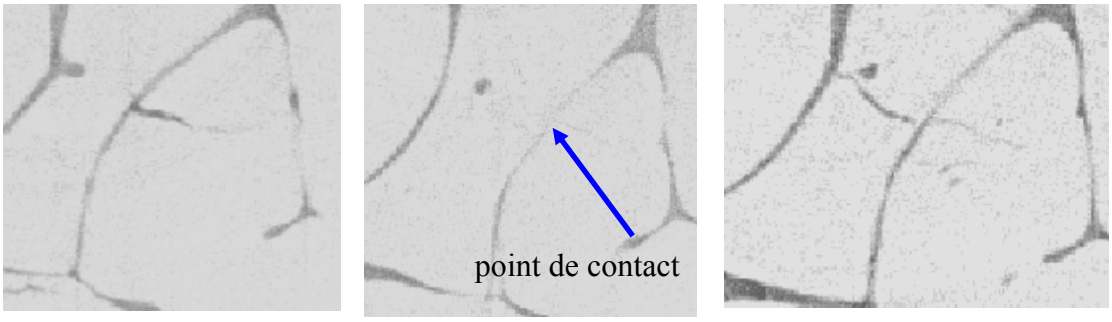


Fig. V.19 Représentation tridimensionnelle de la fissure N° 1

Nous avons suivi l'évolution de la fissure N°2 pendant le cycle thermique défini dans le chapitre II et illustré par la figure II.10. La figure V.20 représente cette fissure à température ambiante avant essai, à 1250°C lorsque la zircone est quadratique, puis après retour sous forme monoclinique à 850°C. Cette fissure est très visible au départ dans le grain au milieu de

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

l'image TA-avant. A 1250°C, la largeur de cette fissure diminue et elle a quasiment disparu. L'endroit où se trouve cette fissure est en contact avec une dendrite voisine. Après la transformation de quadratique à monoclinique de la zircone et l'augmentation de volume associée, la dendrite voisine est également fissurée à 850°C. La longueur et l'ouverture de cette fissure ne sont pas modifiées par le retour à température ambiante. Cette fissure s'est donc propagée pendant la transformation de quadratique à monoclinique de la zircone durant la descente en température. Cette observation explique comment les THTZ non-stabilisés se fissurent et tombent parfois en poudre après les essais de cyclage thermique et souligne l'importance de la transformation quadratique-monoclinique de la zircone dans l'endommagement des produits THTZ.



Température ambiante avant essai | 1250°C | 850°C

Fig. V.20 Fissure N°2 à température ambiante avant cycle thermique, à 1250°C et 850°C

V. 3 Essai de compression monotone avant et après la transformation quadratique-monoclinique de la zircone

Dans le refroidissement qui suit la coulée des THTZ, la transformation quadratique-monoclinique de la zircone joue un rôle important dans la qualité du produit. Après les essais de cyclage thermique réalisés, on sait maintenant que la phase vitreuse joue un rôle essentiel pendant cette transformation. Afin de quantifier cette influence et d'accéder aux propriétés mécaniques du squelette de zircone débarrassé de la phase vitreuse, nous avons réalisé des essais de compression monotone, avant et après la transformation quadratique-monoclinique, sur les matériaux avec et sans phase vitreuse.

La forme des éprouvettes utilisées est identique à celle utilisée pour les essais de dilatation : des cylindres de diamètre de 5mm et de hauteur 15mm. La procédure d'attaque par HF pour enlever la phase vitreuse est la méthode optimisée décrite dans le chapitre II. Les températures d'essai sont la température ambiante avant la montée en température, 1100°C et 800°C pendant la descente de température. La figure V.21 illustre l'évolution de la température en fonction du temps pour un essai à 1100°C. La température est premièrement montée à 800°C avec une rampe de 400°C/h, puis la rampe de température est abaissée à 100°C/h jusqu'à 1500°C où un palier d'une heure est réalisé. Cette procédure est celle définie dans le projet PROMETHEREF. Ce palier contribue à effacer l'histoire thermique préalable du matériau en le restaurant, au moins partiellement. Après ce palier à 1500°C, la température est abaissée jusqu'à la température d'essai, ici 1100°C. Avant lancer l'essai de compression, un palier

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

d'une heure est réalisé pour stabiliser la température. L'essai de compression est réalisé avec une vitesse de chargement de 120N/min jusqu'à rupture. Pour arriver à 600MPa, la durée d'essai est d'une centaine de minutes. La contrainte maximale atteinte pendant l'essai est considérée comme la résistance à la rupture σ_R. Le four est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante.

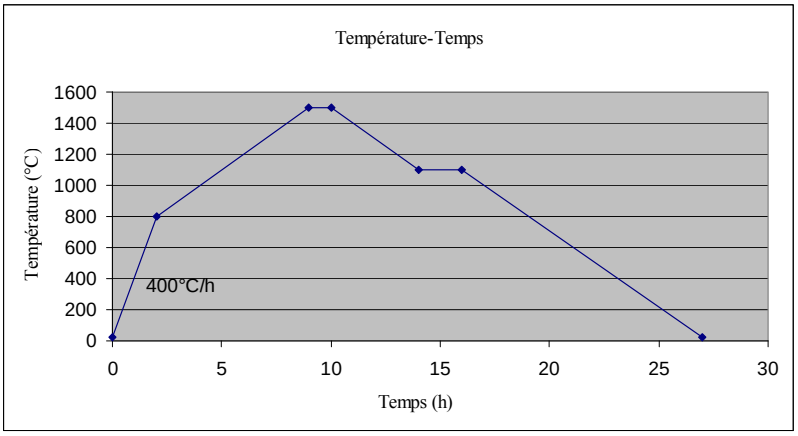


Fig. V.21 Evolution de la température pour un essai de compression monotone à 1100°C

La figure V.22 représente une courbe typique obtenue lors de ces essais. On peut y distinguer trois zones. Après un pied de courbe caractéristique de l'installation de l'éprouvette sur son dispositif d'essai, il existe une zone linéaire dont la pente (ligne rouge pointillée) est le module d'Young du matériau. La troisième zone est non-linéaire et conduit à la rupture. La contrainte atteint son plus haut niveau dans cette zone. Cette contrainte maximale est considérée comme la résistance à la rupture σ_R.

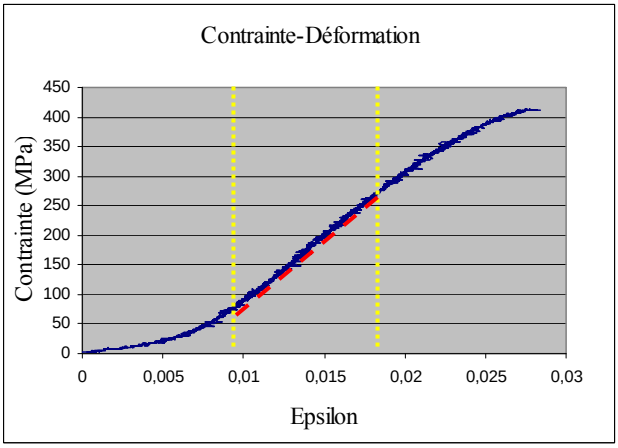


Fig. V.22 Courbe contrainte-déformation pendant un essai de compression à 1100°C

Les courbes obtenues à des températures différentes pour les huit matériaux sont récapitulées dans l'Annexe A. Certaines courbes n'ont pas de zone linéaire élastique clairement visible, ce qui rend la mesure du module d'Young impossible. Les courbes de compression des éprouvettes attaquées révèlent très peu de déformation anélastique. Les résistances à la rupture σ_R des matériaux sont comparées dans le tableau V.7. Plusieurs essais ont été réalisés pour le ZS-brut à 1100°C et le ZBY1-brut à 1100°C et 800°C. Leurs résistances à la rupture

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

présentent une dispersion très large. Ces résultats doivent donc être considérés plus qualitativement que quantitativement.

Matériau / σ_R (MPa)	ZS-brut	ZS-HF	ZB-brut	ZB-HF	ZBY1-brut	ZBY1-HF	ZBY7-brut	ZBY7-HF
σ_R (TA)	342	51	630	17	340	25	500	22
σ_R (1100°C)	(80 ;44) 62	35	119	118	(122 ;186) 155	47	48	21
σ_R (800°C)	485	27	250	21	(297 ;128 ;118) 181	34	734	20

Tab. V.7 Résistances à la rupture des différents matériaux

Pour les éprouvettes brutes, les résistances à la rupture à 800°C et à température ambiante sont supérieures à celles à 1100°C en raison de l'augmentation de la viscosité du verre et de la rigidification induite par le refroidissement et la transformation de phase. Le ZBY7 a une résistance supérieure aux autres à 800°C et à température ambiante, sans doute en raison de la stabilisation totale de la zircone par l'yttrium qui prévient toute microfissuration du matériau.

Les résistances à la rupture des éprouvettes non-stabilisées attaquées baissent après la transformation, ce malgré la rigidification de la zircone. Cette observation a été attribuée à un endommagement important. Comme déjà constaté lors des essais de cyclage thermique, le ZBY7 n'est pas fissuré et a des résistances similaires à 1100°C et à 800°C. Ce matériau ne subissant pas la transformation de phase, sa résistance n'est pas modifiée de manière significative dans l'intervalle de température étudiée.

Les résistances à la rupture des éprouvettes brutes sont supérieures à celles des éprouvettes attaquées, quelle que soit la température. La différence est plus visible à température ambiante et à 800°C qu'à 1100°C. La raison principale est que le verre limite l'endommagement associé à la transformation quadratique-monoclinique de la zircone : les matériaux bruts à 800°C et à température ambiante sont beaucoup moins microfissurés que les matériaux attaqués, ce qui leur confère une résistance plus élevée. La deuxième raison est que le verre est fluide à 1100°C, plus visqueux à 800°C et rigide à température ambiante. Le verre participe à la résistance et limite les possibilités d'écrasement du squelette de zircone au-dessous de 800°C. Il joue un rôle très important à basse température, mais moins important à 1100°C. Ces essais de compression monotone confirment l'influence importante de la phase vitreuse.

V. 4 Simulation numérique de la transformation quadratique-monoclinique de la zircone

La transformation quadratique-monoclinique de la zircone pendant la descente de température est un phénomène complexe influencé par de nombreux facteurs. Les essais relatés dans la première partie de ce chapitre ont mis en évidence le rôle important joué par le verre pendant cette transformation. La question se pose alors de savoir si les propriétés du verre ont une influence sur ce rôle. Une des propriétés principales du verre à haute température est sa viscosité. Pendant la descente en température, la transformation quadratique-monoclinique du ZBY1 s'opère à une température 60°C plus basse que le ZB. En raison de cette différence de

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

température, le verre du ZBY1 est plus visqueux et plus rigide que celui du ZB au moment de la transformation quadratique-monoclinique de la zircone. La méthode utilisée dans ce travail pour évaluer cette influence est la simulation par éléments finis.

L'essentiel de cette approche consiste à analyser les contraintes internes créées après l'augmentation volumique brutale de la zircone dans un environnement de phase vitreuse. Les volumes utilisés sont les volumes élémentaires de 280µm x 280µm x 280µm du ZB et du ZBY1 dont les paramètres morphologiques ont été caractérisés dans les chapitres II et III. Nous allons premièrement analyser l'influence du verre dans le ZB en lui attribuant des propriétés différentes. Ensuite, en donnant aux deux phases du ZB et du ZBY1 les mêmes propriétés, nous allons analyser l'influence de la morphologie microstructurale sur les contraintes internes créées. Enfin, en changeant les conditions aux limites en appliquant une contrainte extérieure, nous allons estimer son influence.

V. 4. 1 Présentation de la loi de comportement et des conditions aux limites

La transformation quadratique-monoclinique de la zircone est une transformation de type martensitique. Pour simplifier la simulation, le comportement de la zircone a été supposé purement élastique isotrope, avec un module d'Young de 50GPa et un coefficient de Poisson de 0,25. Le coefficient de dilatation associé à la transformation est de $-4{,}0.10^{-4}\ K^{-1}$. Le fait qu'il soit négatif signifie que le volume augmente lors d'une baisse de température. Ce coefficient est supposé constant (gonflement linéaire) pendant la transformation de phase opérant entre 1015°C et 975°C (valeurs indicatives ne correspondant pas précisément à la réalité physique. Au total, la dilatation linéaire est de 1,6% (dilatation volumique de 4,9%). Ces valeurs correspondent au gonflement volumique du ZBY1-brut pendant la transformation martensitique.

La phase vitreuse est considérée comme un quasi-fluide isotrope et quasiment incompressible avec un coefficient de Poisson de 0,49. A haute température, il serait nécessaire de traiter sa déformation dans le cadre de la mécanique des fluides. 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. Comme son module d'Young au-dessus de la température de transition vitreuse Tg perd peu à peu son sens physique, une valeur très faible de 2GPa ou 3GPa lui a été attribuée. Son coefficient de dilatation a été fixé à $6{,}0.10^{-6}\ K^{-1}$. Nous avons fait l'hypothèse que la phase vitreuse se comporte comme un fluide newtonien au-dessus de Tg. Une loi puissance de type Norton (équation V.2) a été ainsi utilisée pour décrire le comportement de la phase vitreuse :

$$\dot{\varepsilon} = < f / K >^{n} \qquad \text{Equ. V.2}$$

$$f = J_2(\sigma) - R_0 \qquad \text{Equ. V.3}$$

où f définit la forme du critère d'écoulement (Von Mises), J2 est le second invariant du tenseur des contraintes et $R_0 = 0$ qui traduit l'absence de seuil d'écoulement.

n et K sont les paramètres de la loi de Norton :

– n = 1 pour l'exposant de contrainte (hypothèse de fluide newtonien) ;

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

– $K = 3\eta \cdot s^{-1}$, qui constitue une approximation liée à la viscosité du verre. Pendant la transformation martensitique du THTZ, sa valeur peut varier d'une valeur très faible à quelques dizaines de milliers de MPa. Pour cette étude paramétrique, nous avons choisi deux valeurs fixes : 100MPa qui représente une basse viscosité et 10000MPa qui représente une haute viscosité.

Des conditions aux limites mixtes ont été imposées, qui sont une combinaison des conditions de type KUBC (Conditions limites en déformation homogène au contour) et SUBC (Conditions limites en contrainte homogène au contour).

– Une pression de 25MPa est appliquée sur la face supérieure (+Z, DFHG dans la figure V.23), suivant une mise en charge linéaire qui dure 100 secondes. Cette pression reste constante pendant la transformation quadratique-monoclinique de la zircone.

– Pendant la montée en pression, la température reste stable à 1015°C. Elle commence à baisser avec une rampe de 0,025°C/s pour atteindre 975°C au bout de 1700 secondes.

– Les nœuds des faces inférieure (-Z), gauche (-X) et arrière (-Y) sont bloqués suivant les directions normales aux faces Z, X et Y (figure V.23).

– Les faces supérieures (+Z), droite (+X) et avant (+Y) sont laissées libres, mais les nœuds de ces faces doivent rester toujours dans le même plan, quels que soient la phase ou le niveau de déformation.

– Les nœuds A, B et C qui sont à l'extrémité de la face inférieure sont bloqués pour éviter la rotation du volume : A suivant les directions X et Y, B suivant la direction Y et C suivant la direction X.

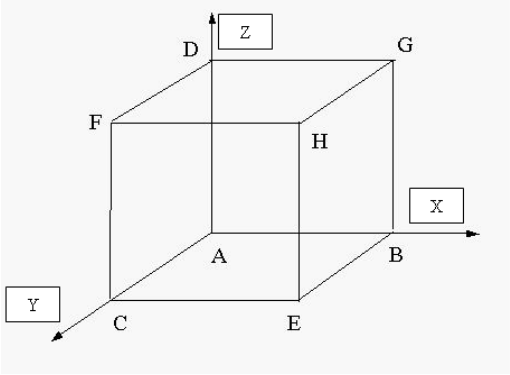


Fig. V.23 Schéma d'un volume cubique

V. 4. 2 Analyse des résultats

La première simulation est nommée ZB-K10000-E2. Cette dénomination signifie qu'il s'agit du volume du ZB avec un verre de viscosité correspondante à K=10000MPa et un module d'Young de 2GPa. Ce calcul a servi de référence pour des comparaisons avec d'autres calculs qui auront des dénominations analogues. Un post-processeur du logiciel Zebulon permet de mener des analyses statistiques sur les différentes contraintes, dans les deux phases constituantes. Nous avons ainsi pu évaluer le niveau des contraintes générées et leurs

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

distributions dans le volume. Nous comparerons le ZB-K10000-E2, le ZB-K100-E2 et le ZB-K10000-E3 pour tester l'influence de la viscosité et du module d'Young du verre, puis le ZB-K10000-E2 et le ZBY1-K10000-E2 pour estimer le rôle joué par la morphologie du squelette de zircone. Nous terminerons par une comparaison entre les simulations avec les mêmes conditions aux limites, mais avec des contraintes externes différentes, pour examiner l'influence de ces dernières pendant la transformation quadratique-monoclinique de la zircone.

V. 4. 2. 1 Evolution et distribution locale des contraintes

La simulation a été premièrement réalisée sur le volume du ZB avec un K de 10000MPa et un module d'Young de 2GPa. Nous avons suivi l'évolution des contraintes internes telles que la plus grande des contraintes principales σ_{p1} dans la phase de zircone et la contrainte hydrostatique moyenne dans les deux phases. Les évolutions de ces contraintes sont illustrées dans les figures V.24 à V.26. La fin de la mise en charge est clairement visible à 100s. A l'issue du chargement, les contraintes augmentent quasiment linéairement jusqu'à la fin de la simulation (fin de la transformation). La zircone étant considérée comme purement élastique et isotrope, sa déformation de dilatation est également linéaire avec le temps. Pour nos conditions aux limites constantes, le développement des contraintes internes associées est également linéaire, malgré le comportement viscoplastique du verre, de même que l'évolution de la contrainte hydrostatique dans le verre. Dans de telles conditions aux limites, vraisemblablement en raison du caractère percolant de la phase vitreuse, la zircone impose donc son comportement mécanique.

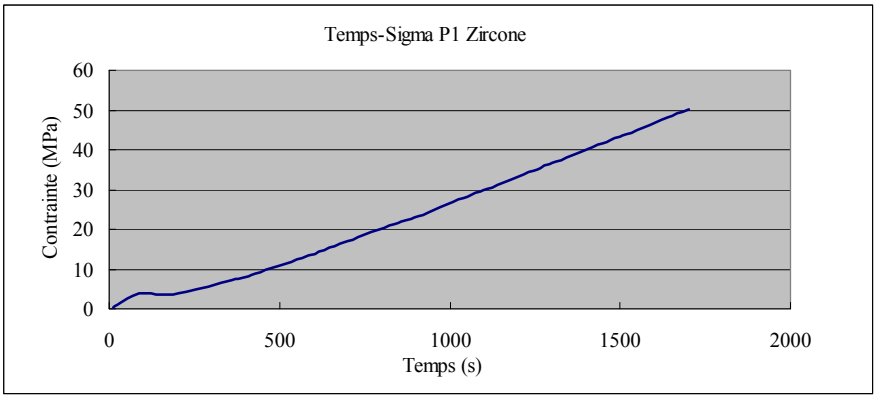


Fig. V.24 Evolution de la moyenne de la contrainte σ_{p1} avec le temps dans la phase zircone

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

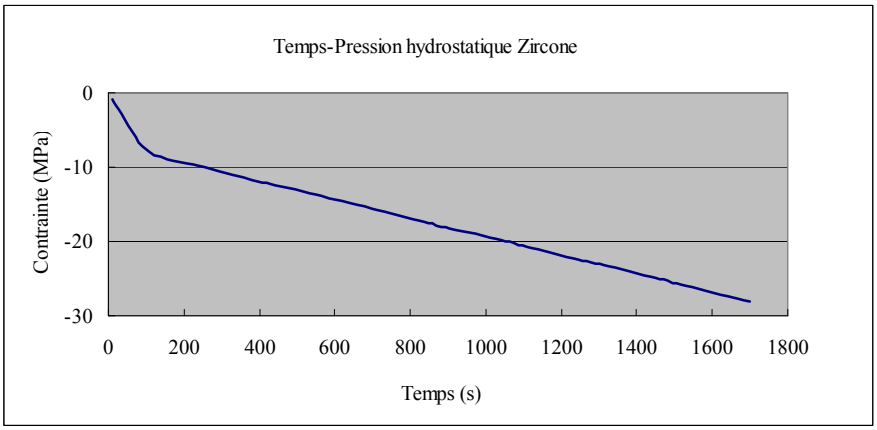


Fig. V.25 Evolution de la moyenne de la contrainte hydrostatique avec le temps dans la phase zircone

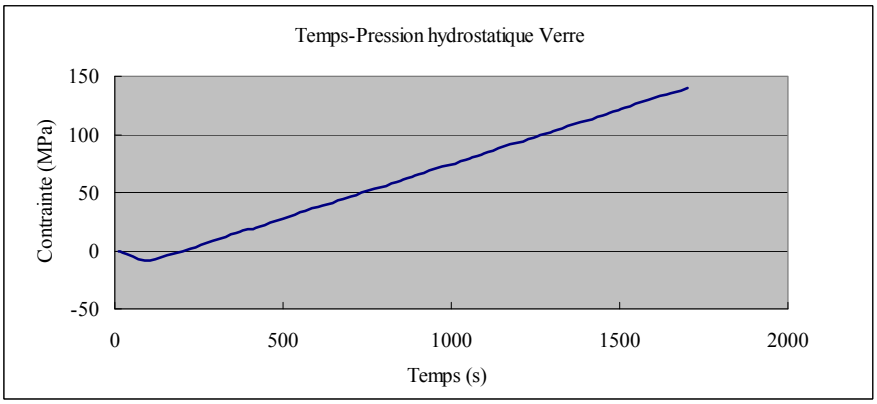


Fig. V.26 Evolution de la moyenne la contrainte hydrostatique avec le temps dans la phase vitreuse

La distribution des contraintes locales dans la face -Z est illustrée par les figures V.27 à V.29, respectivement pour la zircone et la phase vitreuse. Les vues de dessus de la face –Z des images 3D sont représentées. La phase vitreuse est considérée comme transparente dans les images de zircone et vice versa. Les traces linéaires visibles sur les figures V.27 et V.28 correspondent aux vides laissés par le verre, donc à une vision plus « en profondeur » de la zircone. Ces images révèlent que les contraintes dans la zircone ont tendance à se concentrer dans des zones proches des interfaces, ce qui devrait se traduire par une microfissuration préférentielle de la surface des dendrites.

Une analyse locale de la contrainte hydrostatique dans la phase vitreuse (figure V.29) est plus délicate à mener : nous nous sommes donc cantonnés à des statistiques globales.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

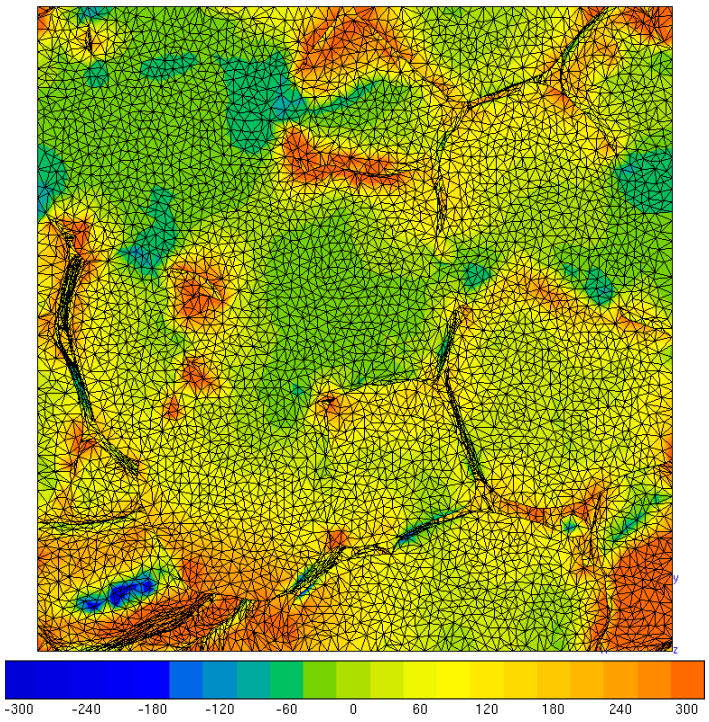


Fig. V.27 Vue de dessus de la contrainte σ_{p1} de la zircone dans la face –Z

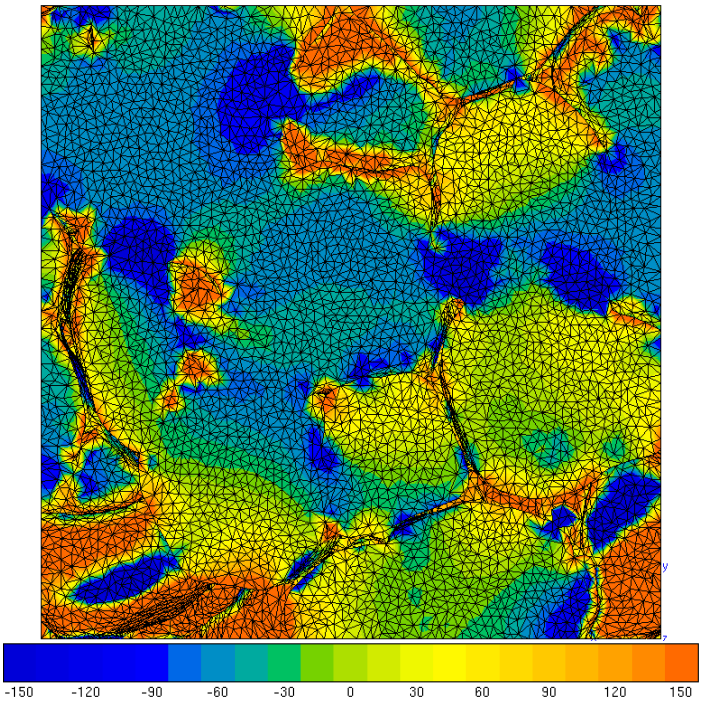


Fig. V.28 Vue de dessus de la contrainte hydrostatique de la zircone dans la face –Z

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

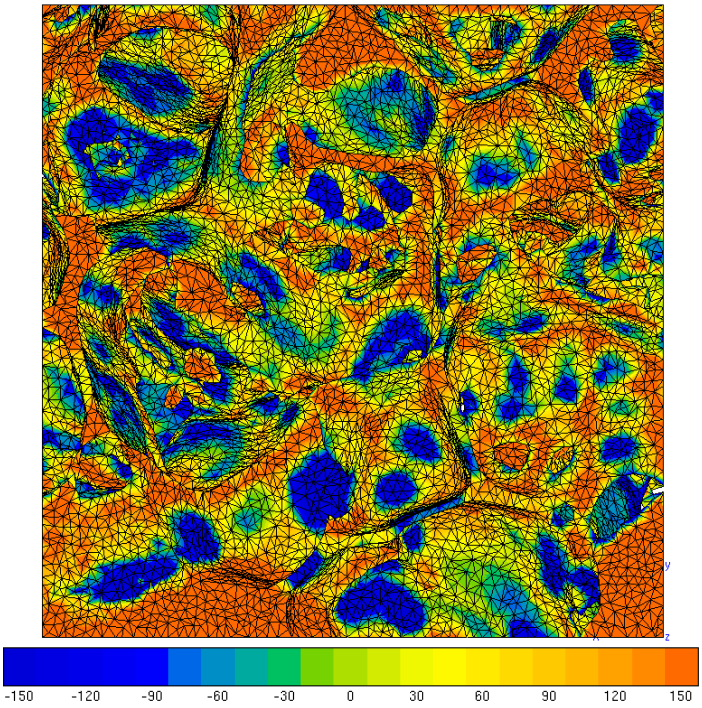


Fig. V.29 Vue de dessus de la contrainte hydrostatique du verre dans la face –Z

V. 4. 2. 2 Influence des paramètres des matériaux

Les valeurs moyennes de la contrainte principale σ_{p1}, de la contrainte hydrostatique P et de la contrainte équivalente de Von Mises sont comparées dans les tableaux V.8 et V.9. Les figures V.30 et V.31 illustrent la distribution de ces contraintes en fréquence.

En comparant le ZB-K10000-E2 et le ZB-K100-E2, on constate que le changement de viscosité du verre ne modifie quasiment pas les contraintes moyennes ni la distribution de celles-ci. Seule la contrainte de Von Mises dans le verre est affectée et tend logiquement vers zéro lorsque la viscosité du verre diminue. Même pour la viscosité maximale, la contrainte demeure faible et l'influence sur les contraintes vues par la zircone reste négligeable.

Nous avons également analysé l'influence de la valeur du module d'Young du verre. Dès que le verre commence à devenir visqueux, la mesure de son module devient délicate et la valeur obtenue dépend de la méthode utilisée (Ultrasons, vibration propre, essai mécanique…). Par ailleurs, lorsque la température s'élève, module d'Young et viscosité décroissent de façon concomitante. Nos résultats ont révélé qu'augmenter le module d'Young du verre de 2GPa à 3GPa, faisait augmenter d'environ 6% la contrainte principale σ_{p1} dans la zircone et de 15% la contrainte hydrostatique dans le verre. Il semble donc que l'influence du module d'Young sur les contraintes soit plus importante que celle de la viscosité. Malheureusement, l'étude des influences couplées de la viscosité et de la rigidité du verre s'avère très délicate en l'absence de valeurs expérimentales fiables.

La contrainte hydrostatique présente dans le verre est une traction très élevée. A cette température, un tel niveau de traction devrait être à l'origine de cavitation et/ou de rupture qui

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

ne sont pourtant pas observées dans la réalité. Il est probable que les conditions aux limites que nous avons fixées sont trop "rigides", notamment en empêchant le verre de rentrer et de sortir du volume élémentaire, d'où une surestimation très probable des contraintes.

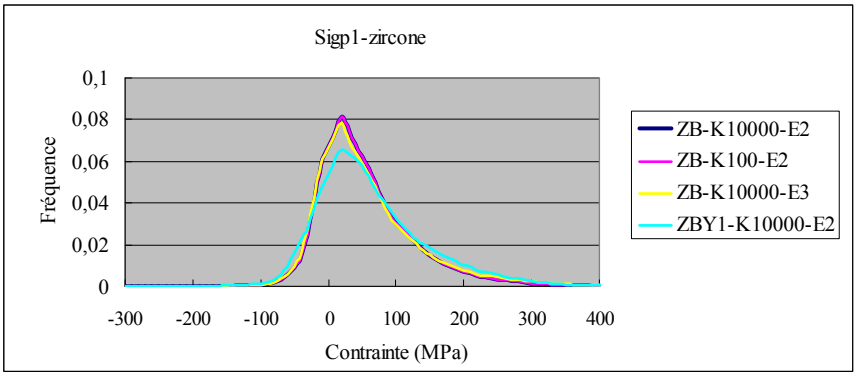
En comparant les contraintes internes dans le ZBY1-K10000-E2 et le ZB-K10000-E2, on constate que la morphologie du squelette de zircone joue un rôle. La contrainte principale σ_{p1} dans le ZBY1 est 16% plus haute que celle dans le ZB. Ceci semblerait indiquer que le ZBY1 serait plus exposé à l'endommagement pendant la transformation quadratique-monoclinique de la zircone. De même, la transformation du ZBY1 opérant à une température inférieure, le verre est plus visqueux et plus "rigide" que dans le cas du ZB, d'où une cause pour nos calculs de sous-estimation des contraintes. Autant de raisons qui vont dans le sens d'un plus grand endommagement du ZBY1.

Zircone (MPa)	σ_{p1}	P	Von Mises
ZB-K10000-E2	50,2	-28,1	146,6
ZB-K100-E2	50,2	-28,0	146,6
ZB-K10000-E3	53,3	-31,0	157,3
ZBY1-K10000-E2	58,4	-34,0	169,4

Tab. V.8 Comparaison des moyennes des contraintes internes dans la zircone au bout de 1700 secondes

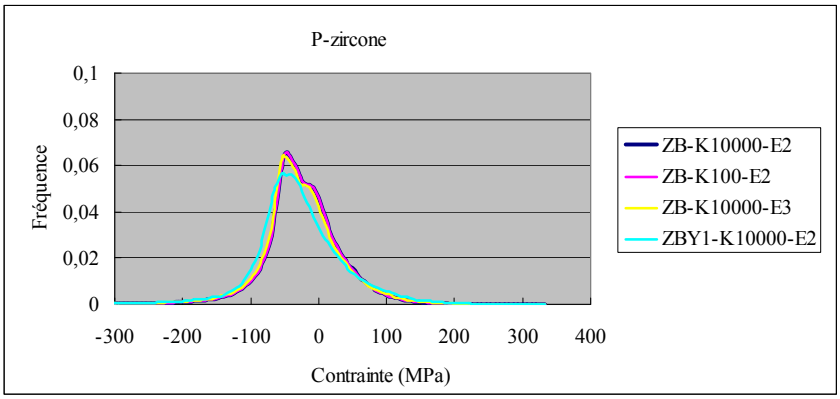
Verre (MPa)	σ_{p1}	P	Von Mises
ZB-K10000-E2	140,1	140,0	0,1840
ZB-K100-E2	139,9	139,9	0,0016
ZB-K10000-E3	162,0	161,9	0,1848
ZBY1-K10000-E2	199,4	199,3	0,1740

Tab. V.9 Comparaison des moyennes des contraintes internes dans le verre au bout de 1700 secondes

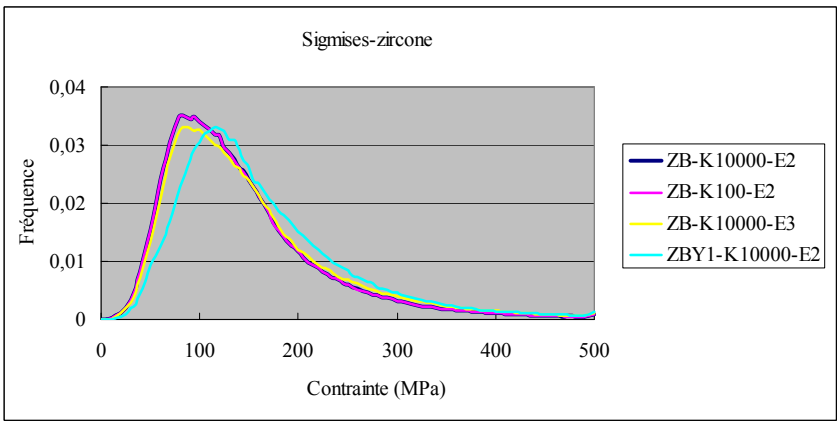


(a) Contrainte principale σ_{p1}

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

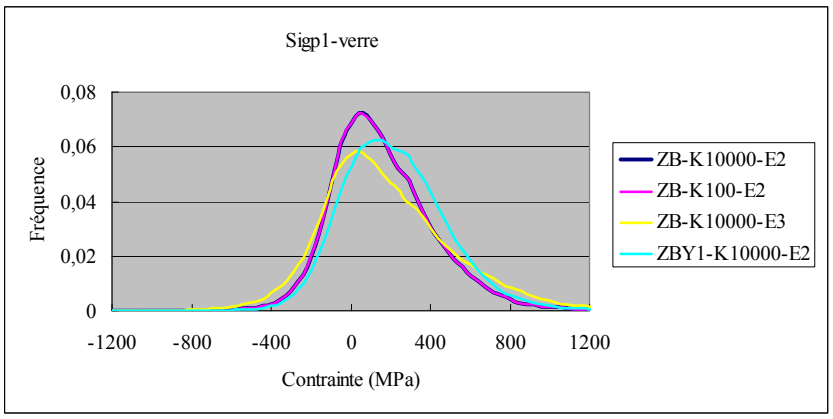


(b) Contrainte hydrostatique



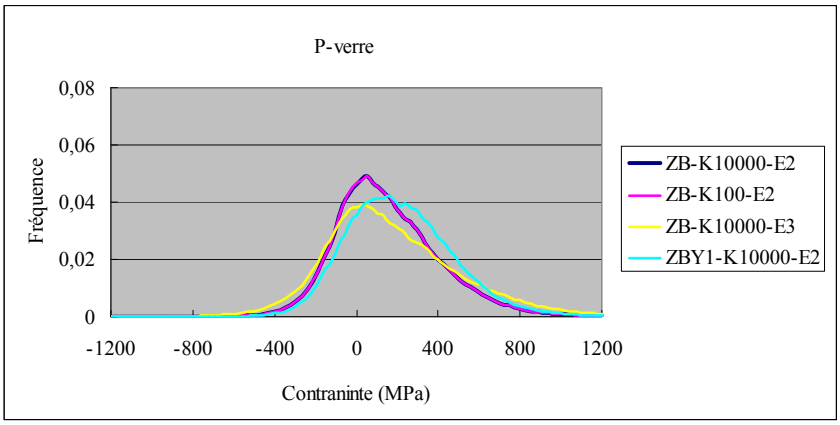
(c) Contrainte équivalente de Von Mises

Fig. V.30 Distribution des contraintes dans la zircone au bout de 1700 secondes

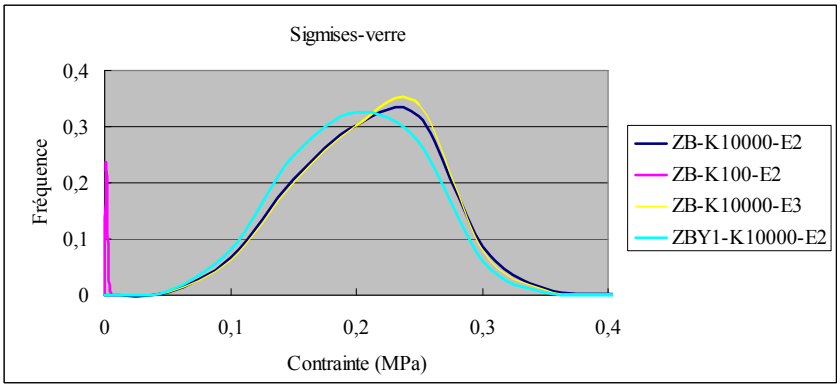


(a) Contrainte principale σ1

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012



(b) Contrainte hydrostatique P



(c) Contrainte Von Mises

Fig. V.31 Distribution des contraintes dans la phase vitreuse au bout de 1700 secondes

V. 4. 2. 3 Influence d'une contrainte externe

Dans toutes les simulations réalisées précédemment, la face supérieure subissait une pression externe de 25MPa dans la direction Z du volume. Nous allons maintenant analyser l'influence de cette pression en comparant le ZB-K10000-E2 avec une simulation sans aucune contrainte externe ZB-K10000-E2-F0 et une autre simulation avec une pression de 25MPa, cette fois appliquée dans les trois directions perpendiculaires du volume ZB-K10000-E2-Fxyz. Le volume utilisé et les propriétés mécaniques attribuées aux phases constituantes dans ces deux dernières simulations sont les mêmes que pour le calcul de référence du ZB-K10000-E2.

Les statistiques des contraintes moyennes à l'issue des simulations sont comparées dans les tableaux V.10 et V.11. L'application d'une pression uniaxiale et a fortiori triaxiale a pour effet de diminuer les contraintes principales de traction. Elle augmente la pression hydrostatique dans la zircone et diminue la tension hydrostatique dans le verre. Tous ces effets sont bénéfiques en termes d'endommagement. On peut donc penser que l'application d'une pression durant le refroidissement des blocs de THTZ pourrait aider à améliorer la qualité des produits.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Zircone (MPa)	σ_{p1}	P	Von Mises
ZB-K10000-E2	50,2	-28,1	146,6
ZB-K10000-E2-F0	56,7	-19,9	143,8
ZB-K10000-E2-Fxyz	31,7	-44,9	143,8

Tab. V.10 Comparaison des moyennes des contraintes internes dans la zircone au bout de 1700 secondes

Verre (MPa)	σ_{p1}	P	Von Mises
ZB-K10000-E2	140,1	140,0	0,1840
ZB-K10000-E2-F0	149,9	149,8	0,1840
ZB-K10000-E2-Fxyz	124,9	124,8	0,1840

Tab. V.11 Comparaison des moyennes des contraintes internes dans la phase vitreuse au bout de 1700 secondes

V. 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur les propriétés et les comportements du THTZ pendant la transformation quadratique-monoclinique de la zircone. Des essais de dilatation, de cyclage thermique, de compression monotone ont été réalisés sur des éprouvettes, pour comparer les matériaux et analyser l'influence de la phase vitreuse.

Le taux de gonflement du THTZ pendant la transformation de phase a un lien très étroit avec l'endommagement du matériau. Un effet de rochet a été observé sur plusieurs matériaux attaqués ou non pendant l'essai de dilatation, sans doute à cause de la création de microfissures dans le squelette de zircone. Avec les images tomographiques obtenues pendant un cycle thermique, nous avons pu visualiser la propagation d'une fissure pendant la transformation de la zircone durant la descente en température. Cette observation souligne l'importance de la transformation de la zircone dans l'endommagement des produits THTZ.

En résumé, la présence de phase vitreuse ainsi que ses propriétés sont très importantes pour limiter l'endommagement du squelette de zircone pendant sa transformation quadratique-monoclinique. L'ajout d'yttrine change les propriétés intrinsèques de la zircone et peut modifier fortement les comportements des matériaux. L'endommagement du THTZ est lié au gonflement volumique du matériau pendant la transformation martensitique. La morphologie 3D du squelette de zircone joue un rôle dans le comportement mécanique du matériau. L'application d'une pression est bénéfique en termes d'endommagement du squelette.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Résumé et perspectives

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Résumé et perspectives

Ce travail de thèse, qui a fait partie du projet NOREV, a été réalisé au Centre des Matériaux de MINES-ParisTech. Il a été consacré à l'étude de l'organisation microstructurale 3D de réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone (THTZ) et à leur endommagement pendant la transformation de phase de quadratique à monoclinique de la zircone au refroidissement. Quatre matériaux, avec différentes compositions de phase vitreuse ou de zircone, ont été étudiés. Différentes méthodes d'observation telles que le MEB, l'imagerie par microtomographie X par synchrotron et des méthodes d'analyse telle que l'analyse morphologique, la simulation par éléments finis ont été largement utilisées. Pour caractériser ces matériaux, des mesures mécaniques telles que la microdureté, la dilatation thermique ont également été réalisées.

A. Synthèse des résultats

1. A partir des images tomographiques 3D segmentées en deux phases, la zircone et le verre, nous avons réalisé des analyses morphologiques : la covariance, la densité de surface, la tortuosité et la percolation ont ainsi été calculées. Une relation entre la vitesse d'attaque par l'acide fluorhydrique du matériau THTZ et la densité de surface du squelette de zircone a été mise en évidence : pour un même type de zircone, la vitesse d'attaque par HF est plus rapide si la densité de surface est plus élevée. L'ajout d'yttrine réduit la résistance à la corrosion du THTZ dans la solution HF. Ce phénomène pourrait être associé à une modification de la structure cristallographique de la zircone induite par l'yttrium, mais n'est pas corrélé à la densité de surface.

2. La méthode de segmentation par partage des eaux (watershed), appelée aussi méthode des bassins versants, a permis de segmenter le squelette de zircone du THTZ entièrement percolant en plusieurs grains entités (« branches de dendrites »), de manière analogue aux grains dans les matériaux frittés. Cette méthode fournit un moyen pour visualiser directement en 3D la forme des entités dendritiques et leur organisation spatiale. Elle donne aussi la possibilité d'analyser la connectivité du squelette de zircone en calculant le ratio entre la surface de connexion et le volume des entités. La connectivité est la plus élevée pour le ZS et la plus basse pour le ZB. Le ZBY1 et le ZBY7 ont des valeurs proches de celle du ZS. Plusieurs essais ont confirmé cette différence entre les matériaux.

   Une simulation par éléments finis sur un volume cubique du matériau débarrassé de sa phase vitreuse prouve qu'une structure du squelette plus connectée est plus rigide d'un point de vue mécanique. Cette différence n'existe plus lorsque la phase vitreuse reprend un état solide. L'observation d'une haute flexibilité du ZB lorsque sa phase vitreuse a été enlevée ou provoquée par une augmentation de la température qui fluidifie la phase vitreuse a pu être associée à sa plus faible connectivité par rapport aux autres matériaux.

   L'observation microstructurale d'une éprouvette du ZB sous forme fléchie révèle la possibilité d'une structure imbriquée avec du jeu dans les jonctions, à la manière d'un puzzle. Cette structure permet aux dendrites de bouger les unes par rapport aux autres dans une certaine limite, tout en conservant l'intégrité de la microstructure.

3. Les essais de dilatométrie révèlent que l'ajout d'une faible quantité d'yttrine abaisse la température de transformation de quadratique à monoclinique. Les forts taux d'yttrium permettent l'obtention d'une structure totalement stabilisée qui ne subit plus cette

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

transformation brutale et qui ne s'endommage plus pendant la transformation de phase. Curieusement, la zircone partiellement stabilisée contenant 1% d'yttrine se dilate plus pendant cette transformation qu'une zircone pure. Le ZBY7 contenant 7% d'yttrine ne subit pas cette transformation de phase et ne présente plus d'anomalie dilatométrique autour de 1000°C. Un THTZ débarrassé de la phase vitreuse se dilate beaucoup plus que dans son état brut.

Le taux de gonflement du THTZ pendant la transformation de phase a un lien très étroit avec l'endommagement du matériau lors d'un essai de cyclage thermique autour de la température de la transformation martensitique. Le ZBY1, qui subit le gonflement le plus important, est celui qui s'endommage le plus. Le ZBY7 ne se fissure pas du tout, que ce soit en état brut ou débarrassé du verre. Sa dureté en état brut est deux fois plus élevée que celles des autres THTZ. Débarrassés de la phase vitreuse, les autres matériaux se fissurent beaucoup plus que les matériaux bruts. Les grains de ZBY1 collectés après l'essai de cyclage thermique a révélé une échelle de connexion secondaire entre les dendrites de zircone autour de 450µm, donc plus grande que celle des entités dendritiques. Les connexions entre ces amas de dendrites seraient plus faibles que les connexions entre dendrites et se rompraient préférentiellement.

4. La simulation numérique de la transformation de phase de quadratique à monoclinique de la zircone a utilisé une condition aux limites assez rigide pour éviter l'entrée et la sortie du verre fluide par les surfaces libres. La zircone est supposée purement élastique et isotrope et la phase vitreuse se comporter comme un fluide newtonien avec une loi puissance de type Norton. Les évolutions linéaires des contraintes prouvent que la zircone impose ses propriétés mécaniques à ce système biphasé percolant. Une modification même importante de la viscosité du verre ne change quasiment pas les contraintes moyennes ni la distribution des contraintes. L'influence du module d'Young sur les contraintes semble plus importante que celle de la viscosité. Une comparaison des résultats entre les différents THTZ prouve que la morphologie du squelette de zircone joue aussi un rôle. Le fait que le verre du ZBY1 est plus visqueux et plus "rigide" au moment de la transformation (qui opère à une température plus basse) explique aussi que le ZBY1 s'endommage plus que le ZB. L'application d'une pression uniaxiale ou a fortiori triaxiale peut diminuer les contraintes principales de traction dans la zircone. Elle augmente la pression hydrostatique et diminue la contrainte principale 1 dans la zircone. Tous ces effets sont bénéfiques en termes d'endommagement et pourraient être envisagés comme voie d'amélioration de la qualité des produits.

B. Perspectives

1. Les perspectives de cette étude sont nombreuses. Tout d'abord, nous avons été limités par la taille des images 3D obtenues par tomographie. Il n'a pas été possible pour nous d'analyser la connectivité du squelette de zircone à une échelle supérieure à 400µm, ni la structure de type « puzzle » tridimensionnel qui est encore plus compliquée. D'autres techniques d'imagerie, basées sur la reconstruction d'images 3D à partir de l'abrasion incrémentale d'une surface, telles que le SIMS ou le FIB, pourraient être envisagées dans l'avenir.

2. L'acide fluorhydrique a été utilisé pour évaluer la résistance à la corrosion des différents THTZ. Il serait intéressant de confronter nos résultats avec des essais de corrosion par le verre. Des recherches complémentaires pourraient également révéler l'influence de

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

l'yttrium sur la résistance à la corrosion de THTZ dans le verre.

3. Dans nos simulations numériques, une loi purement élastique isotrope a été utilisée pour décrire le comportement de la zircone pendant le changement de phase martensitique. Une loi prenant compte la plasticité de transformation observée expérimentalement serait très intéressante pour se rapprocher de la réalité. Le comportement mécanique du verre (viscosité et compressibilité) à haute température est mal connu et cette lacune a considérablement gêné nos simulations numériques. Une étude plus complète du comportement mécanique des verres permettrait certainement d'affiner les simulations.

4. C. Patapy [PAT 10], dans le projet NOREV, s'est intéressé aux orientations des variants cristallographiques monocliniques de zircone, dans une zone 2D, par la technique d'EBSD. Ces résultats ouvrent la voie d'une simulation de la contrainte interne créée pendant la transformation martensitique dans un squelette de zircone considéré comme non-isotrope. Les indexations de type structure cubique et de type structure monoclinique peuvent être faites dans la même zone. Des propriétés différentes suivant l'orientation des cristallites pourraient ainsi être attribuées aux variants de différentes indexations, afin de calculer la contrainte interne créée entre ces cristallites. Une perspective plus ambitieuse serait de réaliser ce type de simulation avec les orientations tridimensionnelles de zircone, en utilisant des techniques de détection plus pointues.

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Références bibliographiques

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Références bibliographiques

[ARM 06] G. S. ARMATAS, Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks, Chemical Engineering Science, 61, 2006, 4662 – 4675

[BAR 73] W. W. BARKER, F. P. BAILEY, W. GARRETT, A high-temperature neutron diffraction study of pure and scandia-stabilized zirconia, Journal of Solid State Chemistry, 7, 1973, 448-453

[BOU 94] M. M. R. BOUTZ, A. J. A. WINNUBST, A. J. BURGGRAAF, Yttria-ceria stabilized tetragonal zirconia polycrystals : sintering, grain growth and grain boundary segregation, Journal of the European Ceramic Society, 13(2), 1994, 89-102

[BUF 02] J. Y. BUFFIERE, Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002

[COS 85] M. COSTER, J. L. CHERMANT, Précis d'analyse d'images, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1985

[DAM 98] A. DAMBREVILLE, M. PHILIPPE, A. RAY, La céramique de zircone ou « la nuit tous les chats sont gris », Maitrise orthopédique : le journal orthopédique sur le web, 1998, n° 78

[DEB 66] J. DEBUIGNE, Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal, Thèse de Doctorat, Université de Paris, 1966

[DEC 98] L. DECKER, D. JEULIN, I. TOVENA, 3D Morphological analysis of the connectivity of a porous medium, Acta Stereologica, 17/1, 1998, 107-112

[DIL 04] T. DILLARD, Caractérisation et simulation numérique du comportement mécanique des mousses de nickel : morphologie tridimensionnelle, réponse élastoplastique et rupture, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004

[DIN 07] Y. DING, Etude par diffraction X de la formation et dissociation du zircon dans les produits electrofondus à très haute teneur en zircone (THTZ), Rapport interne Saint-Gobain CREE, 2007

[DOU 86] H. LE DOUSSAL, Céramiques réfractaires, Techniques de l'ingénieur, A7300, 1986

[FAN 99] Q. FANG, P. S. SIDKY, M.G. HOCKING, Erosion and corrosion of PSZ-zirconia and the t-m phase transformation, Wear, 233-235, 1999, 615-622

[FOU 00] J. FOURMENT, J. FROMENTIN, Fours de verrerie, Techniques de l'Ingénieur, BE8848, 2000

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

[GRI 91] M. GRIMAUD, La géodésie numérique en morphologie mathématique. Application à la détection automatique de microcalcifications en mammographie numérique, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1991

[HAJ 04] A. HAJDU, J. KORMOS, B. NAGY, Z. ZORGO, Choosing appropriate distance measurement in digital image segmentation, Annales Univ. Sci. Budapest. Sect. Comp, 24, 2004, 193-208

[HOW 88] C. J. HOWARD, R. J. HILL, B. E. REICHERT, Structures of ZrO_2 polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction, Acta Crystallographica, B44, 1988, 116-120

[JEA 09] A. JEAN, Etude d'un élastomère chargé de la nanostructure au macro-comportement, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009

[JIA 11] Z. JIANG, K. WU, G. D. COUPLES, J. MA, The impact of pore size and pore connectivity on single-phase fluid flow in porous media, Advanced Engineering Materials, 13, n° 3, 2011, 208-215

[KAN 03] T. KANIT, Notion de volume élémentaire représentatif pour les matériaux hétérogènes : approche statistique et numérique, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003

[KIS 98] E. H. KISI, C. J. HOWARD, Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation, Key Engineering Materials, 153-154, 1998, 1-36

[LAN 84] C. LANTUEJOUL, F. MAISONNEUVE, Geodesic methods in quantitative image analysis, Pattern Recognition, 17, 1984, 177–187

[LAT 05] E. LATASTE, Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005

[MAD 06] K. MADI, Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006

[MAS 05] L. MASSARD, Etude du fluage de réfractaires électrofondus du systeme alumine-zircone-silice, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005

[MAT 65] G. MATHERON, Les variables régionalisées et leur estimation, Masson, 1965

[MES 05] D. MESEGUER YEBRA, S. KIIL, K. DAM-JOHANSEN, C. WEINELL, Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems, Progress in Organic Coatings, 53, 2005, 256–275

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

[MEU 02] C. MEUNIER, G. BERTRAND, E. GAFFET, Elaboration et caractérisation de poudres de zircone yttriée pour la projection thermique par mécanosynthèse, Matériaux 2002, Tours, 21-25 oct. 2002

[MEY 90] F. MEYER, S. BEUCHER, Morphological segmentation, Journal of Visual Communication and Image Representation, 1 n◦1, 1990, 21–46

[MOU 08] G. MOULIN, J. FAVERGEON, G. BERANGER, Zircone céramique fonctionnelle, Techniques de l'ingénieur, N3210, 2008

[NAV 06] M. V. NAVARRO, N. A. SEATON, A. M. MASTRAL, R. MURILLO, Analysis of the evolution of the pore size distribution and the pore network connectivity of a porous carbon during activation, Carbon, 44, 2006, 2281–2288

[OHT 94] O. OHTAKA, T. YAMANAKA, T. YAGI, New high pressure and temperature phase of ZrO2 above 1000°C at 20 GPa, Physical Review, B49 (14), 1994, 9295-9298.

[PAT 10] C. PATAPY, Comportement thermomécanique et transformations de phase de matériaux réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2010

[PET 11] L. PETRONI, Etude du comportement post-coulée de réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011

[PEY 08] C. PEYREGA, Estimation of tortuosity in 3D images of porous fibrous media, Workshop: 3d Imaging, Analysis, Modeling and Simulation of Macroscopic Properties, Fraunhofer Institute for Industrial Mathematics ITWM, 2008

[PEY 11] C. PEYREGA, D. JEULIN, C. DELISEE, J. MALVESTIO, 3D morphological characterization of phonic insulation fibrous media, Advanced Engineering Materials, 13, 3, 2011, 159-164

[ROH 10] G. S. ROHRER, H. M. MILLER, Topological characteristics of plane sections of polycrystals, Acta Materialia, 58, 2010, 3805-3814

[SAL 03] C. E. SALMAS, A. K. LADAVOS, S. P. SKARIBAS, P. J. POMONIS, G. P. ANDROUTSOPOULOS, Evaluation of microporosity, pore tortuosity, and connectivity of montmorillonite solids pillared with LaNiO*x* binary oxide. A combined application of the CPSM model, the α_s-Plot method and a pore percolation-connectivity model, Langmuir, 19, 2003, 8777-8786

[SAR 07] Y. SARIKAYA, K. ADA, M. ONAL, Applications of the zero-order reaction rate model and transition state theory on the intra-particle sintering of an alumina powder by using surface area measurements, Journal of Alloys and Compounds, 432, 2007, 194–199

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

[SCH 03] C. A. SCHUH, M. KUMAR, W. E. KING, Analysis of grain boundary networks and their evolution during grain boundary engineering, Acta Materialia, 51, 2003, 687–700

[SCO 75] H. G. SCOTT, Phase relationship in the zirconia- yttria system, Journal of Materials Science, 10, 1975, 1527-1535

[SER 69] J. SERRA, Introduction à la morphologie mathématique, Cahiers Centre de Morphologie Mathématique Fontainebleau, 1969

[SER 82] J. SERRA, Image Analysis and Mathematical Morphology, Academic Press, 1982

[SMI 62] D. K. SMITH, C. F. CLINE, Verification of existence of cubic zirconia at high temperature, Journal of the American Ceramic Society, 45, 1962, 249-250

[SMI 65] D. K. SMITH, W. NEWKIRK, The crystal structure of Baddeleyite (monoclinic ZrO2) and its relation to the polymorphism of ZrO2, Acta Crystallographica, 18, 1965, 983-991

[STE 86] R. STEVENS, Zirconia and zirconia ceramics, Magnesium Elektron, 113, 1986, 1-51

[TAL 04] H. TALBOT, Cours de Morphologie Mathématique Segmentation, Institut Supérieur des BioSciences de Paris et ESIEE Engineering, 2004

[TER 89] S. P. TERBLANCHE, Thermal expansion coefficients of yttria stabilized cubic zirconias, Journal of Applied Crystallography, 22, 1989, 283-284

[TEU 62] G. TEUFER, Crystal structure of tetragonal ZrO2, Acta Crystallographica, 15, 1962, 1187

[TSO 82] S. T. TSO, J. A. PASK, Reaction of glasses with hydrofluoric acid solution, Journal of the American Ceramic Society, 65, 7, 1982, 360-362

[VAG 08] A. VAGNON, J. P. RIVIERE, J. M. MISSIAEN, D. BELLET, M. DI MICHIEL, C. JOSSEROND, D. BOUVARD, 3D statistical analysis of a copper powder sintering observed in situ by synchrotron microtomography, Acta Materialia, 56, 2008, 1084–1093

[VIL 09] M. VILLALOBOS, M. A. CHENEY, J. ALCARAZ-CIENFUEGOS, Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability, Journal of Colloid and Interface Science, 336, 2009, 412–422

[WAT 99] T. WATANABE, S. TSUREKAWA, The control of brittleness and development of desirable mechanical properties in polycrystalline systems by grain boundary engineering, Acta Materialia, 47, 1999, 4171-4185

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

[YEU 06] E. YEUGO-FOGAING, Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2006

[ZAL 04] J. M. ZALC, S. C. REYES, E. IGLESIA, The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures, Chemical Engineering Science, 59, 2004, 2947- 2960

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Annexe

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Annexe

A Courbes contrainte-déformation obtenues pendant les essais de compression monotone

La méthode d'essai a été présentée dans le chapitre V.3. Les températures d'essai sont la température ambiante avant la montée en température, 1100°C et 800°C pendant la descente (on « encadre » ainsi la transformation quadratique-monoclinique de la zircone pendant la descente de température). Les résistances à la rupture σ_R des différents matériaux sont résumées dans le tableau V.7. Plusieurs essais ont été réalisés pour le ZS-brut à 1100°C et le ZBY1-brut à 1100°C et 800°C.

A. 1 Courbes contrainte-déformation obtenues à température ambiante

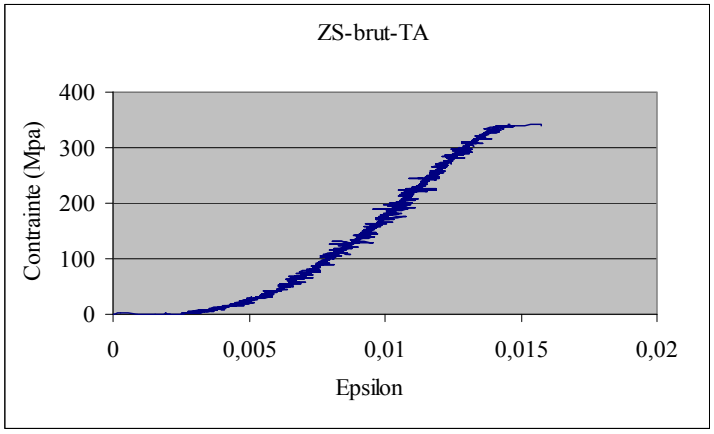


Fig. A.1 Courbe contrainte-déformation du ZS-brut à température ambiante

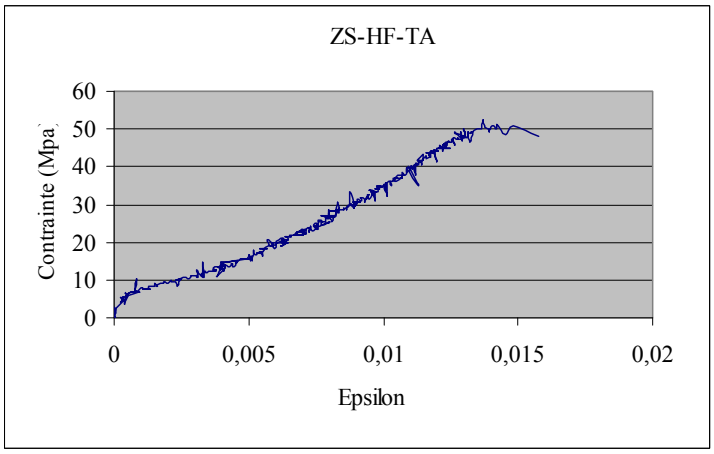


Fig. A.2 Courbe contrainte-déformation du ZS-HF à température ambiante

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

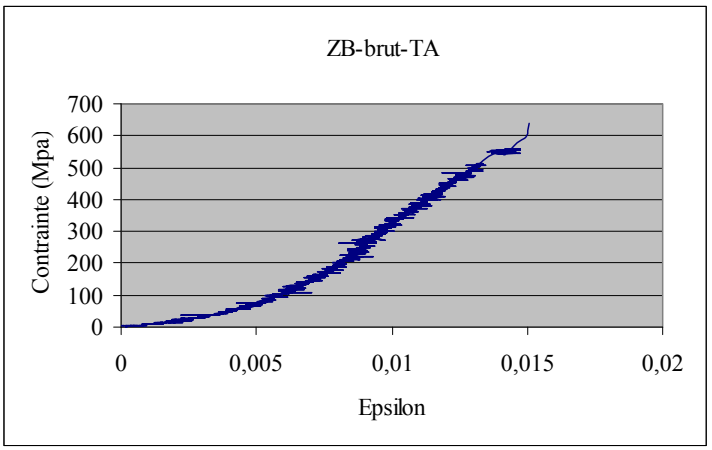


Fig. A.3 Courbe contrainte-déformation du ZB-brut à température ambiante

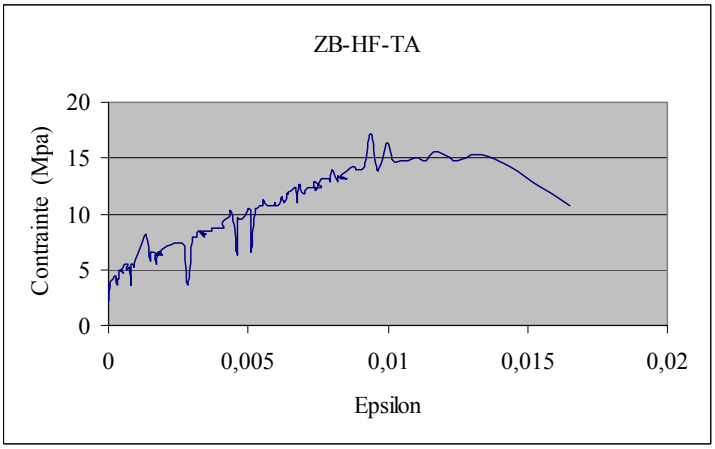


Fig. A.4 Courbe contrainte-déformation du ZB-HF à température ambiante

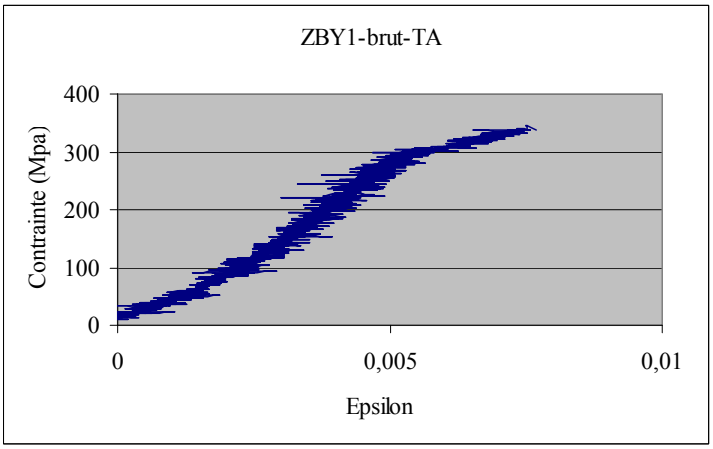


Fig. A.5 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-brut à température ambiante

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

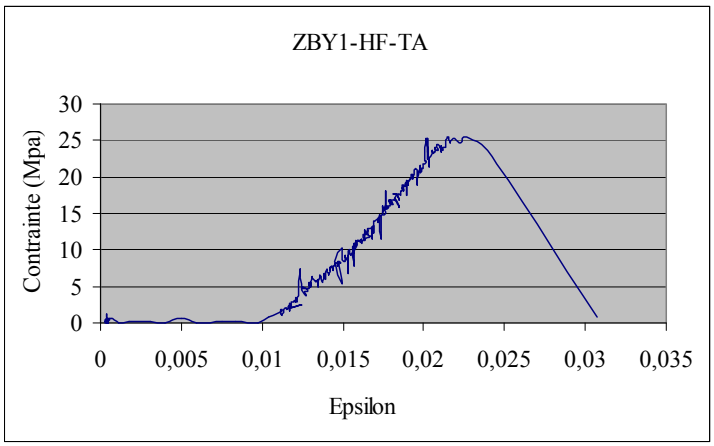


Fig. A.6 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-HF à température ambiante

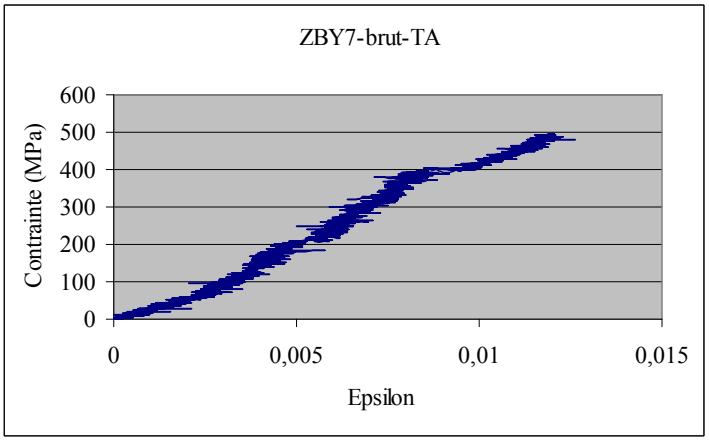


Fig. A.7 Courbe contrainte-déformation du ZBY7-brut à température ambiante

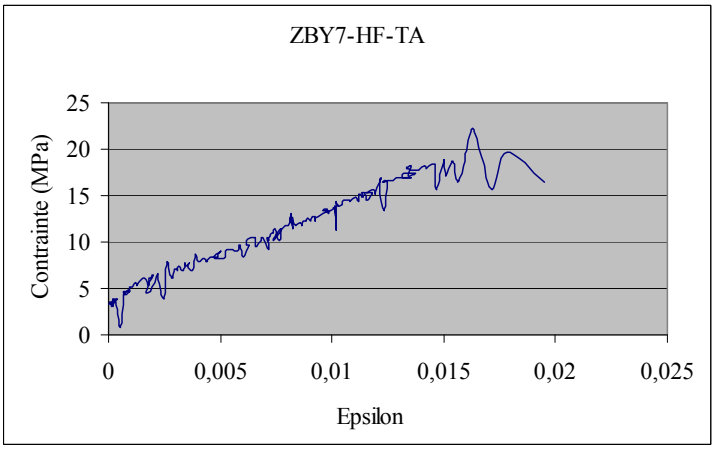


Fig. A.8 Courbe contrainte-déformation du ZBY7-HF à température ambiante

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

A. 2 Courbes contrainte-déformation obtenues à 1100°C

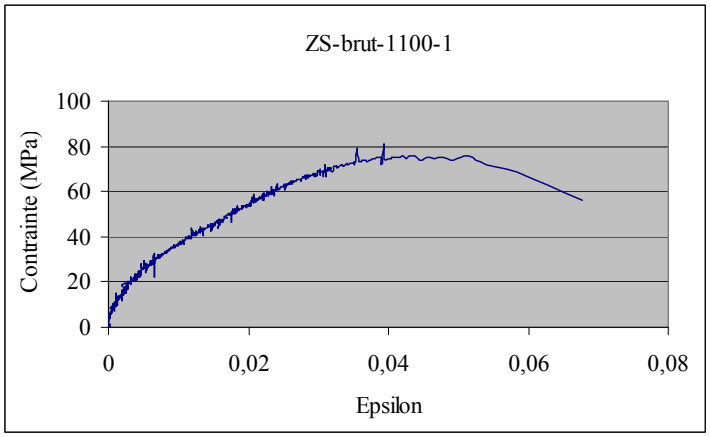


Fig. A.9 Courbe contrainte-déformation du ZS-brut éprouvette N° 1 à 1100°C

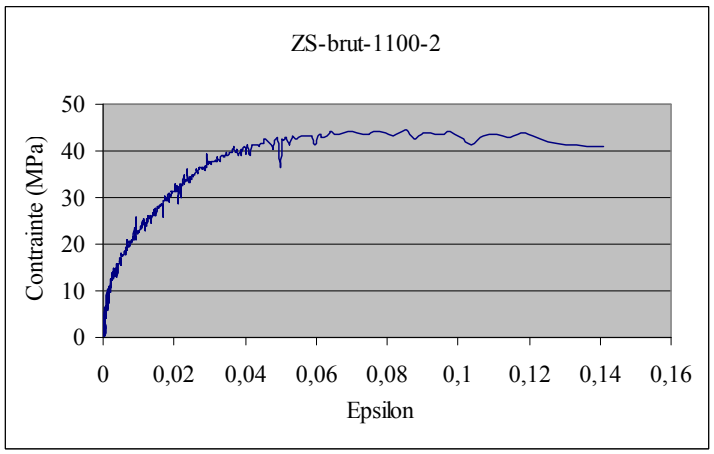


Fig. A.10 Courbe contrainte-déformation du ZS-brut éprouvette N° 2 à 1100°C

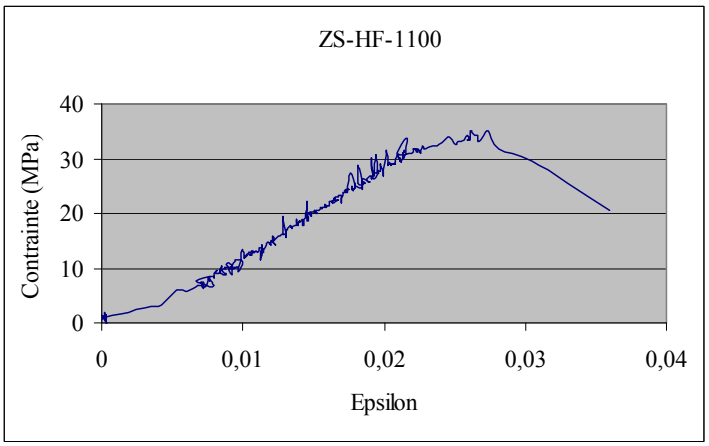


Fig. A.11 Courbe contrainte-déformation du ZS-HF à 1100°C

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

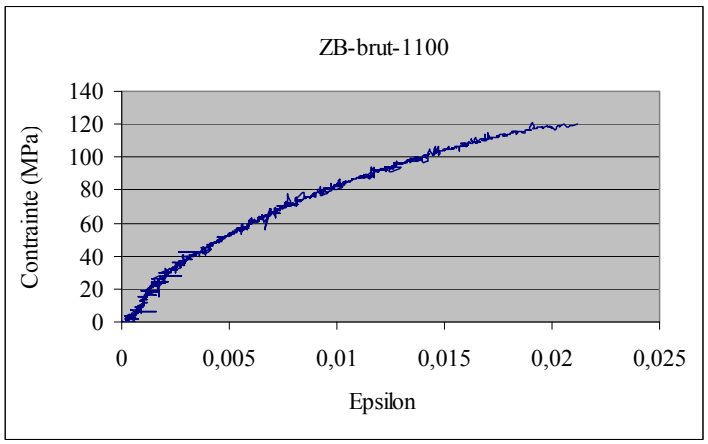


Fig. A.12 Courbe contrainte-déformation du ZB-brut à 1100°C

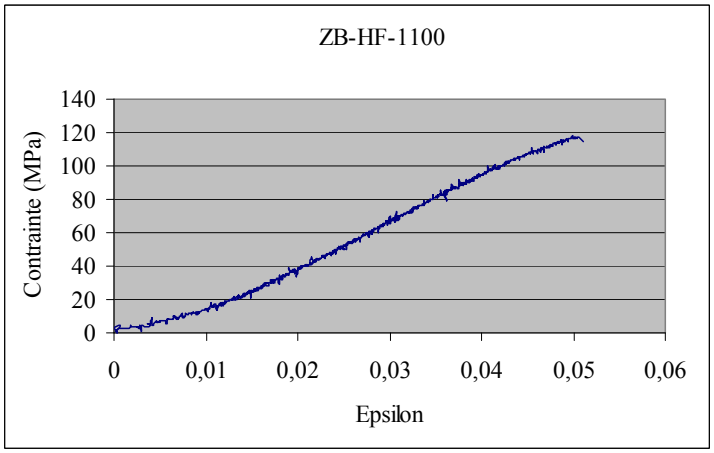


Fig. A.13 Courbe contrainte-déformation du ZB-HF à 1100°C

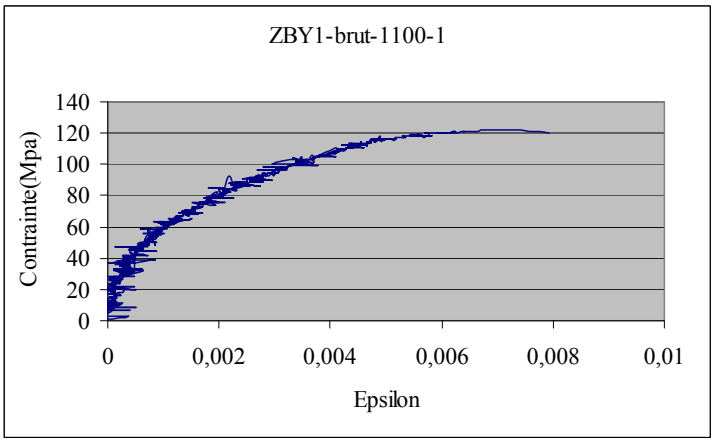


Fig. A.14 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-brut
éprouvette N° 1 à 1100°C

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

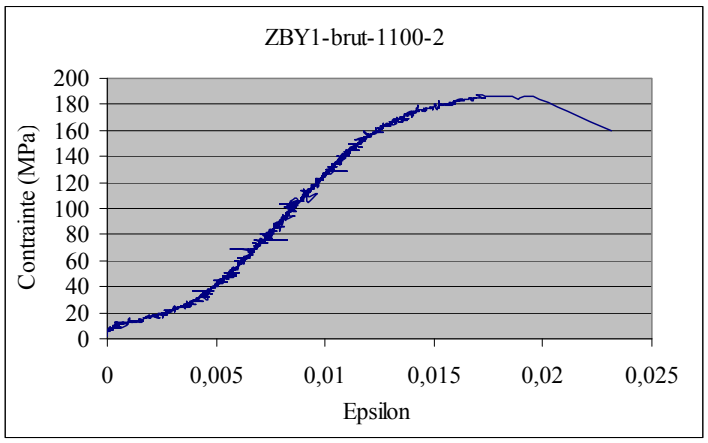


Fig. A.15 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-brut éprouvette N° 2 à 1100°C

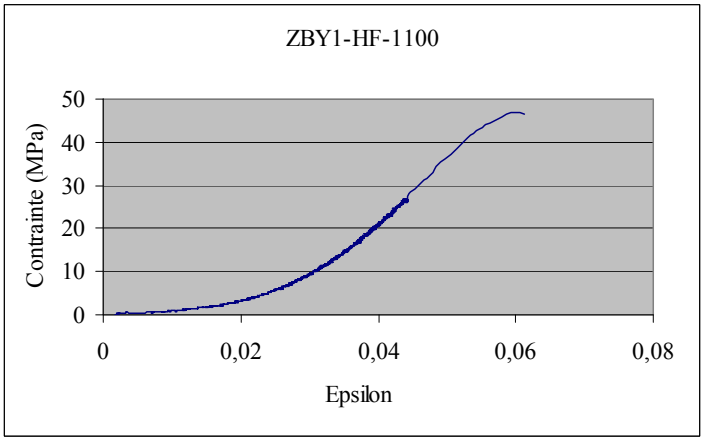


Fig. A.16 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-HF à 1100°C

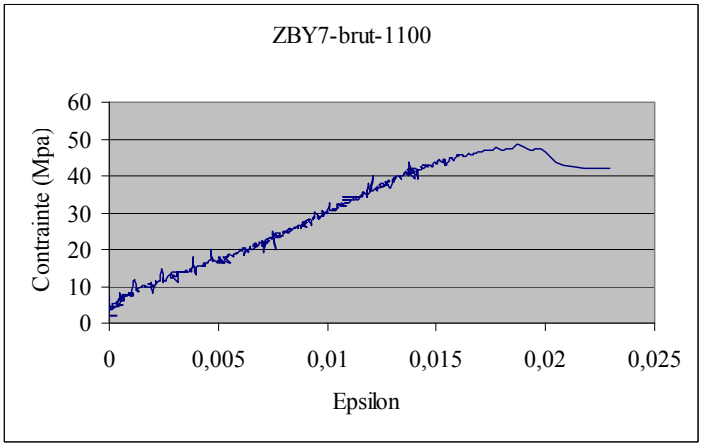


Fig. A.17 Courbe contrainte-déformation du ZBY7-brut à 1100°C

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

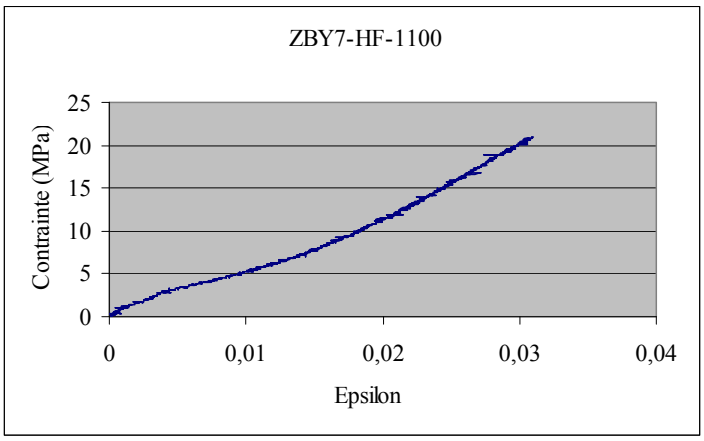


Fig. A.18 Courbe contrainte-déformation du ZBY7-HF à 1100°C

A. 3 Courbes contrainte-déformation obtenues à 800°C

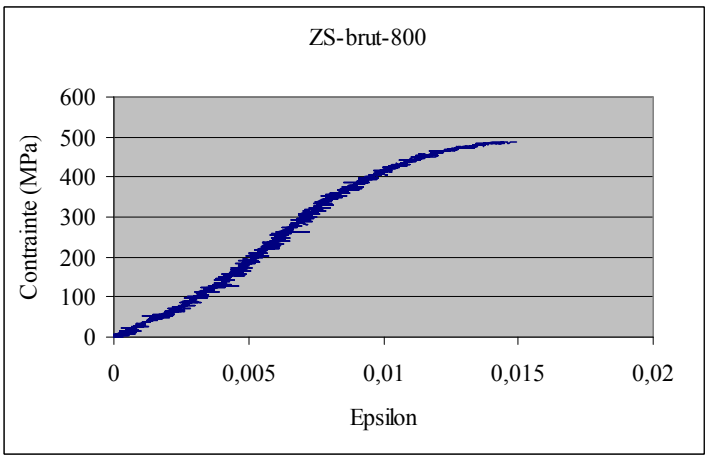


Fig. A.19 Courbe contrainte-déformation du ZS-brut à 800°C

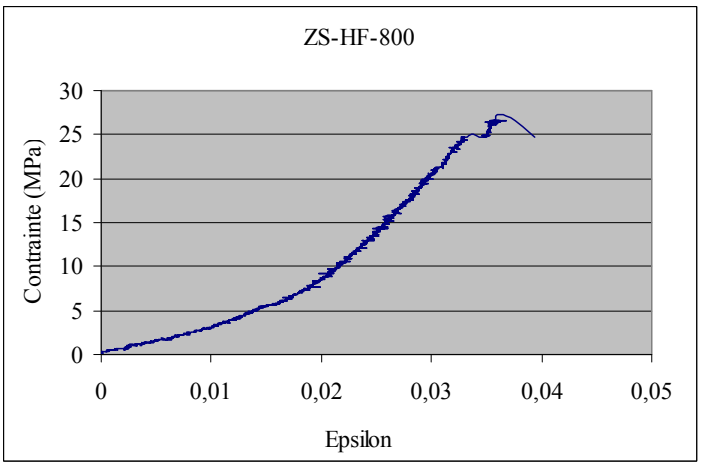


Fig. A.20 Courbe contrainte-déformation du ZS-HF à 800°C

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

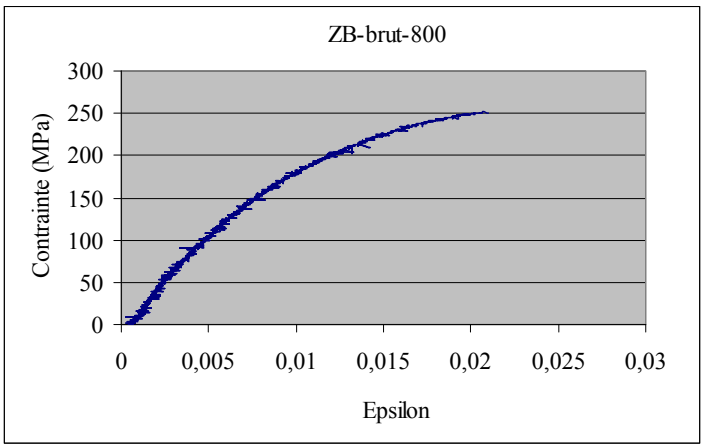


Fig. A.21 Courbe contrainte-déformation du ZB-brut à 800°C

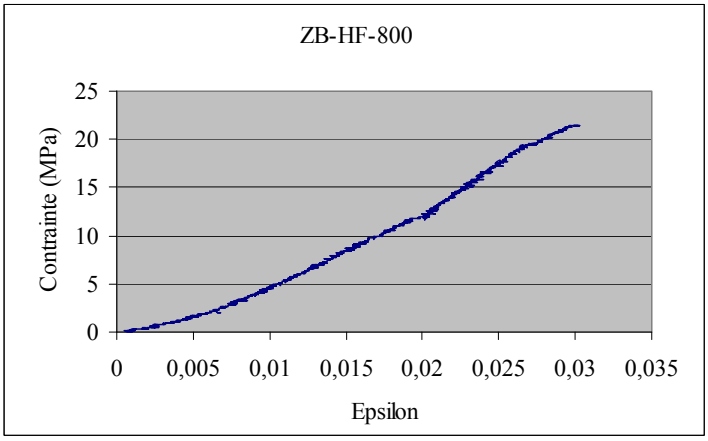


Fig. A.22 Courbe contrainte-déformation du ZB-HF à 800°C

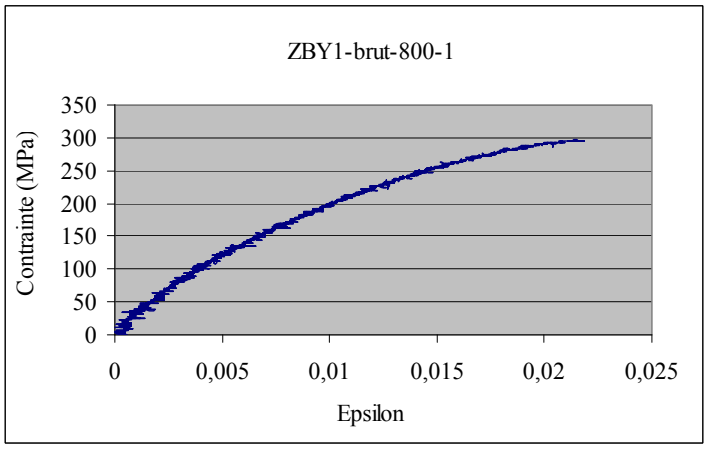


Fig. A.23 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-brut
éprouvette N° 1 à 800°C

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

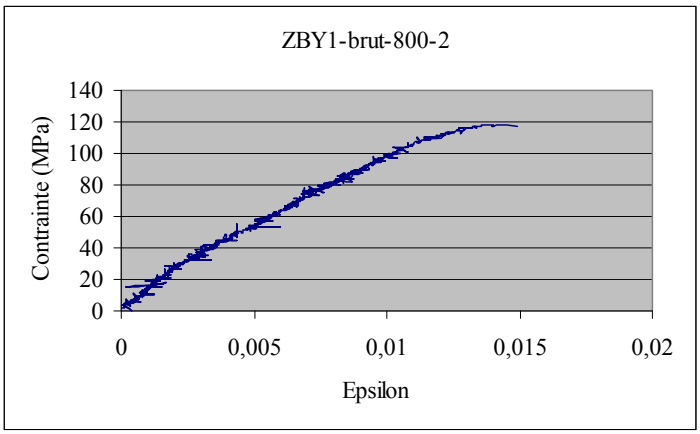


Fig. A.24 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-brut éprouvette N° 2 à 800°C

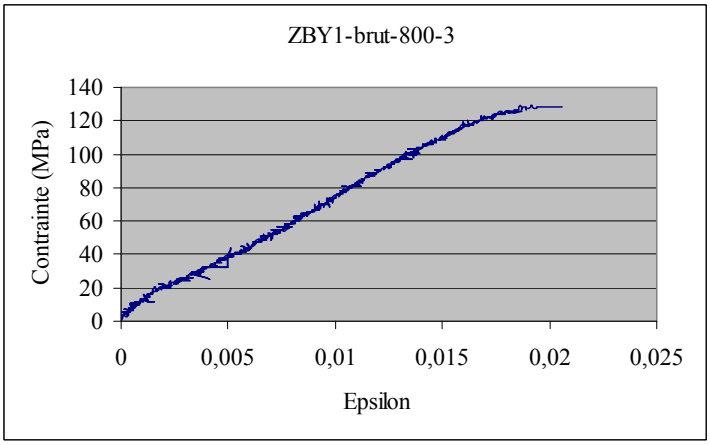


Fig. A.25 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-brut éprouvette N° 3 à 800°C

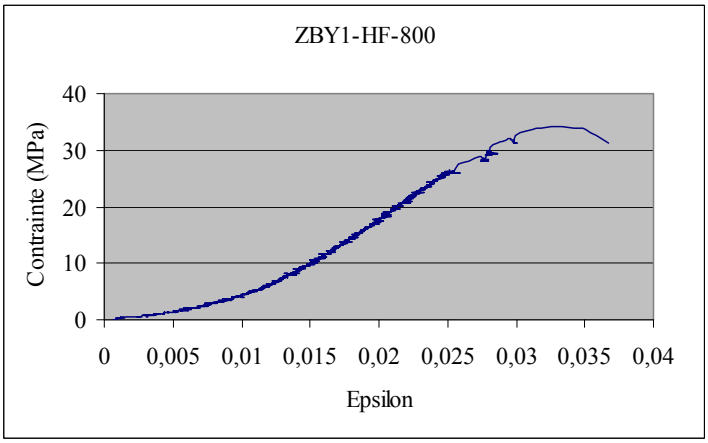


Fig. A.26 Courbe contrainte-déformation du ZBY1-HF à 800°C

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

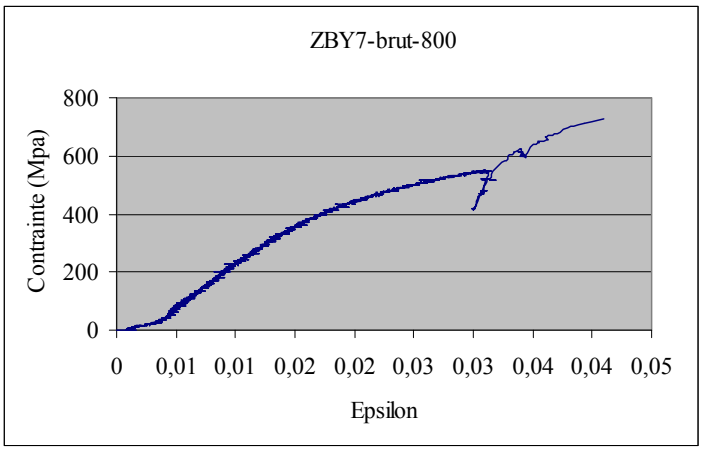


Fig. A.27 Courbe contrainte-déformation du ZBY7-brut à 800°C

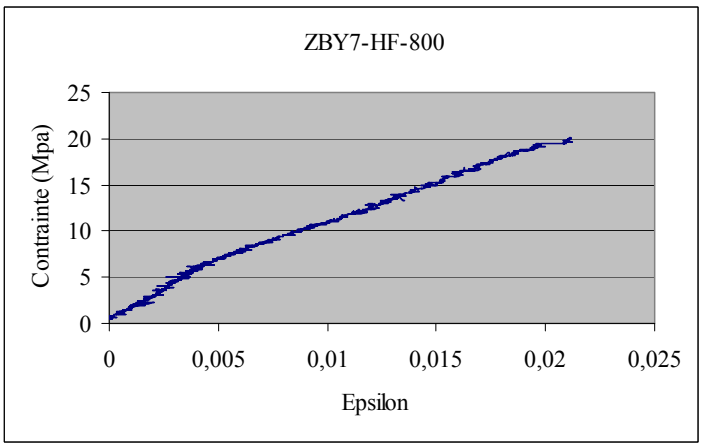


Fig. A.28 Courbe contrainte-déformation du ZBY7-HF à 800°C

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

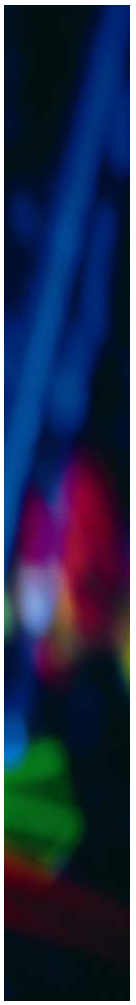
pastel-00743511, version 1 - 19 Oct 2012

Analyse morphologique de la microstructure 3D de réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone : relations avec les propriétés mécaniques, chimiques et le comportement pendant la transformation quadratique-monoclinique

Résumé : Les THTZ (réfractaires électrofondus à Très Haute Teneur en Zircone) sont des matériaux utilisés pour la construction de fours verriers. Ils sont composés d'un squelette dendritique de zircone imprégné de phase vitreuse. Cette étude, qui fait partie du programme national de recherche NOREV (Nouveaux REfractaires Verriers), financé par l'ANR (Agence Nationale pour la Recherche), vise à étudier les influences de la morphologie tridimensionnelle de la microstructure et des propriétés des phases sur le comportement mécanique du THTZ, en particulier pendant la transformation quadratique-monoclinique qui intervient lors du refroidissement post-coulée. Les microstructures 3D de différents matériaux ont été investiguées par tomographie X à l'ESRF (synchrotron de Grenoble). Les images 3D segmentées ont donné lieu à des analyses d'images permettant de caractériser la topologie microstructurale des matériaux, à travers de mesures de covariance, de tortuosité et de percolation. Une relation entre la vitesse d'attaque par l'acide fluorhydrique (HF) et la densité de surface du squelette de zircone a été identifiée. En segmentant le squelette de zircone par la méthode des bassins versants (watershed), nous avons pu comparer le niveau de connectivité du réseau de zircone des différents matériaux. Les résultats sont corrélés avec les calculs numériques de la rigidité microstructurale du squelette des matériaux. Après attaque acide et à haute température, un phénomène de flexibilité a été observé sur des éprouvettes minces et a pu être mis en relation avec la connectivité des matériaux. Les mesures de dilatation lors de cycles thermiques ont mis en évidence les effets induits par l'ajout d'yttrine. La phase vitreuse joue un rôle important pendant la transformation de quadratique à monoclinique, en limitant l'endommagement microstructural des matériaux. Le THTZ dopé par l'ajout de 7% d'yttrine présente des propriétés très différentes des autres matériaux : il est plus rigide et ne subit plus la transformation martensitique. Des calculs par éléments finis tridimensionnels, réalisées à partir de volumes élémentaires de la microstructure réelle, ont permis d'estimer l'influence des propriétés des phases constituantes, de leur morphologie et des conditions aux limites sur la contrainte interne responsable de l'endommagement microstructural.

Mots clés : Réfractaire électrofondu, Zircone, Microstructure, Morphologie microstructurale, Tomographie, Segmentation, Connectivité, Simulation numérique, Eléments finis, Propriétés mécaniques, Propriétés chimiques, Endommagement microstructural, Fissuration, Corrosion, Transformation martensitique, Contrainte interne

Morphological analysis of the 3D microstructure of high zirconia fused-cast refractories: relationship with the mechanical, chemical properties and the behaviour during the tetragonal-monoclinic transformation

ABSTRACT: Zirconia-Rich Fused-Cast Refractories are largely used in industry to build glass furnaces. This kind of refractory is composed of two phases: a dendritic skeleton of zirconia surrounded by a glassy phase which represents about 12% in volume. This work aims to evaluate the influences of the 3D microstructural morphology and of the properties of the constituting phases on the mechanical properties of materials, especially during the transformation from tetragonal to monoclinic which occurs during cooling-down after casting. This work is part of the NOREV (New refractories for glass furnaces) project funded by the French ANR (National Agency for Research). 3D pictures of the microstructures have been obtained owing to X-ray microtomographies performed at ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France). After segmentation, these images allowed the microstructural topology of materials to be investigated, using image analysis and mathematical morphology parameters like covariance, tortuosity and percolation. A relationship between the surface density of the zirconia skeleton and its dissolution kinetics in hydrofluoric acid (HF) solution has been identified. Segmenting the skeleton using the watershed method allowed the connectivities of the different materials to be compared. The results are correlated with the numerical calculations of the microstructure stiffness. A phenomenon of flexibility of the zirconia skeleton has been observed on thin specimens, at high temperature and at room temperature, when the glassy phase has been removed. This phenomenon is related to the connectivity and to the "puzzle-like" structure of the zirconia skeleton. Dilatometric measurements revealed the effects of yttrine addition. The glassy phase exhibits a very important role in the t-m transformation, while limiting microstructural damage of materials. The refractory containing 7% yttrine revealed properties totally different from other materials: its stiffness is higher and it does not experience the t-m transformation. 3D finite element simulations have been carried out on elementary volumes of the actual microstructure of the materials. The influences of the properties of the constituting phases, of the microstructural morphology and of the boundary conditions, which are responsible for the microstructural damage during cooling down, could then be estimated.

Keywords : Fused-cast refractary, Zirconia, Morphology, Microstructure, Tomography, Segmentation, Connectivity, Numerical simulation, Finite element, Mechanical properties, Chemical properties, Microstructural Damage, Cracking, Corrosion, Martensitic transformation, Internal stress