

## Relations entre la microstructure 3D et les propriétés mécaniques dans des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon

Yang Ding, Michel Boussuge, Michel Gaubil, Samuel Forest, Ludovic Massard, Isabelle Cabodi, Sylvain Gailliègue

► **To cite this version:**

Yang Ding, Michel Boussuge, Michel Gaubil, Samuel Forest, Ludovic Massard, et al.. Relations entre la microstructure 3D et les propriétés mécaniques dans des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon. Matériaux 2010, Oct 2010, Nantes, France. 6 p. hal-00570496

**HAL Id: hal-00570496**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00570496>**

Submitted on 1 Mar 2011

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

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

---

## Relations entre la microstructure 3D et les propriétés mécaniques dans des réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircon

Yang Ding<sup>a,b</sup>, Michel Boussuge<sup>a</sup>, Michel Gaubil<sup>b</sup>, Samuel Forest<sup>a</sup>,  
Ludovic Massard<sup>b</sup>, Isabelle Cabodi<sup>b</sup>, Sylvain Gailliègue<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centre des Matériaux, MINES-ParisTech, CNRS-UMR 7633, BP 87, 91003 Evry cedex,  
Yang.Ding@ensmp.fr

<sup>b</sup>Saint-Gobain CREE, 550, Avenue Alphonse Jauffret, BP 224, 84306 Cavailon cedex,  
Ludovic.Massard@saint-gobain.com

---

### RESUME:

Le THTZ (réfractaire électrofondu à Très Haute Teneur en Zircon) est un matériau utilisé pour la construction de fours verriers. Il est composé d'un squelette dendritique de zircon imprégné de phase vitreuse. L'objectif de l'étude est d'étudier l'influence de la composition sur les propriétés des phases, la topologie microstructurale et les propriétés mécaniques du THTZ. Les microstructures 3D ont été investiguées par tomographie X à l'ESRF (synchrotron de Grenoble). Les clichés obtenus ont donné lieu à des analyses d'images permettant de caractériser la topologie microstructurale des différents matériaux. Une relation entre la vitesse d'attaque par l'acide fluorhydrique (HF) et la densité de surface a été identifiée. Parallèlement, des calculs par éléments finis tridimensionnels, réalisées à partir de volumes élémentaires représentatifs de la microstructure réelle, ont permis d'estimer l'influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques macroscopiques.

**MOTS-CLES :** Réfractaire électrofondu, Tomographie, Eléments finis, Microstructure, Propriétés mécaniques

---

### I Introduction

Le THTZ (réfractaire électrofondu à Très Haute Teneur en Zircon) est un matériau qui a connu un réel essor dans les années 1990 et contribué à augmenter la résistance à la corrosion dans certains verres spéciaux (vitrocéramique, borosilicate, etc.) et/ou dans certaines parties sensibles du four (dalles, gorges, niches d'enfournement, feeders, etc.). La fabrication du THTZ consiste premièrement à fondre les premières matières premières à très haute température (2400°C) dans un four à arc, puis à les couler dans un moule. Le matériau est ensuite solidifié et refroidi dans le moule (figure 1). Les dendrites de zircon formées par la solidification subissent deux transformations de phase pendant le refroidissement, d'une structure cubique à une structure tétragonale, puis de la structure tétragonale à une structure monoclinique. La transformation de tétragonale à monoclinique opère aux alentours de 1000°C : c'est une transformation de type martensitique qui provoque un gonflement volumique de 4% du matériau et qui peut conduire à un endommagement. Ceci confère au refroidissement une importance particulière pour la qualité des produits.



Fig.1 Fusion et coulée du THTZ

L'observation de la microstructure du THTZ, présentée en figure 2, révèle un matériau biphasé dense constitué de cristaux de zircon primaire (gris clair) entourés par une phase vitreuse (gris sombre). La zircon représente à peu près 88% en volume du réfractaire et la phase vitreuse (verre) 12%. Le verre est composé de plusieurs oxydes, comme  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,...

Dans cette étude, on a comparé deux THTZ avec des compositions différentes de phase vitreuse : THTZ-N qui contient de la soude et THTZ-B qui contient du bore. Le THTZ-N contient 10% de verre et le THTZ-B, 12%. La méthodologie utilisée dans ce travail est basée sur une approche numérique micro-macro consistant en la simulation numérique de la réponse mécanique de volumes élémentaires représentatifs [1]. Ce travail fait partie du projet ANR (Agence Nationale Recherche) NOREV (Nouveaux Réfractaires Verriers), qui est un projet regroupant plusieurs partenaires et coordonné par Saint-Gobain CREE.

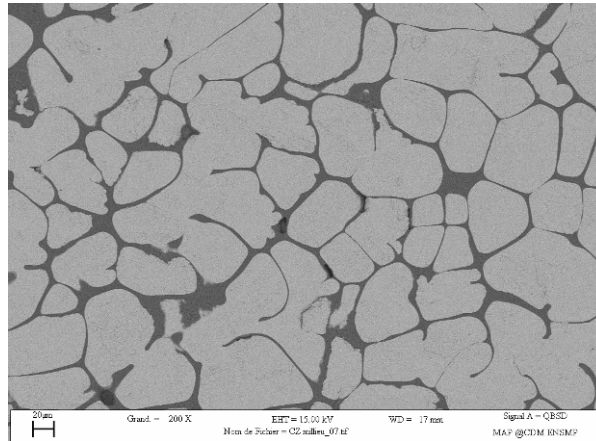


Fig. 2 : Micrographie en MEB d'un THTZ  
Image en mode électrons rétrodiffusés

## II Méthodes expérimentales

### II.1 Obtention des images 3D

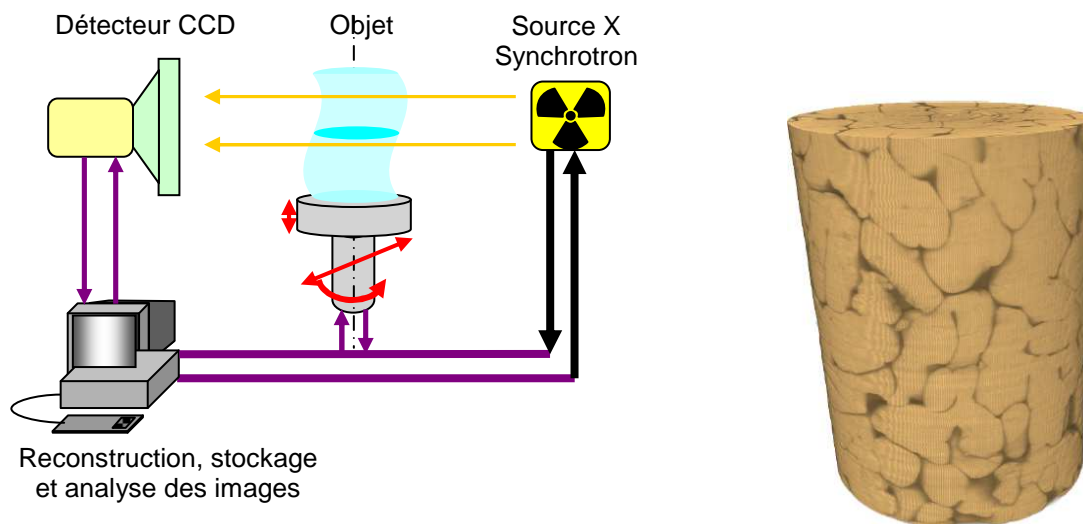


Fig. 3 Schéma de l'obtention d'images tomographiques (gauche) et image 3D reconstruite (droite)

Les images tomographiques de nos matériaux ont été obtenues à l'ESRF sur la ligne ID19. La figure 3 schématise le mode d'acquisition d'images dans cette ligne. La distance entre la source de rayons X et l'échantillon à étudier est de 150m, ce qui permet d'avoir un faisceau pratiquement parallèle. Le zirconium 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. Nos éprouvettes sont des cylindres de diamètre 0,5mm et de longueur 15mm environ. L'énergie de 40keV permet d'obtenir une résolution de 0,7 $\mu$ . La taille d'image est de 2048pixels x 2048pixels x 2048pixels. L'éprouvette collée sur un barreau d'alumine, est placée dans un porte-échantillon. Durant l'acquisition d'images, le porte-échantillon tourne de 180°. Les 900 projections enregistrées à chaque scan permettent de reconstruire numériquement une image 3D (figure 3, à droite).

## II.2 Choix du VER et maillage

Pour réaliser les simulations sur des volumes de microstructures réelles, un VER (figure 4) de chaque matériau de forme cubique a été sélectionné. Ces volumes contiennent le même pourcentage de verre qu'un matériau massif, la zircone y est percolante et répartie de manière homogène. La taille de ces volumes est de 400pixels x 400pixels x 400pixels, soit 280 $\mu$ m x 280 $\mu$ m x 280 $\mu$ m, ce qui est le plus grand volume cubique que l'on peut extraire des images 3D.

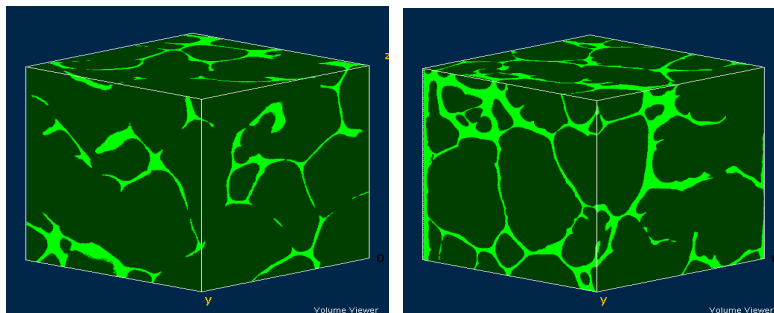


Fig. 4 Volumes élémentaires représentatifs (VER)  
A gauche, THTZ-N ; à droite, THTZ-B

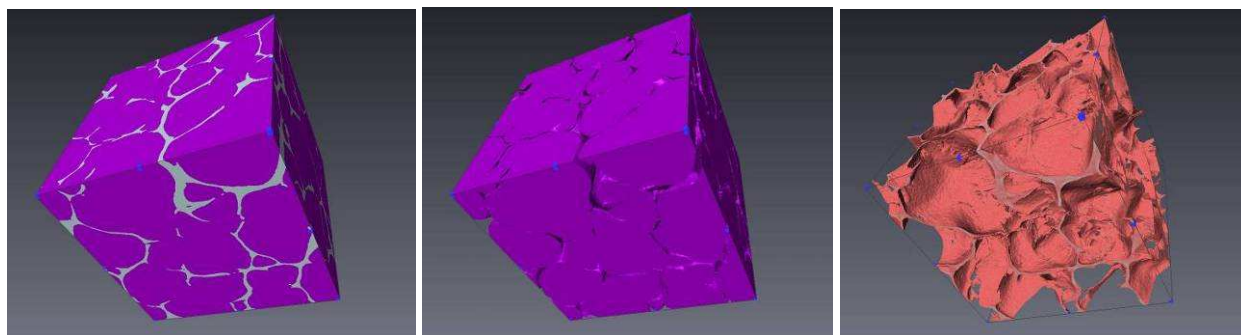


Fig. 5 VER (à gauche) décomposé en zircone (au centre) et en verre (à droite)

Un VER peut être décomposé en deux parties : la zircone et le verre (figure 5). A partir de ces images, la densité de surface est analysée : elle représente la surface totale d'interface entre la zircone et le verre divisée par le volume associé. Le logiciel Avizo permet le calcul de la surface de l'interface exprimée en  $\text{pixel}^2$ .

Pour effectuer des calculs par éléments finis à partir de la microstructure réelle, un maillage 3D a été réalisé à partir de ces VER. Un premier maillage est créé par le logiciel Avizo qui triangule la surface extérieure du VER et l'interface entre la zircone et le verre. Ce premier maillage est extrêmement fin. Pour économiser le temps de calcul, il est donc nécessaire de diminuer le nombre de nœuds dans ce maillage. Par ailleurs, un maillage créé automatiquement contenant toujours des zones distordues qui ne permettent pas la création de tétraèdres dans le volume, un travail « manuel » est nécessaire pour corriger et améliorer la qualité du maillage. Pour un calcul parallèle, la qualité du maillage doit être supérieure à celle requise pour un calcul séquentiel. Lors d'une dernière opération, les volumes de zircone et de verre sont remplis par des éléments tétraèdres créés par Avizo (figure 6).

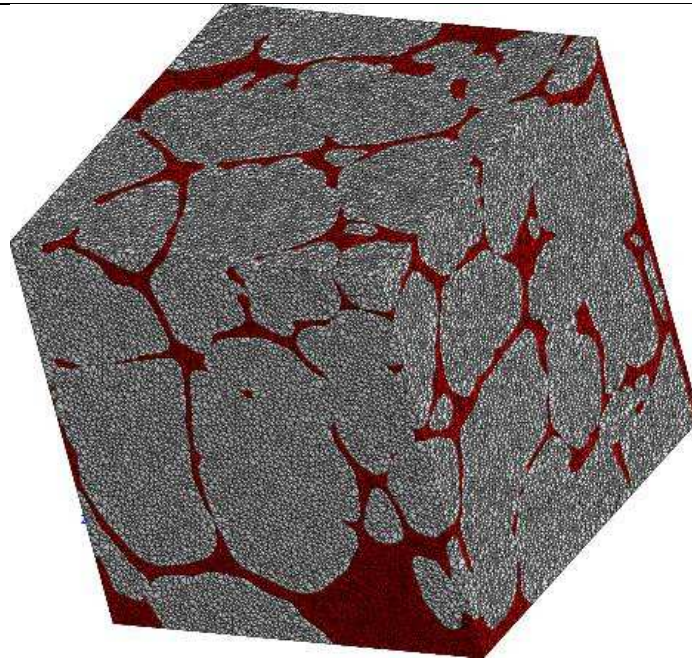


Fig. 6 Exemple du maillage (Volume blanc : zirconne ; volume rouge : verre)

### II.3 Simulation de la réponse élastique

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. La simulation du comportement élastique exige, dans un premier temps, d'attribuer un module d'Young et un coefficient de Poisson à la zirconne 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.

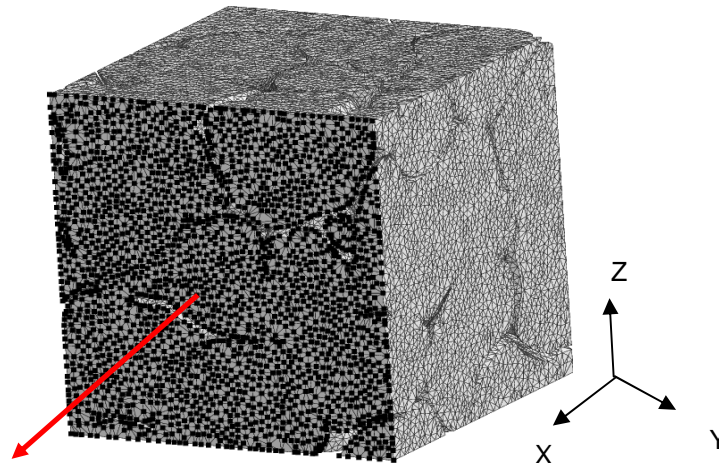


Fig. 7 Volume calculé et déplacement imposé à la surface dans la direction X

### II.4 Essais d'attaque par l'acide fluorhydrique

Afin de mieux appréhender la connexité du squelette de zirconne, 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 permettre à HF de pénétrer à cœur du matériau : leurs dimensions sont de 100mm x 24mm x 3mm (figure 8). Après séjour dans la solution, les éprouvettes sont séchées et pesées avec une balance électronique, puis immergées à nouveau dans le bain acide. La durée totale d'essai a été de 30 jours.



Fig. 8 Eprouvettes pour essai d'attaque par HF  
(En haut, THTZ-B ; en bas THTZ-N)

### III Résultats et discussion

#### III.1 Relation entre la densité de surface et la vitesse de corrosion par HF

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) [2,3,4]. Dans nos essais d'attaque HF, nous avons établi un lien entre la vitesse de corrosion par HF et la densité de surface de nos matériaux. La perte de poids des éprouvettes en fonction du temps durant l'essai de corrosion est tracée dans la figure 9. Comme le verre est attaqué beaucoup plus vite par HF que la zircone, durant les deux premiers jours, la perte de masse est rapide et le verre est rapidement totalement dissous. Ensuite, les ions de l'acide HF peuvent pénétrer directement à l'intérieur du squelette et attaquer la zircone. Entre 48h et 720h la perte de masse est presque linéaire : la pente associée permet de calculer une vitesse de corrosion (tableau 1). En confrontant ces résultats avec les mesures de densité de surface, une relation entre la vitesse de corrosion par HF et la densité de surface a été identifiée : pour une zircone d'un type donné, la zircone est attaquée d'autant plus vite que la densité de surface est grande.

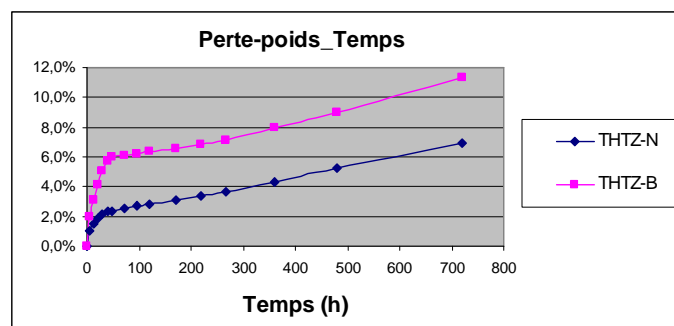


Fig. 9 Perte de poids des éprouvettes en fonction du temps

Matériau	THTZ-N	THTZ-B
Densité de surface	0,02331	0,03078
Vitesse de corrosion (%/jour)	0,1676	0,2036

Tab. 1 Comparaison de la densité de surface et la vitesse de corrosion par HF

#### III.2 Calcul de modules d'Young par éléments finis

Des simulations numériques permettant le calcul du module d'Young des VER avec ou sans verre ont été réalisées. Les résultats sont résumés dans le tableau 2. La colonne sans verre représente les résultats obtenus pour un module d'Young de la zircone pure de 186 GPa [5], le volume du verre étant considéré comme vide ; seul le squelette de zircone joue un rôle mécanique dans cette simulation. Ces conditions de sollicitations correspondent aux essais à très haute température, lorsque le verre, phase percolante devenue fluide, apporte une contribution négligeable à la résistance mécanique. La comparaison des résultats révèle

que le squelette de zircon de THTZ-N a une structure dendritique de zircon plus rigide que celui du THTZ-B.

Dans les simulations en présence de verre, des modules d'Young de 240GPa et 73GPa [5] ont été attribués respectivement à la zircon et au verre. Nous sommes alors au dessous de la température de transition vitreuse. Ces valeurs ne prennent pas en compte la présence éventuelle de microfissures dans le réseau de zircon, dans le verre et aux interfaces. A ces basses températures, le calcul produit, pour les deux matériaux, des modules d'Young analogues.

E(GPa)	Sans verre	Avec verre
THTZ-N	79,5	212,3
THTZ-B	48,6	206,2
Ratio THTZ-N/THTZ-B	1,63	1,03

Tab. 2 Modules d'Young du THTZ-N et du THTZ-B déterminés par simulation numérique

#### IV Conclusion

Une corrélation entre la vitesse d'attaque de la zircon par l'acide fluorhydrique et la densité de surface du THTZ-N et du THTZ-B a été établie : elle montre que, pour un même type de zircon, plus la densité de surface est grande, plus la vitesse d'attaque est élevée.

Des calculs par éléments finis en élasticité ont révélé que le THTZ-N a un squelette de zircon plus rigide que celui du THTZ-B. A basse température, quand le verre se comporte comme un solide élastique, la différence entre valeurs du module d'Young pour les deux matériaux devient plus faible.

En résumé, changer la composition chimique du verre du THTZ peut avoir un effet sur la structure de solidification et sur la morphologie microstructurale des matériaux, qui peut influencer les propriétés mécaniques et chimiques.

#### Référence :

- [1] Kamel Madi, thèse : *Influence de la morphologie tridimensionnelle des phases sur le comportement mécanique de réfractaires électrofondus*, MINES-ParisTech, Paris, 2006
- [2] Mario Villalobos, Marcos A. Cheney, Jorge 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, 412–422, 2009
- [3] Diego Meseguer Yebra, Søren Kiil, Kim Dam-Johansen, Claus Weinell, *Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems*, *Progress in Organic Coatings*, 53, 256–275, 2005
- [4] Y. Sarıkaya, 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, 194–199, 2007
- [5] Edwige-Yeugo Fogaing, thèse : *Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires*, Université de Limoges, Limoges, 2006