

Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice

Ludovic Massard

▶ **To cite this version:**

Ludovic Massard. Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005. Français. NNT : . tel-00150692

HAL Id: tel-00150692

https://pastel.hal.science/tel-00150692

Submitted on 31 May 2007

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

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

ECOLE DES MINES
DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

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

présentée et soutenue publiquement par

Ludovic MASSARD

le 05 Décembre 2005

ETUDE DU FLUAGE DE REFRACTAIRES ELECTROFONDUS DU SYSTEME ALUMINE -ZIRCONE - SILICE

Directeur de thèse : Michel BOUSSUGE

Jury

Monsieur M. RIGAUD, Professeur, Ecole Polytechnique de Montréal	Président
Monsieur J.P. BONNET, Professeur, ENS de Céramique Industrielle	Rapporteur
Monsieur P. CHEVALIER, Professeur, INSA de Lyon	Rapporteur
Monsieur E. BLOND, Professeur agrégé, Polytech'Orléans	Examinateur
Monsieur M. BOUSSUGE, Maître de Recherche HDR, Ecole des Mines de Paris	Examinateur
Monsieur M. GAUBIL, Docteur Ingénieur, Saint-Gobain CREE, Cavaillon	Examinateur

Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris,
B.P. 87, 91003 Evry Cedex

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a pu voir le jour grâce à l'aide financière 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 apporter satisfaction à mon tour. Dans le cadre du contrat de thèse C.I.F.R.E. établi entre C.R.E.E., le Centre des Matériaux Pierre Marie Fourt de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et moi-même, je tiens à remercier le Ministère de l'industrie pour l'aide financière apportée au programme PROMETHEREF.

Enfin et en en espérant n'oublier personne, j'adresse mes remerciements

Aux membres du jury pour l'intérêt et la patience qu'ils ont manifesté pour ce travail, plus particulièrement M. Rigaud pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et Messieurs Bonnet et Chevalier pour avoir accepté la charge de rapporteurs.

A Michel BOUSSUGE pour m'avoir accueilli au sein de son groupe et de m'avoir accordé sa confiance et son soutien. Je lui suis reconnaissant du savoir et de l'expérience qu'il a partagé lors de ces années très enrichissantes.

A Anne et Sylvain, (ex-) membres actifs de l'équipe CEM**,** pour leur bonne humeur et leur aide technique avec une mention « très honorable avec félicitations du jury » pour Sylvain dans la conception de dispositifs originaux.

A Michel Gaubil, Isabelle Cabodi ainsi qu'à toute l'équipe Verrerie SEFPro**,** pour leur appui technique, leur soutien et mon intégration dans l'équipe. C'est un réel plaisir de travailler avec eux maintenant.

A Emilie, Edwige, Kamel, ex-compagnons de l'aventure « PROMETHEREF », pour les échanges, les GFC, le week-end au Synchrotron (vive le couscous de la maman de Kamel). Je leur souhaite bonne chance pour la suite ….

Aux équipes du Centre des Matériaux, je pense notamment à Jojo pour la réalisation de pièces biscornues, Alain et Jo pour l'aide concernant toute la partie électronique. J'adresse mes remerciements à l'équipe COCAS pour leur aide précieuse durant la dernière ligne droite : Farida, Laurent, Stéphane, Samuel.

Bref, je remercie l'ensemble du personnel du Centre des Matériaux.

Aux amis et plus particulièrement Sébastien dont la bonne humeur, et nos pauses café habituelles ont été des moments privilégiés de ces trois années.

A ma famille, sans qui rien n'aurait été possible, avec une pensée toute particulière pour Delphine et Ilona, les deux femmes de ma vie.

BONNE LECTURE

RESUME

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du réseau PROMETHEREF, dont le but est d'améliorer les connaissances sur le comportement thermomécanique de réfractaires industriels. Elle s'axe sur l'étude de réfractaires électrofondus : un produit Alumine – Zircone – Silice (AZS) et un matériau à Très Haute Teneur en Zircone (THTZ), matériaux essentiellement utilisés dans la construction des fours verriers. L'objectif de cette étude est de caractériser et de proposer des équations constitutives définissant le comportement en fluage de ces matériaux afin de pouvoir par la suite modéliser leur refroidissement lors de leur fabrication. Dans ce but, différents moyens d'essais mécaniques (flexion, compression, traction) à haute température ont été développés et exploités. On peut notamment citer le développement de dispositif de traction/compression. De conception modulaire, il permet de passer d'un mode de sollicitation à un autre par simple changement de la ligne de chargement et d'atteindre des températures de 1600°C. Son originalité vient principalement de la traction où l'utilisation d'un système de chargement inversé permet d'éliminer toute fixation mécanique de l'éprouvette. Grâce à ce dispositif, nous avons construit une base expérimentale d'essais de fluage anisotherme et isotherme, afin d'appréhender les mécanismes de déformation et de modéliser le comportement mécanique de ces réfractaires. Ces essais ont notamment révélé un comportement dissymétrique en traction et en compression avec, notamment, un comportement en fluage du matériau THTZ atypique. Une première approche de la loi de comportement a été tentée à partir d'une loi dissymétrique à écrouissage cinématique. Cette approche s'est avérée peu concluante nous obligeant à la reformuler, et notamment à ne plus prendre en compte la dissymétrie. Ainsi, les paramètres de traction ont été identifiés pour le matériau THTZ. Les diverses simulations d'essais réalisés ont confirmé la présence d'une dissymétrie de comportement, ainsi que l'importance de l'histoire thermique des matériaux sur le comportement mécanique.

Mots-clés : Fluage, Réfractaires, Réfractaires électrofondus, Propriétés mécaniques, Alumine, Zircone, Ecrouissage cinématique, Simulation numérique, Flexion, Traction, Compression, AZS, THTZ

ABSTRACT

This study has been carried out owing to the French research program PROMETHEREF, which aims to improve the knowledge of thermal and mechanical properties of industrial refractories at high temperature. The work is focussed on the study of two fused cast refractory: an alumina-zirconia-silica product (AZS) and a very high zirconia content product (HZ), produced by Saint-Gobain for the glass manufacturing industry. The aim of this thesis is to characterize and to propose constitutive equations defining the creep behaviour of these materials to be able to model their annealing during their manufacture. In order to identify the mechanical behaviour law from uniform stress states, high temperature compression and tension jigs have been especially developed and extensively used at Materials Centre. The modular concept allows to pass through a solicitation mode to the other only by the changing of loading system. Its originality comes from the tension system where the use of an inversed loading allows to avoid specimen fixing system. Thanks to this device, we built an experimental trial base of athermal and isothermal test to find the mechanisms of deformation and model the mechanical behaviour of these materials. These attempts reveal an asymmetrical behaviour in tension and in compression with, especially, an atypical creep behaviour of HZ material. A first approach of the creep law was tempted from an asymmetrical law with kinematic hardening. This approach turned out little decisive obliging us to reformulate it, not taking into account any more the asymmetry. So, the parameters of tension were identified for the material THTZ. The different simulation confirmed the presence of an asymmetry of behaviour, as well as the importance of the thermal history of materials on the mechanical behaviour.

Keywords: creep, refractory, fused-cast refractory, mechanical properties, Alumina, Zirconia, kinematic hardening, numerical modelling, bending, tension, compression, AZS, THTZ

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 13

CHAPITRE 1 : DU VERRE AU REFRACTAIRE

1.1 Le verre au cours des âges 23
1.1.1 Le verre, un matériau ancien 23
1.1.2 Le verre, un matériau moderne 24
1.2 Conception générale d'un four verrier 26
1.2.1 Les différentes zones d'un four à aérocombution 27
1.2.2 Les sollicitations dans un four verrier 30
1.3.2 Les matériaux réfractaires 32
1.3 Les réfractaires électrofondus 33
1.3.1 Les familles de réfractaires électrofondus 34
1.3.2 Avantages des réfractaires électrofondus 37
1.3.3 Les tests de résistance à la corrosion 38
1.4 Conclusion 40

CHAPITRE 2 : LE PROCEDE DE FABRICATION DES REFRACTAIRES ELECTROFONDUS

2.1 Le procédé de fabrication : L'électrofusion 45
2.1.1 Les moules 46
2.1.2 L'étape de fusion et de coulée 46
2.1.3 Le refroidissement ou période de recuisson 47
2.2 Les défauts crées par l'électrofusion 49
2.2.1 Le degré d'oxydation 49
2.2.2 La sédimentation 50
2.3.2 Les effets de trempe 50
2.2.4 La retassure 51
2.3.5 Les fissures 52
2.4 Conclusion 54

CHAPITRE 3 : LES MATERIAUX DE L'ETUDE : L'AZS et Le THTZ

3.1 Présentation du réfractaire AZS **61**
3.1.1 Composition et Microstructure 61
3.1.2 Propriétés 62
3.2 Présentation du réfractaire THTZ **64**
3.2.1 Composition et Microstructure 64
3.2.2 Propriétés 66
3.3 La zircone **68**
3.3.1 Généralités 68
3.3.2 La transformation martensitique 70
3.3.3 Les effets associées à la transformation 71
3.4 La phase vitreuse **73**
3.4.1 Composition et viscosité de la phase vitreuse 73
3.4.2 Le Rôle de la phase vitreuse 74
3.5 Conclusion **75**

CHAPITRE 4 : LE REFROIDISSEMENT DES REFRACTAIRES ELECTROFONDUS AZS et THTZ

4.1 Evolution de la température au sein du bloc **81**
4.1.1 Approche expérimentale 81
4.1.2 Approche numérique 83
4.2 Phénomènes intervenant lors de la recuisson **85**
4.2.1 Solidification 85
4.2.2 Refroidissement en conditions viscoplastiques 86
4.2.3 Refroidissement en conditions totalement élastiques 87
4.3 Conclusion **89**

CHAPITRE 5 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

5.1 Essai de flexion à haute température **97**
5.1.1 Généralités 97
5.1.2 Dispositif expérimental 98
5.1.3 Analyse des résultats 99
5.2 Conception d'un dispositif de compression et de traction à haute température **101**
5.2.1 Base du dispositif commune aux essais de traction et de compression 102
5.2.2 Dispositif de compression à haute température 107
5.2.3 Dispositif de traction à haute température 109
5.3 Procédure expérimentale **116**
5.3.1 Essai de fluage anisotherme 116
5.3.2 Essai de fluage isotherme 117
5.4 Récapitulatif **119**

CHAPITRE 6 : CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT EN FLUAGE

6.1 Généralités sur le fluage des céramiques **125**
6.1.1 Description d'un essai de fluage 125
6.1.2 Mécanismes de déformations 126
6.2 Comportement au fluage en traction **129**
6.2.1 Essai de fluage anisotherme 129
6.2.2 Essai de fluage isotherme 132
6.2.3 Récapitulatif partiel 142
6.3 Comportement au fluage en compression **144**
6.3.1 Essai de fluage anisotherme 144
6.3.2 Essai de fluage isotherme 146
6.3.3 Récapitulatif partiel 155
6.4 De la traction et la compression vers la flexion **155**
6.4.1 Dissymétrie de comportement 155
6.4.2 Comportement en fluage en flexion 156
6.4.3 Récapitulatif partiel 162
6.5 Récapitulatif **163**

CHAPITRE 7 : IDENTIFICATION D'UNE LOI DU COMPORTEMENT EN FLUAGE

7.1 Première approche de la loi **169**
7.1.1 Démarche employée 169
7.1.2 Choix de la forme de la loi de comportement 170
7.1.3 Tentative d'identification 174
7.2 Deuxième approche : Loi simplifiée **175**
7.2.1 Choix de la forme de la loi de comportement 175
7.2.2 Identification des paramètres à partir des résultats d'essais de fluage en traction : Cas du THTZ 176
7.2.3 Simulation d'essais de compression 179
7.2.4 Simulation d'essais de flexion 182
7.3 Conclusion **187**

RESUME & CONCLUSION **193**

BIBLIOGRAPHIE **199**

ANNEXE **209**

Introduction Générale

Bien que très ancien, le verre est un matériau en évolution permanente du point de vue de ses propriétés chimiques, électriques, mécaniques, optiques et thermiques. Par ailleurs, de nouvelles formulations verrières sont récemment apparues dans le domaine de l'électronique, avec des verres pour écrans plasma et LCD, demandant des hauts niveaux de qualité, proches de ceux atteints pour les verres optiques. Ainsi, l'élaboration de ces verres impose de nouvelles contraintes sur la conception du four verrier, auxquelles s'ajoutent celles liées à l'augmentation de la production ("tirée de verre"), à l'utilisation de nouvelles technologies de fusion pour répondre aux normes environnementales (rejet de NO_x), et à l'augmentation de la durée de vie du four (10-15 ans). De façon plus précise, les évolutions du marché des verres ont ainsi amené à définir de nouveaux matériaux pour la conception des fours verriers.

L'apparition des réfractaires électrofondus comme matériaux de construction des fours de verrerie s'est avérée très bénéfique pour l'industrie verrière, en particulier en raison de leur grande résistance à la corrosion. Aujourd'hui, cette famille de matériaux, dont le procédé d'élaboration dérive de la fonderie, constitue la grande majorité des produits utilisés dans cette application. En 2005, le marché servi par les réfractaires électrofondus représentait un chiffre d'affaire d'environ 800 millions d'euros.
Depuis des années et encore de nos jours, les recherches sur ce type de matériau se sont essentiellement focalisées sur leur comportement à la corrosion vis à vis du verre, qui limite la durée de vie des fours. Néanmoins, le développement de nouveaux produits réfractaires, l'évolution des fours classiques et l'utilisation croissante de la simulation numérique demandent de disposer d'outils prédictifs concernant le comportement thermomécanique de pièces réfractaires électrofondues (caractéristiques thermomécaniques, lois de comportement, critères de rupture,...). Ainsi, l'étape du refroidissement des blocs appelée aussi « recuisson » apparaît critique lors de leur élaboration : le bloc est le siège de forts gradients thermiques à l'origine de contraintes, pouvant générer des déformations en fluage, des contraintes résiduelles et des endommagements par micro- ou macro-fissuration. Il apparaît clairement que la maîtrise du procédé de recuisson exige une bonne connaissance du comportement thermomécanique des matériaux dans la gamme de température où le matériau est susceptible de développer des contraintes lors du refroidissement (typiquement entre 1700°C et l'ambiante). De plus, la bonne durabilité de ces matériaux conduit fréquemment à leur réutilisation sur différentes campagnes, ce qui implique donc de connaître leur comportement sur des cycles d'attrempage (montée en température) et de désattrempage (descente en température) successifs du four verrier. L'identification des lois de comportement et d'endommagement et leur introduction dans des codes de calcul pour simuler le système industriel intégrant réfractaires et structures métalliques permettraient d'améliorer les solutions existantes, voire de proposer de nouvelles solutions réfractaires au marché verrier.

C'est dans ce contexte de recherche sur le comportement thermomécanique des réfractaires industriels que s'inscrivent les différents travaux menés dans le cadre du réseau national de recherche **PROMETHEREF** « **Pro**priétés **Mé**caniques et **Ther**miques de **Réf**ractaires Industriels » *(Bou03, Bou03II, Bou05)*. Les principaux objectifs de ce projet sont de :

développer des dispositifs et procédures d'essais de réfractaires à haute température,
constituer une base de données expérimentales sur des matériaux "génériques", c'est à dire représentatifs d'une classe de matériaux,
définir des modèles pertinents de comportement et d'endommagement en s'intéressant aux mécanismes microstructuraux de dégradation,
fournir des outils numériques de conception et de dimensionnement de structures intégrant des réfractaires.

Les réfractaires électrofondus constituent une des classes de matériaux étudiées par **PROMETHEREF**, et l'on s'intéresse plus particulièrement à leur comportement lors de l'étape de recuisson. Cette étude implique le Centre de Recherche et d'Etudes Européen de Saint-Gobain à Cavaillon (Saint-Gobain CREE) et plusieurs laboratoires de recherche (INSA Lyon, ENSCI Limoges, ENSMP Paris). Le Centre des Matériaux de l'ENSMP s'est attaché à l'étude du comportement en fluage, ainsi qu'à celle de la corrélation entre le comportement microscopique et macroscopique de ce type de réfractaires. Outre les caractéristiques thermiques, le département GEMH de l'ENSCI a abordé, par l'intermédiaire de la méthode d'échographie ultrasonore, l'évolution des propriétés élastiques, anélastiques, thermiques au cours de cycles ou de paliers en température. Enfin, l'endommagement et les critères de rupture ont été étudiés par le groupe GEMPPM de l'INSA, notamment par des observations microstructurales et des mesures de module d'élasticité et d'émission acoustique.

Le travail présenté dans ce mémoire s'est déroulé dans le cadre d'un contrat CIFRE Saint-Gobain, réalisé au Centre des Matériaux de l'ENSMP. Il a porté sur la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique à haute température, en particulier du fluage, de deux réfractaires électrofondus multiphasés typiques : un produit **A**lumine – **Z**ircone – **S**ilice (AZS) et un matériau à **T**rès **H**aute **T**eneur en **Z**ircone (THTZ). Ce mémoire se décompose en sept chapitres.

Le Chapitre 1 donnera un aperçu des différentes natures de verre, des moyens d'élaboration et des matériaux utilisés pour la construction des fours verriers. Cette partie apportera des informations sur les sollicitations auxquelles sont soumis ces réfractaires et sur l'intérêt des réfractaires électrofondus pour répondre aux attentes des fabricants.
Le second chapitre se focalisera sur la description du procédé de fabrication et sur son influence sur les propriétés des réfractaires électrofondus.

Le Chapitre 3 concernera la présentation des matériaux de l'étude, et en définira les différentes caractéristiques des points de vue microstructural, physique et thermomécanique.

Par la suite, dans la quatrième partie, nous recentrerons l'étude sur le refroidissement post-coulée de ce type de réfractaire, en s'attachant à la description des différentes phénomènes intervenant durant cette étape. On procèdera également à une revue bibliographique des études consacrées à la recuisson des réfractaires électrofondus.

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation du comportement au fluage seront décrits dans le chapitre 5, une attention particulière étant portée au dispositif original spécialement développé pour la réalisation d'essais de traction à haute température.

Dans la partie 6, la caractérisation expérimentale du comportement thermomécanique des deux réfractaires sera abordée par l'exposé de l'ensemble des résultats obtenus en compression, traction et flexion à haute température.

Enfin le septième et dernier chapitre concernera l'identification de la loi de comportement en fluage de ces réfractaires. Elle débutera par une identification des lois en compression et en traction sur la base des différents essais réalisés, pour aboutir à une validation de la robustesse du modèle ainsi défini sous des sollicitations plus complexes.

Chapitre 1

« Du Verre aux Réfractaires Electrofondus »

1 Du Verre aux Réfractaires Electrofondus

Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps le domaine du verre, en partant de son origine pour arriver aux différentes natures de verre fabriquées actuellement, dont les propriétés physiques, thermiques, chimiques s'améliorent de jour en jour. Ceci va nous conduire, dans un deuxième temps, à la description d'un four de verrerie de type « four à aérocombustion », d'un point de vue de sa conception ainsi que des différentes sollicitations exercées sur les réfractaires. Deux familles de réfractaires sont principalement utilisées dans ce four : les réfractaires agglomérés et les réfractaires électrofondus. Après un bref aperçu de ces matériaux, nous regarderons plus en détails les avantages des produits électrofondus vis-à-vis de leur bon comportement à la corrosion chimique par le verre, qui permet de réduire considérablement la présence de défauts dans le verre produit.

1.1 Le verre au cours des âges 23
1.1.1 Le verre, un matériau ancien 23
1.1.2 Le verre, un matériau moderne 24
1.2 Conception générale d'un four verrier 26
1.2.1 Les différentes zones d'un four à aérocombustion 27
1.2.2 Les sollicitations dans un four verrier 30
1.2.3 Les matériaux réfractaires 32
1.3 Les réfractaires électrofondus 33
1.3.1 Les familles de réfractaires électrofondus 34
1.3.2 Avantages des réfractaires électrofondus 37
1.3.3 Les tests de résistance à la corrosion 38
1.4 Conclusion 40

Qu'est ce que le verre ? Pour les verriers, c'est un solide renfermant plus de 60% de silice. Pour les physiciens, c'est une substance amorphe, sous forme de solide ou de liquide surfondu, transparent, translucide ou opaque et pouvant passer par toutes les phases de l'état pâteux par une simple élévation de température.

L'industrie du verre regroupe plusieurs types de production, associés à des procédés de fabrication et des débouchés différents et il existe de nombreuses catégories de verre dont la définition diffère selon les personnes. En s'appuyant sur quelques ouvrages *(Lam68, Bor70, Beg71, Zar82, Bus85, Ric00, Fou00, Fle04)*, ce premier chapitre se consacrera à donner un bref aperçu des différentes natures de verres, des moyens d'élaboration et des matériaux utilisés pour la construction des fours verriers.

1.1 Le verre au cours des âges

De nos jours, nous sommes entourés de verre qu'il soit apparent comme les vitrages de bâtiments et d'automobiles, les bouteilles, les pots et les flacons, ou qu'il soit caché comme les fibres d'isolation ou de renforcement, ou au sein de nombreux circuits électroniques. Le verre fait partie des matériaux les plus anciennement utilisés *(Ric00)*, mais les conditions d'élaboration et les procédés de fabrication industrielle n'ont cessé de progresser.

1.1.1 Le verre, un matériau ancien

On situe les origines du verre 3000 ans av. JC. Ce ne sont pas encore des verres transparents ou translucides mais plutôt opaques, de couleur verte ou bleue. L'invention de la canne à souffler au 1^{ier} siècle va révolutionner l'industrie du verre en permettant à l'artisan de souffler des pièces de forme de plusieurs centimètres. Cette découverte conduira, dès le 5^{ième} et jusqu'au 10^{ième} siècle, à la fabrication de verre plat.

Ce sont les Byzantins qui donneront au verre ses lettres de noblesses durant les 13^{ième} et 14^{ième} siècles, notamment en fabriquant, en 1291, les premières glaces soufflées. Au 13^{ième} siècle, les verriers vénitiens élaborent un verre nettement plus transparent, plus pur, d'une finesse et d'une légèreté remarquable : le cristallin. Au début du 14^{ième} siècle, la première verrerie à vitre est construite à Bézu-la-Forêt dans l'Eure et Philippe Cacquerau amorce la production de feuilles planes.

On peut situer l'âge d'or de la verrerie française entre le 16^{ième} et le 18^{ième} siècles. Cette période est marquée par l'utilisation du charbon comme combustible pour les fours par un nommé Garsonnet de Rouen en 1616. Colbert crée la Compagnie de Saint-Gobain (1665), dans le but de s'attaquer au monopole des miroirs provenant de Venise. En 1698, au château Saint-Gobain, Lucas de Néhou met au point le coulage des glaces.

Le 19^{ième} siècle est marqué par la verrerie industrielle et le progrès technique, qui engendrent des améliorations de plus en plus rapides, en particulier dans la mécanisation des procédés d'élaboration du verre. A

Cognac, en 1894, Claude Boucher réussit à mettre au point une machine semi-automatique qui fabrique des bouteilles en utilisant un moule et de l'air comprimé qui remplace le souffle du verrier. En 1900, l'exposition Universelle de Paris verra le triomphe du verre en tant que « matériau de construction ».

Aujourd'hui, les designers internationaux marquent un intérêt prononcé pour le verre, celui-ci s'intégrant parfaitement dans la nouvelle architecture (Pyramide du Louvre en 1986, Bibliothèque nationale en 1994).

1.1.2 Le verre, un matériau moderne

Les verres actuels sont essentiellement constitués, dans leur composition chimique, d'oxydes dits « oxydes formateurs » (SiO_2, B_2O_3, P_2O_5), lesquels sont combinés avec d'autres éléments dits « modificateurs » *(Zar82)*. Les agents modificateurs sont de deux natures, à savoir les fondants (oxydes alcalins, Na_2O, K_2O, MgO) qui abaissent la température de fusion des oxydes et les stabilisants (oxydes alcalino-terreux, CaO, ZnO, Fe_2O_3, PbO), qui modifient les propriétés physiques du verre (mécaniques, thermiques, optiques...).

Le verre se décline en plusieurs classes dont le Tableau 1-1 résume quelques compositions chimiques caractéristiques. On peut citer, par exemple, les verres sodocalciques, les verres borosilicates, les verres au plomb ou cristal, ou encore les vitrocéramiques.

	SiO_2	**Na_2O**	**BaO**	**Al_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**Li_2O**	**TiO_2**	**K_2O**	**B_2O_3**
V. Sodocalcique	72	14	-	1	10	3	-	-	-	-
V. Borosilicate	70	7	-	1	2	-	-	-	P_2O_5 = 3	17
V. Cristal	58	-	-	-	-	-	-	-	12	PbO = 24
V. Isolation	64	13	-	3	7	3	-	-	1	5
V. TV	67	7	12	-	4	-	-	-	7	-
V. Vitrocéramique	64	0.5	-	20	-	-	4	3	-	ZrO_2 = 2

Tableau 1-1 : Composition de quelques verres industriels (en % massique).

Les nombreuses applications du verre exigent de ce dernier des propriétés très variées (cf. Tableau 1-2) : ainsi, aux propriétés recherchées pour l'application sera associée une nature de verre. Depuis le verre à vitre jusqu'à celui des halogènes, en passant par les miroirs de télescopes, le verre répond souvent à des propriétés optiques et essentiellement de transparence. Mais dans certaines applications, des caractéristiques thermiques seront demandées. On peut citer par exemple le faible coefficient de dilatation des vitrocéramiques pour la verrerie culinaire, la bonne résistance aux chocs thermiques du verre borosilicate, ou le caractère isolant des fibres de verre. Enfin, on peut noter ses propriétés chimiques intéressantes, telle que la stabilité, très appréciée entre autres pour le stockage des déchets radioactifs.

	Propriétés	Application
V. Sodocalcique	Stabilité chimique Faible résistance aux chocs thermiques	Vitres, glaces, bouteilles, ampoules
V. Borosilicate	Bonne résistance aux chocs thermiques	Nom commercial : Pyrex Isolation et stockage des déchets radioactifs Verrerie de laboratoire
V. Cristal ou Plomb	Coloration	Verrerie d'art, verre électronique
V. de silice	Grande pureté (transparence optique) Résistant aux chocs thermiques Résistant à la corrosion	Lampes à halogène Eléments d'optique Miroirs de télescope
V. Vitrocéramique	Résistant à la rupture Faible coefficient de dilatation	Verrerie culinaire (plaques de cuisson) Miroirs de télescopes de grandes dimensions

Tableau 1-2 : Propriétés et Applications de quelques verres.

Différents procédés de mise en forme du verre sont à l'origine de nombreux produits verriers dont le Tableau 1-3 fournit quelques exemples.

	Exemples
V. creux	Verre d'emballage, verre de ménage
V. plat	Glace, vitre, vitrocéramique, verre trempé (sécurité), verre feuilleté (pare-brise)
V. de renforcement	Fibre de renforcement pour automobile , bâtiment, électronique
V. spéciaux	Vitrocéramique, écran plat, vitrification des déchets, tube cathodique (écrans et cônes), verrerie de laboratoire, verre semi-réfléchissant, verre optique (lentille, fibre...)
V. artistique	Vitrail, sculpture, architecture

Tableau 1-3 : Exemple de quelques produits verriers.

Le verre creux comprend le verre d'emballage destiné à l'industrie, ainsi que la verrerie de ménage. Il constitue l'activité verrière la plus importante en représentant près de 70% en tonnage du verre produit dans l'Union Européenne *(Bro99)*. Le verre plat comprend le verre étiré, la glace, les verres coulés servant à l'élaboration de verres trempé, feuilleté, isolant et de miroirs. La quasi totalité des produits en verre plat sont mis en forme par le procédé de la glace flottée, inventé par Sir Alastair Pilkington en 1959, et appelé couramment « float ». Ce procédé doit son nom à la technique de formage du ruban de verre : le verre, fondu dans un four à bassin conventionnel, s'écoule sur un bain d'étain liquide, dont la forte densité permet au verre de flotter. Doté de remarquables propriétés techniques, le verre dit "flotté" présente d'éminentes qualités esthétiques et fonctionnelles, tout en offrant l'avantage de la durabilité et de la résistance. On peut en particulier noter le haut niveau de qualité de ses surfaces, ces dernières n'entrant pas en contact lors de sa mise en forme, avec un autre matériau solide, réfractaire ou métallique. Il alimente principalement deux marchés : le bâtiment (65%) et l'automobile (25%). Dans le bâtiment, le verre a connu une évolution technologique spectaculaire, caractérisée par l'accumulation de fonctions aussi diverses que la sécurité (verre feuilleté, trempé), l'isolation (thermique et acoustique), le contrôle solaire, la décoration. Sous forme fibreuse, le verre se décline essentiellement en deux familles : les fibres d'isolation (courtes et enchevêtrées) et les fibres de renforcement (fil continu). Enfin, les

verres spéciaux se composent d'articles très élaborés tels que les verres optiques, les composants industriels, les cônes et écrans de télévision.

Si, comme on vient de le voir, le verre peut faire l'objet de nombreuses transformations depuis son état liquide, c'est le four verrier qui va déterminer, à la source, la quantité et la qualité du verre produit.

1.2 Conception générale d'un four verrier

A chaque produit verrier (verre creux, plat,…) sont associés une nature de verre et un type de four verrier. Les fours verriers ont subi de nombreuses évolutions, depuis les fours à pots jusqu'aux fours à oxycombustion. Un aperçu de la diversité et des développements de ces fours est donné en Annexe A.

De nos jours, la majeure partie des fours de verrerie sont des fours à aérocombustion parmi lesquels se distinguent les fours de type « float » et les fours à boucle pour la production de bouteilles. Ces fours sont de relativement grandes dimensions. A titre d'exemple, les fours "float" mesurent environ 70 m de long, avec une surface de fusion pouvant atteindre 500m², voire même 1000m². Actuellement, l'un des objectifs des réfractoristes est d'améliorer leurs produits réfractaires afin d'augmenter la durée de vie des fours et atteindre des campagnes avoisinant les 10-15 ans. Quelques données concernant la durée de vie et la production journalière de fours verriers sont répertoriées dans le Tableau 1-4.

	Verre creux	**Verre plat**	**Verre cristal**
Durée de vie (ans)	4 à 8	7 à 13	4 à 5
Production journalière (T/jour)	30 à 500	150 à 900	10 à 60

Tableau 1-4 : Durée de vie et production journalière typiques de fours verriers.

Dans la suite de ce mémoire, nous avons choisi, pour illustrer l'application des réfractaires électrofondus, de nous attacher à la description d'un four à boucle à régénérateurs produisant un verre silico-sodocalcique. Il est bien évident que ce choix ne couvre pas la totalité des applications des produits électrofondus. Néanmoins, il permet de donner un aperçu assez complet des différentes sollicitations auxquelles sont soumis ces matériaux, depuis l'enfournement des matières premières jusqu'à l'écoulement final du verre, et du choix des réfractaires qui en découle. Une illustration de ce four est donnée par la Figure 1-1.

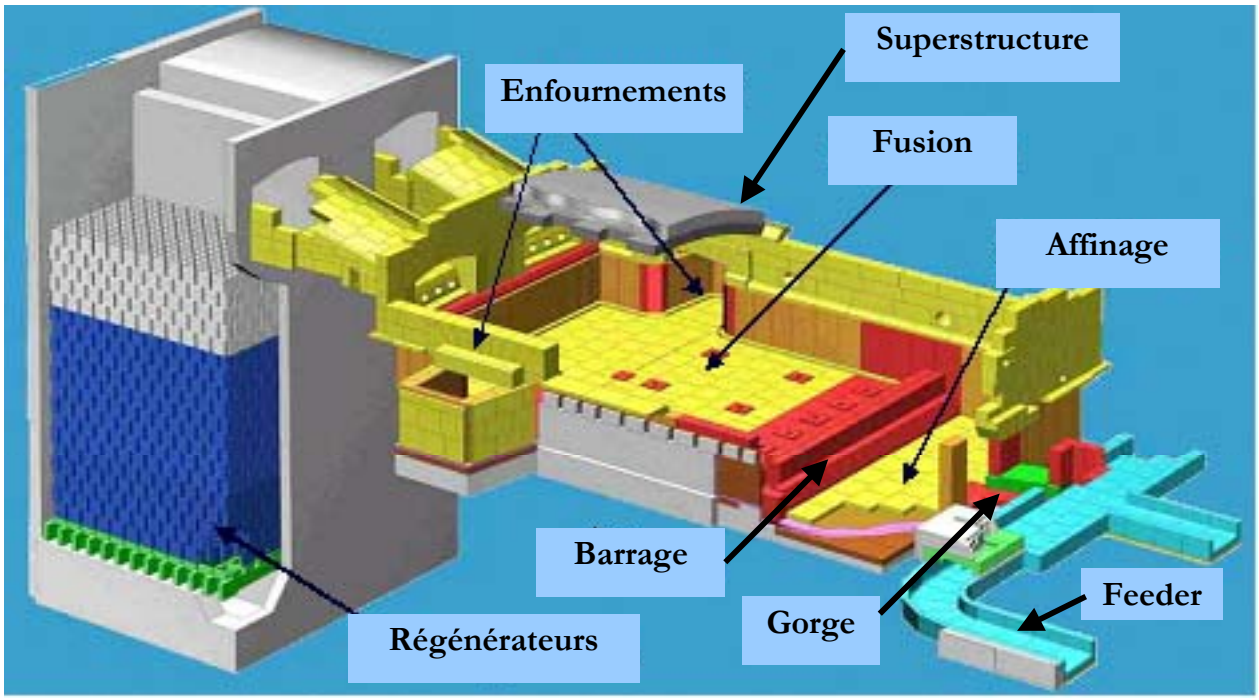


Figure 1-1 : Four à boucle pour verre creux.

1.2.1 Les différentes zones d'un four à aérocombustion

La conception d'un four reprend les étapes d'élaboration d'un verre. Comme schématisé par la Figure 1-2, la fabrication du verre peut se décomposer principalement en trois phases (fusion, affinage et conditionnement), auxquelles correspondent différentes zones du four.

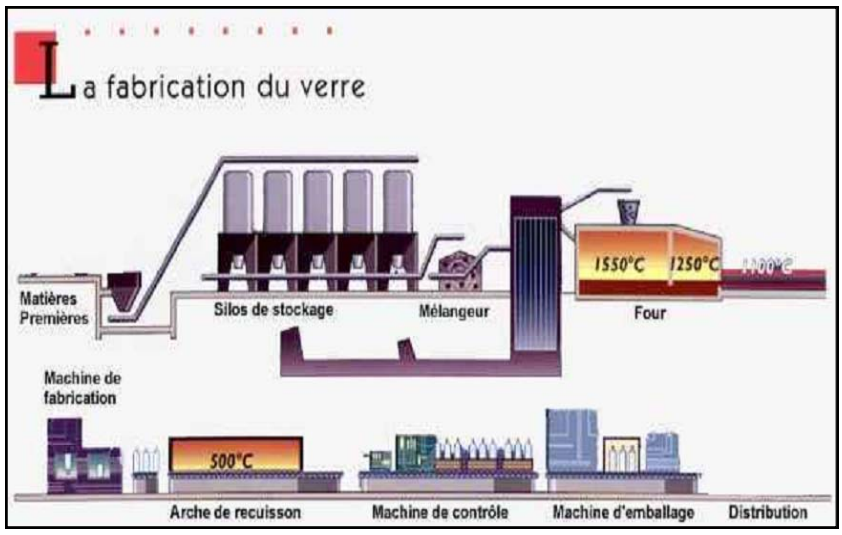


Figure 1-2 : Les différentes étapes de fabrication du verre.

Tout d'abord, un four verrier est constitué ***d'une zone d'enfournement***, qui reçoit le mélange vitrifiable pulvérulent composé de matières vitrifiantes (par ex. sable siliceux, calcins), d'éléments intermédiaires/modificateurs de réseau (par exemple soude, calcaire ou feldspath) et d'agents colorants/décolorants (par exemple chromite ou oxyde de fer). Elle est le siège de forts gradients thermiques, venant de la différence de température entre les réfractaires chauds (1200°C) et la matière première à température ambiante. A l'attaque chimique par le verre vient s'ajouter l'érosion associée au caractère abrasif des poudres.

En aval, ***la cuve du four*** est une sorte de piscine contenant le verre fondu. Elle se partage en trois zones : la zone de fusion (de l'enfournement au barrage), la zone d'affinage (du barrage à la gorge) et la zone de travail (de la gorge à l'entrée du feeder). Comme l'illustre la Figure 1-3, de forts gradients thermiques sont présents, provoquées par les écarts de température entre le bain en fusion, l'atmosphère du four et les parois des réfractaires refroidies. A cela viennent s'ajouter les différents courants de convection du verre, indispensables à l'homogénéisation de sa composition.

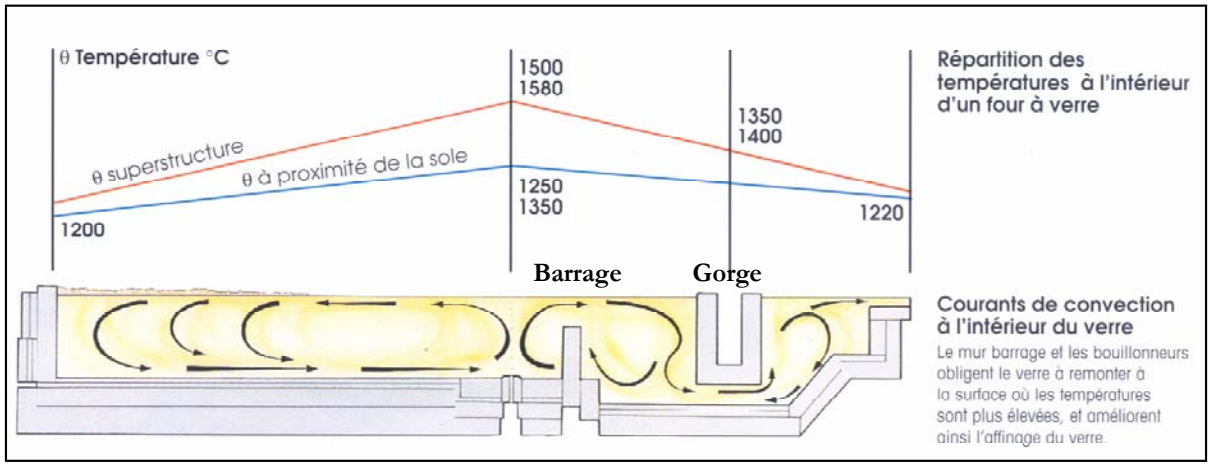


Figure 1-3 : Sollicitations dans la cuve d'un four de verrerie.

La zone de fusion permet, comme son nom l'indique, de transformer la matière première en verre fondu. Elle se compose essentiellement d'un bassin en réfractaire, pouvant contenir jusqu' à 2500 tonnes de verre, de bouillonneurs et parfois d'électrodes de fusion afin de contribuer au bon mélange des matières premières par l'intensification des courants de convection du verre. Cette partie du four est notamment caractérisée par des dégagements gazeux (CO_2) et par la formation de bulles dans le verre, provoquées par les impuretés contenues dans les silicates d'alcalins et les silicates de calcium.

La zone d'affinage permet l'élimination des bulles précédemment formées. Elle s'effectue à des températures comprises entre 1450°C et 1530°C. La durée de chauffage est ainsi prolongée jusqu'à ce que les bulles puissent remonter à la surface (mécanisme physique) ou être dissoutes dans le verre (mécanisme chimique). L'ajout d'un agent d'affinage, tel que du sulfate de sodium, peut accélérer ce phénomène d'ascension en augmentant le volume des bulles.

Une zone de travail ou de conditionnement thermique permet ensuite le refroidissement du mélange jusqu'à une température où la viscosité du verre sera adaptée à sa mise en forme (typiquement entre 1300 et 1000°C). Cette partie est composée de canaux de distribution ou « feeders » qui servent à l'approvisionnement en verre des machines et assurent son homogénéité thermique. Dans la plupart des fours, l'accès à la zone de travail se fait par ***une zone de transition***. Ce conduit porte le nom de « gorge » ou « corset », dans le cas d'un four de type float. Cette pièce, très sollicitée (env. 300 tonnes/jour de verre passent par la gorge) est une partie essentielle au bon fonctionnement du four.

La superstructure, appelée également « laboratoire », englobe les différentes zones et constitue la structure même du four. Elle est constituée de murs latéraux ou piédroits, de murs d'extrémité ou pignons, d'une voûte (cf. Figure 1-4) coiffant l'ensemble et de niches d'enfournement appelées « dog houses ». La superstructure joue un rôle essentiel dans les performances des fours verriers : elle a pour rôle d'assurer avec précision le maintien de la température entre 1550 et 1600°C, ce qui est primordial pour prévenir toute détérioration des caractéristiques du verre. La température maximale à laquelle elle peut être portée conditionne en grande partie la tirée et la qualité du verre.

Enfin, les fours à aérocombustion sont, la plupart du temps, équipés d'un dispositif de recyclage de l'énergie de combustion par un ***système de régénérateurs***, analogue aux cowpers utilisés en sidérurgie, qui permet d'augmenter les rendements thermiques du four. Comme représenté sur la Figure 1-5, il s'agit d'empilages de briques réfractaires traversés par de nombreux canaux où circulent alternativement les gaz de combustion et l'air de combustion : les gaz cèdent leur énergie aux briques qui la restituent lors du passage de l'air.



Figure 1-4 : Voûte de four verrier.



Figure 1-5 : Illustration du système de régénérateurs.

1.2.2 Les sollicitations dans un four verrier

Les matériaux réfractaires constitutifs de chaque zone d'un four verrier vont être sollicités par des agressions de natures différentes, et naturellement combinées entre elles : **thermiques**, **chimiques**, **électrochimiques, mécaniques**, ces dernières restant toutefois limitées en régime stationnaire. Le Tableau 1- 5 en répertorie les principales.

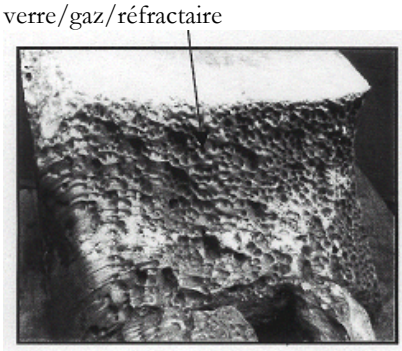
Nature de la sollicitation	Agent agressif	Zones affectées	Propriétés attendues du matériau
Thermique	Température Gradient thermique	Toutes	Réfractarité, stabilité thermique Faible conductivité thermique Résistance à la fatigue thermique
Chimique	Verre Corrosion chimique à l'interface verre/réfractaire	Parties immergées	Stabilité chimique Faible réactivité Bonne compatibilité des produits de corrosion avec le verre
	Corrosion dite « coup de sabre » à l'interface verre/air/ réfractaire  Accélérée par l'action des bouillonneurs	Fusion Affinage Conditionnement	
	Corrosion remontante à l'interface verre/gaz/réfractaire 	Gorges	
	Corrosion par volage à l'interface réfractaire/gaz	Superstructure Régénérateurs	Résistant aux vapeurs (Na_2SO_4, NaOH,…)
Mécanique	Abrasion par les matières premières	Enfournement	Résistance mécanique et dureté élevées Résistance au fluage
	Déformation par fluage (en « chapeau de gendarme »)	Voûtes	
Electrochimique	Corrosion à l'interface verre/électrode/réfractaire	Bassin de fusion	Stabilité chimique

Tableau 1-5 : Récapitulatif des différentes sollicitations subies par les réfractaires.

Les contraintes d'origine thermique, générées par les gradients de température, se retrouvent dans toutes les zones d'un four verrier, le rôle du réfractaire étant justement de faire chuter la température entre les zones chaudes du four et le casing métallique. On peut citer, par exemple, des agressions thermiques particulièrement sévères aux niveaux des brûleurs et des régénérateurs.

Les agressions de nature chimique se caractérisent essentiellement par une consommation progressive du réfractaire au contact du verre et/ou des fumées. On observe notamment une corrosion particulièrement intense (dite « coup de sabre ») à l'interface triple réfractaire/verre/fumées que constitue la ligne de flottaison du verre dans la cuve du four. Le bon comportement du réfractaire à la corrosion par le verre contribue à la qualité du verre produit. En effet, le réfractaire est susceptible, par corrosion au contact du verre, de créer trois sortes de défauts : les pierres (particules de réfractaire non fondues dans le verre), les cordes (éléments de réfractaire dissous dans le verre) et les bulles (au contact verre/réfractaire). Dans la zone de fusion, les courants de convection associés à l'action des bouillonneurs accélèrent les mécanismes de cette corrosion par un renouvellement continu des espèces corrosives à l'interface verre/réfractaire. Pour pallier une détérioration trop rapide du réfractaire, cette zone est refroidie : le verre ainsi figé vient former une couche protectrice sur la surface du réfractaire (technique de l'autocreuset). En contrepartie, le rendement thermique est diminué et le gradient thermique est augmenté au sein du réfractaire. La gorge est aussi une zone très affectée par la corrosion chimique, mais d'une autre nature dite "corrosion remontante" ou « upward-drilling ». Celle-ci correspond à un taraudage du réfractaire par des bulles de gaz sous l'action d'un phénomène appelé « flux de Marangoni ». *(Ruc68, Wol96, Hon98)*. Ces flux permettent le renouvellement de verre à la surface du réfractaire par la mise en mouvement de différentes couches de réaction créées lors de la corrosion du réfractaire *(Mas01)*. Enfin, la superstructure ainsi que les régénérateurs vont être le siège d'agressions chimiques par des produits volatils et des poussières (dits volages) qui se déposent sur les parois et attaquent les produits réfractaires (poussières de carbonate, sulfate de sodium, …).

Enfin, concernant les contraintes mécaniques, en régime stationnaire, elles sollicitent essentiellement la superstructure et particulièrement les voûtes des fours : pour de longues durées d'utilisation, les déformations en fluage peuvent provoquer un affaissement progressif de la voûte, celle-ci prenant dans les cas extrêmes la forme d'un « chapeau de gendarme ».

Toutes ces sollicitations intervenant simultanément, pour maximiser et optimiser la durée de vie des fours, on perçoit l'importance du choix des réfractaires pour assurer une usure la plus lente et homogène possible des différentes parties du four.

1.2.3 Les matériaux réfractaires

L'équipement réfractaire va être choisi en fonction d'éléments propres à chaque unité de production. Il dépend, en effet, de la nature du verre (verre sodocalcique, borosilicate, …), des températures atteintes dans les différentes parties du four (feeder, superstructure, murs, voûtes, …), de l'énergie utilisée (four à flamme ou électrique), du procédé de mise en forme, de la durée de la campagne et du recyclage des matériaux. Deux types de réfractaires constituent l'essentiel des matériaux utilisés dans la conception des fours de verrerie : ***les réfractaires agglomérés*** et ***les réfractaires électrofondus***. Ces deux familles de matériaux se différencient en premier lieu par leurs procédés de mise en forme : un coulage de type fonderie pour les réfractaires électrofondus et un frittage dans le cas de produits agglomérés.

Les matériaux céramiques frittés, à gros ou petits grains, sont obtenus par pressage unidirectionnel ou isostatique, par vibrocoulage ou par coulage en barbotine. Ils sont caractérisés par une porosité ouverte pouvant atteindre 20%, réduite dans le cas des matériaux pressés isostatiquement. Dans cette catégorie, on distingue plusieurs compositions chimiques de produits réfractaires, dont le Tableau 1-6 récapitule les plus courantes.

Composant	MgO	CrO_3	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	CaO	FeO_3
Magnésie	95/98	-	0.5	-	0.4/3	1.5/1.8	0.5
Magnésie chrome	60/81	-	4/6	-	-	1.2/1.8	7/14
Magnésie zircon	73/78	6/18	1	13	6/11	-	0.8
Spinelle	29.5		70	-	0.2	0.5	0.5
Chromite	25	35	-	-	-	-	15

Tableau 1-6 : Compositions typiques (en % massique) de quelques réfractaires agglomérés.

La nature des matériaux utilisés est fonction de l'emplacement dans le four et des sollicitations associées. Le Tableau 1-7 répertorie les familles de réfractaires frittés utilisées dans les différentes zones du four verrier. Par exemple, des réfractaires de silice sont utilisés pour la superstructure en raison de leur réfractarité et de leur résistance au fluage élevée. Les produits frittés de magnésie, caractérisés par une bonne résistance à la corrosion par les poussières et une bonne conductivité interviendront dans les régénérateurs. Leur bon comportement vis à vis de la corrosion chimique par le verre destinera les réfractaires mullite/zircon à la fabrication des pièces de distribution et de superstructure. La Figure 1-6 illustre la microstructure type d'un produit fritté zircon. On notera que les produits de magnésie frittés composés de chrome (30 à 95% Cr_2O_3), bien que très résistants à la corrosion pour des verres agressifs, sont de moins en moins utilisés à cause du prix excessif du démontage, du stockage et recyclage de ces produits, imposés par les normes mondiales sur le Cr^{6+}.

Zone du four	Propriétés attendues	Solutions réfractaires
Superstructure	Bonne réfractarité Résistance au fluage	Réfractaires de silice
Feeders	Résistance à la corrosion par le verre	Réfractaires mullite Réfractaires zircon Réfractaires mullite/zircon Réfractaires alumine
Blocs de bassin	Résistance à la corrosion par le verre	Réfractaires silico-alumineux
Gorge	Résistance à la corrosion par le verre	Réfractaires magnésie/chrome
Régénérateurs	Résistance à la corrosion par les poussières Bonne conductivité thermique	Réfractaires de magnésie

Tableau 1-7 : Exemples d'applications de réfractaires agglomérés dans un four verrier.

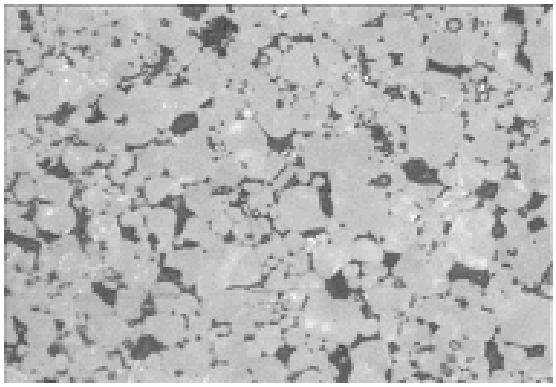


Figure 1-6 : Exemple de micrographie d'un réfractaire fritté zircon.

Ces dernières décennies, la conception des fours verriers a fortement évolué, notamment par le remplacement progressif des matériaux frittés par d'autres produits : l'utilisation des réfractaires électrofondus a en particulier permis des avancées significatives dans les zones de fours en contact avec le verre et la superstructure.

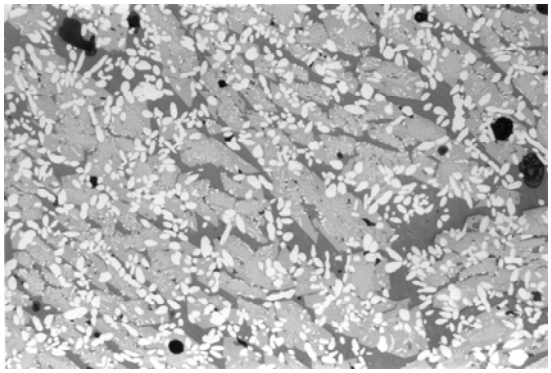
1.3 Les réfractaires électrofondus

Le premier brevet sur les réfractaires électrofondus a été déposé par Fulcher en 1925 *(Beg71)*. Il concernait la fabrication de réfractaires mullitiques à partir de la fusion d'un mélange silice-alumine. Cette découverte eut un réel impact sur l'industrie du verre habituée aux réfractaires frittés à forte porosité. En effet, ce nouveau procédé permettait d'obtenir des matériaux à faible porosité (qui plus est fermée), ainsi qu'une organisation de la structure cristalline permettant d'augmenter considérablement leur résistance à la corrosion. En 1930, une licence de fabrication est accordée à l'ElectroRéfractaire, qui deviendra par la suite la Société Européenne des Produits Réfractaires (SEPR). L'intérêt de l'ajout de zircone dans la composition initiale, pour améliorer la résistance à la corrosion au contact du verre, n'a été révélé qu'à partir de 1939. Les développements qui ont suivi ont permis une grande avancée dans la construction des fours de verrerie, de par l'augmentation de

leur durée de vie et la capacité à concevoir des pièces réfractaires de plus grandes dimensions et de formes plus complexes.

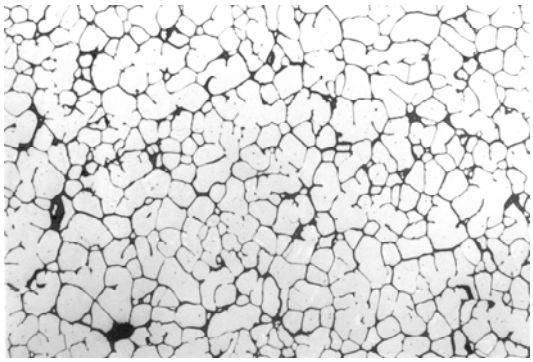
1.3.1 Les familles de réfractaires électrofondus

Des réfractaires électrofondus se distinguent principalement quatre familles de matériaux : les **A**lumine – **Z**ircone - **S**ilice (AZS), les **A**lumine – **Z**ircone – **S**ilice - **C**hrome (AZSC), les **T**rès **H**aute **T**eneur en **Z**ircone (THTZ) et les **H**aute teneur en **A**lumine (HA). Le choix du produit, défini par le couple type de matériau/méthode de remplissage du moule, est déterminé par les conditions d'utilisation et les exigences en termes de qualité du verre fabriqué. Les Figures suivantes donnent un aperçu des microstructures-types et des compositions chimiques typiques (en % massique) des différentes familles de réfractaires électrofondus.



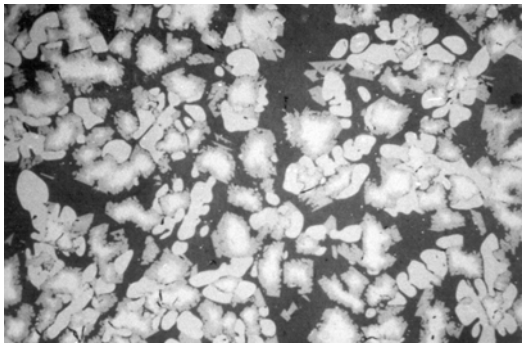
Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Na_2O	CaO, TiO_2, Fe_2O_3
46 à 51	32 à 41	12 à 15	1.13	0.3

(a) : AZS



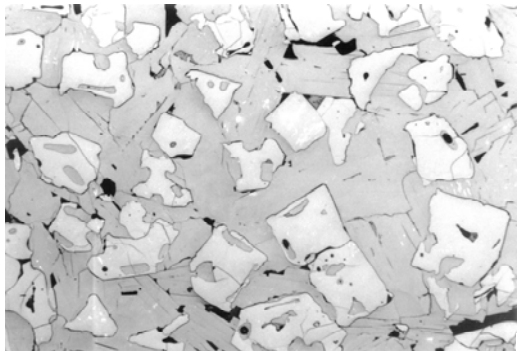
Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Na_2O	CaO, TiO_2, Fe_2O_3
0.85	94	4.5	0.4	0.3

(b) : THTZ



Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Cr_2O_3	Na_2O	CaO, TiO_2, Fe_2O_3
28	27	14	27	1.1	2.4

(c) : AZSC



Al_2O_3	Na_2O	CaO, TiO_2, Fe_2O_3
95	4	0.5

(d) : HA

Figure 1-7 : Micrographie et composition chimique (en % massique) type des familles de réfractaires électrofondus: AZS (a), THTZ (b), AZSC (c), HA (d).

La famille des produits AZS constitue la base des réfractaires électrofondus pour l'industrie du verre, dont sont dérivés les matériaux les plus couramment utilisés. Les produits AZS appartiennent au diagramme ternaire alumine-silice-zircone, illustré par la Figure 1-8 *(Lev56)*. Bien que les réfractaires AZS soient situés autour de la droite reliant les pôles zircone et mullite, cette dernière n'apparaît que sous forme de traces dans la composition du produit. En effet, la présence de soude inhibe la formation de mullite et contribue à la formation d'une phase vitreuse, indispensable à la fabrication de ces réfractaires *(Gau96)*. La quasi-totalité de la silice est retrouvée dans cette phase vitreuse. Des trois oxydes (ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2) présents dans la composition des réfractaires AZS, la zircone est de loin le plus résistant à la corrosion par le verre.

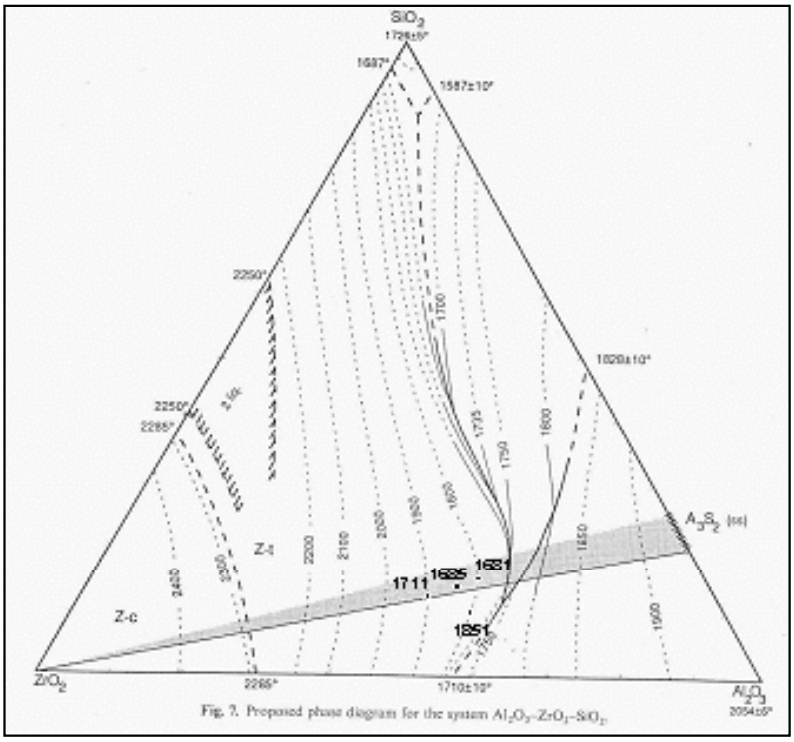
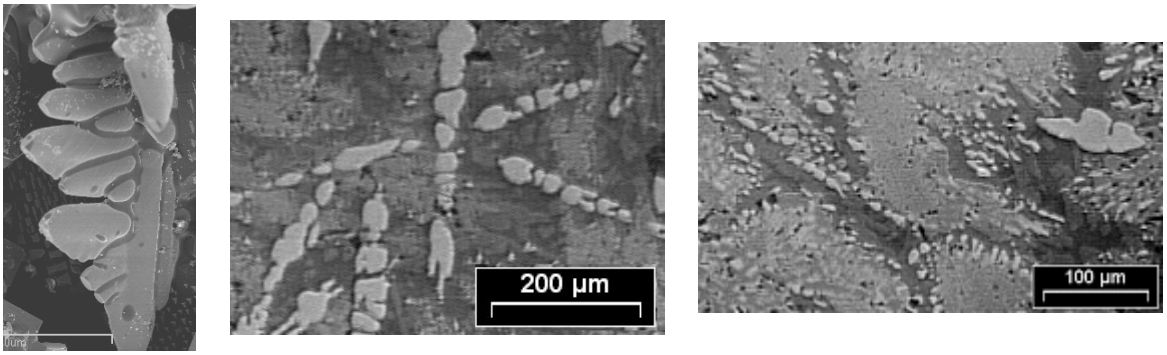


Fig. 7. Proposed phase diagram for the system Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2.

Figure 1-8 : Diagramme de phase Alumine-Silice-Zircone.
Levin (1956)

La famille des réfractaires électrofondus AZS se caractérise par la présence de zircone primaire sous forme de dendrites, d'un eutectique corindon-zircone et d'une phase vitreuse aluminosilicate (cf. Figure 1-9).



Zircone primaire Eutectique corindon-zircone

Figure 1-9 : Micrographies des différents constituants de l'AZS.

Afin de classer les nombreux produits de cette famille, on peut s'appuyer sur leur teneur en zircone. En effet, c'est cette valeur qui conditionnera le niveau de résistance à la corrosion du produit. Le Tableau 1-8 résume les différentes applications des produits électrofondus en fonction de leur proportion en zircone.

Famille	% massique ZrO_2	Utilisation dans un four verrier
AZS	21	Superstructure
	32-34	Dalles Superstructure
	36	Superstructure (voûtes)
	40	Porte-électrodes Murs immergés
AZSC	27	Fours servant à la fabrication de verre colorés Gorges
THTZ	94	Parties du four très sensibles à la corrosion (dalles, gorges)
HA	0	Matériaux en contact verre Zones terminales Superstructures

Tableau 1-8 : Applications des différentes familles de réfractaires électrofondus.

Le Tableau 1-9 recense les désignations, noms commerciaux et les compositions chimiques moyennes de différents réfractaires électrofondus.

Famille	Nom	Désignation commerciale SEPR	Composition moyenne (en % massique)				
			ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Autres
THTZ	**HZ94**	ER1195	94	4.5	1.25	0.3	0.3
HA	**HA0M**	Jargal M	-	0.5	95	4	0.5
AZS	**AZS33**	ER1681	32.5	15	50.9	1.3	0.3
	AZS35	ER1851	35.3	9.8	53.7	0.9	0.3
	AZS36	ER1685	36	14	48.4	1.3	0.3
	AZS41	ER1711	41	12	45.7	1	1.3

Tableau 1-9 : Composition moyenne de quelques réfractaires électrofondus (en % massique).

Les réfractaires AZS contenant 32 à 34% en masse de ZrO_2 constituent la référence pour la fabrication de dalles et des pièces de superstructure. Les matériaux composés de 36% de zircone à faible quantité de phase vitreuse, caractérisé par une faible exsudation (expulsion de phase vitreuse intergranulaire vers les surfaces extérieures) et une bonne résistance au fluage sont utilisés pour la superstructure. Depuis 1960, date à laquelle la plupart des superstructures étaient encore construites en silice, le remplacement par des réfractaires électrofondus a permis de faire d'énormes progrès, notamment en élevant d'une centaine de degrés la température du four qui peut désormais atteindre 1600°C.

Les THTZ (94% de zircone) ont connu un réel essor depuis quelques dizaines d'années. Ce sont des produits dont le coût de fabrication élevé limite l'utilisation à la fabrication de verres spéciaux (verre opale,

borosilicate,…) ou à des parties du four très sensibles à la corrosion (dalles, gorges,…). Ils sont constitués de zircone primaire et d'une phase vitreuse alumino-silicatée.

A l'opposé, la famille HA se compose de réfractaires principalement constitués d'alumine. Parmi eux, on distingue deux types de produits, ceux constitués d'un mélange d'alumine alpha (45%) et bêta (53%) et ceux composés essentiellement d'alumine bêta (97.5%). La première catégorie, nommée commercialement Jargal M, est employée pour les matériaux en contact avec le verre, en particulier pour les zones terminales du four quand la qualité du verre est une priorité (verre télévision, verre Float). La deuxième, appelée Jargal H, de par son bon comportement à la résistance au volage, est principalement utilisée dans les superstructures.

Enfin, comme dans le cas des matériaux frittés, on retrouve une famille des réfractaires électrofondus contenant du chrome : la famille AZSC. Ils dérivent des matériaux AZS pour lesquels une partie de l'alumine a été remplacée par de l'oxyde de chrome. L'ajout de ce dernier améliore la résistance à la corrosion mais peut s'avérer incompatible avec certains verres. Cette famille de réfractaires est essentiellement utilisée pour les fours servant à la fabrication de verres colorés.

1.3.2 Avantages des réfractaires électrofondus

Ces matériaux, comme le terme électrofondu le sous-entend, sont obtenus par fusion des matières premières dans un four électrique puis moulage, ce qui s'apparente aux procédés utilisés dans la fonderie des métaux. Leur procédé d'élaboration sera détaillé dans le Chapitre 2.

Comme en témoignent les micrographies de la Figure 1-7, la formation de matière par solidification confère une densité qu'il serait impossible ou très difficile et donc coûteux d'obtenir par frittage. Pour les produits cristallisés en totalité (par exemple les alumineux), cela se traduit par un enchevêtrement extrêmement serré des cristaux, laissant très peu de place à la porosité. Pour les produits à phase intergranulaire vitreuse (AZS, THTZ), les cristaux semblent enrobés dans une phase vitreuse laissant elle aussi peu de place à la porosité. Alors qu'il est courant de rencontrer des produits agglomérés dans les fours de verrerie avec une porosité allant de 10 à 20%, la porosité d'un électrofondu ne dépasse pas quelques % (1 à 5%). Dans certains cas, pour des raisons liées à la fabrication ou à l'application, les électrofondus peuvent contenir un taux de porosité plus important. C'est le cas des matériaux cruciformes pour régénérateurs de four dont la porosité est un moyen d'augmenter la résistance au cyclage thermique, importante pour cette application. Toutefois, ils se distinguent foncièrement des produits agglomérés par une porosité fermée, et non ouverte.

Le niveau de compacité a une incidence très importante sur la résistance à la corrosion des produits électrofondus. En effet, la faible porosité et/ou sa nature fermée limitent la pénétration du verre ou des fumées (produits de superstructure ou de régénérateurs), donc la surface réactive. Le Tableau 1-10 présente une comparaison de la résistance à la corrosion de différents produits, mesurée par un essai de type « Petit Four Tournant » dans un verre sodocalcique à 1350°C (cet essai sera défini dans le paragraphe suivant). En unité

arbitraire, plus le chiffre est élevé, meilleure est la résistance à la corrosion, la référence de mesure pour cet essai étant le matériau AZS33 avec un taux de 100.

Famille	Produits	% ZrO2	Porosité	Résistance à la corrosion
AZS	AZS33	33	2	100
	AZS41	41	<5	130
THTZ	HZ94	94	<5	170
Frittés	Sillimanite	-	16	30
	Zircon	-	18	30

Tableau 1-10 : Comparaison de la résistance à la corrosion dans un verre sodocalcique à 1350°C.

On constate que les produits électrofondus ont un meilleur comportement à la corrosion que les produits frittés. Par exemple, un produit électrofondu à très haute teneur en zircone a une résistance à la corrosion plus de cinq fois supérieure à celle d'un produit fritté.

D'autres avantages découlent du procédé de fabrication par coulage : par rapport au traditionnel pressage/frittage, il permet notamment d'élaborer des pièces de formes complexes (cruciformes pour les régénérateurs) et de grandes dimensions. Il est par ailleurs remarquable de noter que ce procédé permet d'obtenir des produits à très haute teneur en zircone monoclinique, qui, sans stabilisant, conservent leur cohésion lors de la transformation de la zircone lors du refroidissement. Nous proposerons ultérieurement des explications susceptibles de justifier, par une organisation microstructurale particulière, cette particularité des réfractaires électrofondus.

1.3.3 Les tests de résistance à la corrosion

Pour orienter le choix des matériaux en verrerie, des tests de laboratoire, illustrés par la Figure 1-10, sont fréquemment effectués à Saint-Gobain CREE, en vue d'anticiper le comportement des produits réfractaires vis à vis du verre.

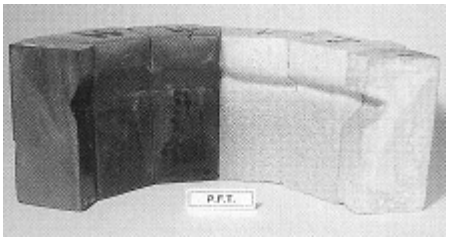
L'essai PFT ou « Petit Four Tournant » permet d'appréhender le comportement du réfractaire à la corrosion de type « coup de sabre ». Les échantillons sont constitués de claveaux positionnés sur la périphérie d'un creuset rempli de verre. La corrosion est mesurée par la profondeur de l'usure, maximale à la ligne de flottaison du verre, à l'interface verre/réfractaire/air.

Le test MGR (Merry Go Round) permet également de mesurer la résistance au "coup de sabre" et à la corrosion dans les zones immergées. Cet essai dynamique utilise des éprouvettes cylindriques auxquelles on imprime un mouvement relatif par rapport au verre. La corrosion est ensuite estimée par la perte de matière des échantillons. Pour ces deux essais, on attribue un indice de corrosion empirique par comparaison à un réfractaire AZS de référence.

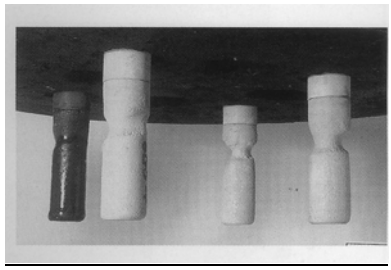
Le T-test, ou « test du doigt plongeant », mesure la résistance du matériau au "lâcher de pierres", c'est-à-dire sa capacité à ne pas relâcher de matière réfractaire dans le verre. Des échantillons cylindriques sont immergés dans le verre chauffé électriquement. Le résultat de ce test statique s'évalue par l'examen des éventuels défauts de la goutte de verre et dans le verre lui-même, et évaluation semi-quantitative par comparaison avec un album de références.

***Le Test de bull*age** consiste à chauffer une pastille de réfractaire immergée dans du verre. On observe ainsi le bullage engendré par les réactions d'oxydo-réduction au contact verre-réfractaire.

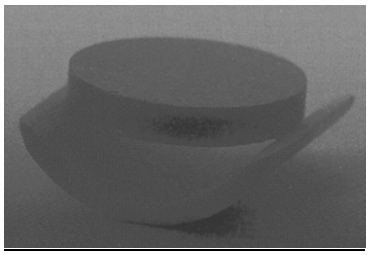
Enfin, ***la résistance à l'exsudation***, c'est à dire à ne pas présenter d'expulsion de phase vitreuse vers les surfaces extérieures, est évaluée par une mesure de la variation de volume induite par le chauffage d'échantillons à 1500°C pendant 16 heures.



PFT



Test MGR



Test d'exsudation



T-Test



Test de bullage

Figure 1-10 : Tests traditionnels de corrosion sur réfractaires électrofondus.

Le Tableau 1-11 répertorie quelques résultats concernant les essais effectués sur les grandes familles de réfractaires électrofondus.

Test de corrosion	**AZS**		**THTZ**	**HA**
	AZS33	**AZS41**	**HZ94**	**HA0**
Bullage à 1100°C dans un verre sodocalcique	1 à 2	1 à 2	2 à 3	0 à 2
Variation de volume due à l'exsudation (%)	< 3	< 2	< 1	0
Lâcher de pierres à 1450°C dans un verre sodocalcique	0 à 1	0 à 1	-	0 à 1
Résistance à la corrosion à 1550°C dans un verre sodocalcique	100	130	-	35
Résistance à la corrosion à 1550°C dans un verre borosilicate	100	130	520	-

Tableau 1-11 : Résultats obtenus avec différents matériaux lors de test de corrosion.

Ces résultats démontrent l'intérêt d'augmenter le taux de zircone pour améliorer la résistance à la corrosion. Par exemple, le produit HZ94 a une résistance à la corrosion quatre fois supérieure aux produits réfractaires de la famille des AZS.

1.4 Conclusion

Le verre est un matériau en perpétuelle évolution du point de vue de ses propriétés optiques, thermiques, électriques, mécaniques. Simultanément, la tolérance aux défauts des produits verriers devient de plus en plus faible. L'une des conséquences est l'obligation, pour les fours de verrerie et donc pour les réfractaires utilisés pour leur construction, de permettre ce progrès.

L'apparition des réfractaires électrofondus, en remplacement des réfractaires agglomérés dans certaines zones du four, s'est avérée très bénéfique, en particulier vis à vis de la corrosion. Ces produits constituent aujourd'hui la grande majorité des matériaux utilisés dans cette application. Ils sont caractérisés par une très faible porosité due à leur procédé de fabrication et par la présence dans leur composition de zircone. Néanmoins, cette amélioration a un prix (par exemple coût élevé de la zircone, procédé d'élaboration complexe, …), qui conduit le fabricant de réfractaires a toujours proposer des voies d'amélioration au niveau de la composition chimique et du procédé de fabrication.

Chapitre 2

« Procédé de Fabrication Des réfractaires électrofondus »

2 Procédé de Fabrication des Réfractaires Electrofondus

Ce chapitre sera consacré au procédé de fabrication des réfractaires électrofondus. Ce procédé de mise en forme est original par rapport à ceux utilisés traditionnellement dans l'industrie céramique. Ici, les liaisons céramiques sont obtenues par solidification d'un liquide fondu au lieu d'une agglomération d'agrégats broyés et frittés par cuisson. Nous décrirons les principales étapes du procédé d'électrofusion, puis recenserons les différents défauts susceptibles d'être créés lors de l'élaboration d'un bloc de réfractaire, qui présentent de nombreuses analogies avec ceux rencontrés en fonderie des métaux.

2.1 Procédé de fabrication : l'électrofusion ____ 45
2.1.1 Les moules ____ 46
2.1.2 L'étape de fusion et de coulée ____ 46
2.1.3 Le refroidissement ou la période de recuisson ____ 47
2.2 Les défauts créés par l'électrofusion ____ 49
2.2.1 Le degré d'oxydation ____ 49
2.2.2 La sédimentation ____ 50
2.2.3 Les effets de trempe ____ 50
2.2.4 La retassure ____ 51
2.2.5 Les fissures ____ 52
2.3 Conclusion ____ 54

Nous ne pouvons commencer l'étude du comportement des réfractaires électrofondus sans aborder leur procédé de fabrication original, par rapport à ceux utilisés traditionnellement dans l'industrie céramique. Dans notre cas, les liaisons céramiques sont obtenues par solidification d'un liquide fondu au lieu d'une agglomération d'agrégats broyés et frittés par cuisson.

2.1 Procédé de fabrication : l'électrofusion

Comme le laisse entendre le terme « électrofondu », le procédé de fabrication de ces réfractaires consiste en la solidification d'un mélange préalablement fondu, par l'intermédiaire d'un four électrique, puis coulé à l'état liquide dans un moule. Cette technique peut s'apparenter à un processus de fabrication en ligne, auquel est associé un chantier parallèle pour la réalisation des moules (cf. Figure 2-1). De ce procédé particulier découlent les caractéristiques spécifiques à ce type de réfractaires, abordées dans le chapitre 1.

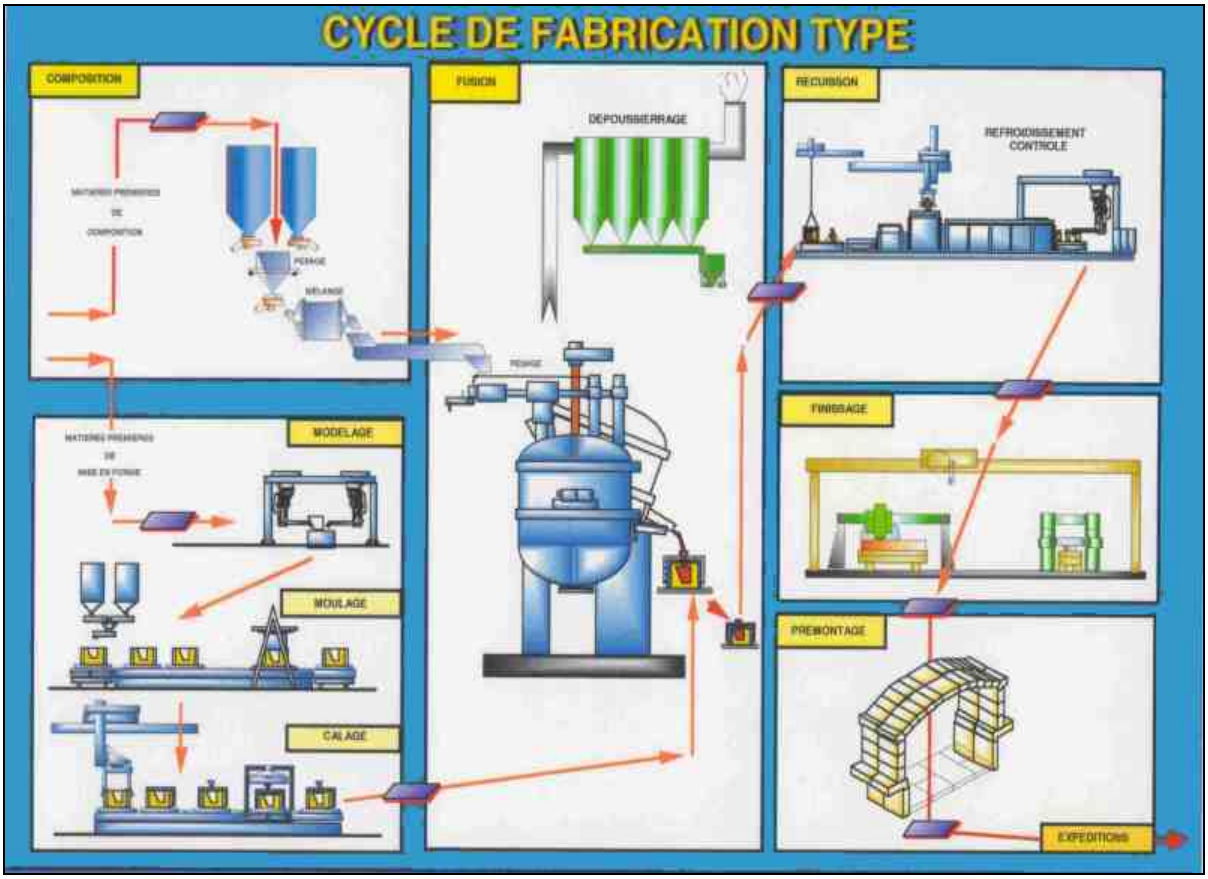


Figure 2-1 : Procédé de fabrication des réfractaires électrofondus.

Ce procédé de fabrication peut se décomposer en plusieurs étapes que sont la fabrication des moules, la fusion et la coulée, le refroidissement contrôlé appelé aussi ***« recuisson »***, l'usinage et le pré-montage des blocs.

De nombreux points communs avec la fonderie des métaux peuvent être trouvés. Ainsi, une analogie pourra être faite, notamment sur les différents problèmes posés par ce type de mise en forme.

2.1.1 Les moules

La réalisation des moules se fait parallèlement à la fonderie proprement dite. Leur nature est variable suivant la composition du réfractaire et la forme des blocs à réaliser. Ils peuvent être répartis en deux catégories : ceux qui sont détruits par la coulée et ceux qui sont réutilisables.

La première catégorie regroupe les moules conçus à base de zircon ou de sable, agglomérés par des résines organiques ou minérales. De plusieurs centimètres d'épaisseur (25 à 80 mm), ils sont fabriqués soit par assemblage de plaques, soit directement par moulage sur un modèle à la forme des blocs à fabriquer. Ceux-ci doivent résister suffisamment longtemps à la température pour autoriser la formation d'une croûte solidifiée à la surface des blocs, qui confinera le mélange fondu pendant le reste de la période de solidification. Ces moules sont disposés dans des caisses métalliques remplies d'un produit réfractaire pulvérulent (agent de calage). Cette nature de moule est, en général, employée pour des liquides dont la température de coulée est inférieure à 1900°C, ce qui est le cas des produits AZS.

La seconde catégorie regroupe les moules fabriqués à partir d'un assemblage de plaques en graphite, utilisés par exemple pour l'élaboration des réfractaires alumineux ayant une température de coulée très élevée (supérieure à 2000°C), et les moules métalliques refroidis par eau, employés généralement dans le cas de pièces minces et de séries moyenne à grande (par exemple les pièces cruciformes utilisées dans les régénérateurs de fours verriers).

2.1.2 L'étape de fusion et de coulée

La matière première peut être naturelle (sable de zircon,…), synthétique (oxyde de chrome, carbonate de soude, …), ou provenir du recyclage des masselottes et autres pièces défectueuses (on parle alors de calcin interne broyé). Pulvérulente ou en morceaux, la matière est enfournée dans un four électrique triphasé de type Héroult à trois électrodes en graphite dit aussi four à arc *(Zan94)*. Le fonctionnement du four est discontinu. Une charge peut varier de quelques dizaines de kg à plusieurs tonnes, et nécessiter de quelques dizaines de secondes à plusieurs heures pour être fondue. Compte tenu des températures de fusion très élevées des oxydes en présence (cf. Figure 2-2), une technologie très particulière est utilisée. La cuve du four est constituée par une armature en acier refroidie par eau. Le liquide en fusion se solidifie au contact de la paroi et forme une paroi isolante protégeant ainsi le métal de la température (technique dite de l'autocreuset). Le bain fondu est, en général, coiffé par une superstructure en réfractaire qui protège l'environnement du rayonnement du four et limite les pertes thermiques. L'énergie spécifique nécessaire pour atteindre la température de coulée des principaux mélanges varie de 1000 à 3500 kWh/tonne et les puissances développées de quelques dizaines de kilowatts à plusieurs mégawatts.

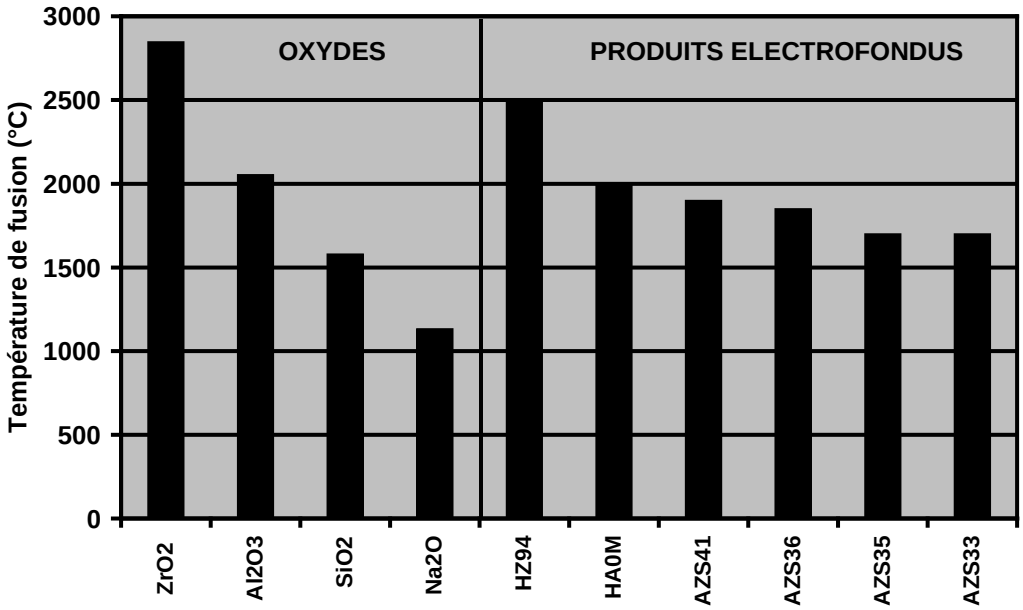


Figure 2-2 : Température de fusion de différents produits électrofondus et des oxydes qui les constituent (la désignation des produits en fonction de leur teneur en zircone a été définie dans le § 1.3.2).

Il convient de revenir un court instant sur la technique de fusion. En effet, l'une des qualités requises pour les réfractaires électrofondus est leur totale oxydation, qui garantit une faible réactivité au contact du verre fondu. Or, la présence d'électrodes en graphite dans le four est un facteur de réduction du liquide en fusion. Aussi les fabricants ont-ils recours, pour certains réfractaires, à la fusion dite "en arcs" dans laquelle on évite le contact direct entre les électrodes et le bain, le courant électrique passant des électrodes au bain au travers d'arcs électriques. Ce mode de fusion est, aujourd'hui, le plus couramment utilisé pour la fabrication des réfractaires électrofondus. Une fois le mélange fondu et correctement affiné, celui-ci est coulé dans des moules par basculement du four autour d'un axe horizontal, comme l'illustre la Figure 2-3.



Figure 2-3 : Etape de coulée.

2.1.3 Le refroidissement contrôlé ou « recuisson »

La phase suivante du procédé de fabrication consiste à refroidir les blocs de manière contrôlée. Cette opération, appelée aussi ***« période de recuisson »***, est une étape critique dans la réalisation des blocs électrofondus puisque qu'elle va conditionner l'état de contraintes résiduelles et d'endommagement dans lequel se retrouvera le réfractaire revenu à la température ambiante. Cet état sera déterminant pour assurer un

comportement satisfaisant lors de la première montée en température du four verrier ou ***« attrempage du four »***. Compte tenu du caractère isolant des céramiques et de leur faible résistance aux contraintes de traction, le refroidissement peut nécessiter des durées relativement longues (jusqu'à 2 semaines et demi), suivant la taille des blocs.

La diversité des méthodes de recuisson est à mettre en parallèle avec la diversité des produits fabriqués par électrofusion. Parmi elles, on distingue le procédé de recuisson ***« sans transfert à chaud »*** et le procédé de recuisson ***« avec transfert à chaud »***. Le procédé sans transfert à chaud consiste à laisser le bloc se refroidir dans le moule et la caisse ayant servi à la coulée. Le contrôle de la vitesse de refroidissement se fait alors en ajustant la conductivité thermique de l'agent de calage pulvérulent dans lequel est disposé le moule. Celui-ci est par exemple constitué d'un mélange sable - alumine dans le cas de dalles de réfractaires à très haute teneur en zircone.

Le procédé avec transfert à chaud vise à mieux contrôler le refroidissement. Le réfractaire est coulé dans un moule disposé dans un agent de calage, similaire à celui utilisé dans le cas d'un procédé sans transfert. Lorsqu'une épaisseur suffisante du bloc est solidifiée pour permettre la manipulation, celui-ci est démoulé (opération de décochage) et transféré soit dans une autre caisse où il est recouvert d'un agent de recuisson pulvérulent, soit dans une arche ou un four tunnel de refroidissement à température régulée. La Figure 2-4 présente les variations de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique en fonction de la température pour différents agents de recuisson.

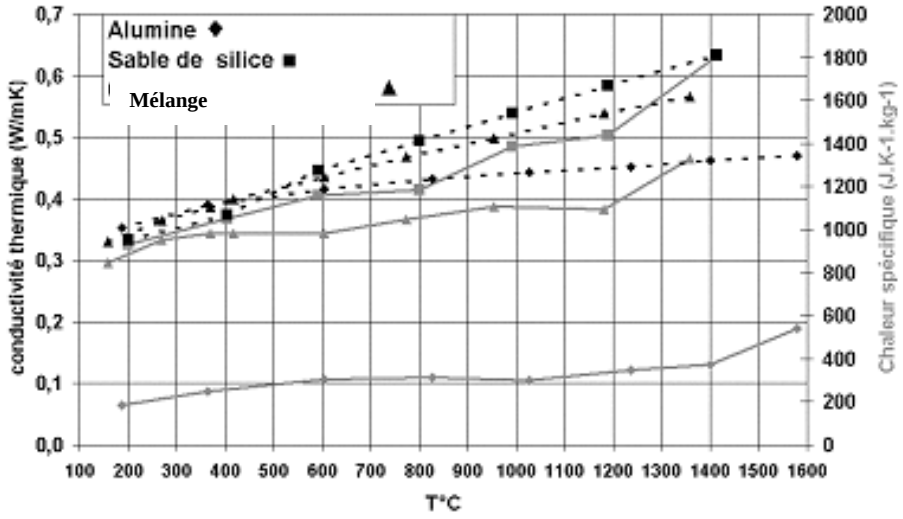


Figure 2-4 : Propriétés thermiques de divers agents de recuisson.

Ce dernier procédé est généralement utilisé dans le cas de réalisation de pièces de petits formats ou standardisées. Le temps de séjour dans le moule de coulée (dit temps de transfert), de quelques heures, est un paramètre important pour assurer la qualité finale des produits. La Figure 2-5 illustre deux opérations effectuées lors de ce type de procédé.



Opération de décochage (démoulage)



Opération de transfert en caisse avec remplissage ultérieur par le milieu de recuisson

Figure 2-5 : Opérations réalisées lors d'un procédé de transfert à chaud.

Malgré ces précautions, étant donné la faible conductivité thermique des électrofondus, pendant la période de recuisson, le réfractaire va être le siège de gradients thermiques qui se traduiront par des contraintes. Le matériau étant susceptible de fluer durant la recuisson, de retour à température ambiante on pourra ainsi retrouver dans les blocs des contraintes résiduelles. On considère généralement que plus la vitesse de refroidissement est lente, moins les gradients thermiques sont importants et plus les choses ont tendance à bien se passer.

Les opérations de finissage regroupent sciage, meulage et usinage, dont la finalité est d'amener, par passes successives, les pièces à la côte désirée. L'état de surface requis dépend de la fonction du bloc. La dureté des électrofondus exige pour ces opérations l'utilisation d'outils diamantés.

2.2 Les défauts créés par le procédé d'électrofusion

Bien que la mise en forme des réfractaires par fusion et coulée apparaisse a priori plus simple que le frittage, elle peut présenter des inconvénients majeurs si les précautions nécessaires ne sont pas prises. Un parallèle avec les problèmes rencontrés en fonderie des métaux *(Per04)* pourra, dans certains cas, être fait. Nous allons présenter ci-dessous les principaux problèmes associés au procédé d'électrofusion.

2.2.1 Le degré d'oxydation

Comme nous l'avons vu dans le § 2.1.2 consacré à la fusion, le procédé d'électrofusion peut conduire à la création de produits réduits en raison de l'utilisation d'électrodes en graphite à hautes températures. Chimiquement, cette réduction se traduit soit par une sous-stœchiométrie en oxygène du réseau cristallin, soit par une réduction des impuretés contenues dans les produits. Par exemple, l'oxyde de fer peut ainsi se retrouver dans le produit fini sous forme de nodules métalliques. Les produits réduits peuvent entraîner des défauts majeurs vis

à vis de la qualité du verre. Lorsque ceux-ci (milieu réducteur) se retrouvent au contact du verre (milieu oxydant), le déséquilibre redox se traduit par la formation de bulles dans le verre. Par exemple, en superstructure, ce sont les produits contenant une phase vitreuse (AZS, THTZ) qui sont parfois affectés par ces défauts d'oxydation. La formation de bulles à l'intérieur du réfractaire et l'augmentation de la pression interne qui s'ensuit peuvent dans les faits conduire à un phénomène d'expulsion de la phase intergranulaire (exsudation). Cela se traduit par un écoulement de phase vitreuse sur la surface du réfractaire, qui peut venir polluer le bain de verre. En pratique, divers moyens peuvent être mis en œuvre pour atteindre une oxydation totale, tels que la fusion en arcs ou l'insufflation d'oxygène dans le bain fondu.

2.2.2 La sédimentation

Un autre phénomène affecte les réfractaires électrofondus, particulièrement ceux appartenant à la famille des AZS ou THTZ : la sédimentation. Elle est provoquée par les différences de densité entre les phases constitutives du matériau. La sédimentation concerne particulièrement la zircone en raison de sa forte densité. Elle se traduit par une différence de composition chimique entre le haut et le bas d'un bloc d'électrofondu (enrichissement en zircone vers le bas). La Figure 2-6 illustre les courbes d'isoteneur en zircone dans un bloc électrofondu de type AZS.

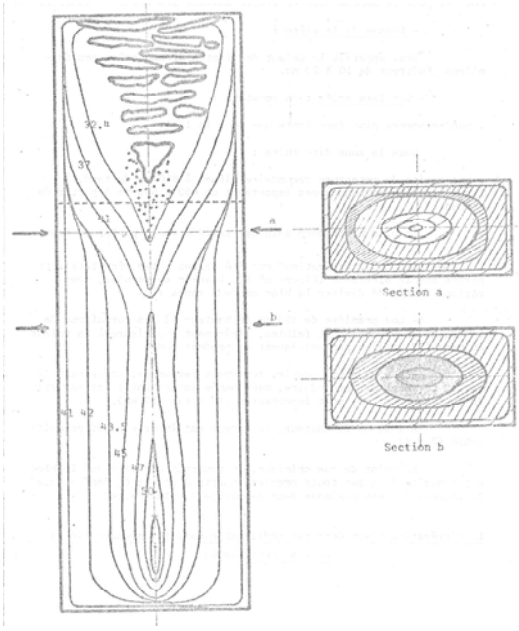
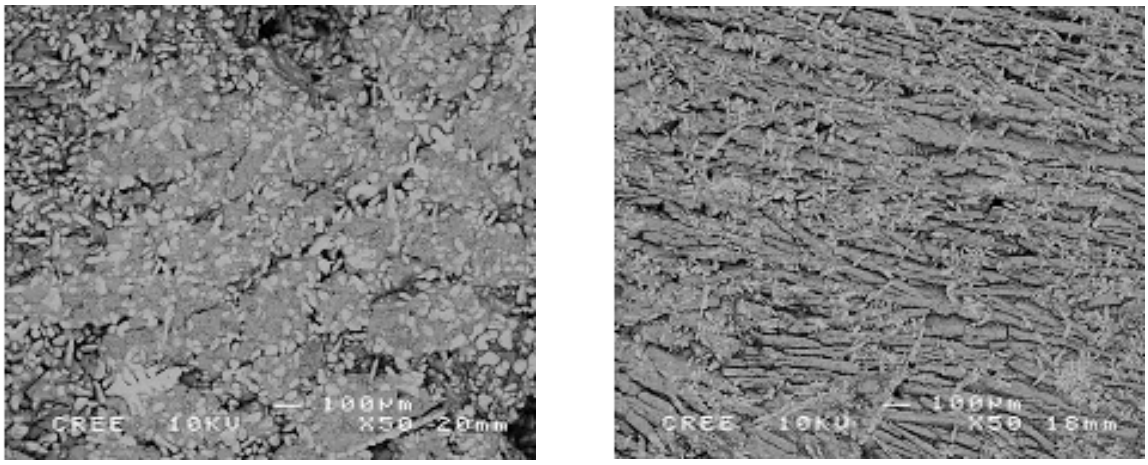


Figure 2-6 : Courbes des isoteneurs en zircone dans un bloc d'AZS.

2.2.3 Les effets de trempe

A cette hétérogénéité chimique s'ajoute une hétérogénéité microstructurale causée par un phénomène de trempe lors de la coulée du matériau. Elle se caractérise par une différence de microstructure entre la peau (grains plus fins et allongés) et le cœur des blocs (cf. Figure 2-7). Ces variations de composition chimique et de microstructure dans les blocs peuvent avoir son importance sur le comportement futur du bloc. Dans le cadre de

notre étude, elle s'est traduite par des précautions particulières lors du prélèvement des éprouvettes, nécessaire pour assurer la représentativité des résultats.



En cœur En peau

Figure 2-7 : Microstructure en peau et en cœur d'un produit AZS.

2.2.4 La retassure

La formation de cavités de retrait ou retassures, illustrées par la Figure 2-8, est un autre problème rencontré lors la fabrication par électrofusion. Bien connues de tous les fondeurs, les retassures sont créées par la contraction du produit à la solidification. Afin d'éviter leur localisation dans la zone utile du bloc, on prévoit un réservoir supérieur de liquide, appelé « masselotte », chargé d'alimenter en liquide le cœur du bloc lors du refroidissement. A titre d'exemple, il faut, dans certains cas, couler plus du double du volume du bloc fini. En pratique, on ne cherche pas toujours à éliminer totalement la retassure du bloc, mais simplement à la localiser dans un endroit où elle ne sera pas gênante pour la fonctionnalité du produit (cf. Figure 2-9).

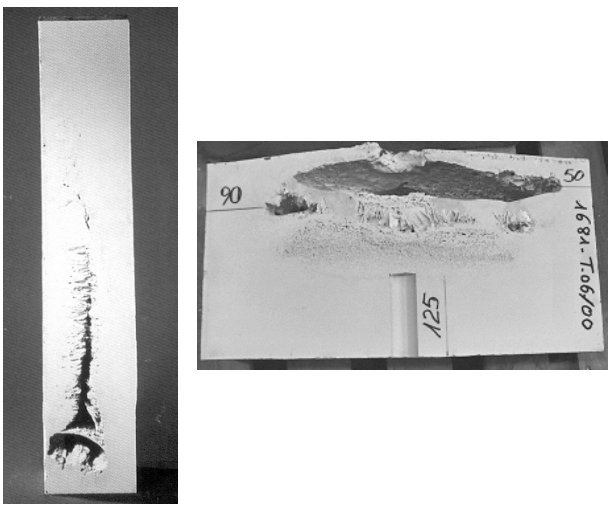
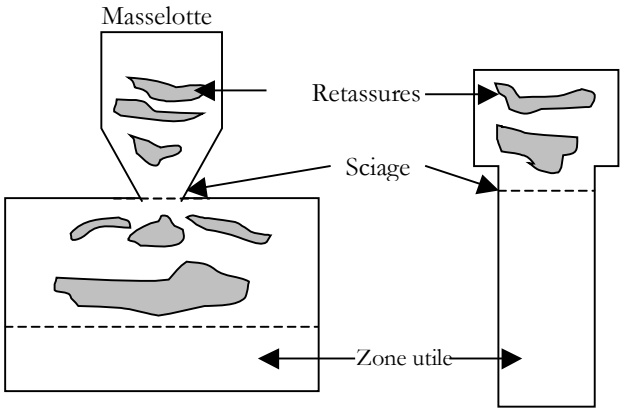


Figure 2-8 : Exemples de retassures.



Format d'une dalle Format d'un bloc

Figure 2-9 : Exemple d'un bloc à remplissage normal ou total.

On définit ainsi différentes méthodes de remplissage des blocs qui sont répertoriées dans le Tableau 2-1 et illustrées par la Figure 2-10.

Type de remplissage	Appellation	Description
Remplissage normal	RN	Une partie de la cavité est localisée sous la masselotte
Remplissage renforcé	RR	La cavité est localisée en fond de bloc
Remplissage total	RT	La zone où la cavité est présente est sciée
Remplissage cruciforme	RX	Retassures admissibles

Tableau 2-1 : Différents modes de remplissage de blocs et conséquences sur la retassure.

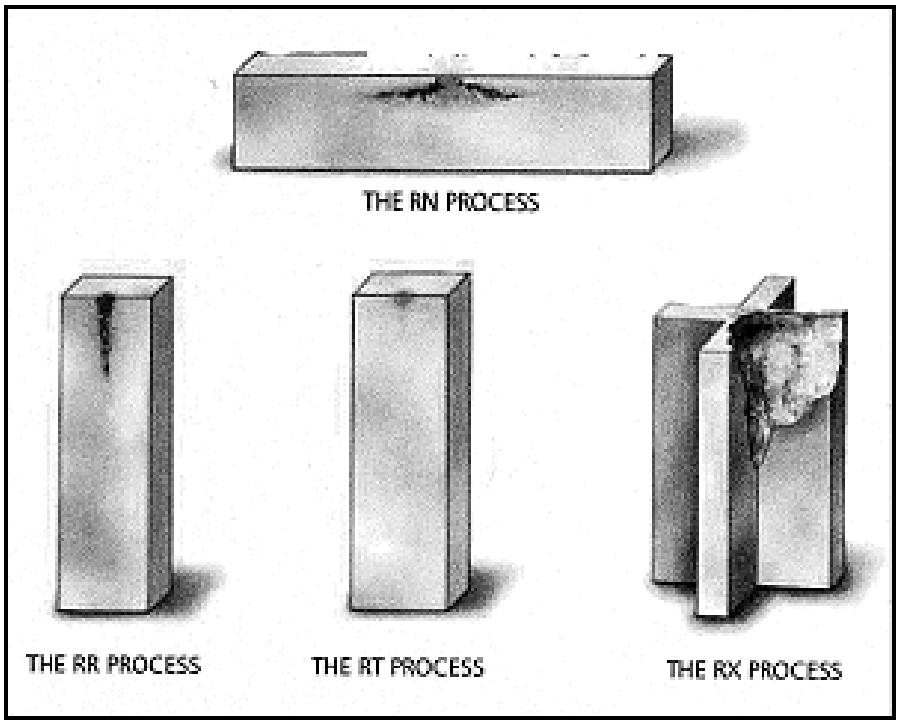


Figure 2-10 : Les divers modes de remplissage d'un bloc électrofondu.

2.2.5 Les fissures

Pour finir, le procédé de fabrication peut générer des fissures au sein des blocs électrofondus. Celles-ci peuvent prendre des formes et des orientations variées et être localisées à différents endroits. Leur taille peut s'étendre de quelques millimètres à l'épaisseur totale du bloc. En service, ces fissures constituent une surface additionnelle pour les attaques chimiques par le verre fondu, et conduisent ainsi à une diminution de la résistance à la corrosion. De même, elles peuvent diminuer la tolérance aux sollicitations thermomécaniques de ces réfractaires. Les procédés de coulée continue sont particulièrement sensibles à ce genre de défauts en raison des fortes vitesses d'extraction de chaleur. En pratique, l'acceptation de blocs fissurés dépend de la bonne volonté du

client : les blocs rebutés doivent être broyés puis recyclés, ce qui provoque naturellement une augmentation du coût de fabrication.

Plusieurs rapports *(Sev58, Bas58, Coc94I…)* ont fait état de différentes fissures pouvant apparaître au sein de produits électrofondus finis, comme l'illustre la Figure 2-11. Les unes affectent les coins des blocs, d'autres les arêtes. On en trouve au milieu des faces et d'autres à l'intérieur des blocs. La Figure 2-12 représente des photographies de blocs pour lesquels ont été observées des fentes de coins, d'arêtes et internes.

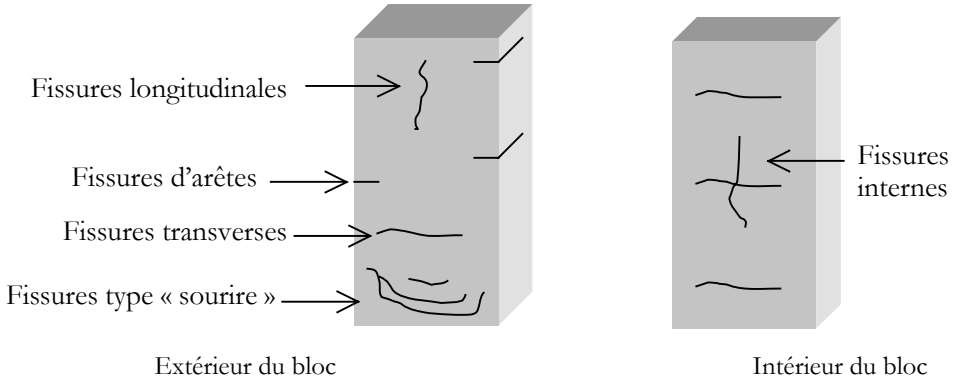


Figure 2-11 : Des fentes de différentes natures.

Les fentes internes ont longtemps été le principal obstacle à l'élaboration des produits à forte teneur en zircone, tels les produits THTZ *(Sev58)*. Ce problème a été solutionné par un cycle de recuisson améliorant l'homogénéisation thermique à assez haute température (de l'ordre de 1400°C), c'est à dire dans le domaine de viscoplasticité du bloc.



Figure 2-12 : Photographies de fentes observées dans des blocs d'électrofondus.

Ces types de fissures peuvent s'apparenter aux défauts de type « criques à chaud» et « tapures de trempe » que l'on retrouve en fonderie métallique traditionnelle. Les premières sont dues à la faible résistance mécanique du matériau dans l'intervalle de solidification, associée à un retrait contrarié engendrant des contraintes de traction importantes. Les deuxièmes sont causées par un choc thermique résultant de l'opération de trempe.

2.3 Conclusion

La mise en forme d'oxydes réfractaires par électrofusion est très différente du procédé de frittage couramment employé pour les céramiques et les réfractaires. Les différentes étapes de fabrication telles que la fusion à très haute température, la coulée et le refroidissement vont influencer considérablement les propriétés et la qualité des produits finis. Les défauts, assimilables à ceux rencontrés en fonderie, sont de différentes natures : chimique par des effets de sédimentation, microscopiques induits par les différents chocs thermiques, et macroscopiques telles que les retassures ou les fentes. Maîtriser la qualité des produits exige le développement de nombreuses procédures de spécifiques, dépendant en particulier de la nature du réfractaire à fabriquer et de la géométrie du bloc.

Chapitre 3

« Matériaux de l'étude : L'AZS et Le THTZ »

3 Matériaux de l'étude : L'AZS et Le THTZ

Ce chapitre s'attachera à décrire, des points de vue de leur microstructure et de leurs propriétés, les deux réfractaires électrofondus « AZS » et « THTZ » étudiés dans notre travail. Ceux-ci sont caractérisés par une microstructure très originale issue du procédé d'élaboration, révélée par des observations tridimensionnelles de la microstructure. Les différentes propriétés (thermiques, mécaniques, …), ainsi que leurs évolutions en fonction de la température seront décrites.

3.1 Présentation du réfractaire électrofondu AZS 61
3.1.1 Composition et Microstructure 61
3.1.2 Propriétés 62
3.2 Présentation du réfractaire THTZ 64
3.2.1 Composition et Microstructure 64
3.2.2 Propriétés 66
3.3 La zircone ZrO_2 68
3.3.1 Généralités 68
3.3.2 La transformation martensitique 70
3.3.3 Effets associés à la transformation de la zircone 71
3.4 La phase vitreuse 73
3.4.1 Composition et viscosité de la phase vitreuse 73
3.4.2 Le rôle de la phase vitreuse 74
3.5 Conclusion 75

3.1 Présentation du réfractaire électrofondu AZS

Le produit électrofondu, que nous nommerons dans la suite AZS, appartient à la famille des réfractaires **A**lumine-**Z**ircone-**S**ilice et est connu sous le nom commercial d'ER1711 (référence produit SEPR).

3.1.1 Composition et Microstructure

D'une densité de 4.09 g/cm³, le réfractaire électrofondu AZS appartient au ternaire $Al_20_3 – SiO_2 – ZrO_2$ (cf. §1.3.1). La composition chimique massique moyenne ainsi que l'analyse cristallographique de ce produit sont données dans le Tableau 3-1 et la Figure 3-1.

ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Autres
41	12	45.7	1	0.3

Tableau 3-1 : Composition chimique moyenne du produit AZS (en % massique).

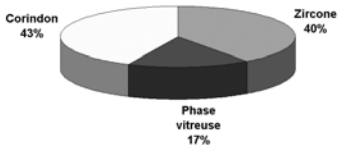
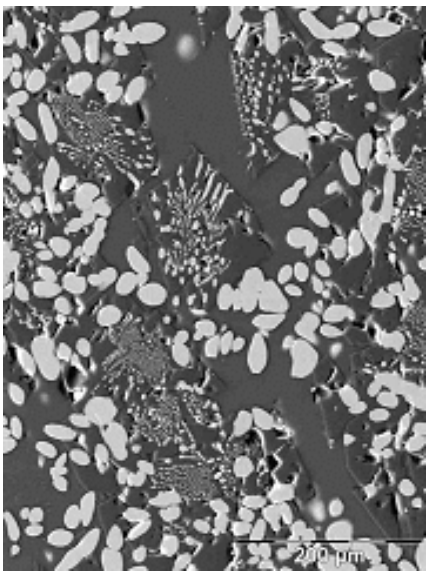


Figure 3-1 : Analyse cristallographique du réfractaire AZS.

Sa microstructure se caractérise par la présence de zircone primaire sous forme de dendrites, d'un eutectique corindon-zircone et d'une phase vitreuse aluminosilicate (cf. Figure 3-2). La composition chimique moyenne et les caractéristiques de cette dernière seront données un peu plus tard dans ce chapitre.





2D 3D

Figure 3-2 : Microstructure 2D / 3D du réfractaire AZS.

Des travaux, actuellement en cours *(Mad05I, Mad05II),* ont permis d'obtenir une représentation tridimensionnelle de la microstructure des réfractaires électrofondus grâce à l'utilisation de la microtomographie X (Synchrotron de Grenoble). Ces études apportent, en autres, des informations sur l'agencement dans l'espace des différentes phases et leur percolation. Nous verrons que ces données seront particulièrement utiles pour expliquer les résultats d'essais mécaniques à haute température.

3.1.2 Propriétés

Plusieurs caractéristiques chimiques, thermiques et mécaniques ont été mesurées soit par Saint-Gobain CREE, soit par des laboratoires extérieurs. Le Tableau 3-2 en récapitule quelques unes.

Masse volumique sur poudre		4090	Kg/m^3
Conductivité thermique	à 20°C à 1000°C à 1500°C	7 3.5 5	W/(m.K)
Dilatation thermique		$1.\ 10^{-5}$	$°K^{-1}$
Module d'élasticité statique E_{stat}	à 20°C à 1000°C à 1500°C	100 20 2	GPa
Résistance mécanique en compression à froid		200	MPa
Température de début d'affaissement sous charge (0,2MPa)		1700	°C
Coefficient de Poisson		0.14	

Tableau 3-2 : Récapitulatif de quelques propriétés du réfractaire AZS.

La variation de la conductivité thermique en fonction de la température (cf. Figure 3-3) peut être décrite par l'équation empirique : $\lambda = A.T^2 + B.T + C + \frac{D}{T}$ avec λ en kcal/(m.h.K), T en K et A = 2.35 10^{-6}, B = -2.53 10^{-3}, C = 1.64, D = 1720.

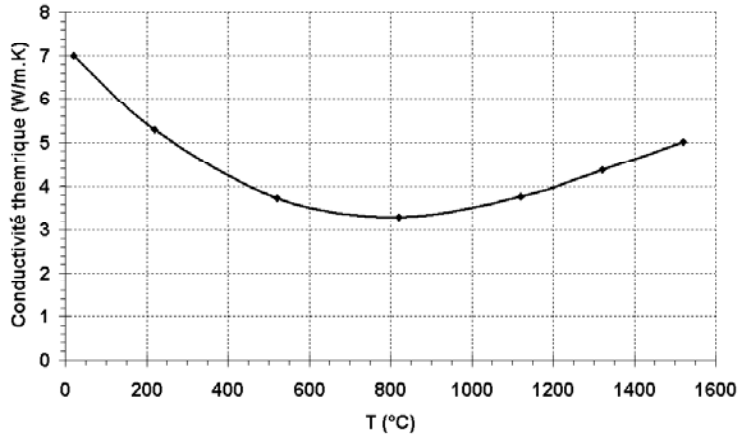


Figure 3-3 : Conductivité thermique du réfractaire AZS.

La dilatation thermique (cf. Figure 3-4) du réfractaire AZS est marquée par un accident dilatométrique à des températures bien définies (1130°C en montée et 1000°C en descente), associées à la transformation

martensitique de la zircone passant d'une structure cristalline monoclinique à quadratique (resp. quadratique à monoclinique) lors de la montée (resp. descente) en température. Nous reviendrons ultérieurement sur les caractéristiques du changement de phase de la zircone. A l'exception de cette soudaine variation volumique ($\varepsilon_{montée} = -0.38\%$ et $\varepsilon_{descente} = +0.34\%$), le coefficient de dilatation linéaire est pratiquement indépendant de la structure cristallographique de la zircone et de la température et demeure proche de $1.\ 10^{-5}\ K^{-1}$.

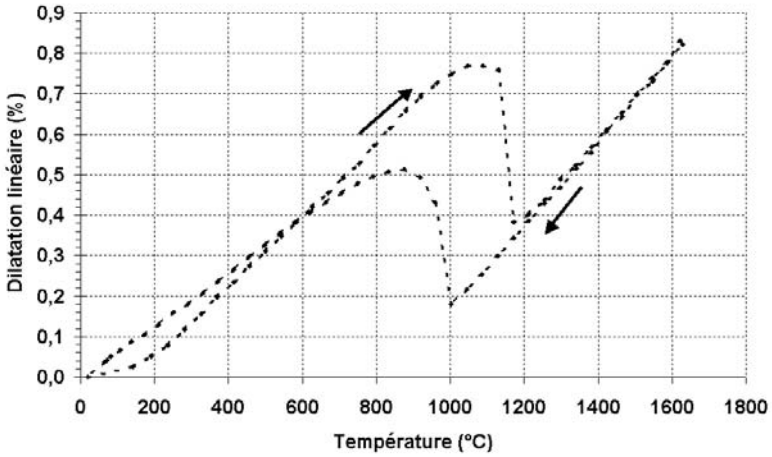


Figure 3-4 : Dilatation linéaire du réfractaire AZS.

Différentes études *(Lu98, Tra99, Lat04)* se sont intéressées au comportement en traction et en compression de ce réfractaire, pour des températures moins élevées que la température d'utilisation. Comme l'illustre la Figure 3-5, E. Lataste a démontré que le comportement du réfractaire devenait viscoplastique dès 1000°C. Une dispersion des résultats en fonction de la position de prélèvement de l'éprouvette dans le bloc (haut ou bas) a été révélée par différentes études. Ce phénomène est principalement lié à l'hétérogénéité de la microstructure, créée lors de la solidification, et à la présence d'éventuels défauts qui peuvent fortement influencer les mesures expérimentales.

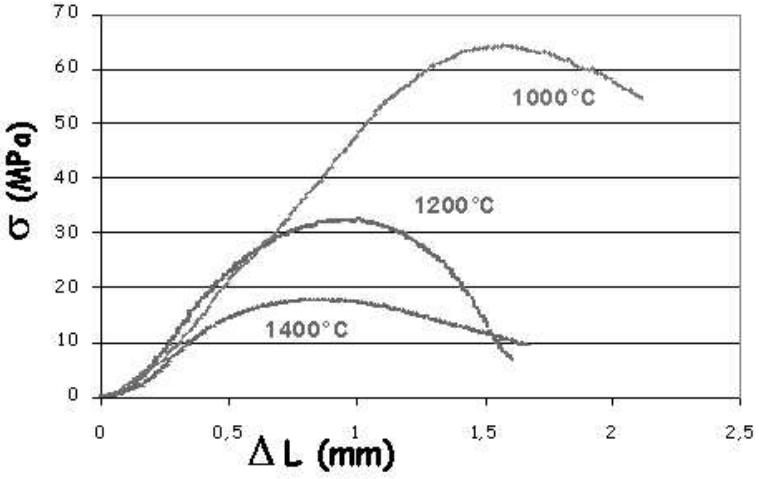


Figure 3-5 : Evolution du comportement en compression de l'AZS en fonction de la température.

Enfin, une dissymétrie de comportement entre traction et compression a été mise en évidence par Lu et Tracey pour des réfractaires de la famille des AZS, les données suggérant des résistances en compression environ quatre fois supérieures à celle en traction (cf. Figure 3.6).

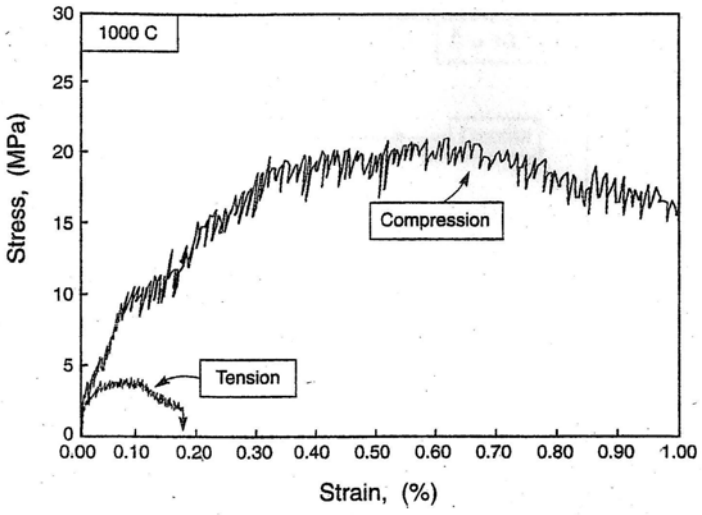


Figure 3-6 : Courbes contrainte-déformation en traction et compression pour un AZS à 1000°C. *(Lu98)*

3.2 Présentation du réfractaire THTZ

Le produit réfractaire THTZ, commercialement connu sous le nom d'ER1195, appartient à la famille des réfractaires à très haute teneur en zircone. Il est caractérisé par sa grande résistance à la corrosion par le verre, notamment par des verres dits agressifs, comme le verre borosilicate. Le THTZ prévenant la création de défauts dans le verre, on le retrouvera principalement dans les zones de fours en contact avec ce dernier.

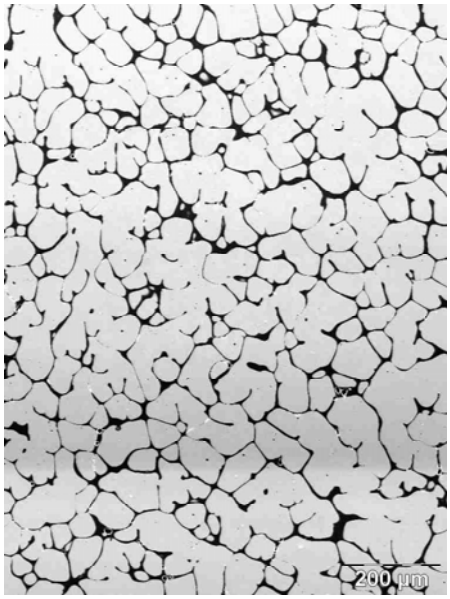
3.2.1 Composition et Microstructure

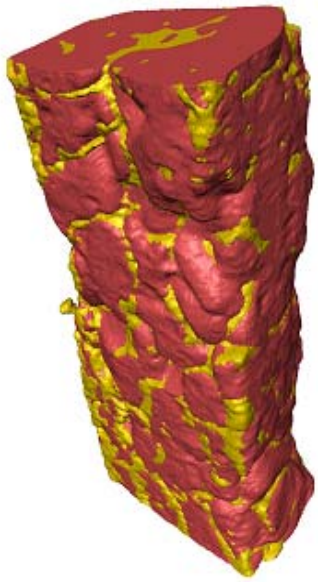
Sa composition chimique massique moyenne est donnée dans le Tableau 3-3.

ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Autres
94.2	4	1.2	0.3	0.3

Tableau 3-3 : Composition chimique moyenne du produit THTZ (en % massique).

Ce réfractaire peut être considéré comme un matériau biphasé constitué de zircone (94% en masse) et d'une phase vitreuse intergranulaire (6%). La Figure 3-7 illustre une représentation 2D et 3D de sa microstructure, où la zircone est pourpre et la phase vitreuse jaune.





2D 3D

Figure 3-7 : Microstructure 2D/ 3D d'un réfractaire THTZ.

La microstructure du produit THTZ est manifestement moins complexe que celle du réfractaire AZS. Elle se caractérise par un squelette de zircone imprégné par la phase vitreuse. Cette phase vitreuse se trouve parfois répartie de manière hétérogène dans le matériau, comme l'illustre la Figure 3-8.

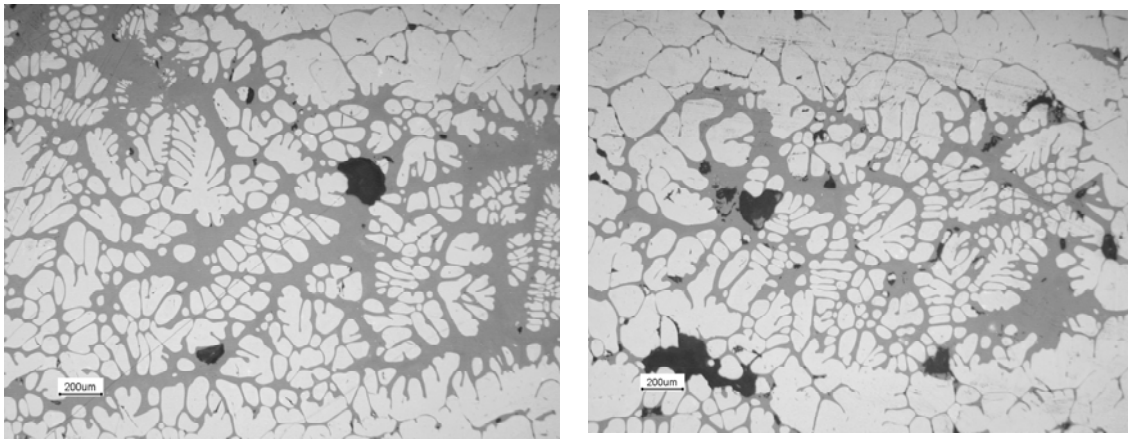


Figure 3-8 : Micrographies d'amas vitreux dans le réfractaire THTZ.

L'observation tridimensionnelle du matériau met entre autres l'accent sur la percolation des différentes phases *(Mad05II)*. En effet, K. Madi montre que la structure cristalline et la phase vitreuse percolent fortement dans les trois directions. Ce squelette de zircone est également visible sur des images réalisées en MEB sur des échantillons débarrassés de la phase vitreuse par attaque à l'acide fluorhydrique (cf. Figure 3-9). Cette structure

particulière, très différente de celles de produits frittés dans lesquels généralement seule la phase intergranulaire percole, les grains restant individualisés, joue un rôle essentiel dans les propriétés des réfractaires électrofondus.

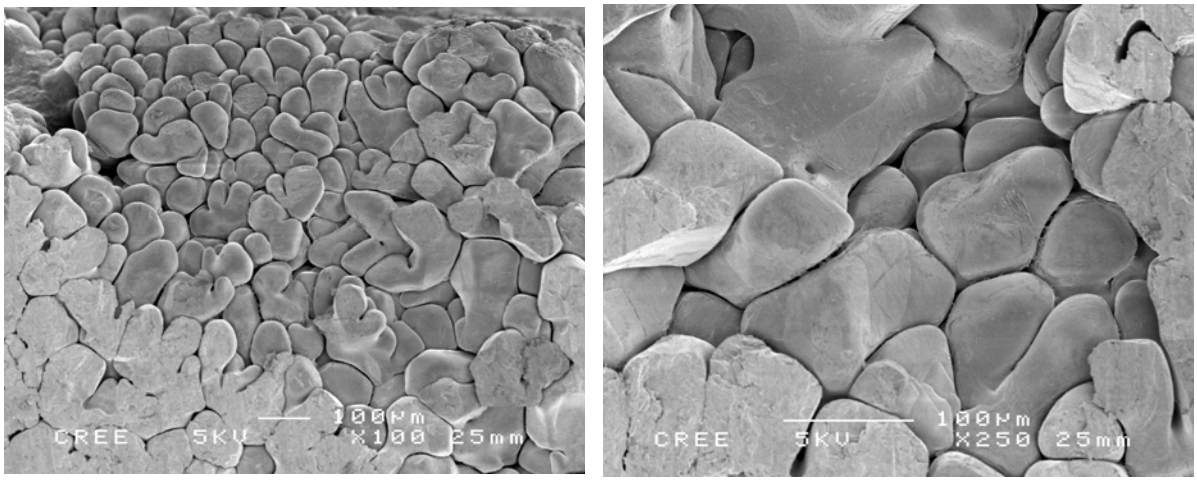


Figure 3-9 : Images MEB du réfractaire THTZ sans phase vitreuse.

3.2.2 Propriétés

Comme dans le cas de l'AZS, différentes caractéristiques, résumées dans le Tableau 3-4, ont été mesurées pour le réfractaire THTZ.

Masse volumique sur poudre		5420	Kg/m^3
Conductivité thermique	à 100°C à 1000°C à 1500°C	4.4 2.2 2.9	W/(m.K)
Dilatation thermique		8.10^{-4}	$°K^{-1}$
Module d'élasticité statique E_{stat}	à 20°C à 1000°C à 1500°C	190 30 < 2	GPa
Résistance mécanique en compression à froid		> 350	MPa
Température de début d'affaissement sous charge de 0.2.MPa		> 1750	°C
Coefficient de Poisson		0.24	

Tableau 3-4 : Récapitulatif de différentes propriétés du réfractaire THTZ.

La Figure 3-10 représente la conductivité thermique du matériau THTZ en fonction de la température. A titre de comparaison, la conductivité thermique de l'AZS est aussi illustrée. L'évolution de la conductivité thermique est décrite par l'équation :

$\lambda = A.T^2 + B.T + C + \frac{D}{T}$ avec λ en kcal/(m.h.K), T en K et A= $-2.03\ 10^{-7}$, B= $-5.44\ 10^{-3}$, C= 6.16, D= -47.2

On peut remarquer que le réfractaire à très haute teneur en zircone est meilleur isolant thermique que le réfractaire AZS.

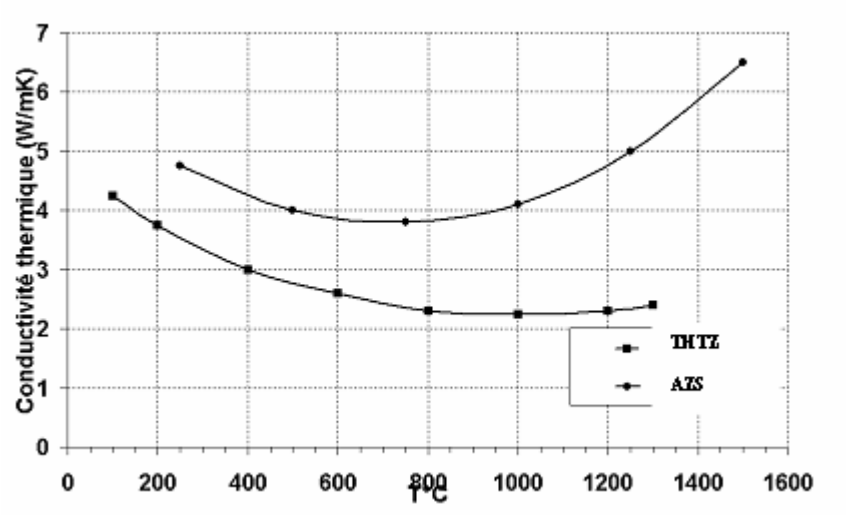


Figure 3-10 : Conductivité thermique du réfractaire THTZ.

La dilatation linéaire thermique du réfractaire THTZ est représentée sur la Figure 3-11. Elle suit une évolution similaire à celle observée pour le réfractaire AZS, à l'exception de la variation de volume associée à la transformation de la zircone. Dans le cas du THTZ, ce changement de phase se traduit par une variation linéique réversible de 0.8%, soit deux fois supérieure à celle mesurée pour le produit AZS. Cette différence est logique puisque l'AZS contient deux fois moins de zircone dans sa composition chimique.

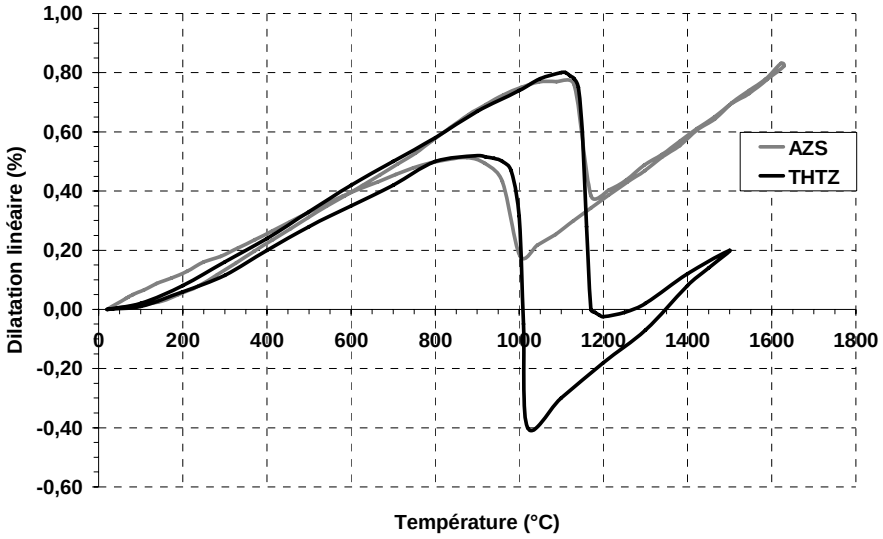


Figure 3-11 : Dilatation linéaire thermique du réfractaire THTZ.

La phase vitreuse joue manifestement un rôle lors de la transformation de la zircone. En effet, dans le cas de la zircone pure, le changement de phase est associée à une variation volumique de 4% soit environ 1.3%

linéique. Dans le cas du THTZ, constitué de 88% en volume de zircone, la déformation associée à la transformation devrait donc être de l'ordre de 1.15%, au lieu des 0.8% mesurée. Cette valeur plus faible que celle attendue peut sans doute s'expliquer par des phénomènes de décohésions et/ou d'accommodation associés à la présence de la phase vitreuse.

Les propriétés thermomécaniques du réfractaire THTZ restent mal connues. Le réfractaire est caractérisé par une température d'affaissement sous charge égale à 1750°C et une résistance mécanique à la compression à froid de 350 MPa. Comme dans le cas du réfractaire électrofondu AZS, le matériau THTZ présente une viscoplasticité significative pour des températures supérieures à 1000°C, comme l'illustre la Figure 3-12 *(Lat04)*.

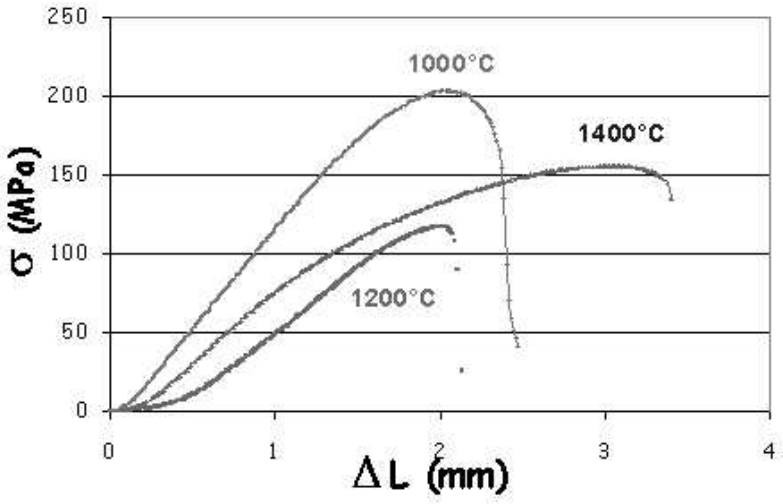


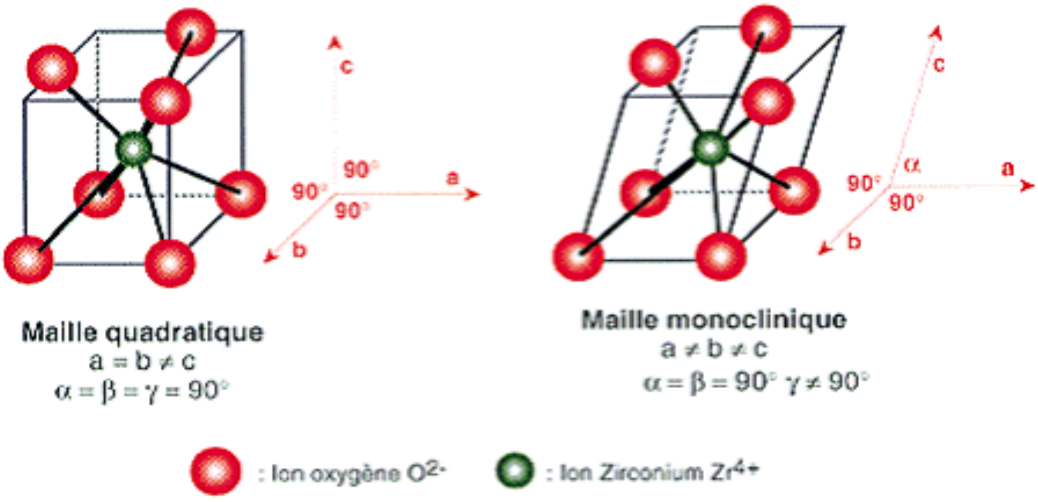
Figure 3-12 : Evolution du comportement en compression du THTZ en fonction de la température *(Lat04)*.

L'analyse du comportement des principaux constituants des réfractaires électrofondus apporte quelques éléments intéressants pour expliquer les évolutions des propriétés des matériaux en fonction de la température.

3.3 La zircone ZrO_2

3.3.1 Généralités

La zircone existe sous trois formes cristallographiques différentes en fonction de la température: cubique, quadratique (ou tétragonale) et monoclinique *(Sub81)*. La Figure 3-13 illustre les structures cristallographiques de la zircone quadratique et monoclinique, pour lesquelles on a indiqué les paramètres de maille.



Paramètre de mailles (en Angström)

Quadratique		Monoclinique			
a= b = 3.64	c=5.27	a=5.1	b=5.21	c=5.31	β = 99.2

Figure 3-13 : Schéma des structures cristallographiques de la zircone.

Les changements de phase de la zircone furent pour la première fois détectés par Ruff et Ebert en 1929 *(Ruf29)*. Plusieurs températures caractérisent les changements de variétés allotropiques, schématisés par la Figure 3-14 *(Ban72, Heu85, Kel02)*. La structure cubique, stable de 2370°C jusqu'à la température de fusion, s'apparente à une structure CFC de type CaF_2. La phase tétragonale est, quant à elle, stable dans un domaine de température s'étalant de 2370°C à 1170°C en montée de température (resp. 950°C en descente). Enfin, la phase monoclinique reste stable pour des températures inférieures à 1150°C au chauffage (resp. 950°C au refroidissement).

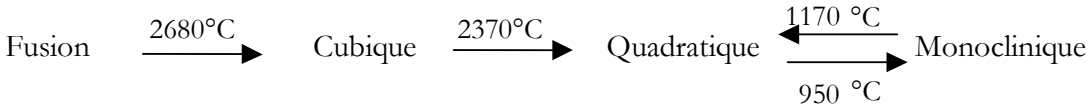


Figure 3-14 : Températures caractéristiques de la transformation de la zircone.

Le zirconium se trouve à l'état naturel sous forme de baddeleyite ZrO_2 et de zircon $ZrSiO_4$. La zircone ZrO_2 se caractérise par une faible conductivité thermique, une grande dureté, une bonne résistance à l'usure et aux attaques par les métaux. Elle est essentiellement utilisée sous deux formes : l'une non stabilisée en tant qu'additif et l'autre stabilisée sous forme cubique et/ou quadratique par l'intermédiaire de dopants tels que la magnésie, le cérium, ou l'yttrium dans la fabrication de céramiques techniques YSZ (Yttria Stabilised Zirconia), TZP (Yttria -Tetragonal Zirconia Polycristal), PSZ (Partialy Stabilised Zirconia). Le Tableau 3-5 recense quelques caractéristiques de cette dernière nature de zircone.

	$Zr0_2$ / Y_2O_3	ZrO_2 / MgO
Propriétés physiques		
Masse Volumique (g/cm3)	5,9	5,75
T max d'utilisation sous air	1500	1000
Propriétés mécaniques		
Module d'élasticité (GPa)	200	200
Ténacité ($MPa.m^{1/2}$)	7 - 13	6 - 10
Résistance à la flexion (MPa)	800 - 1500	400 - 600
Dureté (Vickers)	1200	1200
Propriétés électriques		
Résistivité électrique à 20°C (Ohm.cm)	$10^{13} – 10^{14}$	$>10^{10}$
Propriétés thermiques		
Cp (J/K/kg)	400-500	420
Conductivité thermique (W/m/K) à 20°C	2.2 – 3.2	1.5 – 2.5
Dilatation linéaire ($x10^{-6}$) de 20 à 1000°C	10 – 11	5 - 16

Tableau 3-5 : Caractéristiques de deux zircones stabilisées.

3.3.2 La transformation martensitique

La transformation de la zircone a été abondamment étudiée *(Wol63, Ban72, Ban73)*. Dans le domaine des matériaux céramiques, G.M. Wolten a été le premier à considérer comme martensitique le passage de la zircone d'une structure quadratique à monoclinique. Le terme « martensitique » est associé à la transformation non diffusionnelle et athermique de l'austénite en martensite dans les aciers, lors d'un refroidissement rapide. Ce thème a été largement traité dans le cas des métaux et récemment pour les alliages à mémoire de forme *(Jam00)*. Le caractère athermique de cette transformation est associé au fait qu'un simple changement de température suffit pour la déclencher. Cette transition de phase se produit car le changement de forme et de volume, induit par le changement cristallographique, crée de grandes déformations qui, en raison de la nature non diffusive de cette réaction, ne sont pas provoquées par des migrations d'atomes. Par extension, le terme de transformation martensitique fut employé pour de nombreux matériaux (alliages métalliques, ou céramiques) caractérisés par un changement de phase dont les propriétés satisfont la définition : **«une transformation martensitique est un changement structural montrant des déformations de maille »**.

Comme on a pu le voir précédemment pour la zircone et par analogie avec les métaux, la transformation martensitique se caractérise au refroidissement par un début de transformation à une température Ms (martensite starting) et est totale après Mf (martensite finish) tandis que la montée en température est représentée par As (Austenite starting) et Af. On peut discerner deux natures de transformations suivant la position relative des températures caractéristiques : celle à caractère explosif pour des courbes à forte hystérésis (différence de température de transformation entre montée et descente supérieure à 100K, ce qui est le cas de la zircone) et celle à caractère thermoélastique. L'une des caractéristiques de la transformation de la zircone est un changement important de volume, de l'ordre de 4%. Ainsi, les céramiques à base de zircone se caractérisent par une contraction (resp. expansion) volumique significative au chauffage (resp. refroidissement) *(Whi56)*.

Bansal et Heuer ont montré que la cinétique de transformation de la zircone est contrôlée par la germination *(Ban72, Heu85)*, notamment celle localisée sur des concentrations de déformation. Malgré le caractère quasiment instantané de ce changement de phase, la germination est assistée par la contrainte, provenant de l'anisotropie de dilatation thermique selon les axes cristallographiques de la zircone monoclinique. Ainsi, le changement de phase d'une seule particule peut créer localement un champ de contraintes suffisant pour déclencher la transformation des particules voisines. De plus, l'application d'une contrainte externe peut induire, d'une part une orientation structurale des cristaux de zircone à l'origine de déformations plus importantes dans le sens de la contrainte et, d'autre part, un phénomène de plasticité de transformation, désigné couramment par l'acronyme anglais TRIP (TRansformation Induced Plasticity). Celui-ci se traduit par une déformation supplémentaire que la seule considération des propriétés dilatométriques de chaque phase ne peut expliquer *(Fis90)*. De nombreuses études ont permis de mieux appréhender ce mécanisme, essentiellement dans le domaine de l'acier et des alliages *(Leb89, Fis95, Fis90, Fre01…)*, mais aussi pour une zircone partiellement stabilisée à la magnésie *(Rog90)*. Deux idées majeures ressortent de ces travaux *(Fre01)* pour expliquer cette plasticité de transformation : l'orientation des écoulements plastiques induits par la superposition des deux champs de contraintes dus à la variation volumique et à la contrainte appliquée appelé « effet Greenwood et Johnson » *(Gre65)* et l'orientation cristallographique préférentielle des produits transformés ou « effet Magee » *(Mag66)*.

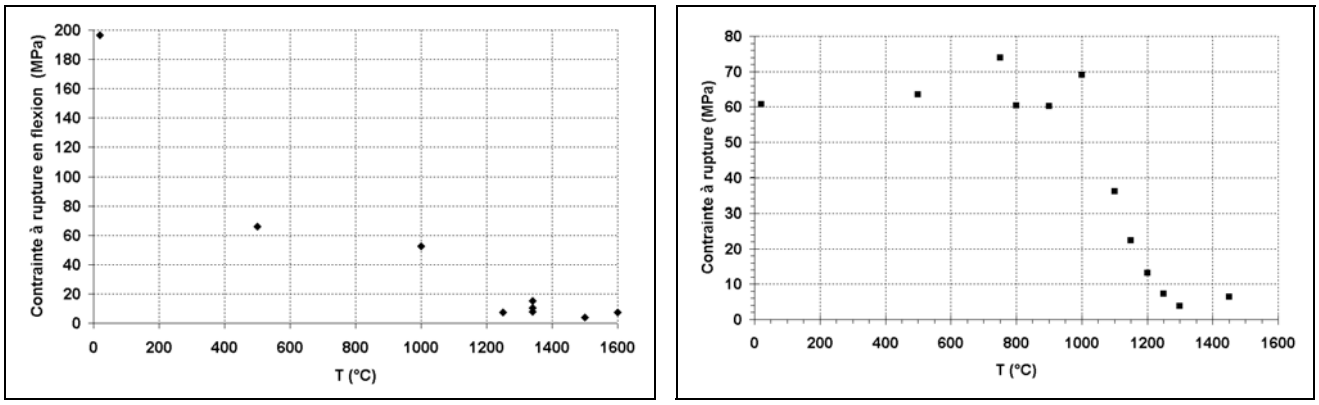
3.3.3 Effets associés à la transformation de la zircone

Depuis de nombreuses années, les travaux se sont principalement focalisés sur la compréhension du changement de phase de la structure quadratique à monoclinique, utilisé pour augmenter la ténacité de céramiques techniques telles que ZTA, Y-TZP et Mg-PSZ (*Por79, Heu87, Eva90, Han00, And02, Kel02)* et améliorer la résistance à la propagation de fissure (*Kel02, Han00, Zha01)*. Un phénomène de microfissuration lors du passage de la zircone quadratique à monoclinique, révélé par Clarke grâce au suivi de l'émission acoustique au cours du refroidissement *(Cla83)*, peut être induit.

Dans le cas des réfractaires électrofondus, la teneur en zircone a été augmentée dans le but de renforcer la résistance à la corrosion des réfractaires. L'augmentation de la teneur en zircone trouve toutefois une limite en raison de l'importance du rôle joué par la phase vitreuse dans l'accommodation des contraintes associées à la transformation de phase : sans phase vitreuse, l'augmentation de volume associé à la transformation ferait perdre toute cohésion au réfractaire, comme dans le cas d'une zircone frittée non stabilisée. On peut également penser que le caractère percolant de la zircone joue également un rôle sur le maintien de la cohésion microstructurale. Mais cela ne veut pas dire que le réfractaire traverse « impunément » les températures de transformation de phase.

Par exemple, l'évolution de la contrainte à rupture en fonction de la température (cf. Figure 3-15) révèle un affaiblissement du matériau à partir de 1000°C. Pour le THTZ (94% en poids de zircone) une diminution de

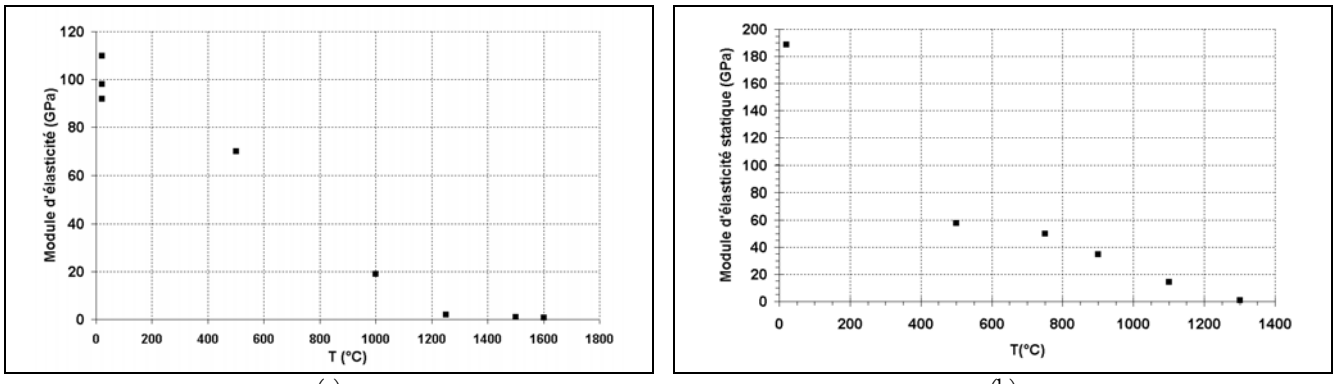
la résistance à la rupture de l'ordre de 80 % est associée à la transformation de la zircone, ce qui prouve le caractère endommageant du changement de phase.



(a) (b)

Figure 3-15 : Evolution de la contrainte à rupture en fonction de la température pour l'AZS (a) et le THTZ (b).

La mesure du module d'élasticité a été, quant à elle, réalisée par des essais de flexion trois points *(Sep04)*, puis, plus récemment, par la méthode d'échographie ultrasonore à l'ENSCI de Limoges *(Gau89, Mas04*). Les résultats obtenus sont représentés par les Figures 3-16 et 3-17. Les différentes mesures du module d'élasticité prouvent que le changement de phase de la zircone provoque une chute du module de l'ordre de 10 à 20 MPa pour l'AZS, un effet plus marqué étant observé par la méthode dynamique. La formation de décohésions dans le matériau expliquerait cette diminution *(Mas04)*. Dans le cas du THTZ, l'évolution du module est similaire à celle du matériau AZS. La différence majeure entre les deux matériaux est révélée lors du refroidissement, pendant le changement de structure tétragonale à monoclinique. En effet, dans le cas du THTZ, elle provoque une augmentation du module d'élasticité. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'augmentation de la taille des grains qui tendrait à provoquer densification (i.e. une rigidification) du réfractaire. Cet effet est moins marqué dans le cas de l'AZS, à cause du rôle accommodant joué par la grande quantité de phase vitreuse. De même, on peut relier cette différence par le fait que la zircone se situe, dans le cas de l'AZS, dans l'eutectique engendrant des diverses formes de grains de zircone dans le matériau.



(a) (b)

Figure 3-16 : Evolution du module d'élasticité statique en fonction de la température pour l'AZS (a) et le THTZ (b).

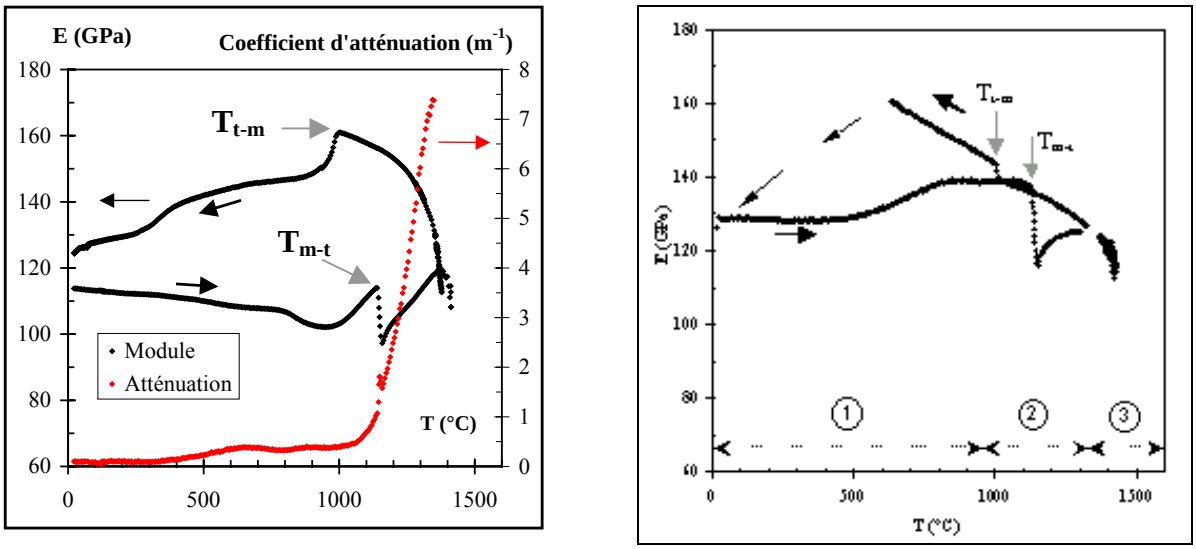


Figure 3-17 : Evolution du module d'élasticité dynamique en fonction de la température pour l'AZS (a) et le THTZ (b).

Les mesures par échographie ultrasonore révèlent également l'influence des différents paramètres. Par exemple, E. Yeugo-Fogaing met en évidence les effets de la diminution de la viscosité de la phase vitreuse lors de la montée en température, du différentiel de dilatation des phases lors du refroidissement (à l'origine d'une microfissuration provoquant une chute du module). La fermeture progressive de ces microfissures expliquerait l'augmentation atypique du module observée lors de l'augmentation de température à partir de l'ambiante *(Lat05)*.

3.4 La phase vitreuse

3.4.1 Composition et viscosité de la phase vitreuse

Le Tableau 3-6 récapitule le pourcentage massique des différents éléments présents dans la phase vitreuse d'un réfractaire AZS, d'un réfractaire THTZ et d'un verre de synthèse élaboré pour caractériser les propriétés de la phase vitreuse. On peut noter que les compositions chimiques des trois verres sont assez proches

	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3 / Na_2O
AZS	1.5	70	22	5.5	0.46	0.33	4
THTZ	1	73	19	5.3	0.5	0.35	3.8
Verre de synthèse	-	66	24.4	9.6	-	-	2.5

Tableau 3-6 : Composition (en % massique) de la phase vitreuse de l'AZS et du THTZ.

La fabrication d'une phase vitreuse de synthèse, par Saint-Gobain Recherche, a permis de mesurer l'évolution de la viscosité en fonction de la température. La composition chimique de cette phase, légèrement différente de celle de la phase intergranulaire, est justifiée par des raisons de faisabilité. En effet, lors de la

fabrication de ce verre de synthèse sous forme massive, afin d'éviter sa cristallisation, notamment de mullite, on est obligé d'employer une proportion plus importante de soude et de supprimer la zircone.

La Figure 3-18 compare l'évolution des viscosités du verre de synthèse et d'un verre sodocalcique « classique ». La variation de la viscosité en fonction de la température peut être traduite par une loi du type Vogel-Fulcher-Tammann *(Sch74, Zar82)* : $\eta = \exp(A + B/(T - To))$ avec A= -4.21, B=11348.05 et To= 398.25°K. On constate que la viscosité du verre de synthèse, de composition proche de celle de la phase intergranulaire des électrofondus étudiés, est nettement plus élevée que celle d'un verre sodocalcique.

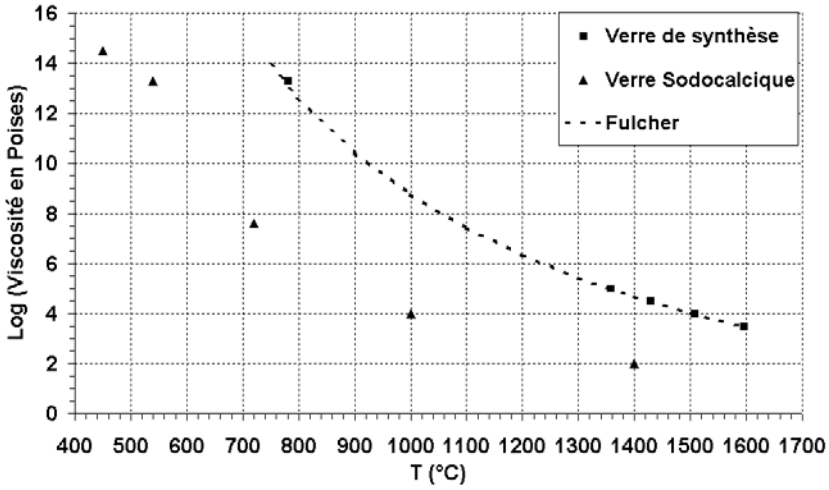


Figure 3-18 : Evolution de la viscosité de la phase vitreuse en fonction de la température.

L'évolution de la viscosité d'un verre est caractérisée par des températures (ou « points fixes ») correspondant à des niveaux standardisés. La température de transition vitreuse Tg, associée au changement d'état d'un liquide surfondu à un solide, constitue un point fixe particulièrement important dans la caractérisation thermomécanique des verres, et en particulier dans l'évaluation de leur réfractarité. On considère généralement que le comportement du verre est élastique en dessous de cette température. Dans le cas du verre de synthèse, la Tg proche de 780°C prouve que ce verre est plus réfractaire qu'un verre sodocalcique classique (Tg = 530°C). Des mesures de dilatation thermique ont permis de confirmer cette valeur de Tg pour le verre de synthèse *(Yeu04)*, dont le coefficient de dilatation thermique de 6 10^{-6} $°C^{-1}$ est par ailleurs inférieur à celui du verre sodocalcique.

3.4.2 Le rôle de la phase vitreuse

On a pu voir l'influence de la baisse de viscosité de la phase vitreuse au chauffage, qui se traduit par une diminution du module d'élasticité et des contraintes à rupture. Le comportement de la zircone peut être considéré comme élastique en dessous de la température de transition vitreuse. La phase vitreuse présentant alors également un comportement élastique on considèrera les matériaux THTZ et AZS comme élastiques pour des

températures inférieures à 800°C en n'omettant pas la possibilité de ces produits à s'endommager. A plus haute température, la diminution de viscosité de la phase vitreuse affectera très probablement les propriétés mécaniques des réfractaires.

L'influence de la phase vitreuse, dans le cas des réfractaires électrofondus, peut se décomposer en un rôle mécanique à basse température et un rôle d'accommodation à plus haute température. La phase vitreuse contribue à la résistance mécanique des réfractaires à basse température, particulièrement pour l'AZS où elle est présente en quantité importante. Elle n'empêche toutefois pas totalement l'endommagement lors du refroidissement (par différence de dilatation entre les phases et ouverture et fermeture des microfissures). La baisse de viscosité avec la température, aux effets plus marqués pour le réfractaire THTZ, permet d'accommoder les variations volumiques et les contraintes engendrées par la transformation de la zircone, et de préserver la cohésion du matériau.

3.5 Conclusion

Les produits AZS et THTZ sont caractérisés par des microstructures plus ou moins complexes qui découlent directement de leur procédé de fabrication. Cela se caractérise, entre autres, pour le matériau THTZ, par une structure percolante de la zircone.

Bien que l'intérêt de la zircone soit certain pour ce genre de matériau du point de vue de la résistance à la corrosion, nous avons pu en contrepartie constater les influences de la transformation martensitique de la zircone et de la transition vitreuse (Tg ~780°C) sur les propriétés thermomécaniques des matériau. La phase vitreuse permet d'accommoder en partie les brusques variations de volume induites par la transformation de la zircone. La fin du refroidissement se résume à un développement de contraintes résiduelles et d'endommagement provoquées par le différentiel de dilatation thermique des divers constituants

Chapitre 4

« Le Refroidissement des Réfractaires électrofondus AZS et THTZ »

4 Le Refroidissement des Réfractaires électrofondus AZS et THTZ

Nous décrirons dans ce chapitre les différents phénomènes intervenant successivement lors du refroidissement des réfractaires électrofondus AZS et THTZ : solidification, transformation de la zircone, refroidissement en conditions élasto-viscoplastiques puis élastiques. Les influences de ces divers phénomènes sur le processus de refroidissement et l'état final du bloc seront investiguées. On s'intéressera en particulier aux contraintes résiduelles dans le bloc, estimées à partir de calculs par éléments finis, qui conditionnent en grande partie la qualité des produits.

4.1 Evolution de la température au sein du bloc 81
4.1.1 Approche expérimentale 81
4.1.2 Approche numérique 83
4.2 Phénomènes intervenant lors de la recuisson 85
4.2.1 Solidification 85
4.2.2 Refroidissement en conditions viscoplastiques 86
4.2.3 Refroidissement en conditions totalement élastiques 87
4.3 Récapitulatif 89

Nous allons nous concentrer, dans cette partie, sur la description des différents phénomènes affectant les réfractaires électrofondus AZS et THTZ lors du refroidissement qui suit la coulée (période dite de recuisson), en faisant référence à de nombreux travaux passés *(Got80, Coc94I, Coc94II, Tra99)* et en cours *(Lat04, Mas04, Lat05, Mad05I)*. La Figure 4-1 rappelle les différentes étapes de la procédure de recuisson avec transfert de bloc.

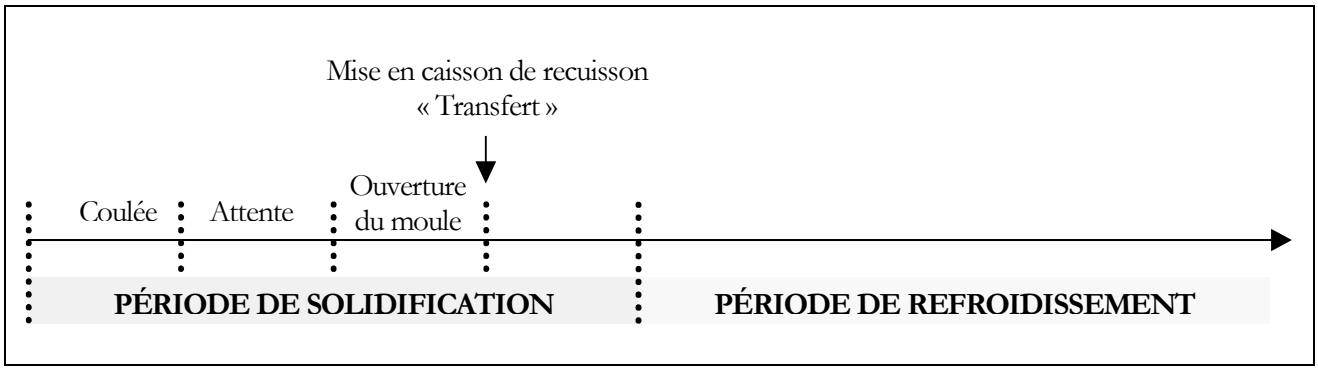


Figure 4-1 : Schéma des différentes étapes du procédé de refroidissement avec transfert.

Comme nous l'avons déjà écrit, la recuisson constitue une étape critique dans la fabrication des blocs électrofondus. En effet, le bloc peut être le siège de forts gradients thermiques et donc de contraintes pouvant générer contraintes résiduelles, fissures et/ou endommagement.

4.1 Evolution de la température au sein du bloc

La première étape dans l'évaluation des contraintes résiduelles créées lors du refroidissement est la détermination des variations de température au sein du bloc.

4.1.1 Approche expérimentale

Les températures d'élaboration particulièrement élevées de ces réfractaires (supérieures à 2000°C) interdisent la mesure de températures au sein du bloc réfractaire lors du refroidissement. En pratique, on s'est donc limité à mesurer l'évolution des températures en différents points du moule, comme illustré sur la Figure 4-2. A partir de ces résultats, l'utilisation d'une approche numérique par méthode inverse permet de reconstituer les flux d'échange thermique entre le bloc et le moule, pour finalement remonter à l'évolution de la

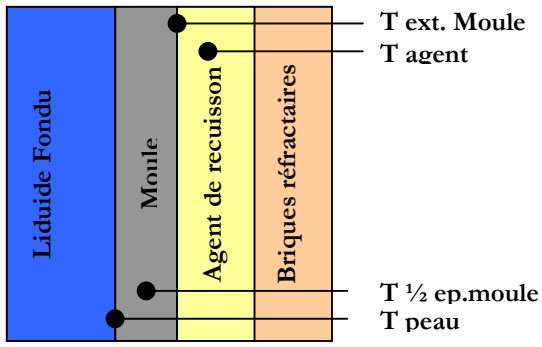


Figure 4-2 : Exemple de positionnement de thermocouples.

température dans le bloc. La plupart des travaux se sont essentiellement attachés à l'étude de réfractaires appartenant à la famille AZS *(Got80, Coc94I, Wan99, Tra99)*.

Les Figures 4-3 et 4-4 représentent respectivement deux exemples de l'évolution de la température dans le cas d'une dalle de réfractaire à très haute teneur en zircone et dans le cas d'une recuisson sans transfert d'un bloc AZS, une fois que celui-ci est positionné dans la caisse de recuisson. Les premières heures qui suivent la coulée ou le positionnement en caisse de recuisson se caractérisent par de forts gradients thermiques et des vitesses d'échauffement du moule (i.e. de refroidissement de la peau du bloc) très rapides (visible uniquement sur la Figure 4.4). Par la suite, un équilibre thermique s'établissant entre le bloc et le moule, on assiste à un refroidissement progressif de l'ensemble. Les gradients thermiques et les vitesses de refroidissement diminuent : c'est une phase d'homogénéisation thermique. Les vitesses de refroidissement peuvent varier de 100°C/h en début de recuisson à 10°C/h au bout d'une semaine. Ainsi, les températures mesurées, après quelques jours, se rejoignent pour atteindre environ 400°C dans le cas d'un AZS et 100°C pour une dalle de réfractaire THTZ.

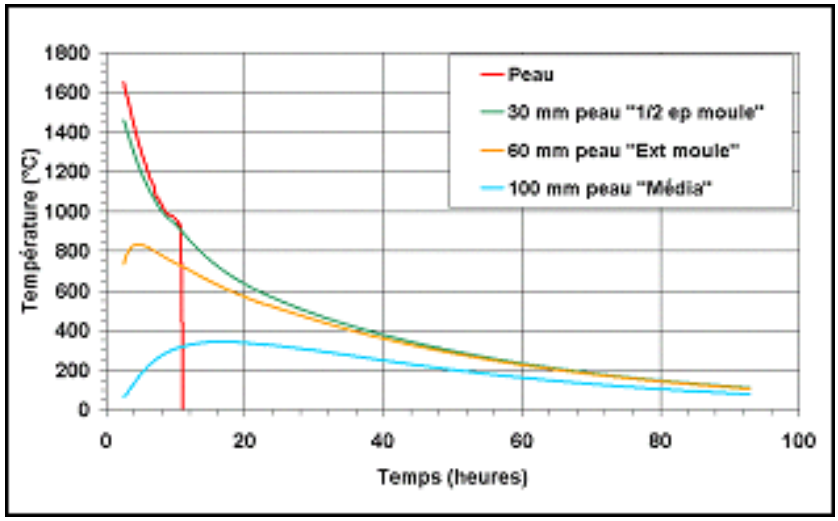
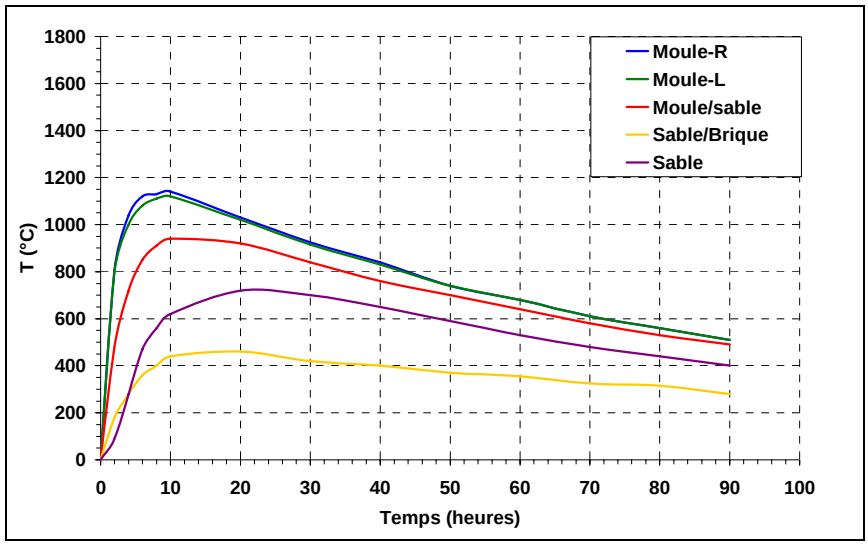


Figure 4-3 : Evolution de la température pour une dalle de réfractaire THTZ.

Figure 4-4 : Evolution de la température pour un bloc large AZS.



4.1.2 Approche numérique

A partir des évolutions des températures, certaines études *(Got80, Coc94I, Tra99)* ont permis de valider un modèle thermique donnant une bonne représentation du refroidissement dans le cas de produits réfractaires AZS. Ce paragraphe reprend les grandes lignes du modèle décrit par Cockcroft, les autres reposant essentiellement sur des hypothèses similaires. Les conditions d'échange thermique sont naturellement transitoires. L'évolution du flux de chaleur est régie essentiellement par la conductivité thermique et la capacité calorifique des différents constituants du système (1). On utilise l'équation de la chaleur (2), dont l'expression est rappelée ci-dessous, dans laquelle h représente le coefficient de transfert de chaleur et k la conductivité thermique. A cela vont s'additionner des phénomènes de convection naturelle et de radiation vers l'extérieur.

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(k\frac{\partial T}{\partial z}\right)=\rho C_p\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) \quad (1) \qquad t>0,\quad q=-k\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)=h\Delta T \quad (2)$$

Des hypothèses simplificatrices sont faites, telles que la non considération du phénomène de convection naturelle dans le liquide fondu. Les conditions de symétrie du système permettent de ne considérer qu'un quart de la structure pour la réalisation des calculs thermiques (voir Figure 4-5). La définition de l'état initial du système suppose un remplissage instantané du moule, une température de liquide fondu uniforme de 1870°C ainsi qu'une température de moule et de caisse égale à 25°C.

Les enthalpies de solidification des deux matériaux qui atteignent des valeurs de 760 kJ/kg pour l'AZS et 671 kJ/kg pour le THTZ sont prises en compte dans le calcul. L'intégration de ce paramètre est faite par l'intermédiaire de la méthode enthalpique *(Mor78, Vil04, Ven05)* qui consiste à augmenter la valeur de l'enthalpie dans le domaine compris entre la température de liquidus (1820°C pour AZS) et de solidus (1750°C pour AZS), comme indiqué par la Figure 4-6.

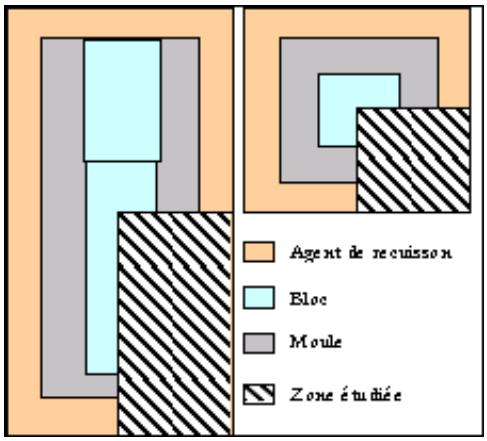


Figure 4-5 : Système considéré pour le calcul thermique.

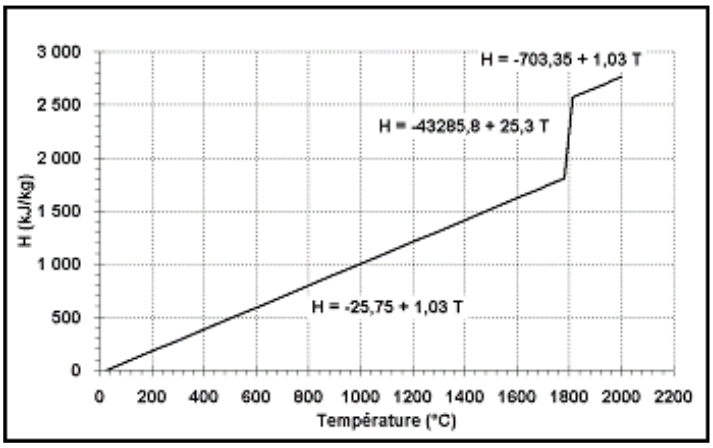


Figure 4-6 : Variation de l'enthalpie pour un produit AZS.

La variation des températures au sein du bloc, présentée dans la Figure 4-7, provient de la simulation de la recuisson sans transfert d'un bloc large AZS, effectuée au Centre de Recherche Saint-Gobain de Northboro *(Tra99)*.

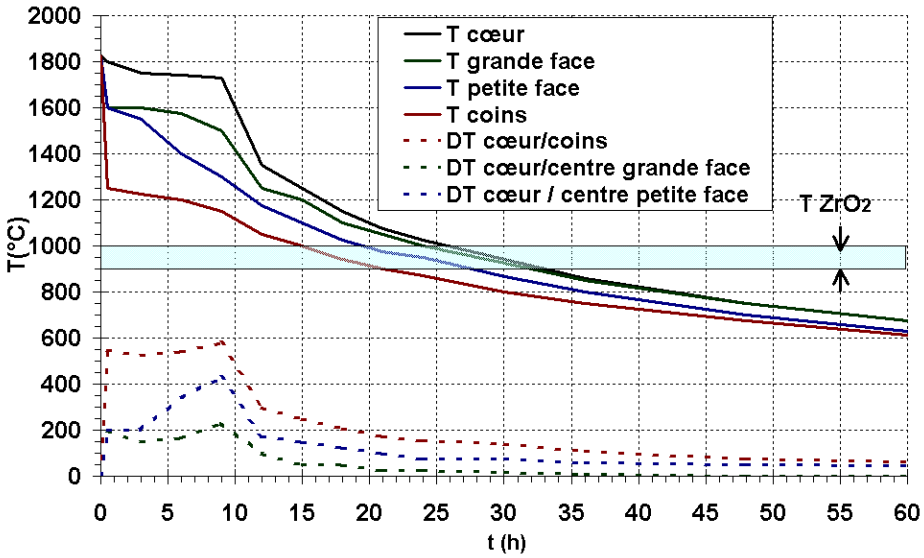


Figure 4-7 : Evolution de la température et des gradients thermiques dans un bloc large AZS.

La Figure 4-8 schématise les phénomènes affectant successivement un point quelconque du bloc électrofondu durant le refroidissement : la solidification, une phase de refroidissement durant laquelle le matériau est susceptible de fluer, la transformation rapide de la zircone, de nouveau une phase de refroidissement avec un comportement viscoplastique et enfin le refroidissement en conditions élastiques avec possibilité d'endommagement. Chacun de ces phénomènes n'intervient bien sûr pas simultanément dans tous les endroits du bloc, les fronts se propagent de la surface vers le cœur et les vitesses de refroidissement sont d'autant plus lentes qu'on s'approche de ce dernier. La solidification de la surface est quasiment instantanée, alors que celle du cœur ne débute que neuf heures après la coulée. La transformation de la zircone ne débute qu'au bout de 15 heures de refroidissement, pour s'achever au cœur du bloc réfractaire AZS au terme de 30 heures de refroidissement.

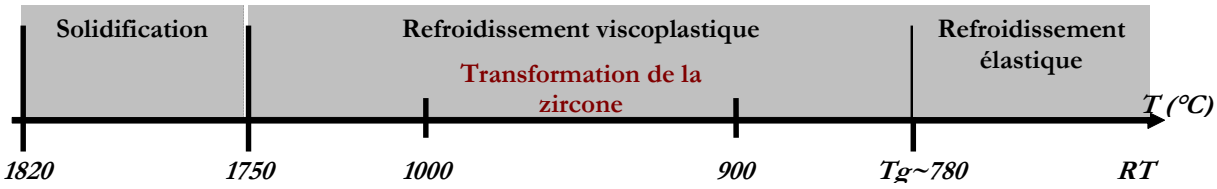


Figure 4-8 : Définition des divers domaines d'évolution de la température lors de la recuisson.

4.2 Phénomènes intervenant lors de la recuisson

4.2.1 Solidification

La période dite de solidification du réfractaire correspond, sur les coins et les faces du bloc, aux plus brutales variations de température (***chocs thermiques***), donc aux plus forts gradients. On constate, par exemple, que les coins du bloc (resp. faces) subissent un gradient thermique de 600°C (resp. 200°C) en quelques minutes.

On observe ensuite une diminution de température très lente autour de 1200°C, ce brutal ralentissement étant très probablement associé au phénomène de solidification qui tend à ralentir le refroidissement en apportant de l'énergie au système. Avec un effet retard, la brutale rupture de pente observée après le palier de solidification à cœur confirme cette hypothèse : le cœur étant la dernière partie à se solidifier, plus aucune enthalpie de solidification n'est disponible et le refroidissement s'accélère.

L'influence de cette énergie sur le ralentissement du refroidissement et donc sur le développement des contraintes résiduelles est très important. La Figure 4-9 illustre la sensibilité du modèle thermique à cette grandeur *(Coc94I)*. On confirme ainsi que cette chaleur latente influence de manière significative l'évolution de la température au cours de la recuisson des réfractaires électrofondus.

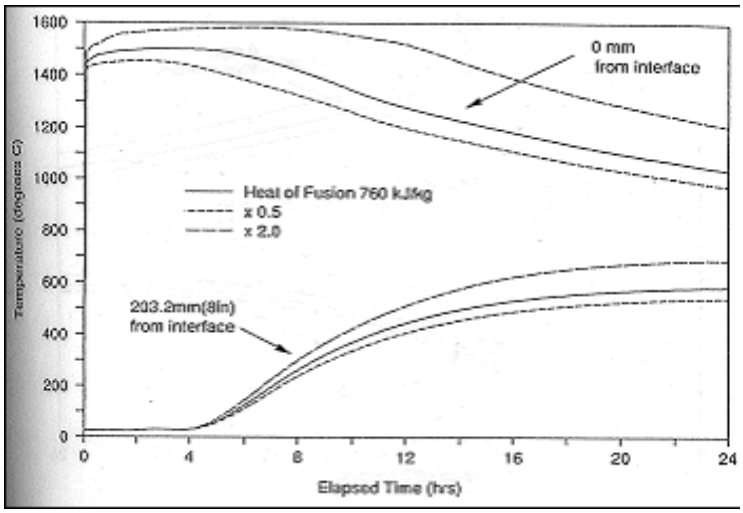


Figure 4-9 : Sensibilité du modèle à la chaleur latente de solidification. (Coc94I)

Il est probable que des contraintes se développent pendant la trempe de la surface du bloc, provoquant probablement des contraintes résiduelles après retour à l'ambiante. Ce choc thermique de la surface du bloc constitue néanmoins un mal nécessaire pour la création rapide d'une croûte solide autour du bloc, qui préviendra les déformations du moule et donc le bombement du bloc par fluage sous l'effet de la pression hydrostatique. Ce n'est pas le cas du calcul pris comme exemple ici, mais la formation rapide de cette croûte permettrait également, le cas échéant, de réaliser un transfert plus précoce du bloc.

4.2.2 Refroidissement en conditions viscoplastiques

Une fois la solidification achevée et pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse du verre (Tg~780°C), on considère que le réfractaire peut présenter une viscoplasticité, c'est à dire peut présenter des déformations de fluage.

C'est dans ces conditions que débute le changement de phase de la zircone (de quadratique en monoclinique), lorsque la température approche 1000°C, provoquant une augmentation de volume des grains de zircone (4% pour de la zircone pure, cf. §3.3). La tranche de zircone qui se transforme étant confinée dans le matériau alentour, sa dilatation empêchée la contraint en compression. Comme pour la solidification, un front de transformation se déplace progressivement de la surface vers le cœur du bloc. D'un point de vue mécanique, ce front se traduit donc par une "vague de compression" qui se propage vers le cœur, provoquant par réaction des tensions dans les zones de part et d'autre, ces contraintes venant se superposer aux contraintes d'origine thermique. A 1000°C, la viscosité de la phase vitreuse est déjà importante et, compte tenu de la vitesse de transformation très rapide de la zircone, il doit être difficile pour elle de « suivre » la vitesse de déformation imposée, donc d'accommoder entièrement le changement de volume. Il est donc probable que la transformation de la zircone s'accompagne d'un endommagement du réfractaire.

Puis, pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, le comportement des constituants des réfractaires peut être considéré comme élastique. C'est durant la période où zones à comportement élastique et zones à comportement viscoplastique cohabitent dans le bloc que se créent les contraintes résiduelles macroscopiques que l'on retrouvera dans le bloc à température ambiante. Pour traiter ce problème, il n'existe aucune solution analytique et le recours au calcul par éléments finis s'avère indispensable.

De nombreux travaux *(Per04, Rap98, Vin03, Sul04, Vil04)* se sont intéressés au développement des contraintes résiduelles lors du refroidissement en fonderie. Depuis une dizaine d'années, la recuisson des blocs de réfractaires électrofondus a été étudiée sous son aspect thermomécanique par différents auteurs *(Coc94II, Lu98, Tra99)*, en se focalisant principalement sur le refroidissement sans transfert d'un bloc d'AZS. Les simulations numériques sont toutefois demeurées thermoélastiques *(Coc94II, Wan99)*. Cette limitation est très importante car, non seulement le calcul surestime les contraintes pendant la transitoire thermique, mais il conduit également à des contraintes résiduelles nulles en conditions isothermes.

Des récents modèles de comportement *(Lu98, Tra99)* ont permis un plus grand réalisme dans le calcul des contraintes résiduelles, notamment en intégrant la différence de comportement en traction/compression par l'intermédiaire du critère de plasticité dissymétrique de Drucker-Prager (cf. équation (3)), avec une limite d'élasticité en compression dix fois supérieure à celle en traction.

$$\sigma_{eq} + 3\left\{\left(1-\frac{Y_t}{Y_c}\right)\Big/\left(1+\frac{Y_t}{Y_c}\right)\right\}\sigma_m = 2\frac{Y_t}{\left(1+Y_t/Y_c\right)} \quad (3)$$

A la fin du refroidissement, en termes de contraintes résiduelles, les contraintes d'origine thermique et celles dues à la transformation de la zircone se sont conjuguées pour créer finalement à cœur une zone de tension prise en sandwich entre deux zones de compression en surface *(Tra99)*. La Figure 4-10 représente les contraintes résiduelles moyennes calculées par ces auteurs pour un bloc large de réfractaire AZS à la fin du refroidissement.

On constate que les valeurs des contraintes résiduelles sont assez élevées, notamment en coin de bloc. Une limite de ce modèle est toutefois de considérer un comportement plastique du réfractaire alors que celui- ci est en réalité viscoplastique. Outre les erreurs quantitatives que cela doit fatalement entraîner sur les résultats du calcul, ce modèle se trouve en l'état incapable de prévoir l'influence de la vitesse de refroidissement sur les contraintes résiduelles, dont on connaît pourtant la grande importance en pratique.

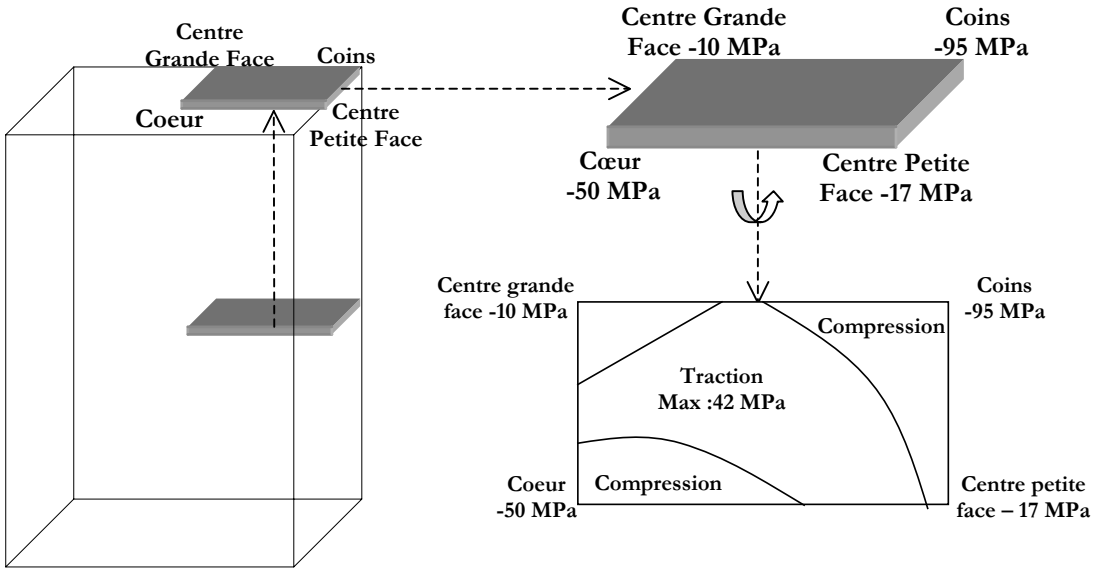


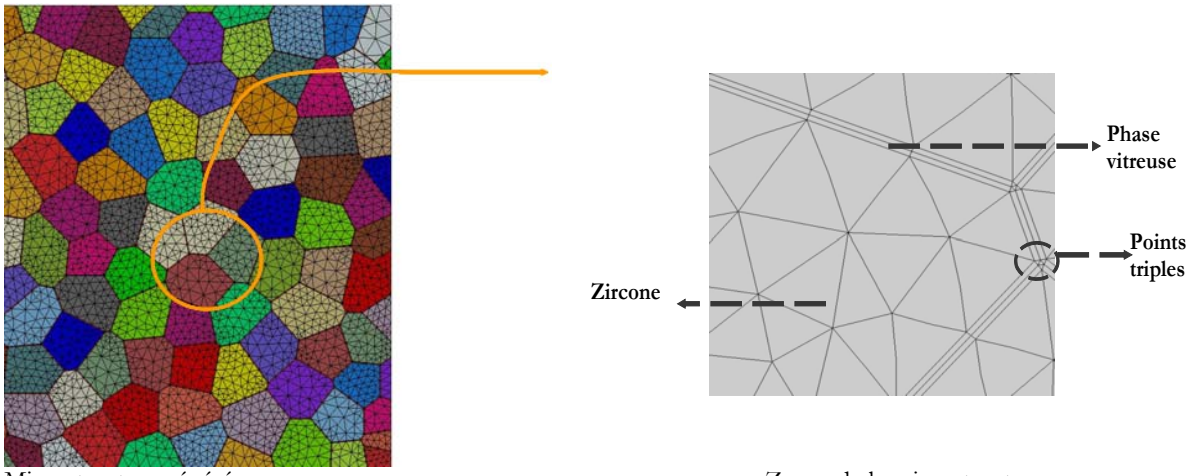
Figure 4-10 : Calcul des contraintes résiduelles moyennes au milieu d'un bloc large AZS.

4.2.3 Refroidissement en conditions totalement élastiques

Les comportements des constituants des réfractaires sont ici purement élastiques. Par conséquent, le ***différentiel de dilatation entre les phases*** contenues dans le matériau ne pourra pas être accommodé par une quelconque déformation plastique ou visqueuse. Ce différentiel peut entraîner la création de contraintes de tension ou de compression dans les différentes phases, ainsi que des cisaillements interfaciaux, à l'origine de contraintes résiduelles locales, voire de microfissuration après retour à température ambiante (cf. §3.3.3).

Une simulation numérique de la microstructure du matériau a permis d'éclaircir le développement de ces contraintes locales en fonction des propriétés des phases constitutives, et de confirmer la microfissuration. Kamel Madi a réalisé un calcul thermoélastique simulant la fin du refroidissement d'un réfractaire THTZ de 600°C à la température ambiante *(Mas04)*. La modélisation de la microstructure est générée à partir d'une mosaïque de Voronoï *(Dec00, Dia02)* définissant les grains de zircone, séparés par une phase intergranulaire à

laquelle on attribue les propriétés de la phase vitreuse. Phase vitreuse et grains de zircone sont maillés séparément (cf. Figure 4-11). Dans ce matériau, la zircone (ie grains) possède un coefficient de dilatation thermique et un module d'élasticité très supérieurs à celui de la phase vitreuse (ie joints de grains) : le Tableau 4-1 récapitule les valeurs des propriétés des constituants utilisées pour le calcul thermoélastique.



Microstructure générée Zoom de la microstructure

Figure 4-11 : Représentation du maillage de la microstructure.

	Module d'élasticité (GPa)	Coefft de dilatation thermique (C^{-1})	Référence
Zircone monoclinique	238	$9\ 10^{-6}$	*(Chan91)*
Phase vitreuse	73	$6\ 10^{-6}$	*(Yeu04)*

Tableau 4-1 : Données utilisées pour la simulation du refroidissement d'un réfractaire THTZ de 600°C à l'ambiante.

Comme l'illustre la Figure 4-12, les contraintes maximales de compression apparaissent dans les joints de grains, sont parallèles aux facettes et valent en moyenne 130 MPa. Ces contraintes sont équilibrées par de faibles contraintes de tension (4 MPa) à la surface des grains de zircone. Les zones les plus critiques en tension sont les points triples de la phase intergranulaire avec des contraintes maximales de traction de 80 MPa. Aux interfaces zircone-verre on observe des contraintes de cisaillement importantes : 50 MPa en moyenne. Ces valeurs élevées confirment la forte probabilité d'un endommagement, par ailleurs pressenti expérimentalement.

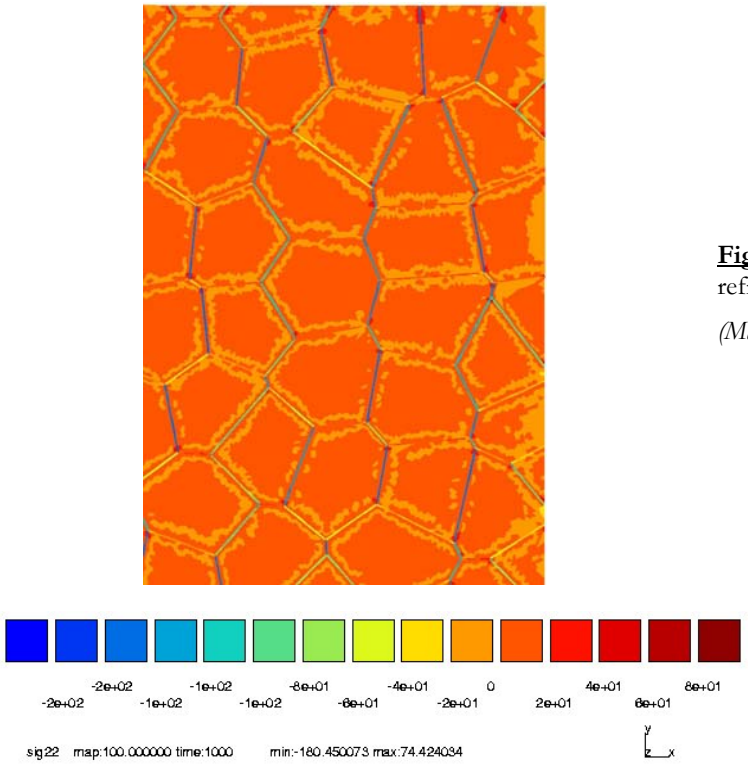


Figure 4-12 : Représentation de la simulation du refroidissement d'un bloc THTZ de 600°C à RT.

(Mas04)

4.3 Récapitulatif

Le refroidissement des réfractaires électrofondus provoque une succession de phénomènes, intervenant à des niveaux de températures différents. Le refroidissement n'étant pas isotherme (le refroidissement se fait des surfaces vers le cœur), ces phénomènes n'interviennent pas simultanément aux différents endroits des blocs, ce qui est à l'origine d'un refroidissement très hétérogène et donc complexe à traiter.

Aux hautes températures, la surface subit un important choc thermique. L'enthalpie de solidification joue un rôle important en ralentissant le refroidissement du bloc. Ensuite, l'augmentation de volume associée au changement de phase de la zircone génère une vague de compression de la surface vers le cœur. Cette contrainte se combine avec les contraintes d'origine thermique pour créer finalement, après retour à l'ambiante, à cœur, une zone de contraintes résiduelles de tension prise en sandwich entre deux zones de compression en surface.

En dessous de la température de transition vitreuse du verre, tous les constituants ont un comportement purement élastique. Le différentiel de dilatation entre les phases constitutives du réfractaire est à l'origine de la création de contraintes locales qui provoquent une microfissuration.

L'état final de contraintes résiduelles macroscopiques et d'endommagement du bloc conditionne son comportement en service et notamment lors de l'attrempage du four. Des calculs par éléments finis ont permis d'évaluer un ordre de grandeur de ces contraintes, mais leur intérêt reste limité par le fait qu'un comportement

plastique a été attribué au matériau. Nous nous sommes attachés dans ce travail à dépasser cette limite en caractérisant la viscoplasticité (i.e. le fluage) des réfractaires électrofondus.

Chapitre 5

« Dispositifs Expérimentaux »

5 Dispositifs Expérimentaux

Ce chapitre sera consacré à la description des différents dispositifs expérimentaux utilisés en vue de l'identification du comportement en fluage des réfractaires électrofondus AZS et THTZ. Dans cet objectif, divers modes de sollicitations ont été utilisées : la flexion, la compression et la traction. Nous décrirons les dispositifs d'essai spécifiques développés pour cette étude, ainsi que les procédures expérimentales utilisées pour les essais de fluage.

5.1 Essai de flexion à haute température 97
5.1.1 Généralités 97
5.1.2 Dispositif expérimental 98
5.1.3 Analyse des résultats 99
5.2 Conception d'un dispositif de compression et de traction à haute température 101
5.2.1 Base du dispositif commune aux essais de compression et de traction 102
5.2.2 Dispositif de compression à haute température 107
5.2.3 Dispositif de traction à haute température 110
5.3 Procédures expérimentales 116
5.3.1 Essai de fluage anisotherme 116
5.3.2 Essai de fluage isotherme 117
5.4 Récapitulatif 119

La caractérisation thermomécanique des réfractaires électrofondus AZS et THTZ a nécessité le développement et l'exploitation de moyens spécifiques d'essais à haute température, comme la conception d'un nouveau dispositif original de traction à chaud. Dans cette partie, nous nous attacherons à leur description, en s'appuyant sur divers travaux *(Dys88, Viv88, Ien92, Pro00, Lem03, Col04).*

5.1 Essai de flexion à haute température

5.1.1 Généralités

La flexion est un mode de sollicitation très populaire pour la caractérisation thermomécanique des céramiques et des réfractaires. Cette technique présente de nombreux avantages d'un point de vue expérimental. Tout d'abord, elle permet de s'affranchir de géométries d'éprouvette et de systèmes d'amarrage complexes. De plus, le dispositif est généralement conçu de manière à ce que la ligne de charge travaille en compression. Ceci constitue un avantage important lorsque l'on travaille à haute température, puisque le risque de rupture des lignes d'amarrage, nécessairement constituées en céramique, s'en trouve diminué. Enfin, la flexion est intéressante pour la mesure du fléchissement de l'éprouvette : une faible microdéformation du matériau se traduit par une flèche importante, plus facile à mesurer.

Bien que cet essai soit facilement réalisable, quelques précautions doivent cependant être prises. Ainsi, l'usinage de l'éprouvette doit être soigné, afin d'éviter toute concentration de contrainte par gauchissement, pouvant fausser les résultats d'essai. Cela exige le parallélisme entre les faces d'appui, ainsi qu'un bon état de surface, particulièrement de la face en tension. De plus, pour s'assurer d'une répartition symétrique de la charge, des systèmes articulés sont couramment utilisés.

L'essai de flexion se décline généralement sous deux formes : l'essai de flexion trois points et l'essai de flexion quatre points, comme l'illustre la figure ci-dessous.



Figure 5-1: Différents modes de flexion : 3 points (a) et 4 points (b).

5.1.2 Dispositif expérimental

Pour la réalisation de nos essais de fluage en flexion, un mode de sollicitation en flexion 4 points a été choisi. Le dispositif de sollicitation utilisé, dont la Figure 5-2 donne une représentation, a été conçu et réalisé au Centre des Matériaux de l'ENSMP. Les essais sont effectués à partir d'éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 150 x 25 x 15 mm^3 sollicitées avec un entraxe intérieur de 40 mm, et un entraxe extérieur de 110 mm (cf. Figure 5-3).



Figure 5-2: Machine de flexion 4 points.

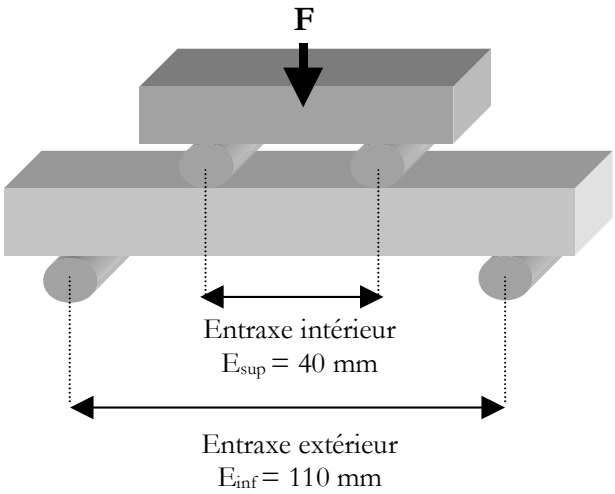


Figure 5-3: Caractéristiques de l'essai de flexion 4 points.

Le chauffage de l'échantillon est assuré par l'intermédiaire d'un four résistif équipé d'éléments chauffants en $MoSi_2$. La carcasse métallique externe est refroidie par circulation d'eau. De manière identique, la cellule de charge ainsi que le système d'extensométrie sont isolés des parties chaudes par un dispositif de refroidissement de type « water-jacket » en laiton. La régulation en température s'effectue par un thermocouple de type S (Pt, Pt Rh 10%) placé près de l'éprouvette. Ce four permet d'atteindre des températures de 1600°C, mais, dans notre cas, l'utilisation de lignes de chargement en alumine interdit de dépasser 1500°C.

Les lignes de chargement, la platine de soutien de l'éprouvette, ainsi que les rouleaux d'appui de diamètre 10 mm sont en alumine frittée haute pureté (99,7% Al_2O_3). Tout le dispositif est monté sur une machine de traction-compression SCHENK.

La mesure du fléchissement s'effectue par l'intermédiaire d'un dispositif utilisé pour la première fois au Centre des Matériaux par P. Vivier *(Viv88)*, largement éprouvé depuis par de nombreuses études. Il repose sur une mesure, obtenue en zone froide à l'aide d'un capteur LVDT (± 2.5 mm), du déplacement relatif de deux palpeurs en alumine. Les deux tiges sont guidées par des douilles à billes dans le but de limiter les frottements et viennent en contact avec le palonnier supérieur et la platine inférieure sur laquelle repose l'éprouvette. Ce montage permet d'accéder au déplacement des points d'appuis et non à la flèche maximale, ce qui est différent en flexion 4 points.



Figure 5-4: Système d'extensométrie pour la flexion.

5.1.3 Analyse des résultats

L'analyse des résultats est faite par l'intermédiaire des grandeurs « déformation » et « contrainte » calculées respectivement à partir de la flèche et de la charge mesurées. En flexion 4 points, pour un comportement élastique du matériau testé, les équations (1) et (2) permettent le calcul des contraintes et déformations (σ et ε) à l'endroit où elles sont maximales. En élasticité, elles s'expriment en fonction de la flèche maximale f_m prise sous un chargement P, du module d'élasticité E, de la géométrie de l'éprouvette (épaisseur e, largeur b) et des entraxes de sollicitations (E_{ext} et E_{int}) :

$$\sigma^{élastique} = \frac{3\ P\ (E_{ext} - E_{\text{int}})}{2\ b\ e^2} \quad (1) \qquad \varepsilon^{élastique} = \frac{12\ e\ f_m}{3E^2_{\text{inf}} - (E_{ext} - E_{\text{int}})^2} \quad (2)$$

Dans notre cas, le dispositif expérimental nous donne accès au déplacement relatif des points d'appuis f_a. L'expression de la déformation devient alors :

$$\varepsilon^{élastique} = \frac{6\ e\ f_a}{(E_{ext} - E_{\text{int}})(E_{ext} + 2E_{\text{int}})} \quad (3)$$

Lorsque le comportement du matériau devient viscoplastique, par exemple lors d'un essai de fluage, la répartition des contraintes dans l'éprouvette devient plus complexe que la distribution linéaire élastique initiale.

Timoshenko montre qu'il existe une redistribution des contraintes dans l'échantillon au cours d'un essai de fluage *(Tim30)*. En supposant que le matériau suive une loi de Norton symétrique, il donne l'expression de la contrainte maximale, fonction de l'exposant de contrainte n, vue par la fibre la plus tendue à savoir :

$$\sigma_{\max}^{Timoshenko} = \frac{2\,n+1}{3n}\sigma_{\max}^{elastique}$$

On se rend compte que dans le cas d'un fluide newtonien, caractérisé par un exposant de contrainte égal à 1, on retrouve la valeur de contrainte calculée en élasticité. Par contre, dans le cas où n est supérieur à 1, on observe une diminution de la contrainte maximale au cours de l'essai : le fluage tend à uniformiser les contraintes dans la section. Dans notre cas, comme c'est souvent le cas pour les céramiques, nous verrons que la vitesse de déformation varie proportionnellement avec la contrainte appliquée. Par conséquent, à condition que le matériau suive la même loi de fluage en traction et en compression, le phénomène de redistribution des contraintes peut donc être négligé et les relations établies en élasticité restent applicables. Par contre, la forte dissymétrie observée généralement sur les céramiques et les réfractaires entre les comportements en fluage en traction et en compression pose un réel problème dans l'interprétation des essais de flexion, entre autres car elle provoque un déplacement du plan neutre.

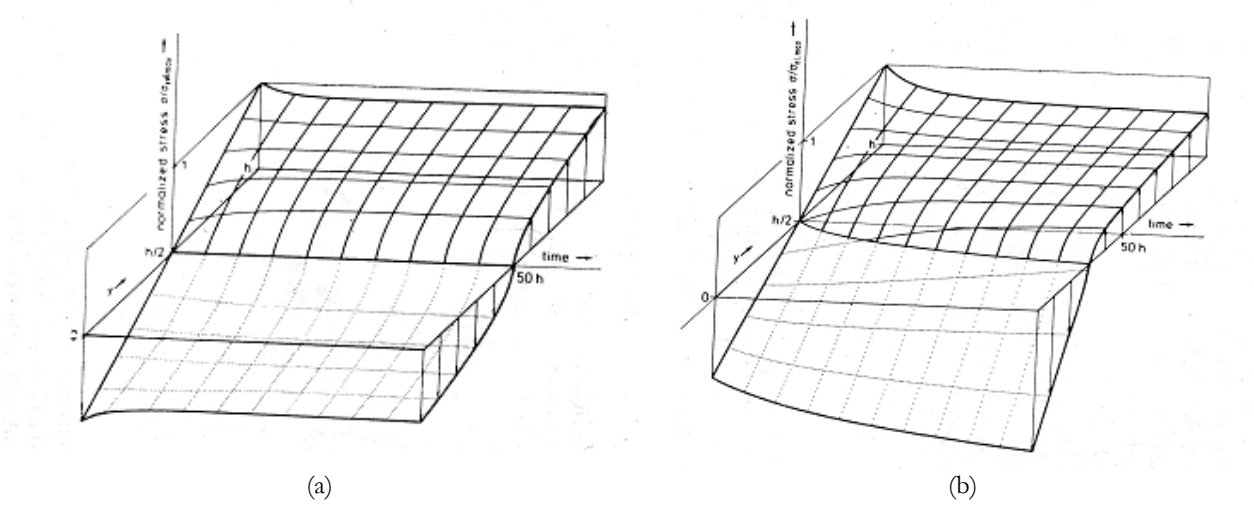
A partir de ces hypothèses, l'analyse des résultats de fluage en régime stationnaire pour la flexion est généralement faite à partir des calculs d'Hollenberg *(Holl71)*. L'expression de la déformation en fonction de la flèche mesurée sous les points d'appuis est de la forme :

$$\varepsilon^{\text{Hollenberg}} = \mathrm{K(n).y}$$

où $\mathrm{K(n)} = \dfrac{2\,e(n+2)}{(E_{ext} - E_{int})(E_{ext} + (n+1)E_{int})}$, n est l'exposant de contrainte de la loi de Norton.

Cette analyse impose quelques hypothèses telles que la conservation des sections droites planes (déformations inférieures à 2%) et un comportement en fluage du matériau identique en tension et en compression.

Depuis plusieurs années, divers travaux ont révélé des comportements en fluage dissymétriques pour les céramiques, entraînant une évolution sur la redistribution des contraintes *(Fer90)*. Une illustration de ce phénomène fut donnée par Cohrt *(Coh84)* en calculant la redistribution des contraintes au cours du temps (cf. Figure 5-5), redistribution d'autant plus importante que l'exposant de contrainte de la loi de Norton est élevé. Il montre que, dans le cas où l'évolution de la contrainte est symétrique, le plan neutre ne se déplace pas et les contraintes convergent rapidement vers la distribution prévue par Timoshenko. Dans le cas d'un matériau dissymétrique, le plan neutre se déplace vers la demi-éprouvette initialement en compression. Une évolution similaire, caractérisée par une diminution de la contrainte sur la surface en tension et un déplacement de l'axe neutre vers la face en compression est obtenue par Chuang *(Chu86)*.



(a) (b)

Figure 5-5: Profils de contraintes pendant le fluage en flexion d'une poutre en fonction du temps pour un matériau à comportement symétrique (a) ou dissymétrique (b).

Dans le cas où l'on cherche à identifier une loi de fluage, deux possibilités sont offertes. Soit on choisit d'intégrer les résultats des essais de flexion dans la base d'identification et il faut alors disposer d'outils de simulation numérique pour avoir une interprétation correcte. Ainsi, les méthodes actuelles *(Ien92, Lim97, Blo04)* ont recours à l'utilisation d'un calcul par éléments finis par méthode inverse. Un calcul couplé entre un optimiseur et un code de calcul par éléments finis permet de répondre à la question : quelles lois de fluage en traction et en compression permettent de décrire les évolutions de la charge et de la flèche observées lors des essais de flexion ? Une autre méthode, plus simple numériquement mais plus compliquée expérimentalement, consiste à identifier les lois de comportement à partir d'essais sous contrainte uniforme (traction et compression), puis à vérifier que ces lois décrivent bien le comportement observé en flexion.

C'est le choix que nous avons fait pour la caractérisation du comportement au fluage des réfractaires électrofondus AZS et THTZ. Néanmoins, pour une interprétation qualitative des essais de fluage, nous représenterons les contraintes et les déformations calculées à partir des formules d'élasticité.

5.2 Conception d'un dispositif de compression et de traction à haute température

Nos travaux nous ont donc conduit à la caractérisation du comportement en fluage à haute température en compression et en traction. Dans cette optique, il s'est avéré nécessaire de développer, au sein du laboratoire, un dispositif d'essai adapté à ce type de réfractaire. La Figure 5-6 en illustre une vue générale.

Le dispositif de chargement intégré à une machine d'essai classique est un système modulaire, conçu à partir d'une base commune, de façon à ce que le passage de la configuration de traction à celle de compression ne nécessite que le simple changement de la ligne de chargement. De plus, il est adapté aux matériaux étudiés, puisqu'il permet de tester des spécimens de dimensions suffisantes pour être représentatives de microstructures grossières, jusqu'à des températures avoisinant 1600°C.



Figure 5-6: Vue générale du dispositif de traction et de compression.

5.2.1 Base du dispositif commune aux essais de compression et de traction

La partie commune du dispositif est composée d'une machine d'essai, d'un four, de systèmes de mesure de déformation et de charge et d'un système d'acquisition des données (charge, allongement et température au cours du temps). Celle-ci est représentée par les Figures 5-7 et 5-8, dans la configuration la plus simple, celle de compression.

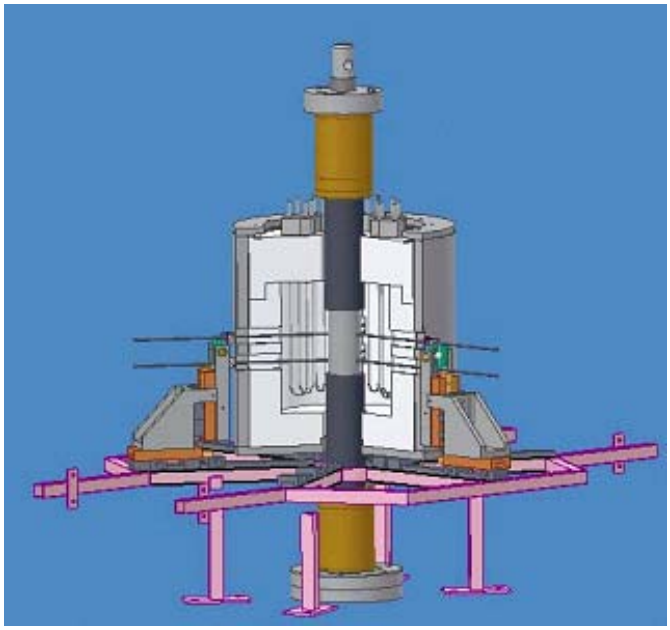


Figure 5-7: Représentation 3D de la base commune: exemple de la compression.

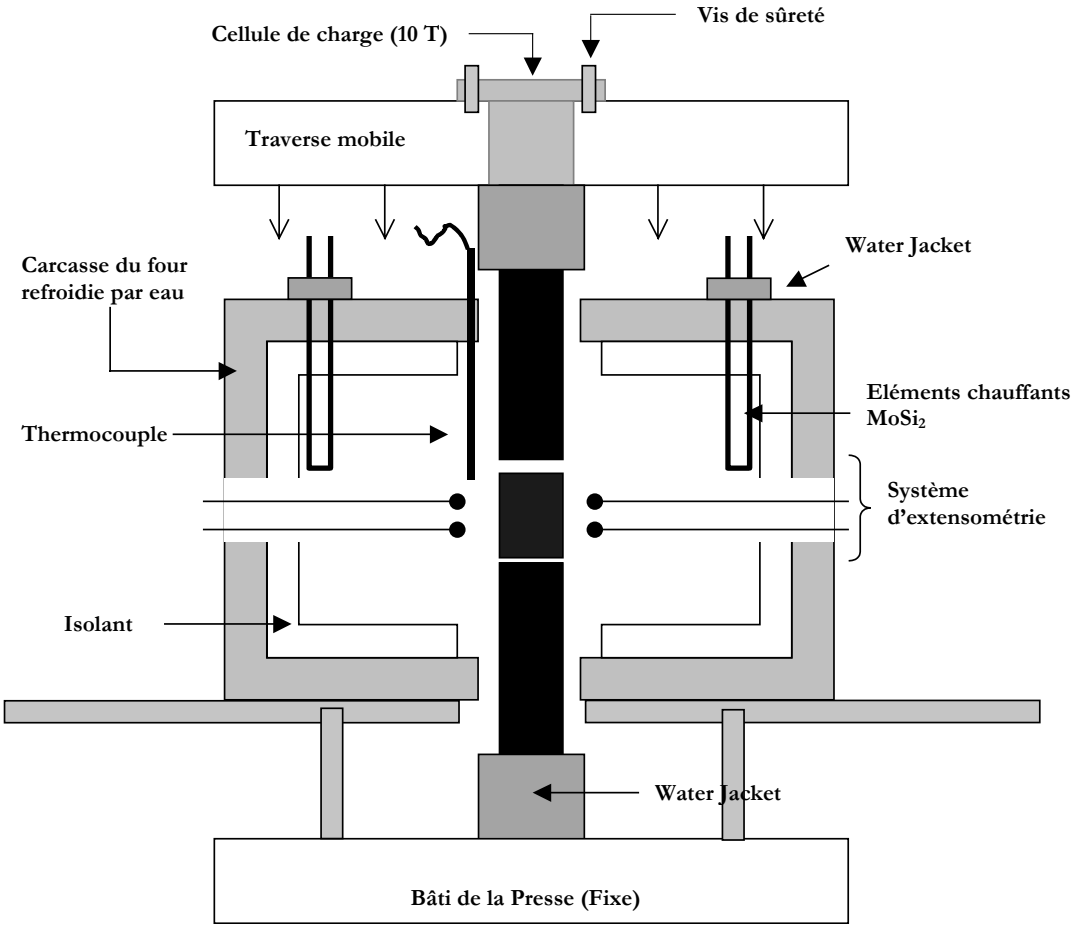


Figure 5-8: Schéma 2D de la base commune: exemple de la compression.

5.2.1.1 Machine d'essai

Notre choix s'est porté sur une machine électromécanique INSTRON 5882, illustrée par la figure ci-contre. Celle-ci est équipée d'une cellule de charge d'une capacité de 100kN et d'une interface de pilotage informatisée « 5800 console ». Le Tableau 5-1 répertorie quelques unes de ses caractéristiques.

Charge maximale (kN)	100
Vitesse minimale (mm/min)	0.001
Vitesse max (mm/min)	500
Course max de la traverse (mm)	1235
Espace entre les deux colonnes (mm)	575
Hauteur (mm)	2092
Largeur (mm)	1300
Profondeur (mm)	756
Poids (kg)	862

Tableau 5-1 : Caractéristiques de la machine Instron 5882.

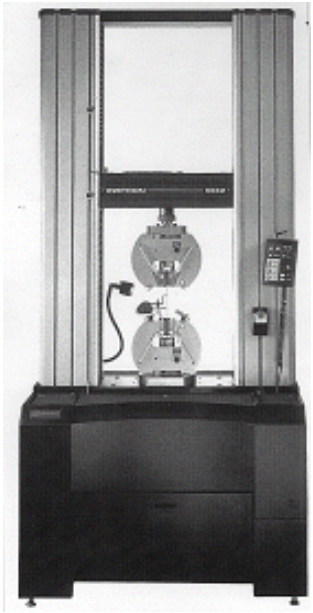
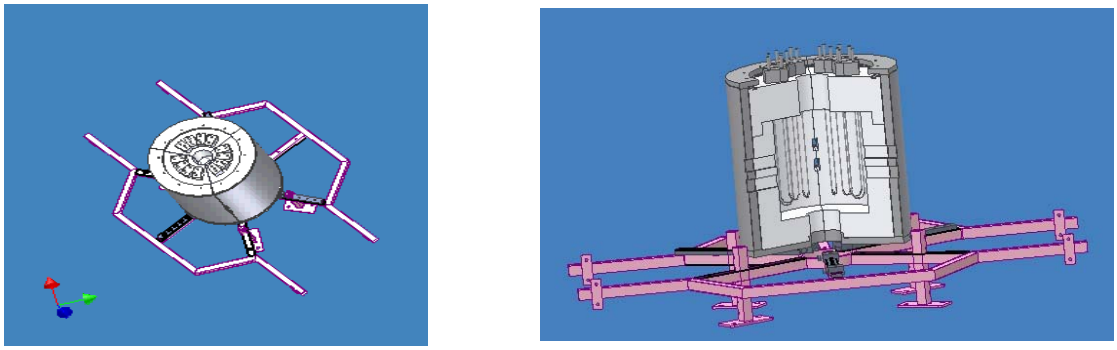


Figure 5-9: Machine Instron 5882.

5.2.1.2 Système de chauffe

Le système de chauffe est constitué d'un four résistif cylindrique, fonctionnant sous air, dont différentes vues sont représentées par la Figure 5-10. L'ouverture du four, en trois secteurs indépendants glissant sur des rails, permet d'accéder facilement à la zone de test.



(a) (b)

Figure 5-10: Représentation de différentes vues du four : de dessus (a) et en coupe (b).

Chaque secteur (cf. Figure 5-11) se compose :

- d'une carcasse métallique à double paroi refroidie par eau, fabriquée au laboratoire,
- de quatre éléments chauffants en $MoSi_2$ de type Super Kanthal,
- d'un bloc d'isolant fibreux « PROCELIT N173 », fabriquée par la société EUROSIL, pouvant supporter des températures jusqu'à 1700°C.



Figure 5-11: Secteur du four.



Figure 5-12: Câblage électrique d'un secteur du four.

Une attention particulière a été apportée au câblage électrique des éléments chauffants (cf. Figure 5-12), afin d'éviter un éventuel contact entre eux lors de leur utilisation dû à leur fluage : dans les branches adjacentes, le courant doit toujours s'écouler dans des directions opposées afin d'éviter l'attraction par forces électromagnétiques. De plus, les connexions des éléments chauffants sont elles aussi refroidies par un système de « water-jacket » afin de prévenir tout échauffement excessif pouvant conduire à la rupture des éléments.

La régulation en température est assurée par un thermocouple de type S (Pt + 10%Rh, Pt) dont le domaine d'utilisation s'étend de -50°C à 1760°C, associé à un programmateur « EUROTHERM ». Deux autres thermocouples, disposés dans les autres secteurs du four, permettent le contrôle de la température et de vérifier l'homogénéité thermique.

Cette dernière a été vérifiée, précisément dans la zone de mesure de la déformation de l'échantillon. Dans cet objectif, cinq thermocouples ont été placés sur toute la hauteur d'une éprouvette de compression, comme l'illustrent les Figures 5-13 et 5-14. La compression a été choisie car c'est lors de cet essai que les contacts entre lignes de chargement et éprouvette sont les plus intimes et donc les échanges thermiques les plus intenses. Cet essai a permis de vérifier que les écarts de température restaient limités à 1% dans la zone de mesure de la déformation par rapport à la consigne imposée.

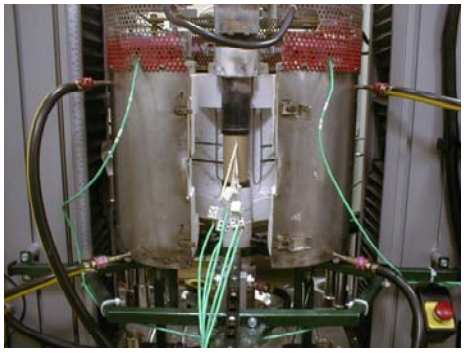


Figure 5-13: Vérification de l'homogénéité thermique.



Figure 5-14: Position des thermocouples sur l'éprouvette.

5.2.1.3 Mesure de déformation

Dans le cadre des mesures de la déformation à haute température, deux concepts principaux s'opposent *(Liu88)* : le premier, simple et répandu, consiste en une mesure par des palpeurs mécaniques en contact avec l'éprouvette tandis que l'autre, plus complexe, repose sur une mesure sans contact de type optique (par exemple extensométrie par ombrage laser).



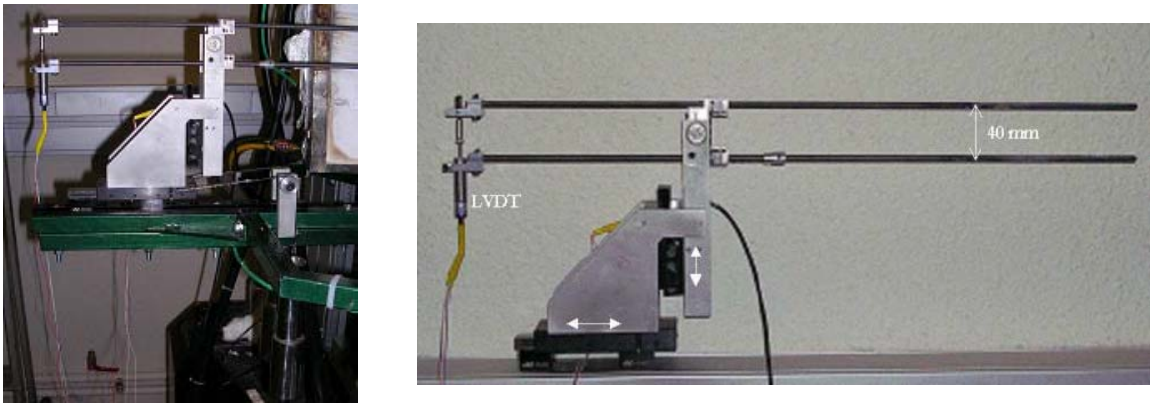
Figure 5-15: Disposition des extensomètres autour de l'éprouvette.

Nous avons ici opté pour la première solution, moins onéreuse et plus facile à mettre en œuvre. Ainsi, la mesure de la déformation des éprouvettes de compression et de traction s'effectue par l'intermédiaire de trois systèmes extensométriques à contact, placés à 120° autour de l'éprouvette (cf. Figure 5-15). On peut ainsi vérifier l'alignement satisfaisant de l'éprouvette et on considèrera comme résultat final la valeur moyenne calculée à partir des trois mesures réalisées, afin de s'affranchir d'éventuels mésalignements mineurs de l'échantillon.

L'extensomètre utilisé, dont le principe est inspiré des travaux de thèse de P. Ienny *(Ien92)*, est représenté par les figures 5-16 (a) et (b). La longueur de jauge est égale à 40 mm. La déformation est mesurée dans la zone froide grâce à un renvoi mécanique et un capteur LVDT à noyau libre « RDP D5/100HK/L10 » possédant une course de ± 2.5 mm. Ce genre d'extensomètre exige d'appliquer une force de rappel pour le maintien du contact avec l'éprouvette, cette charge devant toutefois être suffisamment faible pour prévenir toute indentation de l'éprouvette et tout fluage des palpeurs. Dans notre cas, le maintien du contact est assuré par un système de contrepoids (poulies et poids morts), agissant sur les extensomètres libres de glisser radialement sur des paliers à billes.

Pour la réalisation des palpeurs (∅ = 5 mm, L = 500 mm), nous avons choisi le carbure de silicium fritté, plus réfractaire que l'alumine, afin de limiter les risques de flambement en fluage des tiges extensométriques.

La stabilité du signal extensométrique, indispensable à la mesure des très faibles déformations affichées par nos matériaux, est obtenue grâce à une salle d'essai régulée en température et en humidité relative. La résolution de mesure atteinte est de l'ordre du micromètre.



(a) (b)

Figure 5-16: Système d'extensométrie monté sur le dispositif (a) et seul (b).

5.2.1.4 Enregistrement des données et sécurités

L'enregistrement des données est réalisé par l'intermédiaire du logiciel ATS enregistrant les différents signaux à savoir la température, la charge et la déformation.

Quelques systèmes de sécurité spécifiques ont également été ajoutés au dispositif. Ainsi, en cas de rupture du thermocouple et/ou de problème de débit d'eau (pression fixée à 1,5 bar), une sécurité coupe l'alimentation électrique. De plus, dans l'objectif de ne pas endommager la cellule de charge, des vis "fusibles" de fixation en laiton sont dimensionnées pour se rompre à une charge inférieure à la capacité de la cellule, actionnant également un coupe-circuit qui bloque la machine d'essai. La Figure 5-17 représente cette dernière sécurité machine.

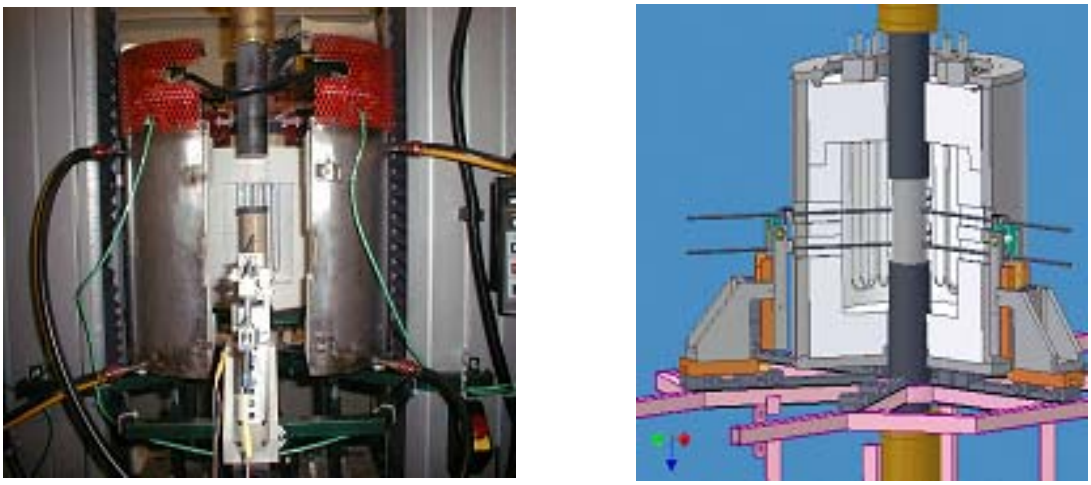


Figure 5-17: Sécurité sur la cellule de charge..

5.2.2 Dispositif de compression à haute température

5.2.2.1 Généralités

A partir de cette base, un système de chargement en compression, d'une conception assez classique, vient se greffer au dispositif. : il est illustré par les figures ci-dessous.



(a) (b)

Figure 5-18: Dispositif expérimental de compression photographié (a) et schématisé (b).

Comme dans le cas de la flexion, les éprouvettes de compression sont de géométrie relativement simple : dans notre étude, nous avons choisi de travailler avec des éprouvettes cylindriques de diamètre 50 mm et de hauteur 100 mm. Les deux extrémités des échantillons sont rectifiées pour en garantir le parallélisme et la planéité. Cet essai permet de tester un volume de matière assez important (environ 200 cm^3) avec une mise en œuvre relativement facile.

Le calcul des contraintes et des déformations s'appuient sur des formules classiques (4) et (5), fonction de la charge appliquée P, de la section résistante S et de la déformation mesurée Δl sur une longueur de jauge l.

$$\sigma = \frac{P}{S} \quad (4) \qquad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (5)$$

5.2.2.2 Ligne de chargement

Comme pour les palpeurs extensométriques, les niveaux de température des essais de compression, nous imposent le choix d'un carbure de silicium pressé isostatiquement puis fritté pour réaliser la ligne de chargement (carbure de silicium HEXOLOY élaboré par Saint-Gobain Carborundum). Le Tableau 5-2 résume quelques caractéristiques de ce produit. Deux disques d'appui, également en carbure de silicium, sont intercalés entre l'éprouvette et les lignes de chargement, en vue de protéger ces dernières d'éventuelles réactions chimiques avec le matériau de l'éprouvette. Une représentation de la ligne est donnée par la Figure 5-19.

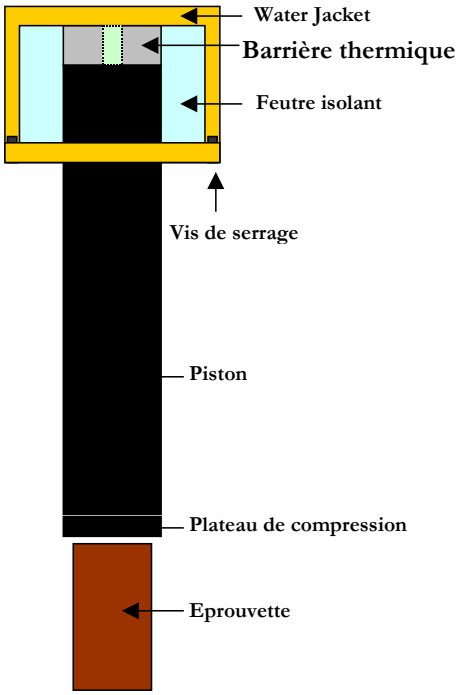


Figure 5-19: Schéma de la ligne de chargement en compression.

	HEXOLOY
Densité (g/cm³)	3.10
Résistance en compression (MPa)	3900
E (GPa)	410
α (x10⁻⁶ /K)	4.02
T max utilisation sous air (°C)	1900
Conductivité thermique (W/mK)	125.6 à RT 102.6 à 200°C 77.5 à 400°C

Tableau 5-2 : Propriétés du carbure de silicium HEXOLOY.

Ce carbure de silicium offre une bonne tenue mécanique à chaud, conjuguée à une bonne résistance aux chocs thermiques. En revanche, sa conductivité thermique élevée nous oblige à prévoir une barrière thermique, afin de protéger le capteur de force d'une température excessive et de limiter les pertes thermiques. Au cours de l'étude, le cylindre plein en SiC a d'ailleurs été remplacé par un tube ($\varnothing_{int}$ = 40 mm, $\varnothing_{ext}$ = 52 mm, h = 300 mm) de façon à limiter ces pertes qui provoquaient une sollicitation excessive du four. Comme barrière thermique, nous utilisons une couronne en réfractaire électrofondu à très haute teneur en zircone ($\varnothing$ = 60 mm, h = 50 mm) qui conjugue une conductivité thermique modérée et une bonne résistance mécanique en compression. La

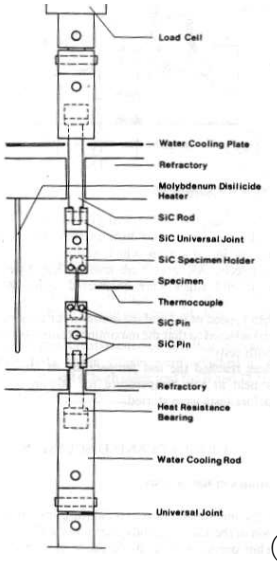
protection des capteurs est complétée par un système de refroidissement par circulation d'eau entre les lignes de chargement et la machine d'essai.

5.2.3 Dispositif de traction à haute température

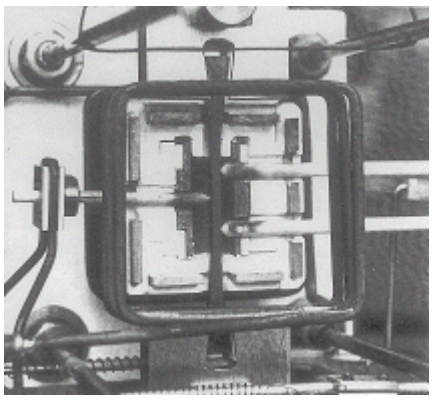
5.2.3.1 Généralités

Dans le domaine des céramiques et des réfractaires, les essais de flexion et de compression sont les plus répandus pour la caractérisation mécanique à haute température. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment (§ 5.1.3), dès que le comportement du matériau devient non linéaire, l'interprétation des essais de flexion devient délicate. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des céramiques qui présentent des comportements en fluage différents en traction et en compression. L'essai de traction devient alors un moyen de plus en plus répandu parce que, générant un état de contraintes uniforme, il n'exige pas une interprétation numérique sophistiquée des résultats. En contrepartie, la conception d'un essai de traction à haute température pose de nombreux problèmes technologiques, notamment du point de vue de la géométrie de l'éprouvette et de son amarrage.

L'analyse des différentes machines de traction existantes révèle un type d'amarrage dit **à « chaud »** , lequel utilise un système de chauffe englobant éprouvette et mors, et un dit **à « froid »** où un système de chauffe est localisé sur la partie central de l'éprouvette, amarrée à ses extrémités à des températures très inférieures. La Figure 5-20 a) (resp. 5-20 b)) illustre deux exemples de ces modes d'amarrage.



(a)



(b)

Figure 5-20: Exemple de dispositifs expérimentaux de traction à amarrage à chaud (a) et à froid (b).

On recense diverses géométries d'éprouvettes de traction, imposées par le choix du système de fixation (par exemple vissage, épinglage, collage, serrage…). La Figure 5-21 en représente quelques exemples *(Gra88)*. Actuellement, la tendance est au développement d'éprouvettes circulaires avec un épaulement pris dans un

dispositif d'attache droit ou biseauté (type "os de chien" ou "queue d'aronde"). La Figure 5-22 en donne une illustration *(Ohj88)*. Les autres reposent essentiellement sur le principe d'attache par goupillage dans les trous circulaires d'éprouvettes plates ou encore l'utilisation d'épaulement comme soutien de l'éprouvette. Ces derniers sont principalement utilisés dans le cas d'amarrage à chaud et sont alors à base de SiC.

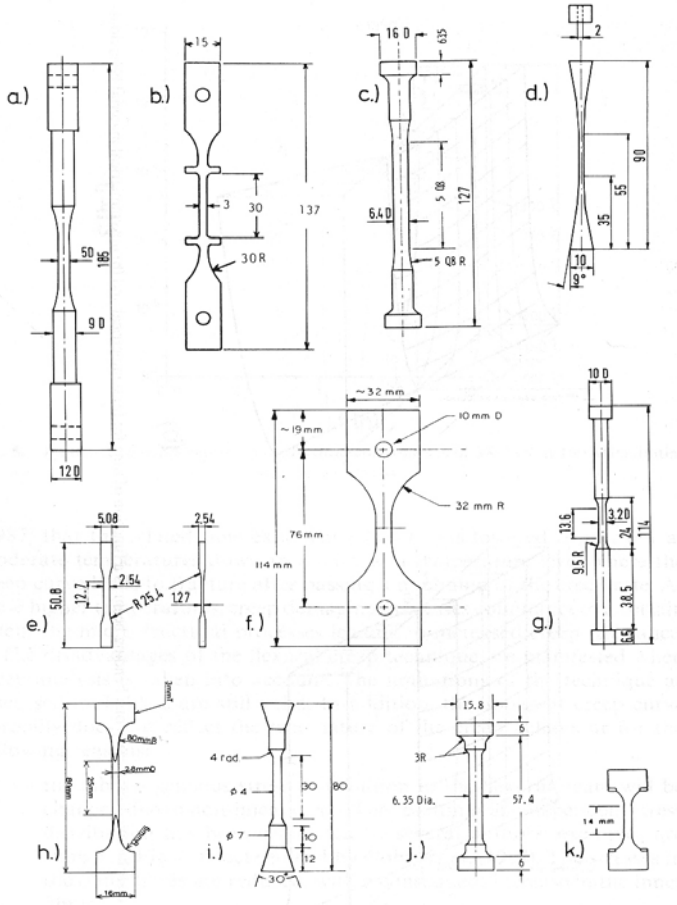
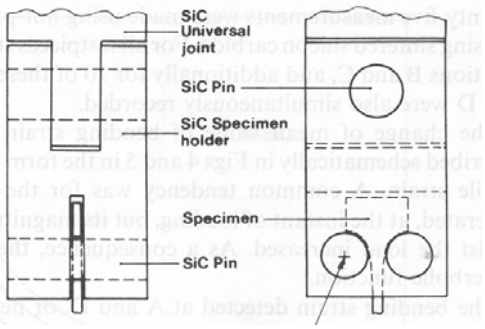
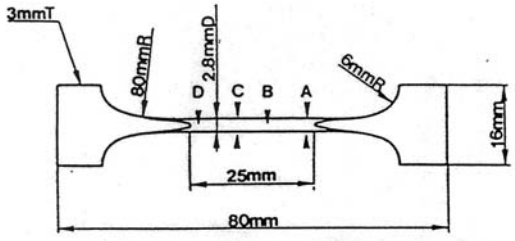


Figure 5-21: Géométrie de différentes éprouvettes de traction proposée par (a) Morell 1972, (b) Kawai et al.1984, (c) Langer et al.1979, (d) Grathwohl 1988, (e) Mah et al. 1985, (f) Govila 1982, (g) Boussuge et al. 1982, (h) Ohji 1988, (i) Birch et al. 1978, (j) Kossawsky 1974, (k) Wiederhorn et al. 1988



Système d'attache



Eprouvette de traction type « os de chien »

Figure 5-22: Illustrations d'une éprouvette type « os de chien » et de son système d'attache**.**

L'une des clés du succès dans la réalisation d'un test de traction sur des matériaux fragiles est l'application d'une contrainte purement uniaxiale, ce qui implique l'élimination de tout effort parasite (flexion ou torsion), susceptible d'être créé par la fixation ou l'amarrage de l'éprouvette. Ce bon alignement conditionne l'uniformité du champ de contraintes et, par conséquent, la validité des résultats obtenus, aussi bien du point de vue du fluage que de la rupture *(Ama88)*. Christ et Swanson *(Chr76)* ont montré qu'un décalage même faible de cet alignement (25 μm) entraîne rapidement des erreurs sur la valeur des contraintes appliquées de l'ordre de 5%. Les erreurs d'alignement sont essentiellement causées par :

- des systèmes d'amarrage inférieur et supérieur qui ne sont pas alignés,
- un axe de la tête d'éprouvette qui ne coïncide pas avec celui des mors,
- une symétrie de l'éprouvette qui, elle-même, n'est pas respectée indépendamment de la ligne d'amarrage.

Si les deux derniers points imposent la nécessité de soigner l'usinage des éprouvettes et des mors, le premier tend à préconiser l'utilisation de dispositifs auto-alignants (souples) de mise en charge.

Toutes ces conditions aux limites (éprouvette, amarrage, four, mesure) ont orienté certains choix dans la conception de notre machine de traction. Ainsi, en dépit de sa plus grande complexité de mise en œuvre, nous avons choisi ici un **amarrage à chaud**, qui présente l'avantage d'une meilleure isothermie de l'éprouvette. De plus, la recherche d'une simplification et d'une fiabilisation du dispositif de fixation de l'éprouvette nous a conduit à l'utilisation **d'un système de chargement inversé et d'une géométrie d'éprouvette de traction originale**. Enfin, le bon alignement et la répartition de la charge ont été assurés par **l'emploi de vérins hydrauliques**. Le dispositif expérimental développé est illustré par les Figures 5-23 et 5-24.

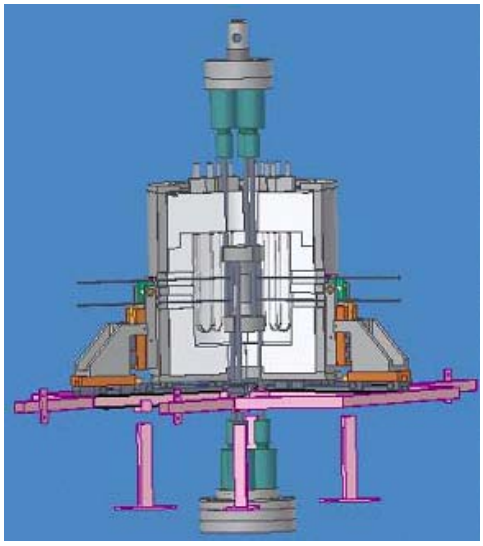


Figure 5-23: Représentation du dispositif de traction.

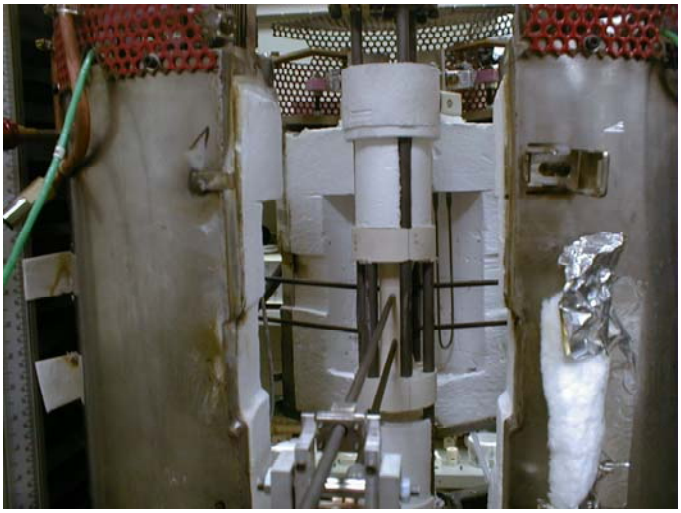


Figure 5-24: Photographie du dispositif de traction.

5.2.3.2 Eprouvette de traction

La taille des défauts intrinsèques au matériau, ainsi que celle de sa microstructure, nous imposent de travailler avec des éprouvettes de traction d'un volume suffisant pour être représentatif. L'éprouvette en position est représentée schématiquement sur la Figure 5-25, et le tableau 5-3 répertorie les dimensions et la géométrie de l'éprouvette.

La principale différence avec d'autres éprouvettes de traction se situe dans l'usinage des têtes d'amarrage ou de support. On constate la présence de trois lumières à 120° sur la face inférieure et la face supérieure, les deux groupes étant décalés de 60°. Ces encoches sont nécessaires au passage de tiges en SiC utilisées dans le système de chargement inversé, dont le principe sera expliqué un peu plus tard.

Volume utile (mm^3)	(∅ 25 x 50) = 24 543
Longueur de jauge (mm)	40
Diamètre des encoches (mm)	12
Epaisseur des têtes d'amarrage (mm)	26
Longueur de raccordement (mm)	24
Longueur max. de l'éprouvette (mm)	150
Diamètre max. de l'éprouvette (mm)	72

Tableau 5-3 : Caractéristiques dimensionnelles de l'éprouvette de traction.

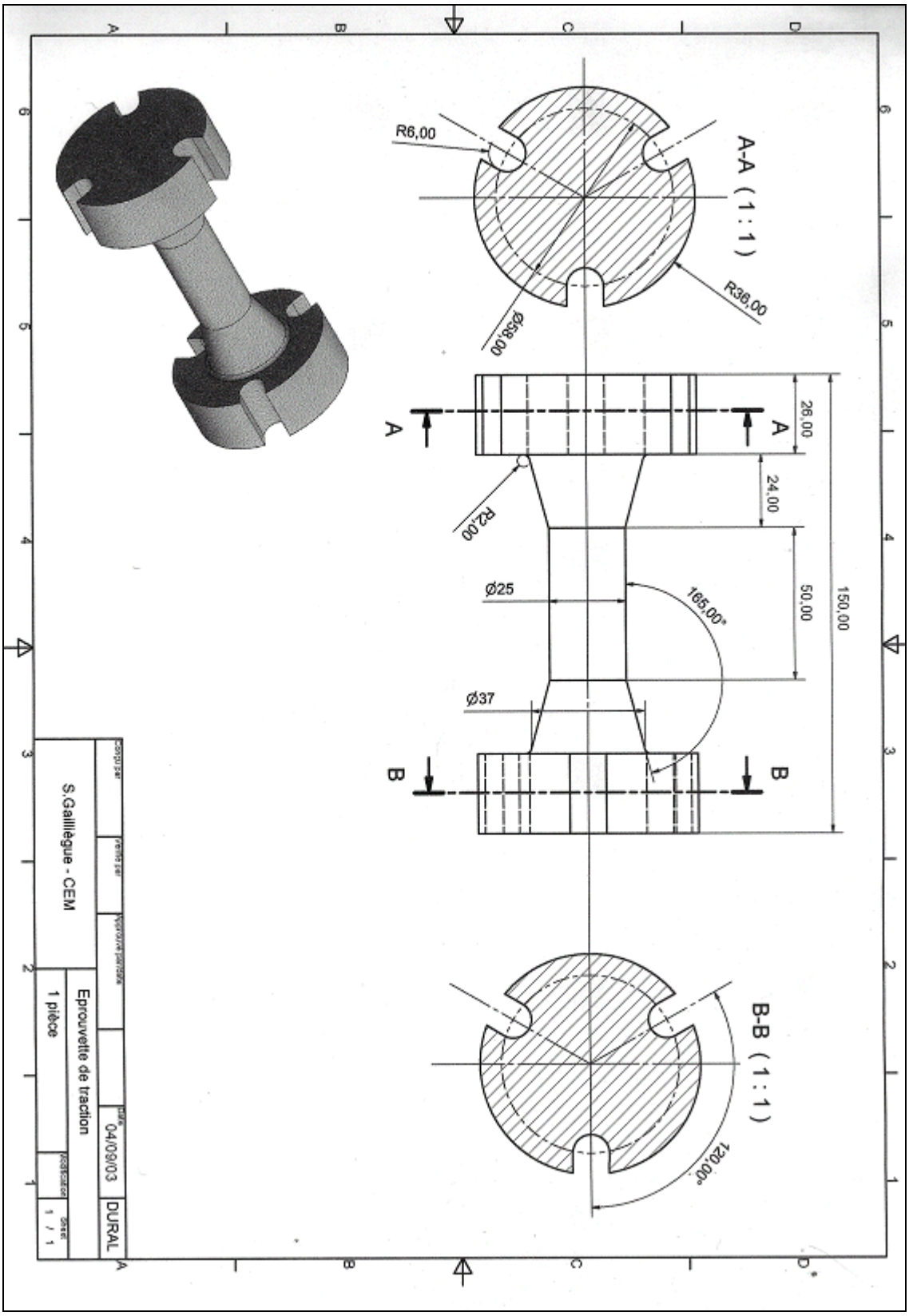


Figure 5-25: Dessin de définition de l'éprouvette de traction.

5.2.3.3 Système de chargement inversé

Notre machine de traction fonctionne avec un système de chargement inversé. Celui-ci présente l'avantage de générer des contraintes de traction dans l'échantillon, avec un dispositif de chargement travaillant uniquement et entièrement en compression. L'objectif principal de cette technique est d'éviter l'emploi de systèmes de serrage (mors), souvent source des problèmes d'assemblage et de collage à haute température, et générateur d'efforts de flexion et/ou de torsion parasites. De plus, elle présente l'avantage de limiter fortement les risques de rupture des différents éléments constitutifs de la ligne de chargement qui travaillent en compression.

Ce dispositif de chargement inversé est constitué de deux blocs identiques, l'un mobile (solidaire de la traverse), l'autre fixe (solidaire du bâti). Chaque bloc, représenté par la Figure 5-25, se compose de trois poussoirs en carbure de silicium (∅ = 10 mm, L = 370 mm) fixés sur des water-jackets, le tout supporté par trois vérins hydrauliques reliés entre eux. La fonction de ces vérins est d'assurer une égale répartition de la charge entre les trois poussoirs, et de prévenir ainsi toute flexion parasite. La Figure 5-26 illustre le principe de fonctionnement : les poussoirs du bloc supérieur « traverse » (resp. inférieur « bâti ») passent à travers les encoches supérieures (resp. inférieures) de l'éprouvette et appuient sur l'épaulement de sa face inférieure (resp. supérieure). Pour générer des contraintes de traction dans l'éprouvette, il suffit alors de rapprocher la traverse de la machine d'essai du bâti (travail en compression).

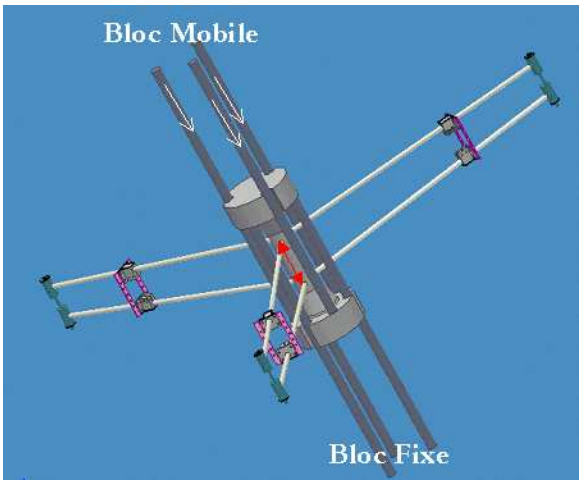


Figure 5-26: Principe de chargement inverse.



Figure 5-27: Bloc de chargement pour la traction.

5.2.3.4 Alignement du dispositif de traction

Différents systèmes (vérins, bague de centrage) ont été intégrés au dispositif afin d'assurer au mieux l'alignement de l'éprouvette.

Des bagues de centrage, qui se fixent sur l'éprouvette au montage ont été fabriquées et utilisées pour aligner et positionner initialement les 6 poussoirs sur l'éprouvette. On garantit ainsi, d'un essai sur l'autre, la

reproductibilité du positionnement des tiges sur l'échantillon. La Figure 5-28 illustre le montage des bagues de centrage sur l'éprouvette, en (a) vue de dessus et en (b) vue de dessous.

La capacité des vérins à assurer une répartition équitable de la charge a été vérifiée à froid à l'aide d'une éprouvette en dural équipée de jauges de déformations aux trois endroits où les mesures extensométriques sont réalisées. Lors d'une application d'une charge, l'observation d'une déformation identique sur les trois jauges et conforme à celle fournie par les extensomètres nous a permis de vérifier la bonne répartition de la charge ainsi que l'axisymétrie du dispositif. Le dispositif de traction est représenté en position d'essai par la Figure 5-29.

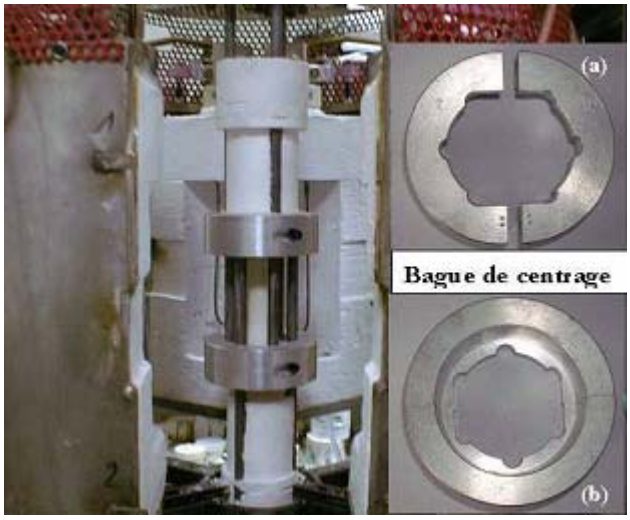


Figure 5-28: Montage des bagues de centrage sur le dispositif.

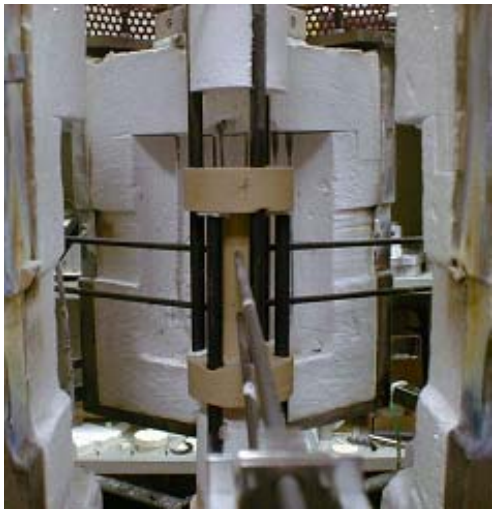


Figure 5-29: Montage final avant essai.

Comme pour la compression, les relations (4) et (5) du § 5.2.2.1 ont été utilisées pour calculer contraintes et déformations.

5.3 Procédures expérimentales

Les essais de fluage réalisés sont de deux natures : **essai de fluage anisotherme et essai de fluage isotherme**. Les procédures expérimentales associées sont communes aux différents essais mécaniques (compression, traction et flexion).

5.3.1 Essai de fluage anisotherme

L'essai de fluage anisotherme est un essai préliminaire destiné à appréhender le comportement en fluage du matériau. Il consiste en un suivi de la déformation consécutive à l'application d'une charge constante pendant un cycle thermique défini. L'application de la charge ainsi que le suivi de la déformation est réalisée dès le début de l'essai.

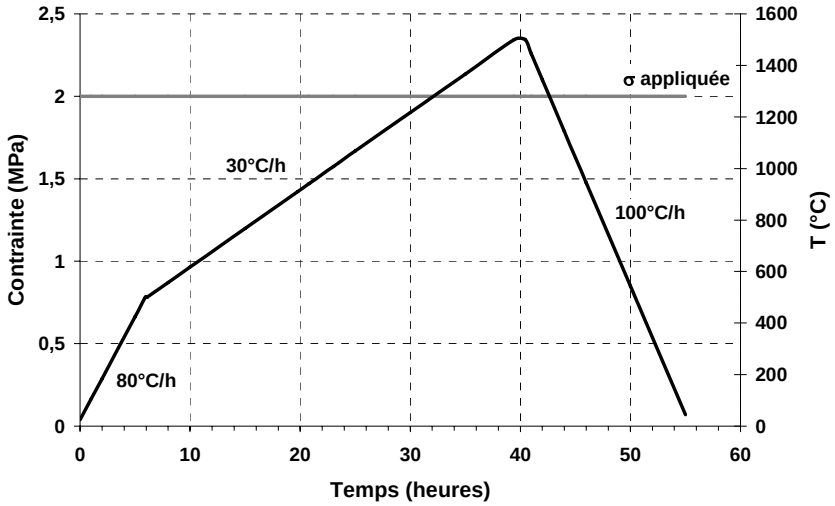


Figure 5-30: Cycle thermique d'un essai de fluage anisotherme.

Le cycle thermique se compose d'une montée en température à une vitesse de 80°C/h jusqu'à 500°C, suivie d'une rampe lente de montée à 30°C/h jusqu'à 1500°C (palier de 1 h), pour terminer par une rampe de descente en température à 100°C/h. Au début de l'essai, on se permet une vitesse de montée en température assez rapide, considérant que le fluage n'interviendra pas de manière significative en dessous de la température de transition de la phase vitreuse (780°C).

Ce type d'essai permet de dégager un ordre de grandeur des vitesses de fluage en fonction de la température, indispensables pour choisir les conditions de réalisation des essais isothermes. Il est aussi utile pour révéler d'éventuelles transformations microstructurales et d'évaluer l'influence sur le comportement de la transformation de la zircone. Les résultats des essais isothermes nous serviront ultérieurement pour la validation de la loi de comportement en fluage des deux matériaux.

5.3.2 Essai de fluage isotherme

L'essai de fluage isotherme est l'essai de fluage « classique » qui correspond au suivi de la déformation de l'éprouvette maintenue sous une contrainte constante à une température également constante. Pour tous les essais, l'application d'une précontrainte de l'ordre de 0.1 MPa a été appliquée pendant la chauffe pour permettre à la machine d'essai de compenser les dilatations des lignes d'amarrage et de l'éprouvette. Les durées de fluage ont été de l'ordre de 40 heures, ce qui correspond au temps de recuisson nécessaire à un bloc pour atteindre des températures inférieures à 800°C (cf. §4.1.2).

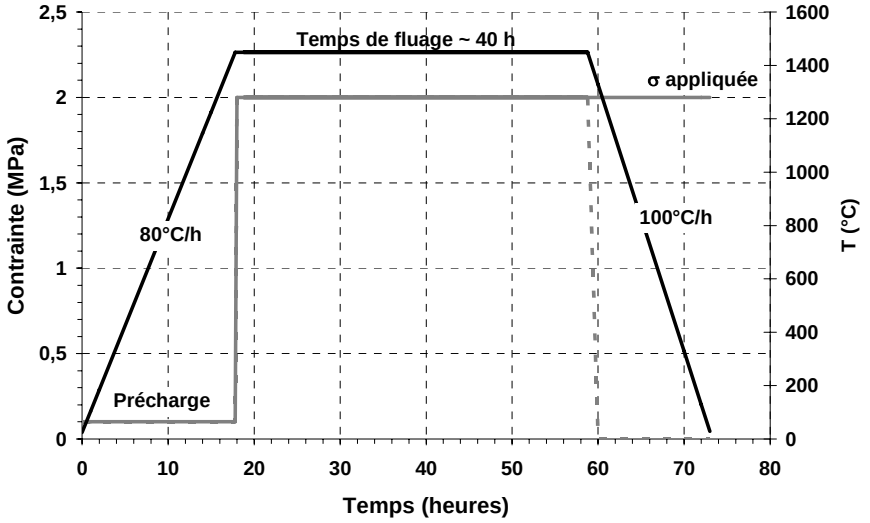


Figure 5-31: Cycle thermique d'un essai de fluage isotherme.

Au cours de la thèse, la procédure d'essai a quelque peu évolué. Afin de mieux représenter la recuisson du réfractaire et dans un souci d'homogénéisation des conditions d'essai utilisées par les autres chercheurs du programme Prometheref, un maintien en température à 1500°C a systématiquement été réalisé, avant de redescendre à la température d'essai et de contraindre l'éprouvette. Ce traitement thermique a pour objectif essentiel de minimiser l'effet des contraintes résiduelles et de l'endommagement existant à température ambiante sur les mesures réalisées, et correspond mieux aux conditions réelles de recuisson. La nouvelle procédure est illustrée par la Figure 5-32.

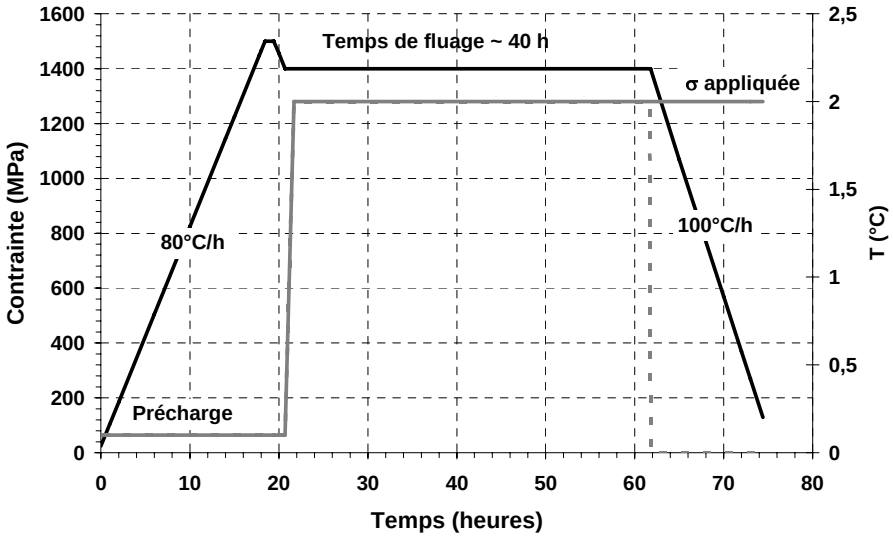


Figure 5-32: Evolution du cycle thermique des essais de fluage isotherme en compression et en traction.

Les descentes en température ont été réalisées avec ou sans l'application d'une charge. Dans certains cas, des cycles de déchargement partiel et de rechargement, communément appelés « dip-test », ont été effectués en cours d'essai isotherme. Nous verrons ultérieurement les informations apportées par cette procédure sur le choix de la forme de loi de comportement utilisée pour l'identification.

5.4 Récapitulatif

Dans l'objectif de caractériser le comportement en fluage des réfractaires électrofondus, différents moyens d'essais mécaniques (flexion, compression, traction) à haute température ont été développés et exploités.

Ne générant pas des contraintes uniformes, l'essai de flexion ne permet pas un accès direct aux lois de comportement, en raison des comportements non linéaires et dissymétriques en traction et en compression généralement observés pour les matériaux céramiques. Le développement de dispositifs de traction et de compression s'est avéré donc nécessaire pour la détermination des lois dans des conditions de sollicitation uniaxiales et uniformes.

La conception modulaire du dispositif permet de passer d'un mode de sollicitation à un autre par simple changement de la ligne de chargement. L'ensemble est placé dans un four résistif à double paroi refroidie par eau qui permet d'atteindre des températures de 1600°C. La mesure de la déformation des éprouvettes de compression et de traction s'effectue par l'intermédiaire de trois systèmes extensométriques à contact, placés à 120° autour de l'éprouvette.

A partir de cette base, un système de chargement « classique » en compression, utilisant des lignes de chargement en carbure de silicium vient se greffer au dispositif et permet de tester des éprouvettes cylindriques de diamètre 50 mm et de hauteur 100 mm.

L'originalité de l'essai de traction développé repose sur son système de chargement inversé allié à une géométrie d'éprouvette adaptée. On élimine ainsi toute fixation mécanique de l'éprouvette, ce qui conduit à un système de chargement simplifié et donc fiabilisé, d'autant plus qu'il travaille entièrement en compression. La répartition homogène des efforts sur l'éprouvette de traction est assurée par deux systèmes de vérins hydrauliques.

Par la réalisation d'essais de fluage anisotherme et isotherme, ces différents dispositifs expérimentaux nous ont permis de construire la base expérimentale nécessaire à l'identification et à la validation des lois de comportement en fluage des réfractaires AZS et THTZ.

Chapitre 6

« Caractérisation expérimentale du comportement au fluage »

6 Caractérisation expérimentale du comportement au fluage

Ce chapitre est consacré à la caractérisation expérimentale du comportement en fluage des réfractaires électrofondus AZS et THTZ. Dans un premier temps, nous rappellerons quelques généralités concernant le fluage ainsi que les divers mécanismes de déformation. Nous exposerons ensuite les résultats obtenus par les essais de fluage anisotherme et isotherme et d'en faire une interprétation simplifiée permettant d'appréhender les influences de la température et de la contrainte sur la vitesse de fluage. Les résultats obtenus en traction et en compression seront finalement confrontés à ceux révélés par les essais de flexion.

6.1 Généralités sur le fluage des céramiques 125
6.1.1 Description d'un essai de fluage 125
6.1.2 Mécanismes de déformation 126
6.2 Comportement au fluage en traction 129
6.2.1 Essais de fluage anisotherme 129
6.2.2 Essais de fluage isotherme 132
6.2.3 Récapitulatif sur les essais de traction 142
6.3 Comportement au fluage en compression 144
6.3.1 Essai de fluage anisotherme 144
6.3.2 Essai de fluage isotherme 146
6.3.3 Récapitulatif partiel 155
6.4 De la Traction et la Compression vers la Flexion 155
6.4.1 Dissymétrie de comportement 155
6.4.2 Comportement au fluage en flexion 156
6.4.3 Récapitulatif partiel 162
6.5 Récapitulatif 163

Dans ce chapitre, nous aborderons la caractérisation expérimentale du comportement en fluage des réfractaires électrofondus AZS et THTZ. Ces essais serviront, par la suite, à la construction d'une base expérimentale d'essais de fluage en vue de l'identification et de la validation des lois de comportement.

6.1 Généralités sur le fluage des céramiques

6.1.1 Description d'un essai de fluage

Un essai de fluage conventionnel consiste à suivre, au cours du temps, la déformation d'un matériau induite par l'application d'une contrainte constante au cours du temps à une température également constante. A haute température, la courbe de fluage, dont une allure typique est schématisée sur la Figure 6-1, se caractérise par trois stades. Le stade I dit de **« fluage primaire ou transitoire »** dans lequel la vitesse de déformation décroît avec le temps, le stade II ou **« fluage secondaire ou stationnaire »** pendant lequel la vitesse est constante, enfin le stade III, appelé **« fluage tertiaire »** où la vitesse de déformation s'accélère, qui aboutit à la rupture du matériau.

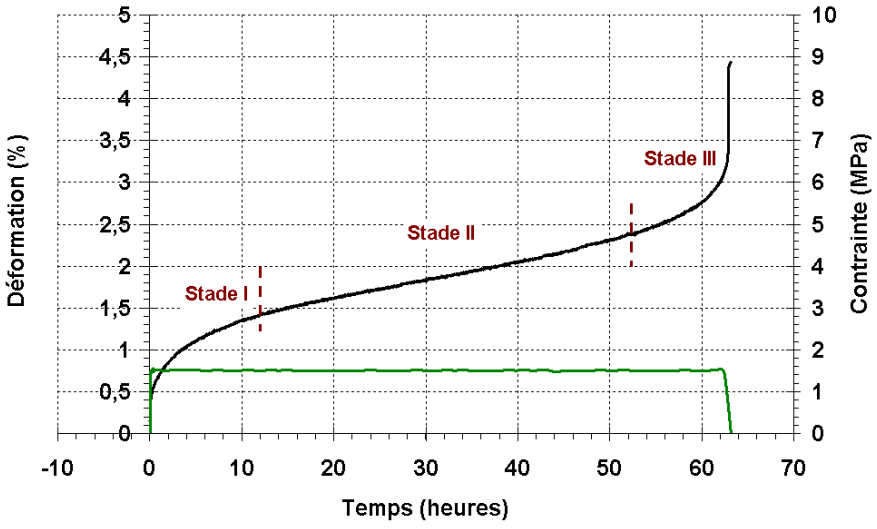


Figure 6-1 : Courbe classique de fluage à haute température.

Les analyses du comportement en fluage des céramiques ont porté principalement sur l'étude des vitesses de déformation en fluage stationnaire à des températures supérieures à 30% de la température de fusion *(Can83)*. Elles ont conduit à une équation définissant la vitesse de fluage stationnaire :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{ADGb}{kT}\left(\frac{b}{d}\right)^{p}\left(\frac{\sigma}{G}\right)^{n} \qquad (5)$$

où : A : constante caractéristique du matériau G : le module de cisaillement
b : le vecteur de Burger k :constante de Boltzmann
T : température absolue d : la taille de grain
p : exposant de taille de grains n : exposant de la contrainte

Le coefficient D, correspondant au coefficient de diffusion, peut s'exprimer sous la forme $D = D_o e^{\frac{-Q}{RT}}$ avec Q correspondant à l'énergie d'activation du processus de diffusion.

Les valeurs des trois paramètres définissant le fluage (n, p et Q) dépendent du mécanisme de fluage mis en jeu, et varient donc suivant les matériaux *(Can83)*.

6.1.2 Mécanismes de déformation

L'étude des mécanismes de déformation en fluage à haute température a fait l'objet des nombreux travaux *(Poi85, Can83, Can88, Fra93, Sai95, Wil98, Cho02)*. Les modèles associés ont été principalement développés pour les métaux et transposés ensuite aux céramiques. La déformation en fluage à haute température opère principalement par deux mécanismes : le **fluage dislocations**, intragranulaire et indépendant de la taille de grain ($p = 0$) pour les fortes contraintes et le **fluage diffusion** ($p \neq 0$) pour les faibles contraintes.

6.1.2.1 Domaine des fortes contraintes

Le domaine des fortes contraintes fait intervenir des mécanismes liés aux défauts du réseau cristallin : les dislocations, d'où son appellation. Pour des températures inférieures à 0.4 - 0.5 T_{fusion}, il s'agit essentiellement de **processus de formation et d'annihilation de dislocations** (modèle de Weertmann). Pour de plus hautes températures (T > 0.4 à 0.5 T_{fusion}), le fluage est liée à un phénomène de restauration thermiquement activé, qui met en jeu des **mécanismes de montée et de glissement de dislocations** (modèles de Weertmann, Barrett et Nix).

Cannon, dans sa synthèse sur le fluage des céramiques *(Can83)*, répertorie les différents mécanismes et modèles associés à ce fluage dislocation (cf. Tableau 6-1). On constate qu'ils correspondent généralement à des exposants de contrainte n compris entre 3 à 6.

Mécanismes de réseau	n	Q	Modèle
Dislocation glide and climb controlled by climb	4.5	Q1	Weertman
Dislocation glide and climb controlled by glide	3	Qci	Weertman
Dissolution of dislocation loops	4	Q1	Chang
Dislocation climb from Bardeen-Herring sources	3	Q1	Nabarro
Non conservative motion of jogged screw dislocations	5	Qp	Barrett and Nix
Nabarro-Herring creep of subgrain boundaries	3	Q1	Friedel
Climb of dislocations in two-dimensionnal subgrain boundaries	3	Q1	Ivanov and Yanushkevich
Climb of dislocations in subgrain boundaries of finite width	3	Q1	Blum
Recovery creep assuming slip distance is independent of mesh size	4	Q1	Lagneborg
Recovery creep including distribution of dislocation link lengths	4	Q1	Ostrom and Lagneborg
Network coarsening by jog-controlled climb	3	Q1	Gittus
Climb of dislocation links within a three-dimensionnal network			
(i) Average slip distance equals mesh spacing of network	3 5	Q1 Qp	Evans and Knowles
(ii) Slip distance is independent of mesh size	4 6	Q1 Qp	Evans and Knowles

Tableau 6-1 : Les différents mécanismes et modèles associés au fluage dislocation d'après Cannon.

6.1.2.2 Domaine des faibles contraintes

Les mécanismes à faibles contraintes font intervenir des **processus diffusionnels** dépendants de la taille de grain ($p \neq 0$). Ces diffusions, souvent rencontrée dans les céramiques oxydes *(Cho02)*, peut être de nature intragranulaire (**fluage type Nabarro-Herring**) ou opérer le long des joints de grains (**fluage de type Coble**). Les différences entre les deux types de fluage concernent essentiellement l'influence de la taille des grains et l'énergie d'activation du mécanisme de fluage, plus faible dans le cas du fluage de type Coble. Le Tableau 6-2 résume les principaux mécanismes liés au fluage diffusion *(Can83)*.

Un phénomène de glissement des joints de grains, moins réfractaires que les grains eux-mêmes, est couramment associé à ce régime diffusionnel. En effet, les joints de grains influencent les mécanismes de fluage par l'intermédiaire de glissement, de chemins privilégiés de diffusion et/ou en étant le siège de formation de cavités *(Gif94)*. Le glissement aux joints de grains est accommodé par les processus de diffusion cités précédemment. Deux processus de déformation se distinguent suivant que les grains se déforment ou non :

respectivement le glissement de Liftshitz ou celui de Rachinger. Ces mécanismes de diffusion sont caractérisés, du point de vue de la vitesse de déformation, par un exposant de contrainte n proche de 1 et un exposant p de 2 et 3. Cependant, des valeurs de p supérieures à 2 ont parfois été révélées : elles sont généralement associées à des phénomènes d'endommagement par cavitation et sortent donc du cadre du fluage pur. Vu ces faibles écarts, Langdon montre ainsi qu'il est difficile d'identifier le mécanisme de déformation prépondérant dans le domaine des faibles contraintes, d'autant plus que plusieurs mécanismes opèrent le plus souvent de manière concomitante *(Lan00)*.

Mécanismes diffusionnels	n	p	Q	Modèle
(i)Lifshitz sliding				
Sliding accommodated by diffusion				
(a) Nabarro-Herring creep	1	2	Q1	Nabarro, Heerring
(b) Coble creep	1	3	Qgb	Coble
Sliding accommodated by intergranular flow across the grains	1	1	Qgb	Crossman and Ashby
(ii) Rachinger sliding				
With a continuous glassy phase at the boundary	1	1	Qph	Orowan
Without a glassy phase				
(a) Sliding accommodated by formation of grain boundaries cavities	2	1	Q1	Langdon
(b) Sliding accommodated by formation of triple-point folds	3.5	2	Q1	Gifkins

Tableau 6-2 : Les différents mécanismes et modèle associées au fluage diffusion d'après Cannon.

La plupart des modèles développés, dans le cas des fortes et faibles contraintes, ne concernent que la vitesse de déformation en fluage stationnaire. Toutefois, certains modèles prennent en compte le stade primaire du fluage : c'est le cas du modèle de Sellars et Teggart *(Sel66)*, basé sur le paramètre de Zener et Hollomon *(Zen44)*. Pour terminer, une remarque importante s'impose par rapport aux matériaux de notre étude. Influence de la microstructure et de la présence d'une phase vitreuse

Hynes et Doremus *(Hyn96)* ont publié une synthèse des théories sur le fluage dans les céramiques à plusieurs phases. Complétée par Wilkinson *(Wil98)*, elle montre l'influence de la microstructure et de la présence de diverses phases sur le comportement au fluage, tant du point de vue de leur répartition spatiale que de leur fraction volumique. Ainsi, Wilkinson répertorie divers mécanismes et modèles reliés à ces paramètres *(Wil98)*.

De nombreux matériaux céramiques sont caractérisés par la présence d'une phase amorphe aux joints de grains. Celle-ci, sous forme liquide ou visqueuse, peut permettre des glissements relatifs des grains et/ou accélérer les processus de diffusion *(Phar83)*. Par exemple, Raj et Chyung *(Raj81)* ont proposé un mécanisme de

déformation dans lequel les atomes se dissolvent dans la phase vitreuse, diffusent le long des joints de grains pour précipiter sur une interface de tension : c'est le **mécanisme de dissolution-reprécipitation**. Celui-ci conduit, notamment, à un allongement des grains dans la direction de la contrainte de traction.

Dryden *(Dry89)* décrit, pour sa part, un mécanisme caractérisé par une **redistribution de la phase vitreuse**. Sous l'application d'une contrainte, la phase intergranulaire migre des joints en compression vers les joints en tension. Toutefois, ce modèle est à appliquer avec précaution car il considère une répartition uniforme de la phase intergranulaire et ne prend pas en considération l'éventuelle présence de poches de phase vitreuse et/ou de porosités.

A ceux-ci, Wilkinson ajoute les mécanismes de déformation liés à des phénomènes de rotation de particules constitutives du matériau et ceux associés à la cavitation. L'amorçage des cavités se localise au niveau des lignes de glissement à l'intersection des joints de grain, des inclusions, des ségrégations, des joints triples ou, encore, à l'interface de deux phases de nature différente. Cet endommagement conduit généralement à la rupture à plus ou moins long terme du matériau, parfois précédée d'un fluage tertiaire.

En résumé, on se rend compte de la diversité des mécanismes pouvant provoquer la déformation en fluage des matériaux. Dans le cadre des réfractaires électrofondus, on peut mettre l'accent sur la topologie microstructurale (percolation, fraction volumique), la présence d'une phase vitreuse, parfois en grande quantité (fluage diffusion, redistribution), et l'endommagement (cavitation). Néanmoins la particularité de la microstructure des électrofondus, en particulier la percolation de la phase cristallisée pour le matériau THTZ, fait que les théories sur les mécanismes de déformation développées pour les céramiques polycristallines (grains individualisés séparés par une phase intergranulaire continue percolante) leur sont difficilement applicables sans se poser un minimum de questions.

6.2 Comportement au fluage en traction

Pour débuter l'étude de la caractérisation du comportement au fluage des réfractaires électrofondus AZS et THTZ, nous nous sommes intéressés à leur comportement en traction.

6.2.1 Essais de fluage anisotherme

Dans un premier temps, un essai de fluage anisotherme sous une contrainte de 1 MPa a été réalisé dans les conditions définies au § 5.3.1. La Figure 6-2 illustre l'évolution en fonction de la température de la déformation associée aux deux réfractaires. La réponse du THTZ est classique et typique d'un fluage activé thermiquement. L'AZS a, quant à lui, subi une rupture prématurée peu de temps après la transformation de la zircone (accident sur les courbes vers 1140°C).

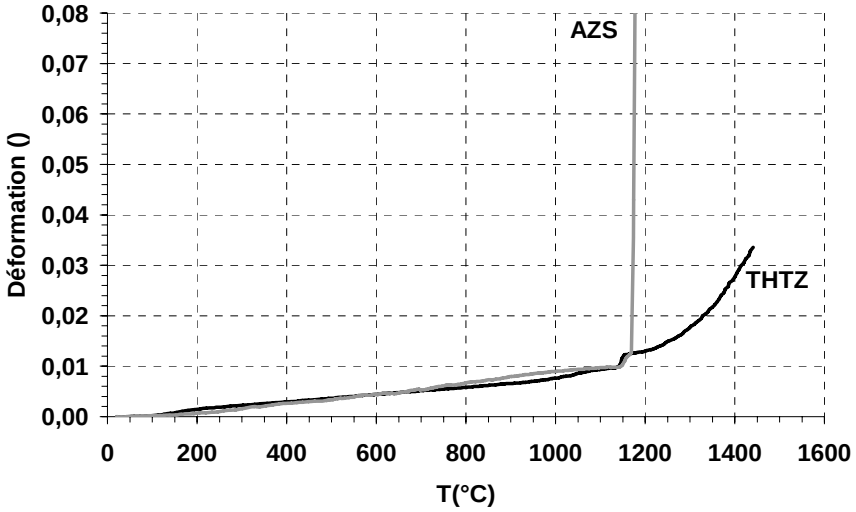


Figure 6-2 : Courbes de fluage anisotherme en traction pour les réfractaires AZS et THTZ.

Les courbes de fluage peuvent se décomposer en trois phases : une phase d'augmentation linéaire de la déformation en fonction de la température, suivie d'une augmentation brutale de la déformation à une température donnée (T ~ 1140°C) et finalement une accélération de la vitesse de déformation en fonction de la température conduisant à la ruine du matériau. On constate une rupture quasi instantanée du réfractaire AZS.

La confrontation des résultats de fluage à des mesures dilatométriques nous apporte quelques informations supplémentaires (cf. Figures 6-3 et 6-4). On constate ainsi que toute la première partie de la courbe de fluage anisotherme est attribuable à la dilatation thermique de l'éprouvette. On vérifie également que l'augmentation brutale de la déformation est associée au changement de phase de la zircone (concordance des températures). Le Tableau 6-3 récapitule les températures de transformation de la zircone et les déformations associées, calculées à partir de la courbe de fluage anisotherme et de la courbe de dilatation.

	AZS		**THTZ**	
	T ZrO_2 (°C)	**ε associée (%)**	**T ZrO_2 (°C)**	**ε associée (%)**
Courbe de fluage	1149	+0.22	1138	+0.22
Courbe de dilatation linéaire	1130	- 0.40	1130	-0.80

Tableau 6-3 : Comparaison de TZrO2 et de sa déformation associée dans le cas du fluage en traction et de la dilatation.

On constate que l'application d'une contrainte de traction, même faible, inverse le sens de la déformation : alors que la zircone tend naturellement à se rétracter lors de la transformation de monoclinique en tétragonale, les électrofondus tendent à s'allonger sous l'effet de la contrainte au passage de la transformation. On a donc tout lieu de penser que l'on a affaire à un phénomène de plasticité de transformation. On peut également imaginer que la brutale rétraction de la zircone provoque un endommagement par cavitation du

matériau, favorisant son allongement sous l'effet de la contrainte. Cette hypothèse permettrait également d'expliquer la rupture prématurée observée sur l'AZS.

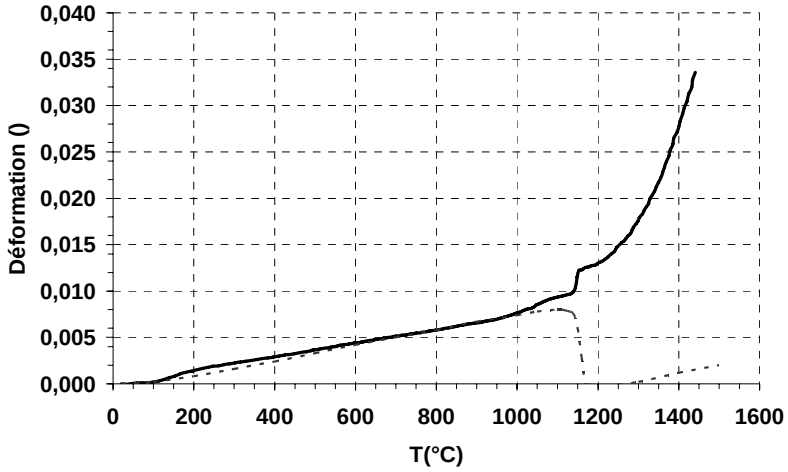


Figure 6-3 : Superposition des courbes de fluage et de dilatation linéaire pour le THTZ.

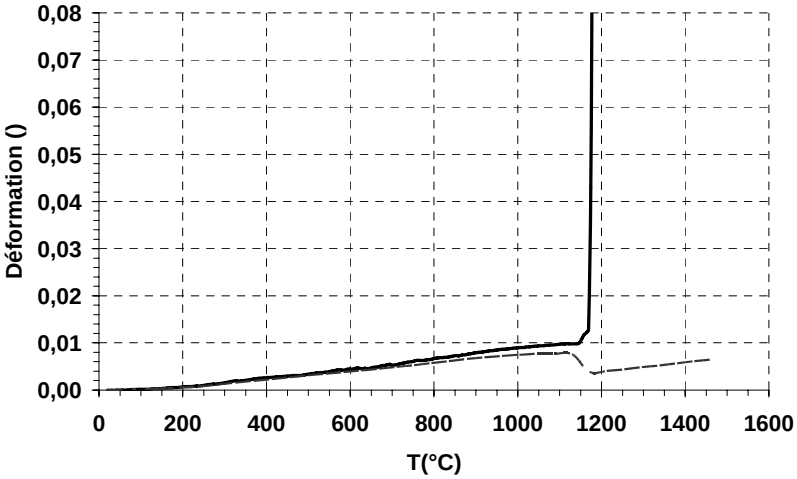


Figure 6-4 : Superposition des courbes de fluage et de dilatation linéaire pour l'AZS.

Une autre explication de cette rupture peut être trouvée dans la haute teneur en phase vitreuse de ce matériau. Cette dernière, se fluidifiant au fur à mesure de la montée en température, perd progressivement sa résistance mécanique, ce qui a une grande influence sur la résistance du réfractaire. A l'opposé, le produit THTZ est caractérisé par une teneur plus faible en verre et surtout par un squelette percolant de zircone qui lui confère une bonne tenue mécanique à haute température, ce qui explique que sa rupture survienne plus tard en température.

Ce type d'essai nous a permis, par la même occasion, de cibler quelques températures auxquelles il est intéressant de réaliser nos essais de fluage isotherme, à savoir les températures supérieures à 800°C (aucune déformation viscoplastique significative n'étant notée en dessous de cette température), au dessus et en dessous de la température de transformation de la zircone. Cette observation confirme l'hypothèse du comportement

élastique de ces réfractaires pour les températures inférieures à celle de la transition de la phase vitreuse (Tg~780°C).

6.2.2 Essais de fluage isotherme

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des essais de fluage isotherme dans un domaine de température allant de 900°C à 1450°C. Le tableau 6-4 récapitule les différents essais menés. On pourra noter que certains essais de fluage isotherme sont effectués sous forme de « dip-test », séquences de déchargement/rechargement interrompant le fluage (cf. § 5.3.2). De même, certaines courbes de fluage seront intitulées « remise à l'origine ». Elles correspondent aux essais de fluage isotherme pour lesquels on effectue une augmentation de la contrainte au cours de l'essai. La mise à l'origine est associée à la représentation des courbes à contrainte constante, l'origine du temps de fluage étant le temps de début de chargement. Dans le cas du réfractaire AZS, les essais de fluage isotherme ont été très souvent interrompus par la rupture de l'échantillon.

Contrainte (MPa)	**Température d'essai (°C)**					
	900	**1200**	**1300**	**1350**	**1400**	**1450**
0.5					*THTZ - AZS*	
1.0	*THTZ - AZS*	*AZS*	*THTZ - AZS**	*THTZ - AZS*	*THTZ - AZS**	*THTZ - AZS*
1.5					*THTZ**	
2.0	*THTZ*	*AZS**		*THTZ* - AZS*	*THTZ**	
3.0	*THTZ*				*THTZ - AZS*	
4.0	*THTZ*					
Dip-test	*THTZ*	*AZS*		*THTZ - AZS*	*THTZ - AZS*	*THTZ - AZS*

* rupture

Tableau 6-4 : Récapitulatif des différents essais de fluage isotherme en traction réalisés

Ces essais nous ont permis d'estimer l'influence de la température et de la contrainte sur le comportement au fluage stationnaire en traction. En effet, si l'on suppose une loi de fluage stationnaire de la forme $\dot{\varepsilon}_{stat} = A\sigma^n \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$, l'analyse des vitesses de déformation en fluage stationnaire permet la détermination des paramètres de fluage, définis dans le § 6.1.1, tels que l'exposant de contrainte n et l'énergie d'activation ΔG.

L'évaluation de l'influence de la contrainte s'effectue par la détermination de l'exposant de contrainte n de la loi de comportement en fluage. Pour cela, on trace l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée dans un repère Log - Log. Cependant, l'évaluation de cette vitesse est rendue délicate par l'estimation de la fin du stade primaire du fluage. De plus, dans le cas où la rupture du matériau intervient, on choisit de travailler avec la valeur minimale de la vitesse de déformation en fluage stationnaire (vitesse la plus faible avant rupture).

L'influence de la température est appréhendée par la détermination de l'énergie d'activation ΔG. Elle est obtenue par le tracé des vitesses de déformation en fluage stationnaire $\dot{\varepsilon}_{stat}$ en fonction de l'inverse de la température 1/T (T en Kelvin). Dans cet objectif, nous avons réalisé plusieurs essais de fluage sous 1 MPa à des températures variant de 900 à 1450°C. Ici encore, les résultats sont très sensibles aux incertitudes sur la valeur de la vitesse minimale de fluage.

C. Colin a vérifié l'ordre de grandeur d'une énergie activation par l'intermédiaire des essais de fluage anisotherme *(Col04)*. Il fait l'hypothèse que cet essai est assimilable à une succession d'états quasi-statiques stationnaires de fluage, justifiée par une vitesse de montée en température faible. Ainsi, en considérant que la vitesse de déformation en fluage stationnaire est proportionnelle à un terme d'Arrhénius, on peut calculer la valeur de l'énergie d'activation ΔG du fluage décrivant la courbe de déformation. En effet à chaque instant, à chaque température, il est possible d'écrire :

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

Nous utiliserons par la suite cette méthode pour vérifier les valeurs de l'énergie d'activation calculée par les essais isothermes.

6.2.2.1 Fluage stationnaire : Cas du réfractaire THTZ

Tout d'abord, attachons nous à l'étude du comportement en fluage du réfractaire électrofondu THTZ et à l'influence de la contrainte et de la température sur celui-ci.

6.2.2.1.1 Influence de la contrainte

Les courbes ci-dessous représentent l'évolution de la déformation en fluage à 900°C, 1350°C et 1400°C pour diverses contraintes. L'essai réalisé à 900°C a donné lieu à l'application de cycles de déchargement - rechargement conduisant à augmenter la contrainte par paliers.

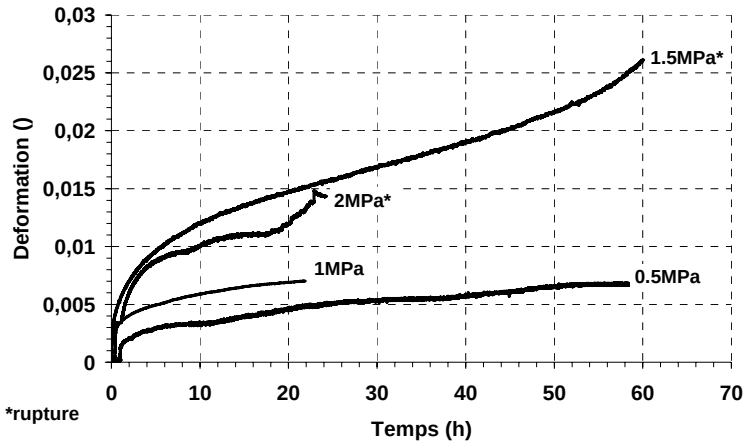


Figure 6-5 : Courbes de fluage isotherme en traction à 1400°C pour 0.5, 1, 1.5 et 2 MPa (THTZ).

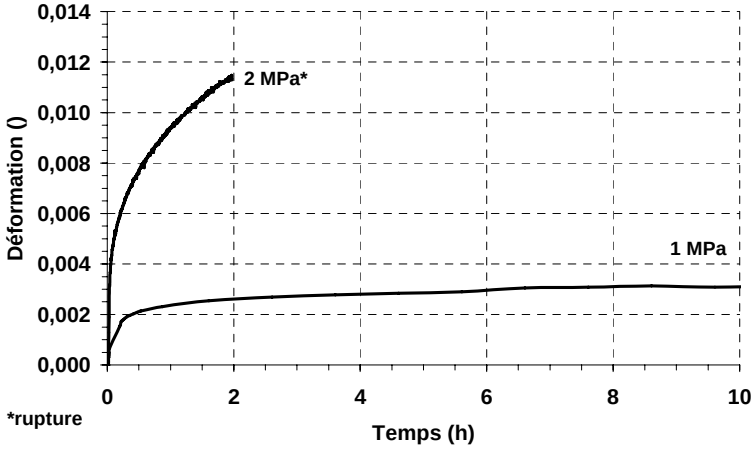


Figure 6-6 : Courbes de fluage isotherme en traction à 1350°C pour 1 et 2 MPa (THTZ).

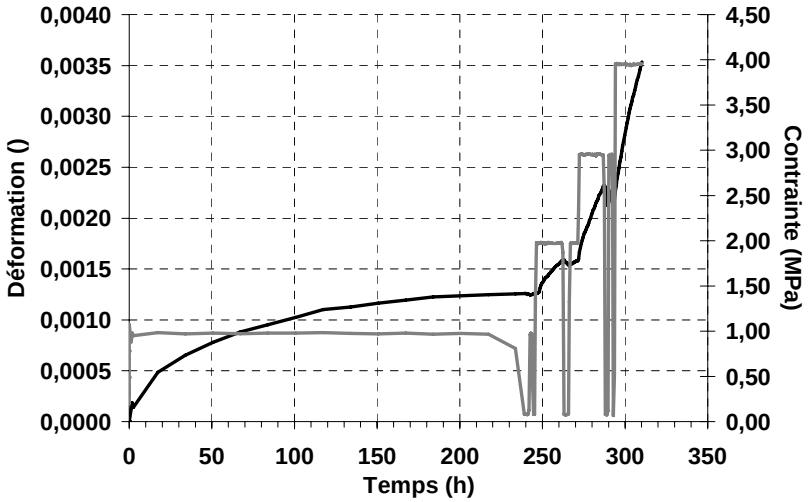


Figure 6-7 : Courbe de fluage en traction isotherme à 900°C pour 1, 2, 3 et 4 MPa (THTZ).

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

A partir des vitesses de déformations en fluage stationnaire et de leur représentation en fonction de la contrainte appliquée dans un repère Log-Log, on estime la valeur de l'exposant de contrainte pour les différentes températures testées. Le Tableau 6-5 et la Figure 6-8 récapitulent les résultats obtenus. Pour les différentes températures testées, on calcule des valeurs d'exposant de contrainte faibles, dans l'ordre de grandeur des valeurs couramment rencontrées dans le cas des céramiques et des réfractaires.

T (°C)	Contrainte (MPa)	Vitesse de déformation(s^{-1})	Exposant de contrainte n
900°C	1	$8.33\ 10^{-10}$	**2.5**
	2	$5.28\ 10^{-9}$	
	3	$1.14\ 10^{-8}$	
	4	$2.02\ 10^{-8}$	
1400°C	0.5	$1.51\ 10^{-8}$	**1.2**
	1	$2.74E\ 10^{-8}$	
	1.5	$5.94\ 10^{-8}$	
	2	$7{,}22\ 10^{-8}$	

Tableau 6-5 : Détermination de l'exposant de contrainte n en traction (THTZ)

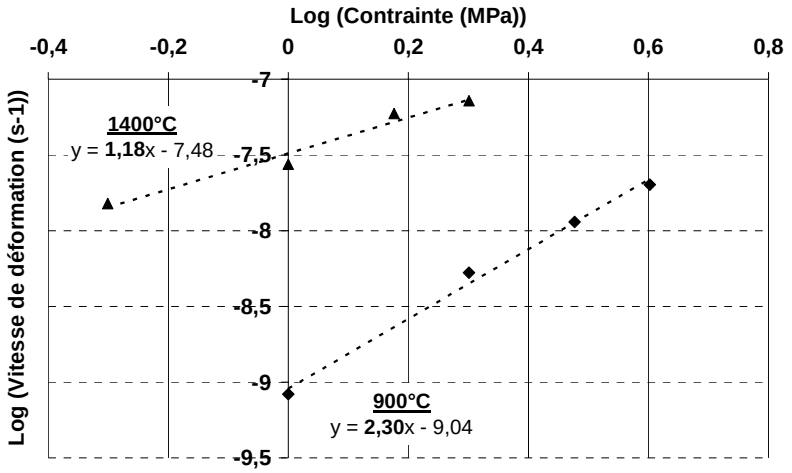


Figure 6-8 : Détermination de l'exposant de contrainte n en traction (THTZ).

6.2.2.1.2 Influence de la température

Les résultats d'essais sont représentés sur la Figure 6.-9, qui illustre l'évolution temporelle de la déformation. On note une forte dispersion dans le fluage primaire. En effet, il n'y a pas de corrélation claire entre la température et la déformation associée au fluage primaire. Ceci est le cas notamment pour l'essai à 1400°C, pour lequel on observe un fluage primaire plus important qu'à 1450°C. Ce phénomène peut sans doute être expliqué par une variabilité dans la composition et/ou la microstructure d'une éprouvette à l'autre, malgré les précautions prises lors de leur prélèvement dans les blocs pour assurer une reproductibilité maximale.

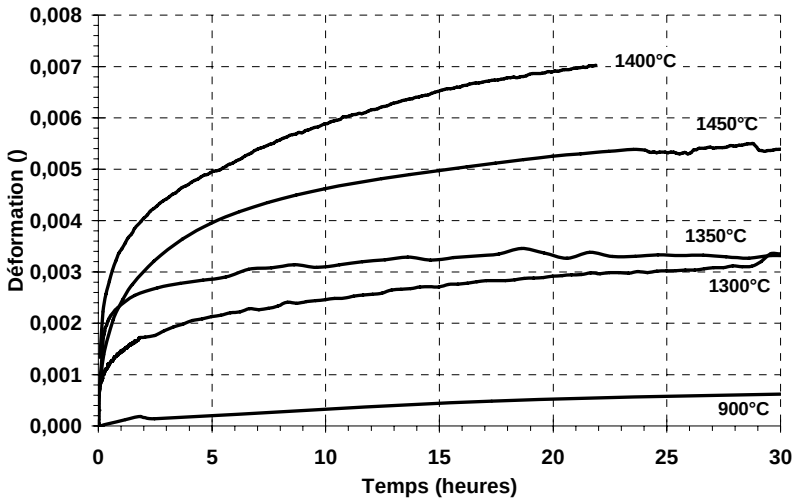
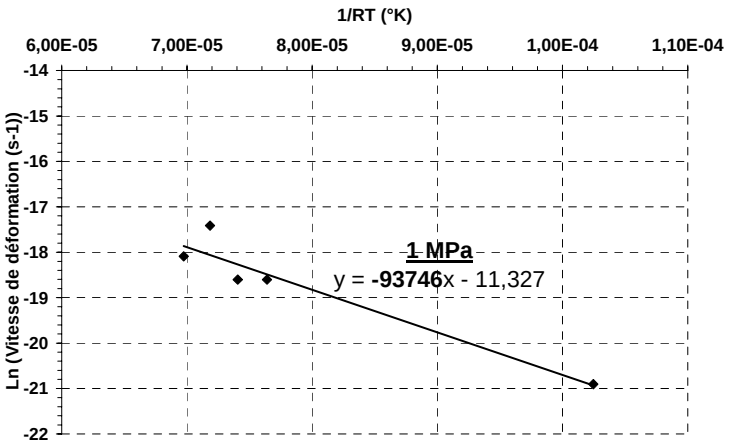


Figure 6-9 : Courbes de fluage en traction pour 1MPa à diverses températures (THTZ).

La Figure 6-10 représente l'évolution du logarithme népérien des vitesses de déformation en fluage stationnaire (cf. Tableau 6-6) en fonction de 1/T, pour l'ensemble des essais menés à 1 MPa. Compte tenu de la grande incertitude de la méthode d'estimation, l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation est de 100 kJ.mol^{-1}.



T(°C)	Vitesse de déformation(s^{-1})
900	8.33 10^{-10}
1300	8.33 10^{-9}
1350	8.33 10^{-9}
1400	2.74 10^{-8}
1450	1.39 10^{-8}
Energie d'activation de 94 kJ.mol^{-1}	

Tableau 6-6 : Détermination de l'énergie d'activation en traction (THTZ).

Figure 6-10 : Détermination de l'énergie d'activation apparente (THTZ).

A partir des résultats de l'essai anisotherme (Figure 6-2), nous avons calculé une énergie d'activation de 147 kJ.mol^{-1}, qui conforte l'ordre de grandeur annoncé à partir des essais de fluage isotherme.

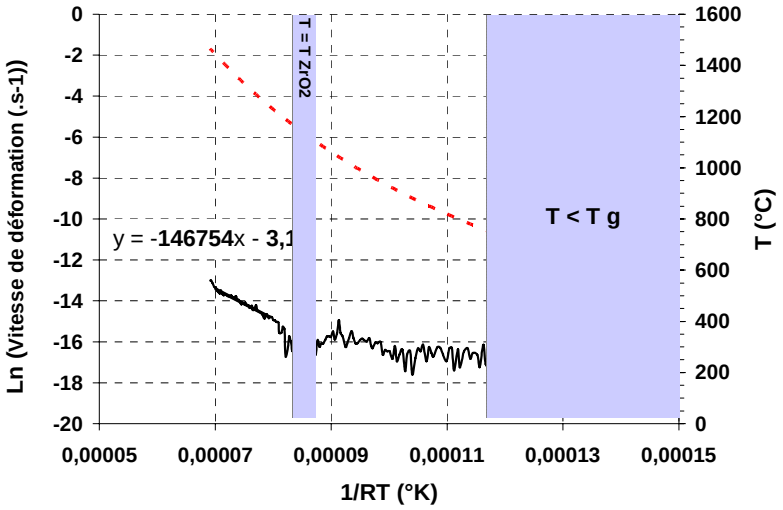


Figure 6-11 : Détermination de l'énergie d'activation à partir de l'essai anisotherme en traction à 1 MPa (THTZ).

Une validation de cette valeur de l'énergie d'activation est obtenue en comparant calcul et expérience : le résultat est représenté par la Figure 6.12.

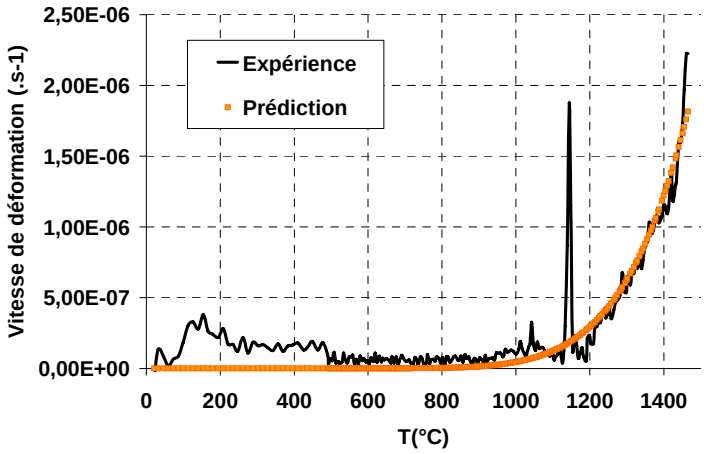


Figure 6-12 : Validation de l'énergie d'activation sur l'essai anisotherme (THTZ) pour une contrainte de 1 MPa.

Comme on le remarque sur cette dernière figure, les effets de la transformation de la zircone (pic de la courbe expérimentale) ne sont naturellement pas pris en compte dans le calcul de la vitesse de déformation. Néanmoins, un bon accord est trouvé entre calcul et expérience.

6.2.2.2 Fluage stationnaire : Cas du réfractaire AZS

De manière identique, on effectue des essais de fluage isotherme à différentes contraintes et températures pour le réfractaire AZS. Avec ce réfractaire, nous avons souvent été confrontés à des problèmes de ruptures prématurées des éprouvettes lors des essais. Cette observation est très probablement à associer à la forte teneur en phase vitreuse de ce matériau qui, en abaissant la réfractarité du produit, diminue également sa résistance mécanique et favorise la localisation de l'endommagement.

6.2.2.2.1 Influence de la contrainte

Les courbes de fluage associées aux essais que nous avons pu mener à terme sont illustrées par les figures ci-dessous.

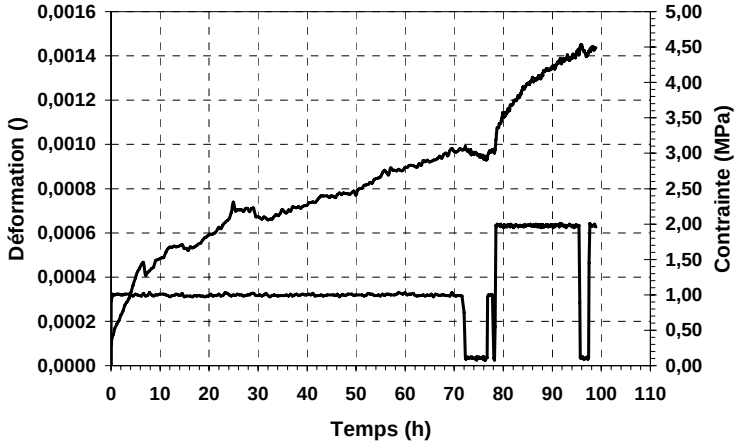


Figure 6-13 : Courbe de fluage en traction pour 1350°C à 1et 2 MPa (AZS).

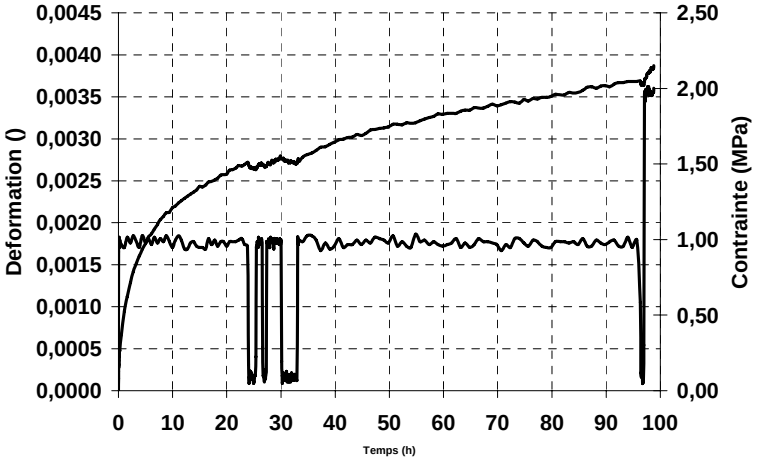


Figure 6-14 : Courbe de fluage en traction pour 1450°C à 1et 2 MPa (AZS).

Malgré le faible nombre de résultats valides, nous avons néanmoins tenté d'estimer un ordre de grandeur de l'exposant de contrainte n (cf. Figure 6-11).

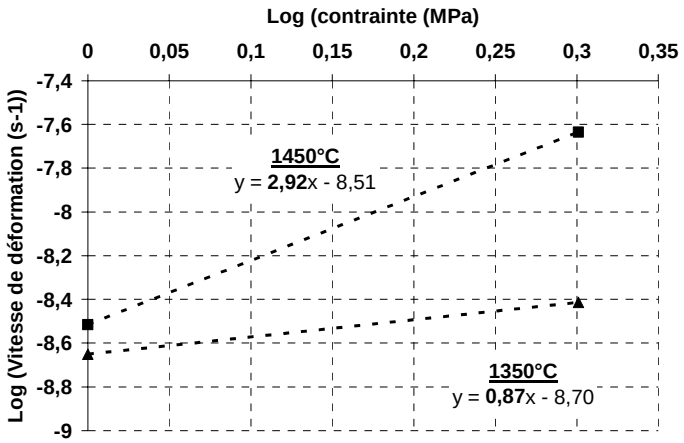


Figure 6-15 : Détermination de l'exposant de contrainte pour 1350°C et 1450°C (AZS).

T (°C)	Contrainte (MPa)	Vitesse de déformation(s^{-1})	Exposant de contrainte n
1350°C	1	$2.23\ 10^{-9}$	**0.87**
	2	$3.86\ 10^{-9}$	
1450°C	1	$3.06\ 10^{-9}$	**2.93**
	2	$2.32\ 10^{-8}$	

Tableau 6-7 : Détermination de l'exposant de contrainte n en traction (AZS).

La valeur obtenue à 1450°C est probablement entachée d'erreur en raison de la surestimation de la vitesse de fluage stationnaire calculée après une trop courte durée de fluage. A 1350°C, on retrouve un exposant de contrainte classique, proche de 1.

6.2.2.2.2 Influence de la Température

Une méthode similaire à celle du réfractaire THTZ a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation pour le matériau AZS. La Figure 6-16 illustre les courbes de fluage à 1 MPa, pour des températures variant de 900°C à 1450°C.

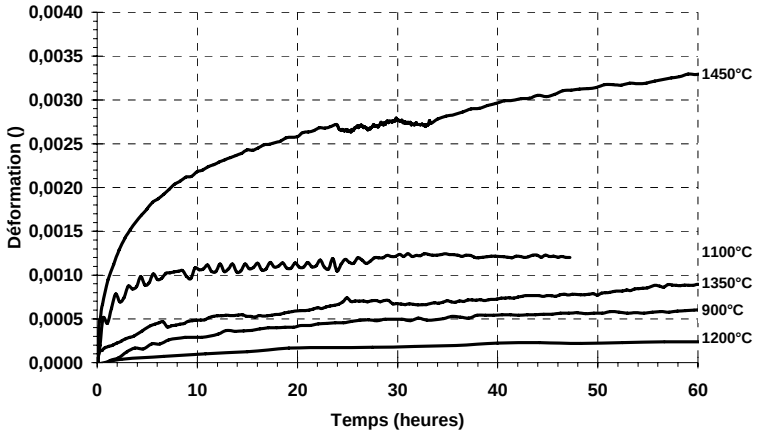
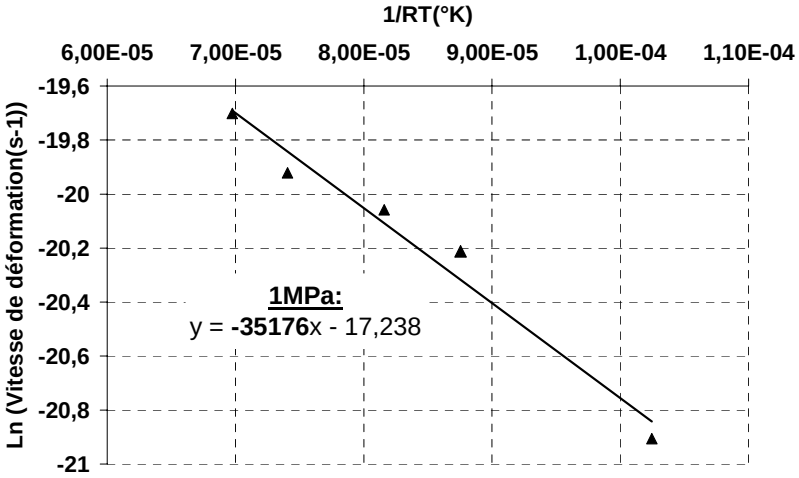


Figure 6-16 : Courbes de fluage en traction pour 1MPa à diverses températures (AZS).

Pour ce matériau, une forte dispersion au niveau du fluage primaire est également observée. Une variabilité importante d'une éprouvette à l'autre est, ici aussi, sans doute responsable de ce phénomène. La Figure 6-17 représente l'évolution des vitesses de déformation stationnaires (cf. Tableau 6-8) en fonction de la température, pour cet ensemble d'essais menés sous 1 MPa. Une énergie d'activation de 35 kJ.mol^{-1} est estimée à partir de l'ensemble des essais.



T(°C)	Vitesse de déformation(s^{-1})
900	8.33 10^{-10}
1100	1.67 10^{-9}
1200	1.94 10^{-9}
1350	2.23 10^{-9}
1450	2.78 10^{-9}
Energie d'activation de 35 kJ.mol^{-1}	

Tableau 6-8 : Détermination de l'énergie d'activation en traction (AZS).

Figure 6-17 : Détermination de l'énergie d'activation en traction (AZS).

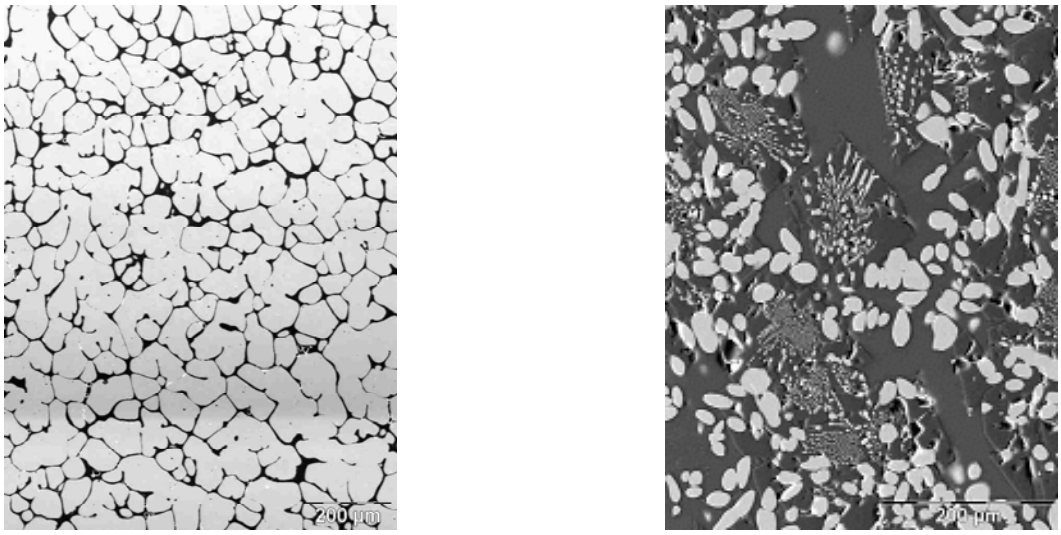
La vérification de la valeur de l'énergie d'activation à partir des essais de fluage anisotherme n'a pu être réalisée pour ce matériau en raison de l'endommagement très précoce et rapide qui a affecté l'éprouvette.

6.2.2.3 Observations microstructurales

A la suite des essais de fluage en traction, des observations micrographiques ont été réalisés en microscopie optique sur les éprouvettes de réfractaires AZS et THTZ. Les Figures ci-dessous illustrent des micrographies réalisées sur des matériaux vierges (cf. Figure 6-18 (a) et (b)), sur une éprouvette de THTZ testée

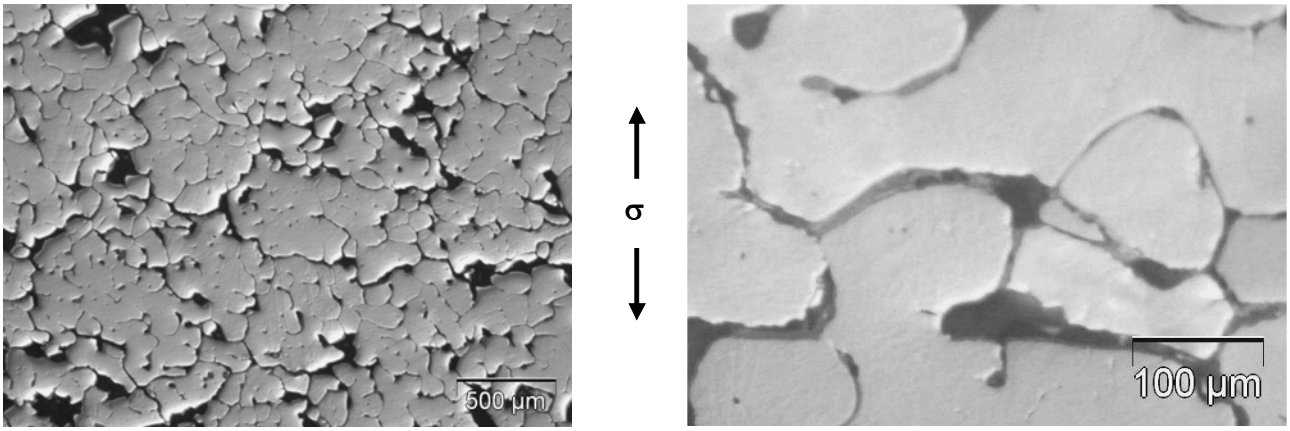
en traction isotherme à 1350°C à 1 MPa (cf. Figures 6-19 (a) et (b)) et pour des éprouvettes d'AZS testées à 900°C à différentes contraintes (cf. Figures 6-20 (a) et (b)) et 1350°C à 1 MPa (cf. Figure 6-21).

Celles-ci révèlent un endommagement caractérisé par une cavitation de la phase vitreuse intergranulaire. L'effet plus marqué noté pour le réfractaire AZS à 900°C est attribuable à l'application d'une contrainte plus élevée ayant conduit à la rupture de l'échantillon. Les cavités se localisent aux niveaux des interfaces verre/zircone pour le réfractaire à très haute teneur en zircone, tandis qu'il se situe préférentiellement dans les poches de phase vitreuse dans le cas du réfractaire AZS. Cette localisation s'explique logiquement par le fait que la phase vitreuse est le constituant ayant la moindre résistance mécanique à haute température.



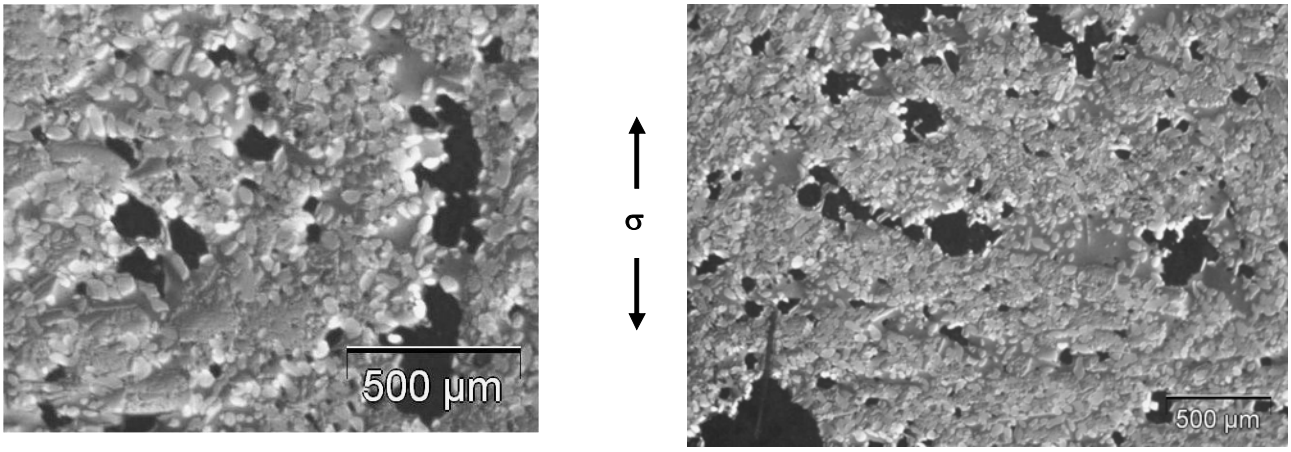
(a) (b)

Figure 6-18 : Micrographies de matériaux vierges THTZ (a) et AZS (b)



(a) (b)

Figure 6-19 : Micrographies d'une éprouvette de THTZ testée en traction isotherme à 1350°C à 1 MPa



(a) (b)

Figure 6-20 : Micrographies d'une éprouvette d'AZS testée en traction isotherme à 900°C jusqu'à rupture

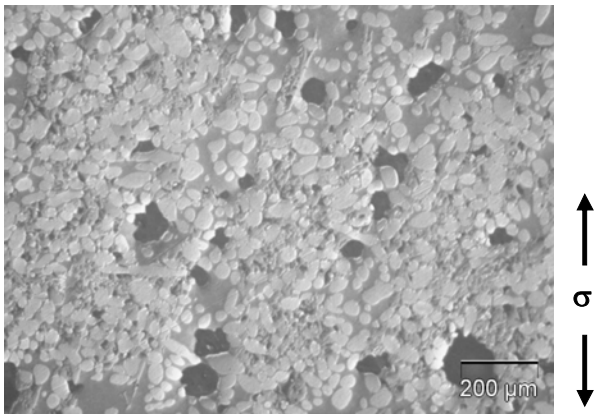


Figure 6-21 : Micrographie d'une éprouvette d'AZS testée en traction isotherme à 1350°C – 1 MPa.

Même à un niveau d'endommagement important, on ne note pas de rupture de grains de zircone, ce qui laisse supposer que le réfractaire THTZ garde quasiment intact le squelette de zircone qui lui confère son excellente réfractarité.

6.2.3 Récapitulatif sur les essais de traction

Les essais de fluage réalisés en traction ont permis de caractériser les comportements au fluage des réfractaires THTZ et AZS. Le comportement au fluage en traction du réfractaire AZS est fortement influencé par la chute en température des propriétés mécaniques de la phase vitreuse, présente en grande quantité dans ce matériau. Des ruptures brutales et précoces ont souvent été observées avec l'AZS, sans doute associées à une localisation rapide de l'endommagement dans la phase vitreuse. Le comportement du réfractaire THTZ semble, quant à lui, essentiellement régi par le squelette de zircone.

Les exposants de contrainte proches de l'unité calculés pour les deux matériaux laissent supposer des mécanismes de déformation en fluage de nature diffusionnelle et/ou des écoulements newtoniens. Cette

déformation s'accompagne d'un endommagement par cavitation de la phase vitreuse ou des interfaces verre/zircone, révélé par des observations micrographiques. La localisation rapide de cet endommagement est responsable de la rupture précoce de l'AZS. Au contraire, le squelette percolant de zircone garantit la bonne tenue mécanique en traction du THTZ et permet d'atteindre, grâce à un développement plus homogène de l'endommagement, des déformations à rupture plus importantes.

Une première approximation de la vitesse de déformation stationnaire en traction peut être faite par une loi moyenne de type : $\dot{\varepsilon}_{stat} = A\sigma^n \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$, dont les paramètres pour chaque matériau sont récapitulés dans le tableau ci-dessous

	A (MPa.s^{-1})	n	ΔG (kJ.mol^{-1})
THTZ	2.25 10^{-5}	2.30	103560
AZS	4.13 10^{-8}	2.93	37060

Tableau 6-9 : Paramètres pour une approximation de la loi de fluage.

La confrontation des vitesses de déformations en fluage stationnaire calculées à partir de cette approximation de la loi et de celles obtenues expérimentalement est illustrée par les Figures 6-22, 6-23 et 6-24.

On note une assez bonne corrélation concernant l'influence de la température pour les deux matériaux. L'influence de la contrainte est moins bien représentée, en particulier pour le réfractaire AZS. L'estimation particulièrement grossière de la vitesse de fluage stationnaire pour ce matériau qui a, rappelons-le, souvent donné lieu à des ruptures prématurées, est sans doute responsable du fait.

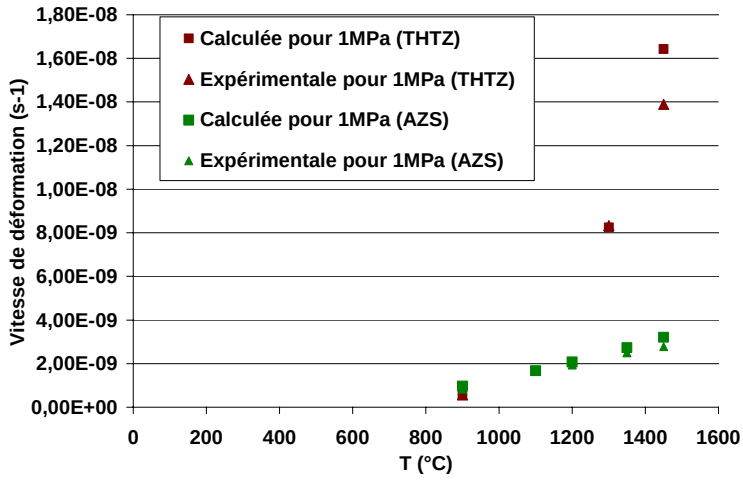


Figure 6-22 : Influence de la température à partir des lois calculées et expérimentales.

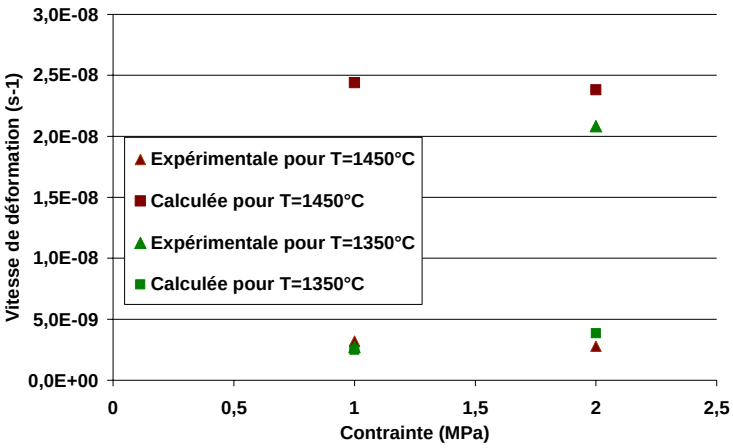


Figure 6-23 : Influence de la contrainte à partir des lois calculées et expérimentales (AZS).

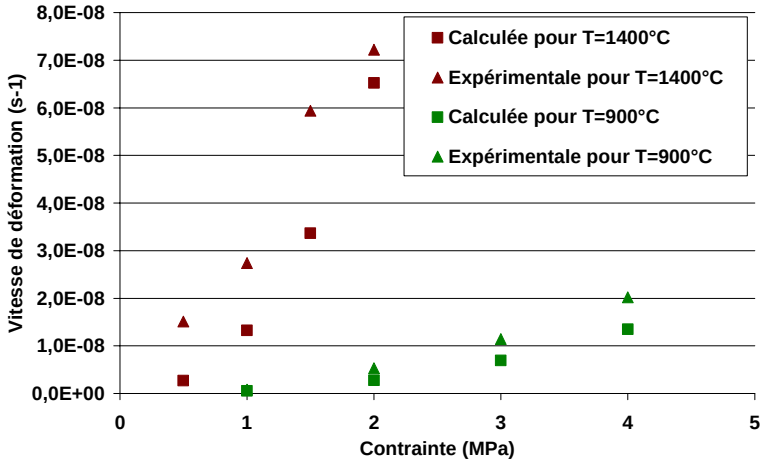


Figure 6-24 : Influence de la contrainte à partir des lois calculées et expérimentales (THTZ).

6.3 Comportement au fluage en compression

La caractérisation du comportement au fluage en compression des réfractaires électrofondus AZS et THTZ a été abordée de manière similaire à la traction, c'est-à-dire à partir d'essais anisothermes et isothermes.

6.3.1 Essai de fluage anisotherme

La Figure 6-25 représente l'évolution de la déformation en fonction de la température lors d'un essai de fluage anisotherme sous une contrainte de 1 MPa.

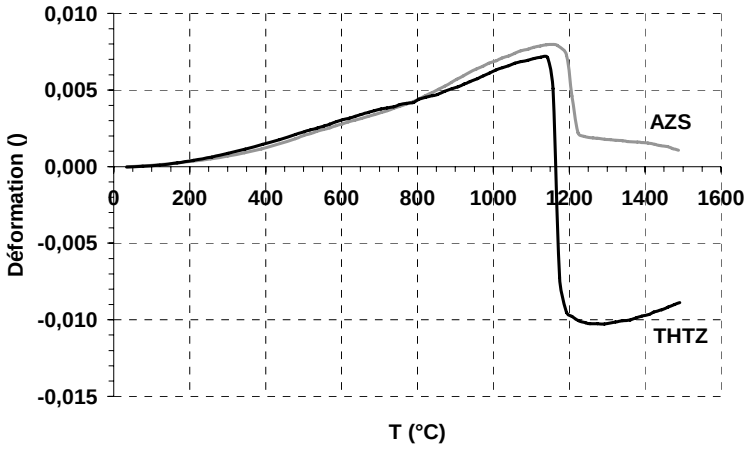


Figure 6-25 : Courbes de fluage anisotherme en compression pour les réfractaires AZS et THTZ.

Ces courbes sont similaires aux courbes de dilatation thermique. Les figures ci-dessous illustrent une superposition de celles-ci aux courbes de fluage anisotherme en compression.

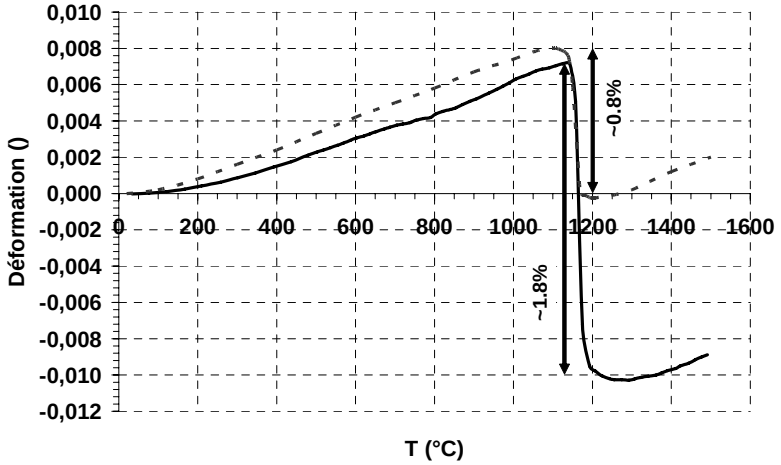
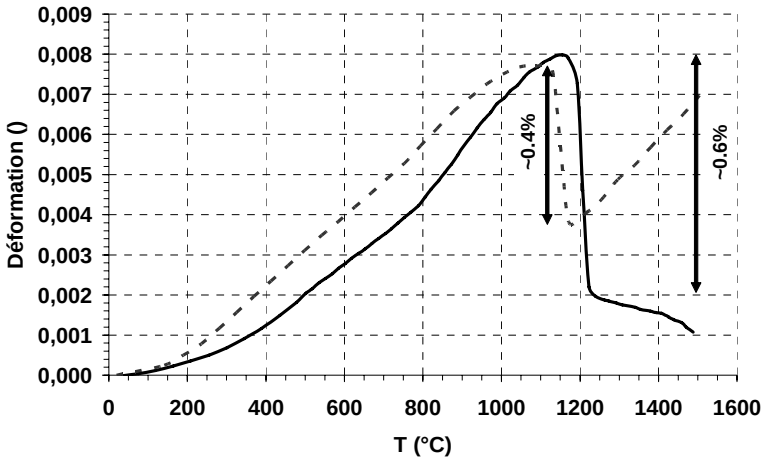


Figure 6-26 : Superposition des courbes de fluage anisotherme en compression et de dilatation linéaire pour le THTZ.

Figure 6-27 : Superposition des courbes de fluage anisotherme en compression et de dilatation linéaire pour l'AZS.



La principale différence entre ces courbes se situe dans le niveau de déformation induit par le changement de phase de la zircone (cf. Tableau 6-10). La contrainte de compression tend à orienter le retrait des réfractaires qui se déforment plus dans la direction de la contrainte que lors d'un essai dilatométrique. Comme pour la traction, on peut ici aussi évoquer l'éventualité d'une plasticité de transformation qui contribuerait également à cet incrément de déformation.

	AZS		THTZ	
	T ZrO_2 (°C)	**ε associée (%)**	**T ZrO_2 (°C)**	**ε associée (%)**
Courbe de fluage	1155	- 0.60	1130	- 1.80
Courbe de dilatation linéaire	1130	- 0.40	1130	- 0.80

Tableau 6-10 : Comparaison des températures de transformation deZrO2 et de la déformation associée dans le cas du fluage en compression et de la dilatation.

Après la transformation de la zircone, le matériau THTZ reprend une allure similaire à la courbe de dilatation thermique (même sous charge, l'éprouvette résiste au fluage et continue à se dilater) tandis que la déformation de l'AZS se fait dans le sens de la contrainte appliquée : le matériau AZS flue. On pourra noter que, comme en traction, on observe une légère déviation de la courbe de dilatation vers 800°C attribuable à la transition vitreuse du verre.

6.3.2 Essai de fluage isotherme

Des essais de fluage isotherme ont été réalisés afin de mesurer l'influence de la contrainte et de la température. Le Tableau 6-11 récapitule les différents essais menés en compression.

Contrainte (MPa)	**Température d'essai (°C)**					
	1300	**1400**	**1450**	**1500**	**1550**	**1600**
0.5						
1	*AZS*	*AZS*	*THTZ*	*THTZ - AZS*	*THTZ*	*THTZ*
2						
5	*AZS*	*AZS*		*AZS*	*THTZ*	
10	*AZS*	*THTZ*			*THTZ*	
Dip-test	*AZS*	*THTZ - AZS*		*AZS*		

Tableau 6-11 : Récapitulatif des différents essais de fluage isotherme en compression réalisés

Par comparaison avec les essais de traction, les faibles déformations mesurées en compression nous obligent à appliquer des contraintes plus élevées, en particulier pour le réfractaire THTZ.

6.3.2.1 Fluage stationnaire : Cas du réfractaire THTZ

6.3.2.1.1 Influence de la contrainte

Les courbes ci-dessous, représentent l'évolution de la déformation au fluage en compression pour le réfractaire THTZ. On a également représenté sur ces figures les résultats obtenus par K. Madi, correspondant à des contraintes supérieures à 10 MPa *(Mad05I)*.

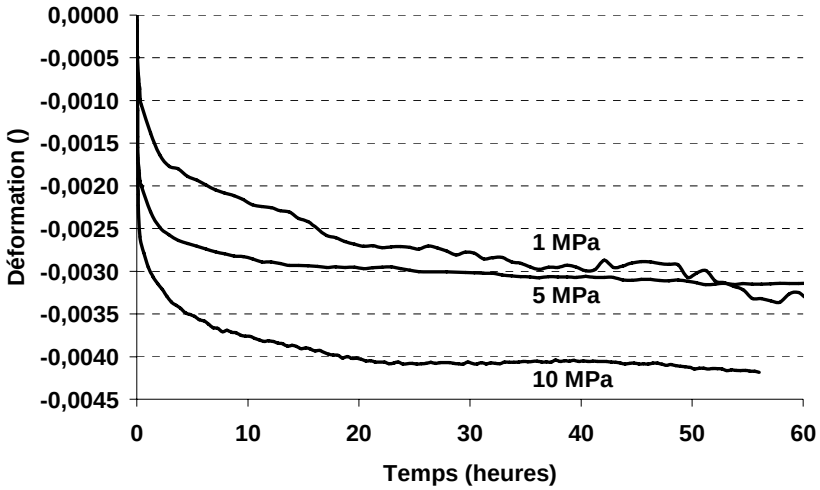


Figure 6-28 : Courbes de fluage en compression à 1550°C (THTZ).

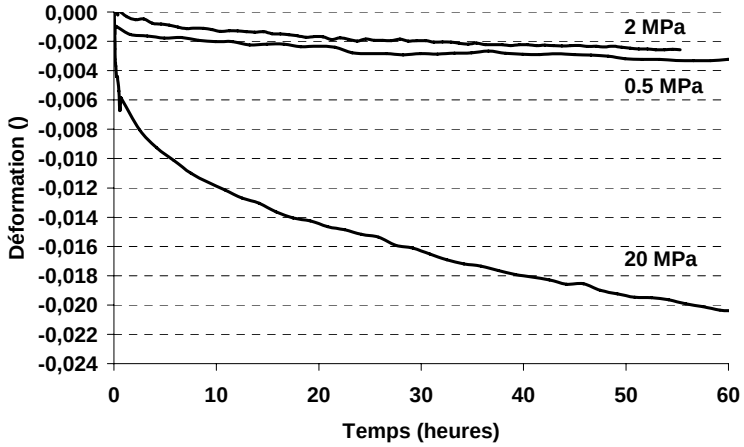


Figure 6-29 : Courbes de fluage en compression à 1440°C (THTZ).

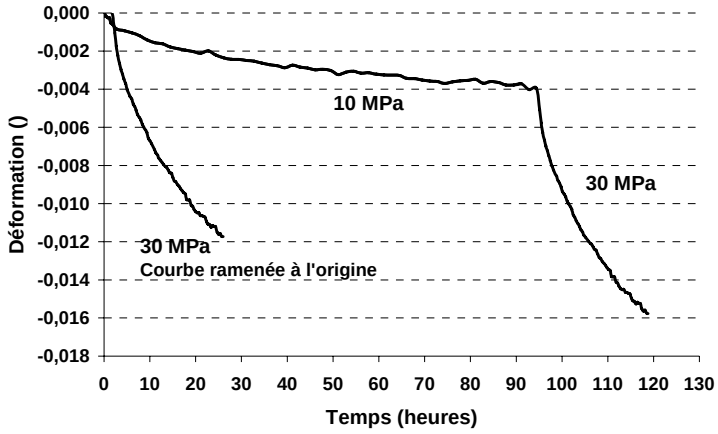


Figure 6-30 : Courbes de fluage en compression à 1400°C (THTZ).

A la vue des différentes courbes de fluage isotherme en compression, la contrainte de 10MPa semble marquer une transition de comportement. Le domaine des faibles contraintes est caractérisé par un fluage primaire, suivi d'un stade secondaire qui semblerait tendre vers une valeur limite de déformation (saturation de la déformation vers $\varepsilon \sim -0.5\%$). Les fortes contraintes, quant à elles, provoquent très probablement l'activation d'un autre mécanisme de fluage et/ou d'un mécanisme d'endommagement qui autorise la poursuite de la déformation en fluage.

Pour les faibles contraintes, le comportement observé est analogue à celui d'un milieu granulaire : la contrainte de compression provoque un tassement des grains jusqu'à provoquer un nombre de contacts suffisants entre eux pour ôter tout degré de liberté au système et aboutir à un comportement élastique et rigide. Dans le cas des céramiques frittées, un modèle bidimensionnel simple, développé par Muto et Sakai *(Mut98),* permet d'accéder à la déformation associée à la redistribution de phase vitreuse dans le cas de matériaux biphasés. La Figure 6-31 illustre ce phénomène de redistribution. Pour ce modèle, ils considèrent une géométrie de grains hexagonale et une répartition uniforme de la phase vitreuse autour des grains. En introduisant les fractions volumiques de phases caractéristiques du THTZ, le calcul prévoit qu'une déformation de 7% est nécessaire pour provoquer un contact direct entre les grains. Or, les valeurs de saturation de la déformation mesurées sur le THTZ sont nettement inférieures et de l'ordre de 1%. Cette observation est à corréler avec les images obtenues par microtomogaphie X révélant une squelette percolant de zircone, qui confère une résistance à la déformation exceptionnelle à ce matériau (cf. Chapitre 3).

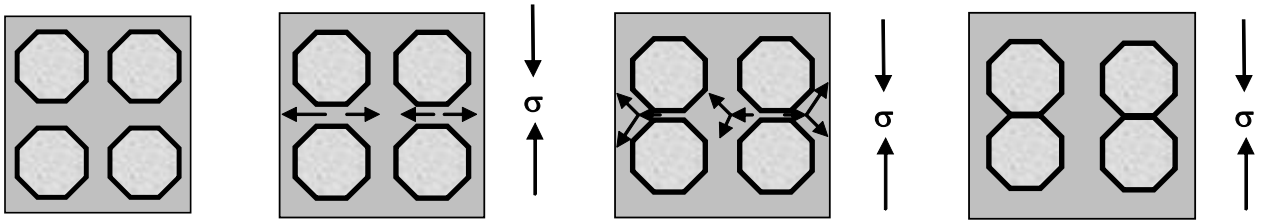


Figure 6-31 : Illustration du phénomène de redistribution de la phase vitreuse.

Compte tenu des allures très atypiques des déformations en fluage et des mécanismes différents intervenant pour les déformations à faibles et fortes contraintes, nous avons dans ce cas renoncé à calculer des exposants de contraintes qui n'auraient eu que peu de sens.

6.3.2.1.2 Influence de la Température

Les courbes ci-dessous représentent les courbes de fluage isotherme à 1 MPa en fonction de la température.

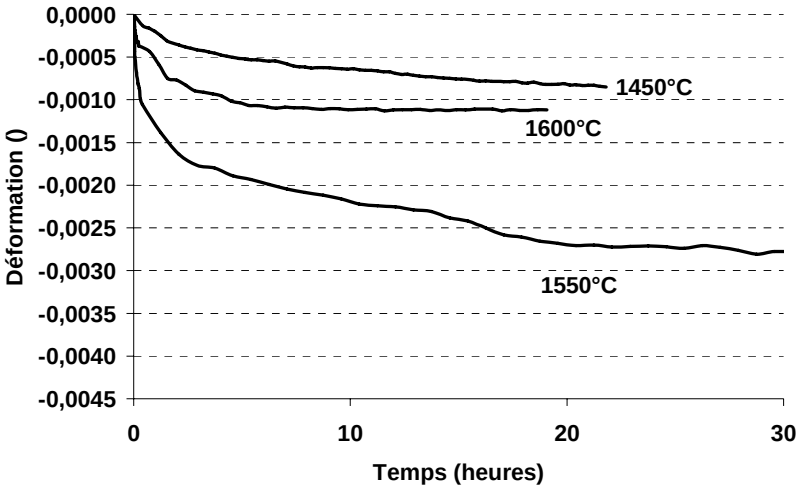
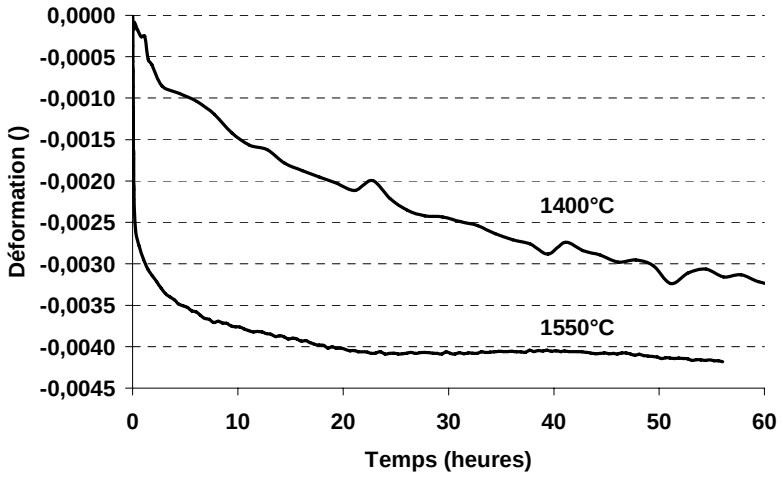


Figure 6-32 : Courbes de fluage en compression à 1MPa (THTZ).

Figure 6-33 : Courbes de fluage en compression à 5 MPa (THTZ).



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

probablement à associer à la diminution de la viscosité de la phase vitreuse qui facilite la réorganisation microstructurale.

Nous avons estimé, à partir des vitesses de déformation en fluage stationnaire, l'énergie d'activation du fluage en compression. La valeur est proche de 42 kJ.mol^{-1}, valeur beaucoup plus faible que celle en traction.

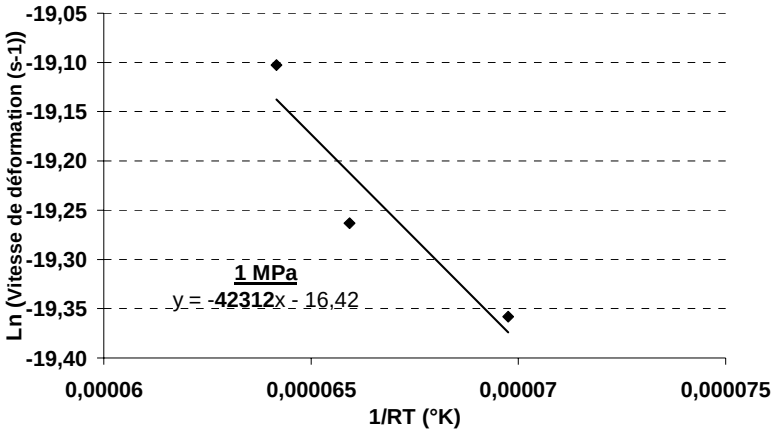


Figure 6-34 : Détermination de l'énergie d'activation en compression à 1 MPa (THTZ).

6.3.2.2 Fluage stationnaire : Cas du réfractaire AZS

6.3.2.2.1 Influence de la contrainte

L'évolution de la déformation en fluage en compression du matériau AZS est illustrée par les Figures 6-35, 6-36 et 6-37.

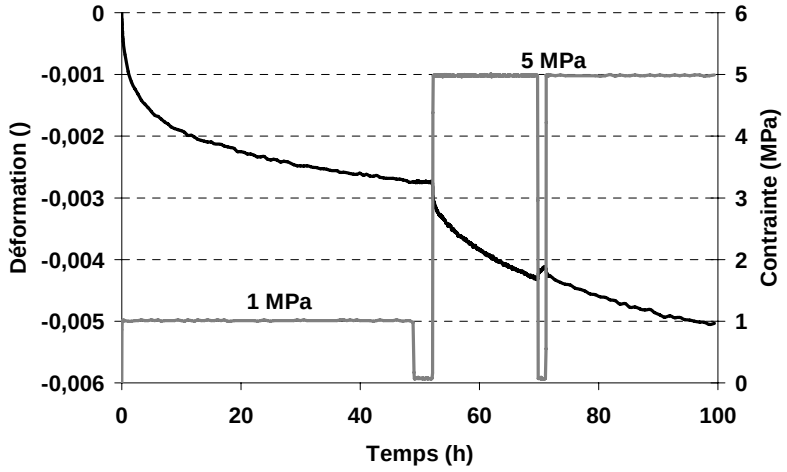


Figure 6-35 : Courbes de fluage en compression à 1400°C (AZS).

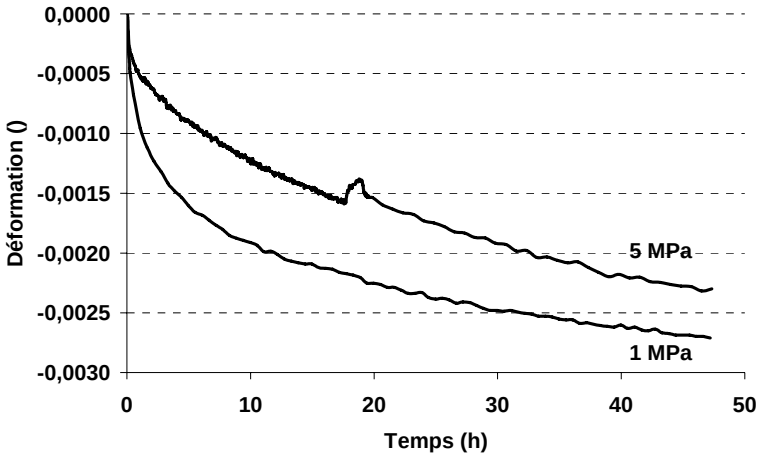


Figure 6-36 : Courbes de fluage en compression à 1400°C remises à la même origine (AZS).

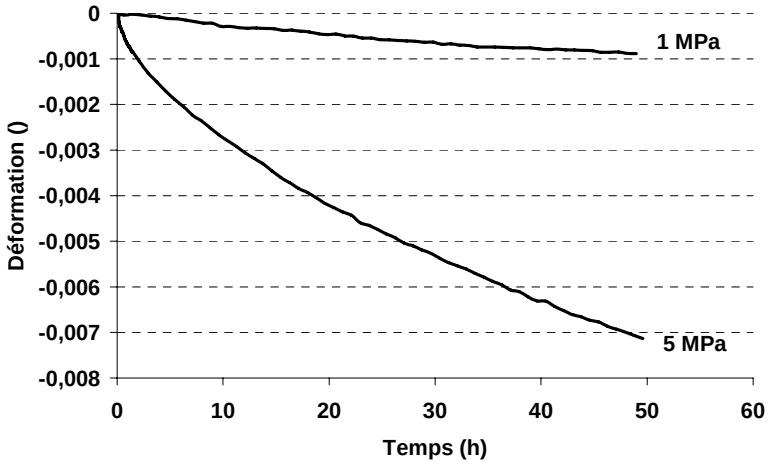


Figure 6-37 : Courbes de fluage en compression à 1500°C (AZS).

Pour ce matériau, on remarque que les contraintes à appliquer pour observer un fluage en compression significatif sont bien inférieures à celles du réfractaire THTZ. Le comportement en fluage de l'AZS est moins dispersé et assez classique avec une augmentation des déformations en fonction de la contrainte appliquée. Comparativement au THTZ, des niveaux de déformations plus élevés sont atteints.

Malgré un nombre d'essai faible, une estimation grossière de l'exposant de contrainte produit un exposant proche de l'unité.

T (°C)	Contrainte (MPa)	Vitesse de déformation(s^{-1})	Exposant de contrainte n
1400	1	$2.86\ 10^{-9}$	**0.95**
	5	$2.64\ 10^{-8}$	
1500	1	$3.36\ 10^{-9}$	**1.21**
	5	$1.73\ 10^{-8}$	

Tableau 6-12 : Détermination de l'exposant de contrainte n en compression (AZS)

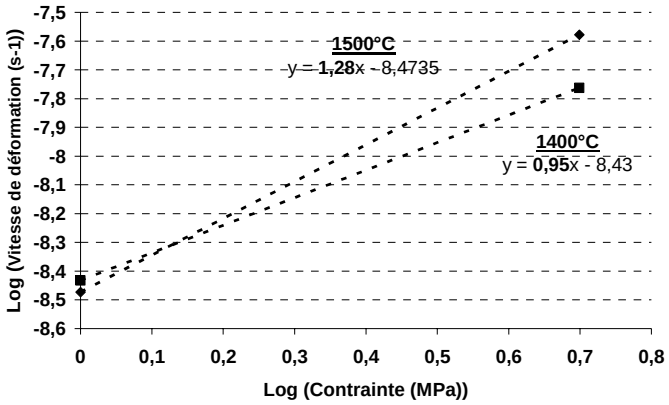


Figure 6-38 : Détermination de l'exposant de contrainte n en compression (AZS).

6.3.2.2.2 Influence de la Température

Les Figures 6-39 et 6-40 représentent les courbes de fluage obtenues pour des contraintes de 1 et 5 MPa à diverses températures. Pour une contrainte de 1 MPa, on note une forte dispersion au niveau du fluage primaire.

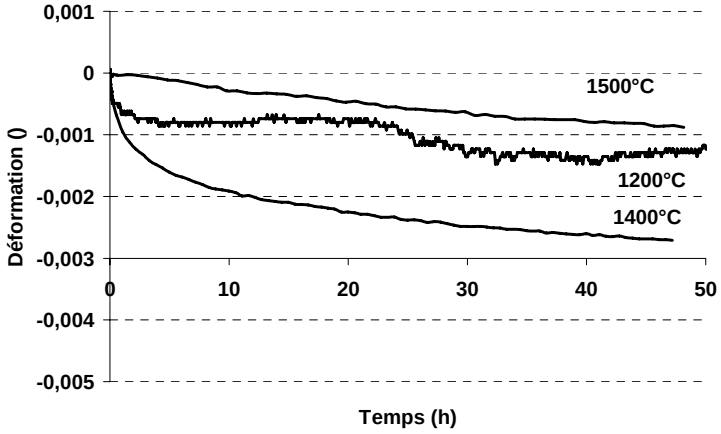


Figure 6-39 : Courbes de fluage en compression à 1 MPa (AZS).

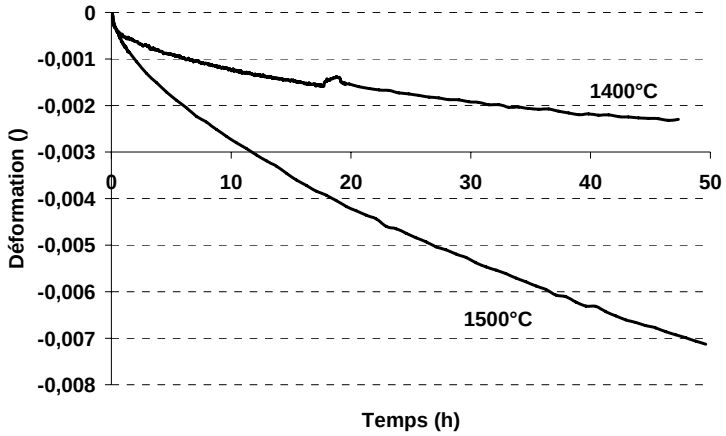


Figure 6-40 : Courbes de fluage en compression à 5 MPa (AZS).

La trop grande dispersion constatée à 1 MPa, nous limite à déterminer l'énergie d'activation à partir des résultats d'essai à 5 MPa sur seulement deux températures. Bien que de nombreuses réserves soient à émettre sur cette valeur, l'ordre de grandeur est de 100 kJ.mol^{-1}.

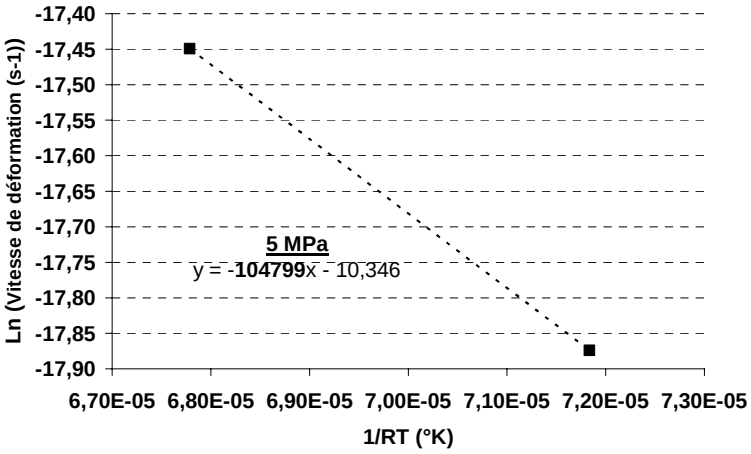
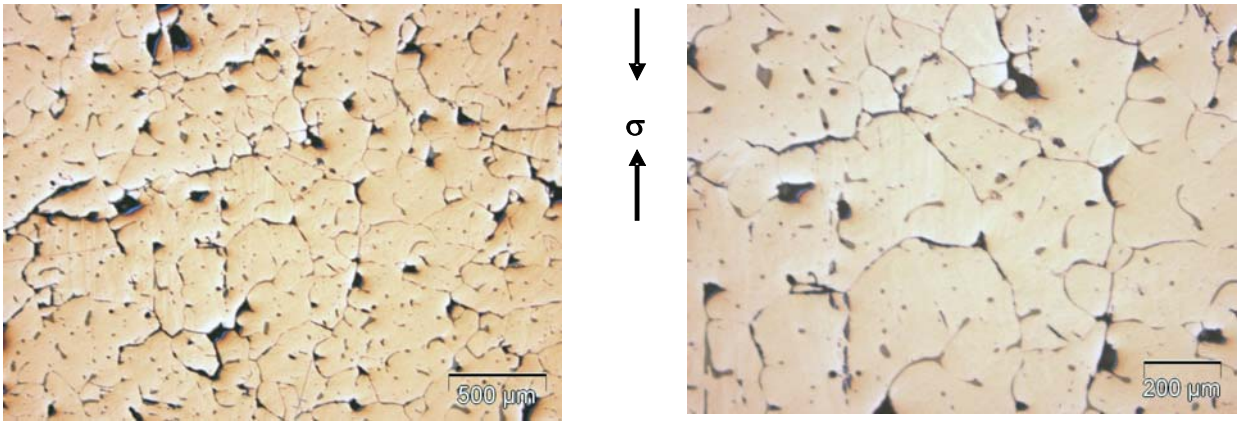


Figure 6-41 : Détermination de l'énergie d'activation en compression à 5 MPa (AZS).

6.3.2.3 Observations microstructurales

Afin de comprendre le phénomène de blocage de la déformation observé pour le THTZ à de faibles contraintes, des observations ont été réalisées sur une éprouvette testée à 1550°C pour une contrainte de 5 MPa (cf. Figure 6-42).

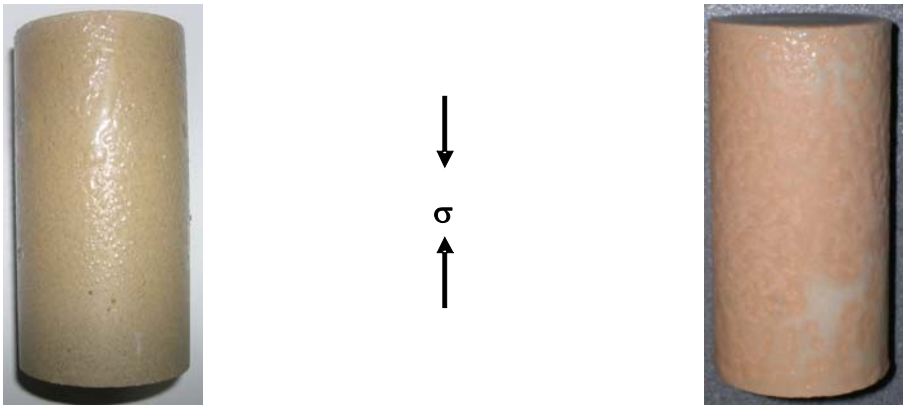


(a) (b)

Figure 6-42 : Micrographies d'une éprouvette de THTZ testée en compression isotherme à 1550°C à 5 MPa

A l'exception de l'apparition de porosités, on observe très peu de changement de microstructure significatif, en particulier au niveau du réseau cristallin de zircone.

Après essai, on note toutefois la présence de phase vitreuse à la surface des éprouvettes de compression pour les deux matériaux. Comme l'illustre la Figure 6-43, ce phénomène d'expulsion (exsudation) de la phase vitreuse est logiquement beaucoup plus marqué pour le réfractaire AZS qui en contient plus. Par ailleurs, l'ampleur de ce phénomène augmente avec la température et la contrainte.



(a) (b)

Figure 6-43 : Photographies d'éprouvettes testées en compression THTZ à 1550°C (a) et AZS 1400°C (b)

Ce phénomène de redistribution de la phase vitreuse contribue certainement à l'accommodation de la déformation en fluage. Dans le cas du THTZ, la présence d'une plus faible quantité de phase vitreuse limiterait cette capacité d'accommodation et pourrait donc expliquer la création des cavités observées sur les échantillons déformés.

6.3.3 Récapitulatif partiel

Comme en traction, les deux matériaux présentent des comportements au fluage en compression différents. Le réfractaire THTZ est caractérisé par un comportement faisant intervenir deux types de mécanismes de fluage. Pour des contraintes inférieures à 10 MPa, on observe un fluage primaire erratique, suivi d'une rapide saturation de la déformation en fluage. Cette saturation peut être expliquée par un verrouillage microstructural du squelette de zircone, ce « tassement » microstructural empêchant la déformation de se poursuivre. Pour des contraintes supérieures à 10 MPa, l'apparition d'autres mécanismes (en particulier l'endommagement par cavitation) autorise la poursuite de la déformation. Le réfractaire AZS a, quant à lui, un comportement plus classique, avec toutefois une forte dispersion au niveau du fluage primaire engendrée par la différence de quantité de phase vitreuse pouvant exister d'une éprouvette à l'autre.

L'expulsion de phase vitreuse, observée sur les éprouvettes après essai, laisse supposer l'intervention d'un mécanisme de déformation en fluage par redistribution de la phase vitreuse par simple écoulement à l'intérieur de la microstructure (dans les deux matériaux, la phase vitreuse est percolante et n'a donc pas de problème pour s'écouler). Cependant, on a pu constater que cette possibilité d'accommodation de la déformation ne jouait qu'un faible rôle dans le cas du matériau à très haute teneur en zircone, d'où probablement le développement de la cavitation comme autre moyen d'accommodation.

6.4 De la Traction et la Compression vers la Flexion

Pour valider les résultats obtenus en traction et en compression, quelques essais de flexion ont été réalisés, notamment dans le but de mettre en évidence les effets d'une différence de comportement entre traction et compression sur la réponse d'une structure soumise à un champ de contraintes non uniforme.

6.4.1 Dissymétrie de comportement

Avant d'aborder le comportement en flexion, une comparaison des comportements au fluage en traction et compression est intéressante à mener. La Figure 6-44 (resp. Figure 6-45) représente une comparaison de quelques courbes de fluage isotherme obtenues avec ces deux modes de sollicitations pour le réfractaire THTZ (resp. AZS).

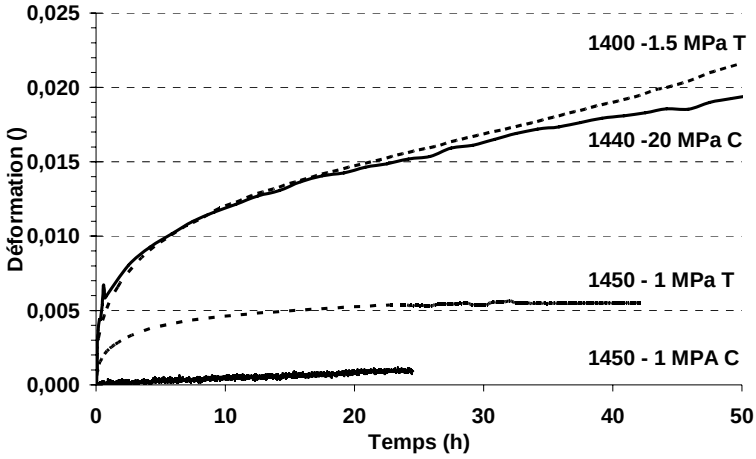


Figure 6-44 : Comparaison de courbes de fluage obtenues en compression et en traction (THTZ).

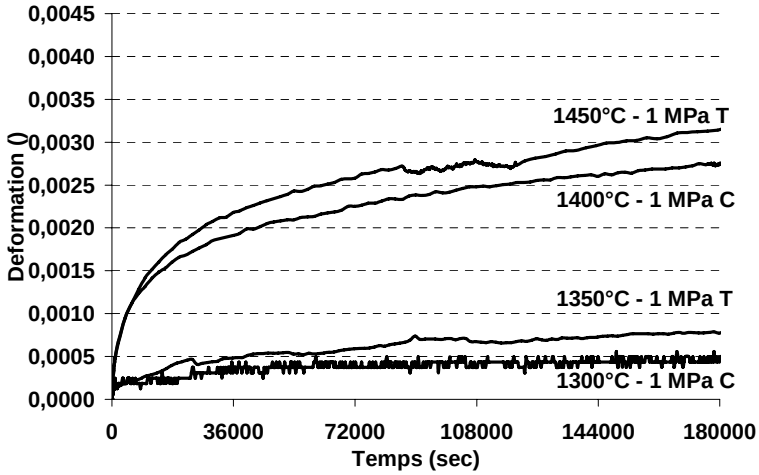


Figure 6-45 : Comparaison de courbes de fluage obtenues en compression et en traction (AZS).

Le réfractaire THTZ est marqué par une forte dissymétrie de comportement en compression et en traction. On note, aussi bien sur les vitesses de déformations en fluage stationnaire, sur les énergies d'activation, ou sur les déformations finales, une grande différence entre la traction et la compression : cela se caractérise parfois par des vitesses de déformation 10 fois supérieures en traction par rapport à la compression.

Au niveau de la réponse à des sollicitations macroscopiques, cette dissymétrie est beaucoup moins importante dans le cas du réfractaire AZS. Toutefois, contrairement à la compression, l'application d'une contrainte de traction même faible conduit rapidement à un endommagement, voire à la rupture des éprouvettes. La dissymétrie de ce matériau se situe donc plus dans son endommagement que dans son comportement.

6.4.2 Comportement au fluage en flexion

Quelques essais de fluage (anisotherme et isotherme) ont donc été réalisés, pour obtenir des informations complémentaires sur ces dissymétries de comportement. Ne disposant pas encore de la loi de comportement, nous nous limiterons ici à une interprétation des résultats d'essais en utilisant les formulations de

l'élasticité, ce qui constitue naturellement une approximation grossière dans le cas de comportements dissymétriques.

6.4.2.1 Essai de fluage anisotherme

Les Figures 6-46 et 6-47 illustrent les courbes de fluage anisotherme à 1 et 2 MPa obtenues pour les réfractaires AZS et THTZ. L'AZS est caractérisé par une rupture de l'éprouvette pour les deux contraintes testées tandis que seule l'application d'une contrainte de 2 MPa a conduit à la rupture du réfractaire THTZ. Sur ces figures, la dilatation thermique est représentée par la courbe en pointillés.

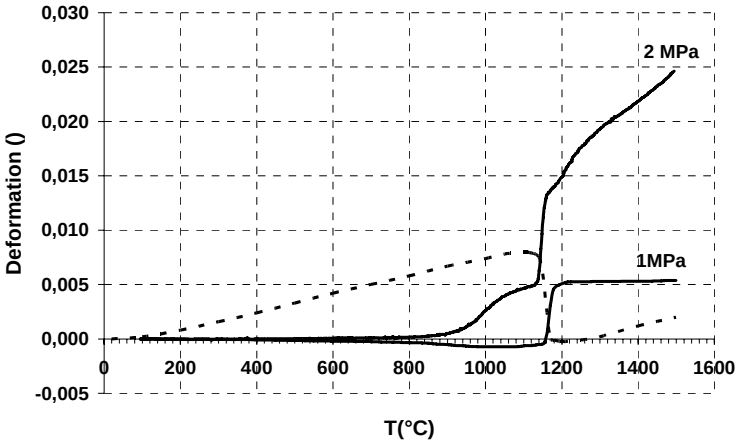


Figure 6-46 : Courbes de fluage anisotherme à 1 et 2 MPa en flexion (THTZ).

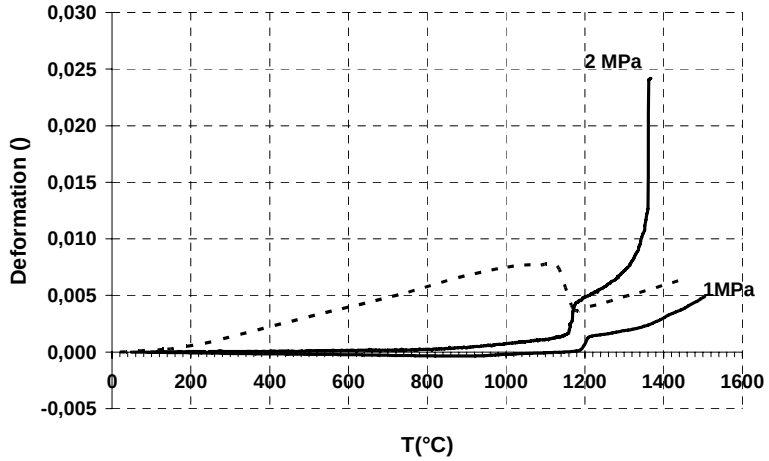
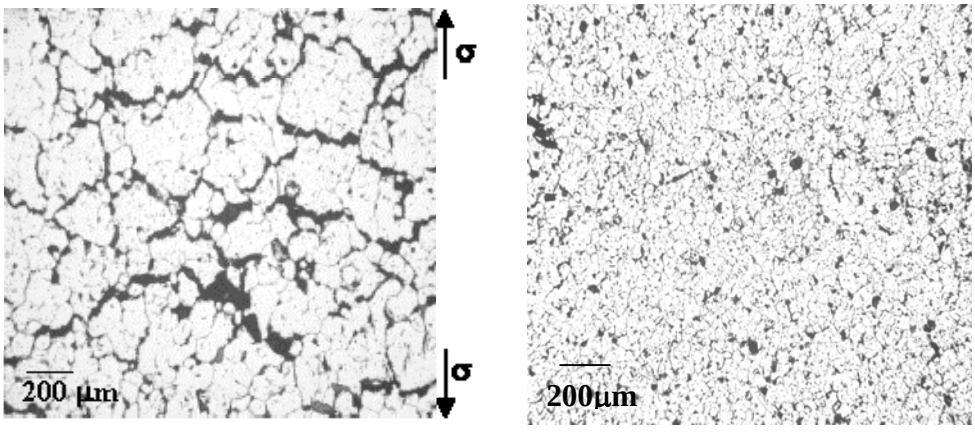


Figure 6-47 : Courbes de fluage anisotherme à 1 et 2 MPa en flexion (AZS).

Lors de ces essais, on ne mesure pas de déformation significative en dessous de 700°C. Ceci est cohérent avec les résultats trouvés en compression et en traction. Quand l'éprouvette se déforme, trois régimes peuvent être distingués. Une lente augmentation de la déformation est observée jusqu'à la température de transformation

de la zircone. Cette phase est caractérisé par une augmentation de la déformation de l'ordre de 0.5% dans le cas du THTZ alors qu'elle n'est que de 0.2% pour l'AZS, ce qui est étonnant compte tenu de la plus grande teneur en phase vitreuse de l'AZS. Le brutal incrément de déformation, correspondant à la transformation de la zircone, est plus important pour le matériau THTZ, en raison de la présence en quantité plus importante de zircone. Pour le réfractaire AZS, le troisième stade présente l'allure classique d'un fluage thermiquement activé, interrompu par la rupture de l'échantillon. Par contre, on observe une allure très atypique de l'évolution de la déformation post-transformation pour le réfractaire THTZ. Elle est caractérisée par un blocage pour une contrainte de 1 MPa et par une évolution linéaire pour 2 MPa. Par ailleurs, mais ceci n'est peut être qu'une coïncidence, on constate que la déformation plafonne à 0.5% pour une contrainte de 1 MPa, valeur déjà remarquée pour le fluage en compression.

Des observations microstructurales en microscopie optique des faces en tension et en compression des éprouvettes de THTZ ont été réalisées pour identifier les mécanismes de déformation. Ces micrographies (cf. Figure 6-48) révèlent des cavités créées par un endommagement pour la face en traction, alors que la face en compression ne semble pas affectée par le fluage. Ces observations confirment celles réalisées sur les éprouvettes de traction et de compression, et donc la forte dissymétrie de comportement et de mécanismes de déformation entre compression et traction.



Face en traction **Face en compression**

Figure 6-48 : Observations microstructurales du réfractaire THTZ après un essai de fluage anisotherme en flexion.

Si nous traçons sur une même figure les différentes courbes de fluage anisotherme obtenues pour les divers modes de sollicitation (voir Figures 6-49 et 6-50), on constate que le comportement en flexion du réfractaire THTZ présente une forte analogie avec celui en compression : en effet, à 1 MPa, on n'observe pas ou peu de fluage après le changement de phase de la zircone en compression et en flexion.

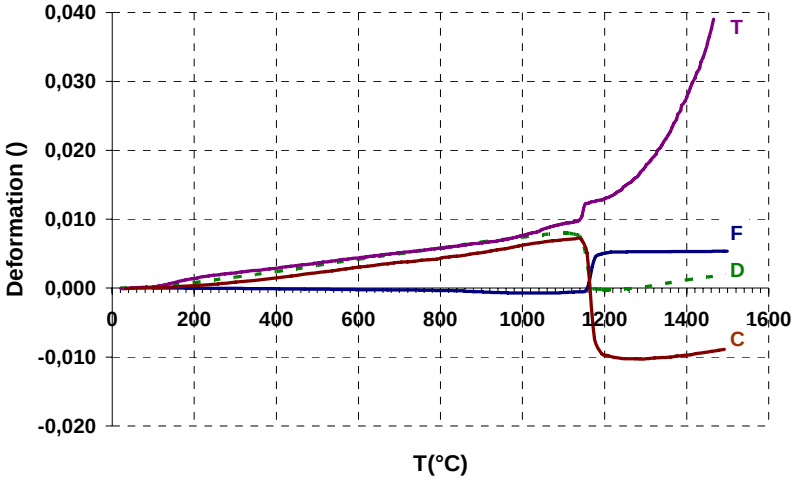


Figure 6-49 : Courbes de fluage anisotherme en traction (T), compression (C) et flexion (F) à 1 MPa et de dilatation thermique (D) pour le THTZ.

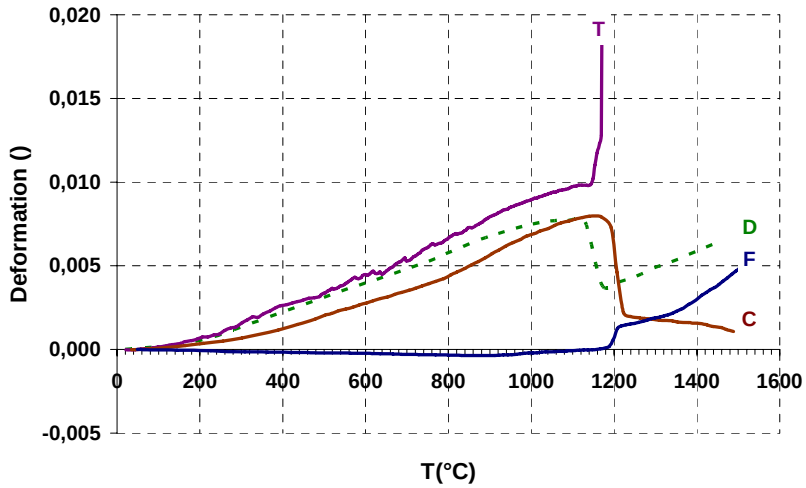


Figure 6-50 : Courbes de fluage anisotherme en traction (T), compression (C) et flexion (F) à 1 MPa et de dilatation thermique (D) pour l'AZS.

Quant au réfractaire AZS, la réponse en flexion est caractérisée par une classique augmentation de la déformation avec la température, déjà notée en traction et compression. En flexion, ce sont naturellement les contraintes de traction qui vont régir l'endommagement et la rupture du matériau.

6.4.2.2 Essai de fluage isotherme : Cas du réfractaire THTZ

Les figures ci-dessous illustrent l'influence de la contrainte et de la température sur les courbes de fluage isotherme du matériau THTZ.

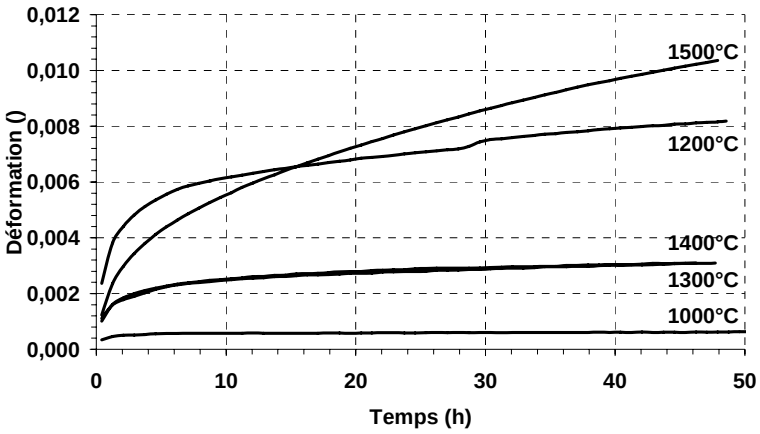


Figure 6-51 : Influence de la température sur les courbes de fluage isotherme en flexion (THTZ).

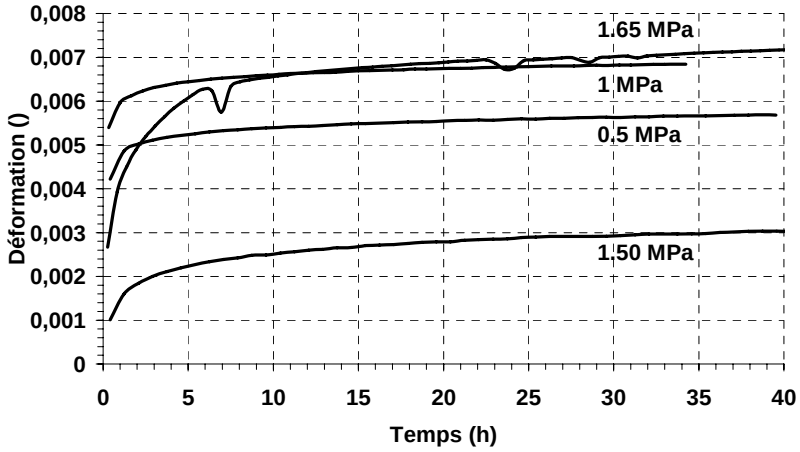


Figure 6-52 : Influence de la contrainte sur les courbes de fluage isotherme en flexion à 1300°C (THTZ).

Comme pour les essais sous contrainte uniforme, une large dispersion pour le fluage primaire est constatée. A partir des vitesses de fluage stationnaire, on estime l'exposant de contrainte et l'énergie d'activation (cf. Figure 6-53 et 6-54).

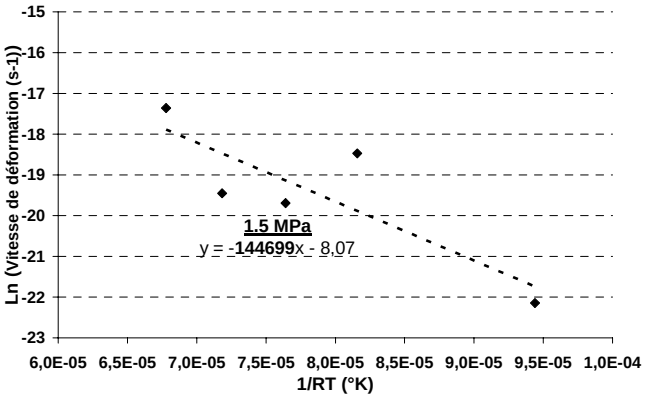


Figure 6-53 : Détermination de l'énergie d'activation en flexion (THTZ).

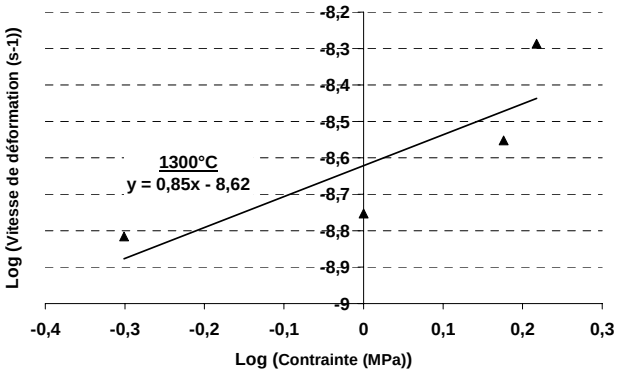


Figure 6-54 : Détermination de l'exposant de contrainte en flexion (THTZ).

Les résultats obtenus (énergie d'activation de 144kJmol-1 et exposant de contrainte proche de 1) confirment ceux obtenus à partir des essais de fluage isotherme et anisotherme en traction.

6.4.2.3 Essai de fluage isotherme : Cas du réfractaire AZS

Les courbes de fluage isotherme du réfractaire AZS, sont illustrées par les Figures 6-55 et 6-56.

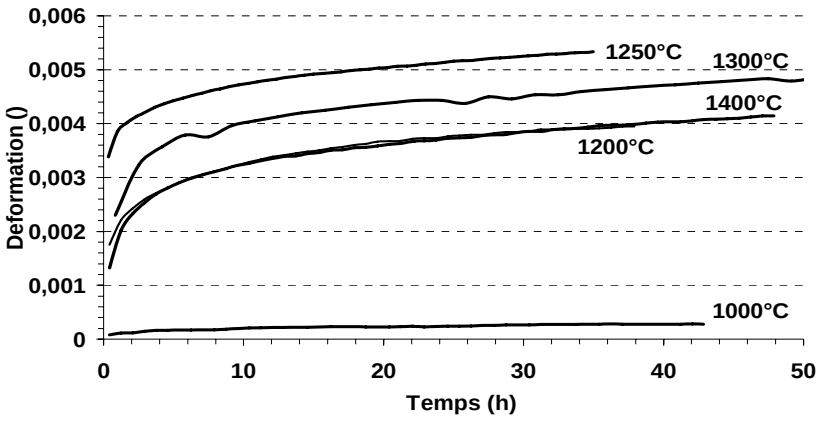


Figure 6-55 : Influence de la température sur les courbes de fluage isotherme en flexion (AZS).

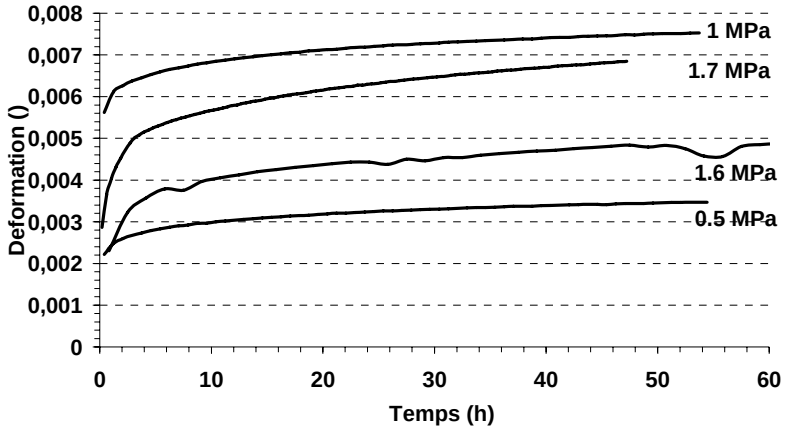


Figure 6-56 : Influence de la contrainte sur les courbes de fluage isotherme en flexion à 1300°C (AZS).

Après un fluage primaire présentant encore une fois une dispersion importante, un fluage stationnaire beaucoup plus reproductible est atteint. Le calcul de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation (Figures 6.57 et 6.58) nous donne une valeur de ΔG de l'ordre de 110 kJ.mol^{-1} et un exposant n proche de 1. Ces valeurs s'apparentent à celles obtenues à partir des essais de fluage isotherme en compression.

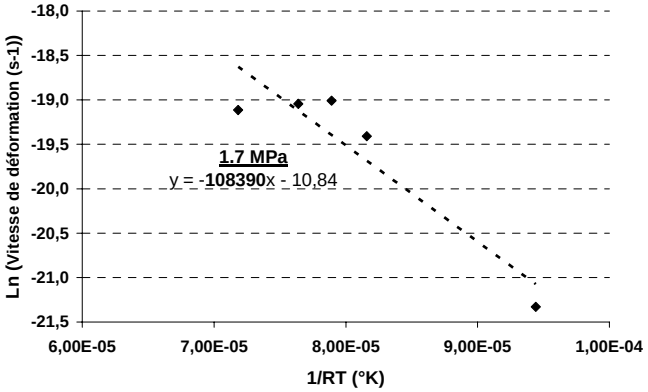


Figure 6-57 : Détermination de l'énergie d'activation en flexion (AZS).

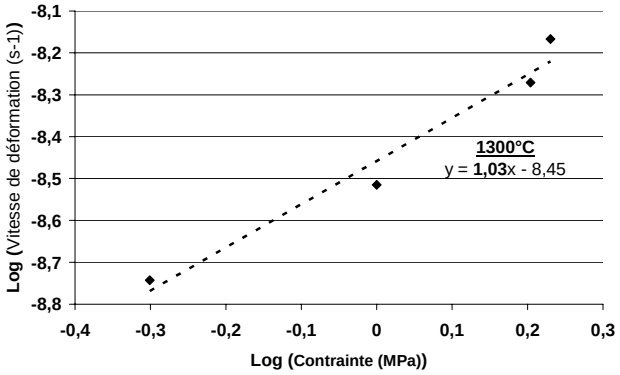


Figure 6-58 : Détermination de l'exposant de contrainte en flexion (AZS).

6.4.3 Récapitulatif partiel

En résumé, l'essai de fluage anisotherme en flexion a permis de révéler un comportement peu classique pour le matériau THTZ, caractérisé par une variation très atypique de la déformation post-transformation de zircone, influencé par son comportement original en compression. Les observations microstructurales ont confirmé la différence de mécanismes de déformation entre traction et compression, déjà observée lors des essais sous contraintes uniformes, pour le réfractaire THTZ. Le réfractaire AZS, dont la courbe de fluage anisotherme s'apparente à celle d'un fluage thermiquement activé, se caractérise par un fort endommagement post-transformation qui conduit rapidement, comme en traction, à la rupture par localisation.

Les essais de fluage isotherme, caractérisés par une forte dispersion au niveau du stade primaire du fluage, ont produit des valeurs d'exposant de contrainte proches de 1 et les énergies d'activation calculées ont confirmé les ordres de grandeur issus des essais sous contrainte uniforme.

6.5 Récapitulatif

Trois modes de sollicitation (compression, traction, flexion) ont été exploités pour investiguer le comportement en fluage des réfractaires électrofondus THTZ et AZS. De nombreux essais de fluage anisotherme et isotherme ont été réalisés pour ces matériaux.

Dans tous les cas, une large dispersion de la déformation en fluage primaire est constatée. Ce phénomène est probablement induit par une variabilité de composition et/ou de microstructure d'une éprouvette à l'autre. Cela pose le problème, classique pour les réfractaires, de l'effet d'échelle : une éprouvette utilisée dans cette étude représente environ un millionième de la quantité de réfractaires présente dans un four verrier. Les valeurs généralement proches de 1 trouvées pour les valeurs des exposants de contrainte laisseraient penser que la déformation en fluage de ces réfractaires est associée à des mécanismes diffusionnels et d'écoulement de la phase vitreuse. Cette remarque est toutefois à tempérer en raison de la microstructure très particulière des réfractaires électrofondus comparée à celle des frittés. Plus spécialement en traction, des phénomènes d'endommagement par cavitation de la phase vitreuse contribuent également à l'accommodation de la déformation.

Le comportement en fluage de ces matériaux est très fortement lié à leur spécificités microstructurales : squelette percolant de zircone pour le THTZ et présence d'une quantité importante de phase vitreuse pour l'AZS. Le squelette de zircone du THTZ limite fortement le fluage, particulièrement en compression où il provoque une saturation rapide de la déformation en fluage pour des contraintes inférieures à 10 MPa. La baisse de la résistance mécanique à haute température (baisse de viscosité) de la phase vitreuse est, quant à elle, responsable de l'endommagement et de la rupture en traction de l'AZS peu de temps après la transformation de la zircone. Ces phénomènes ont pour conséquence d'induire une dissymétrie de comportement en traction et en compression, avec un effet beaucoup plus marqué pour le réfractaire THTZ.

La dernière étape de notre étude a donc consisté à identifier une loi de comportement capable de décrire ces comportements originaux.

Chapitre 7

« Identification d'une loi de comportement au fluage »

7 Identification d'une loi de comportement au fluage

Ce chapitre est consacré à l'identification et la validation de la loi de comportement au fluage des réfractaires AZS et THTZ. A partir des résultats d'essais de fluage, nous identifierons les différents paramètres d'une loi de fluage.

7.1 Première approche de la loi 169
7.1.1 Démarche employée 169
7.1.2 Choix de la forme de la loi de comportement en fluage 170
7.1.3 Tentative d'identification 174
7.2 Deuxième approche : loi simplifiée 175
7.2.1 Choix d'une loi de comportement en fluage 175
7.2.2 Identification des paramètres à partir des résultats d'essais de fluage en traction : cas du THTZ 176
7.2.2.1 Influence de la contrainte à 1400°C 176
7.2.2.2 Influence de la température 178
7.2.3 Simulation d'essais de compression 179
7.2.3.1 Essai de fluage isotherme en compression 180
7.2.4 Simulation d'essais de flexion 182
7.2.4.1 Comparaison des résultats expérimentaux et simulés 183
7.3 Conclusion 187

Dans ce chapitre, nous aborderons l'identification de la loi de comportement au fluage des réfractaires électrofondus AZS et THTZ. Dans un premier temps, nous avons choisi un type de loi décrivant au plus près les différentes observations expérimentales, telles que la dissymétrie. Mais, compte-tenu des problèmes rencontrés lors de l'identification, nous verrons que nous avons finalement dû reconsidérer ce choix pour revenir à une forme de loi de comportement plus simple.

7.1 Première approche de la loi

Les résultats expérimentaux ayant démontré une dissymétrie de comportement en traction et compression (§6.1), notre première démarche a naturellement consisté à tenter une identification d'une loi de comportement en fluage dissymétrique à partir des essais de compression et de traction, puis une validation de celle-ci par les essais de flexion.

7.1.1 Démarche employée

La Figure 7-1 schématise la classique démarche employée pour l'identification de la loi de comportement. Elle s'appuie sur l'utilisation du code de calcul ZeBuLon 8.3 *(Bes97)*, développé au Centre des Matériaux de l'ENSMP à Paris. Sa programmation orientée objet (langage C^{++}) en fait un outil simple de développement de modèles de comportement et offre de nombreuses possibilités en termes d'optimisation et de modélisation de comportement, telles que des lois de fluage avec écrouissage cinématique.

Tout d'abord, un type de loi de comportement est choisi, dicté par les différentes caractéristiques observées tout au long de la caractérisation expérimentale en fluage. Ensuite, une identification des paramètres de la loi est effectuée par l'intermédiaire d'un optimiseur, basé sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Ainsi, celui-ci permet de calculer les paramètres les plus adaptés à la description numérique des déformations et contraintes mesurées expérimentalement.

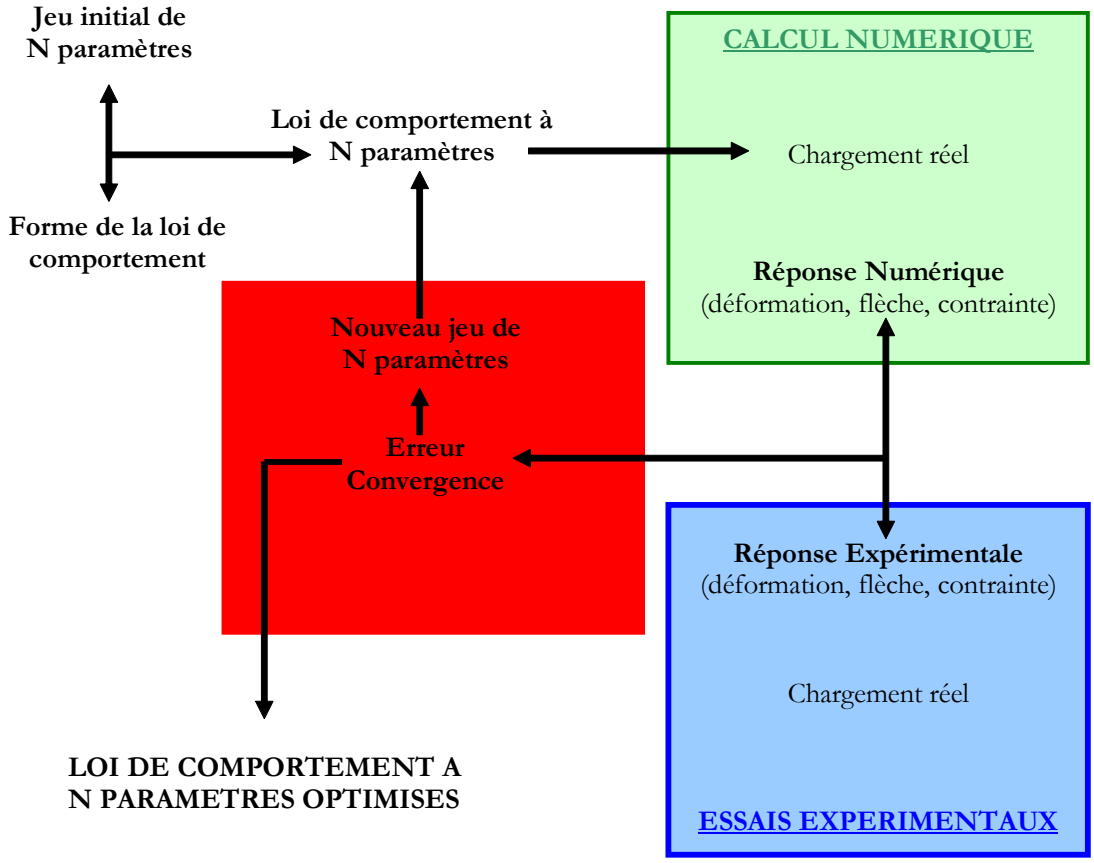


Figure 7-1 : Schéma d'identification des paramètres de la loi de comportement.

7.1.2 Choix de la forme de la loi de comportement en fluage

Dans cette première approche, la loi phénoménologique du comportement mécanique utilisée découle des travaux de J. Lemaître et J.L Chaboche *(Cha78, Lem85)* dans le cadre de la thermomécanique des milieux continus. Dans cette formulation, des potentiels et des variables thermodynamiques décrivent l'état mécanique du matériau, à partir d'une partition des déformations en une part élastique et une composante inélastique :

$$\varepsilon_{totale} = \varepsilon_{élastique} + \varepsilon_{inélastique}$$

La déformation inélastique est régie par l'évolution de variables internes dites d'écrouissage. Les contraintes internes du matériau sont définies comme les dérivées du potentiel inélastique par rapport à ces variables internes.

La vitesse de déformation inélastique s'exprime alors par les équations :

$$\dot{\underset{\approx}{\varepsilon}}_{\text{inélastique}} = \dot{\underset{\approx}{\varepsilon}}_{p} = \dot{\nu}\,\underset{\approx}{n} \qquad \text{avec} \qquad \underset{\approx}{n} = \frac{\partial f}{\partial \underset{\approx}{\sigma}}$$

où ν est le mutiplicateur viscoplastique et f la fonction de charge.

Les observations faites au cours de la caractérisation expérimentale du fluage des deux réfractaires électrofondus vont nous amener à étoffer cette loi de comportement par l'introduction de nouveaux termes.

Introduction de la dissymétrie de comportement

En premier lieu, la loi de comportement doit reproduire la dissymétrie de comportement en traction et compression, observée pour les réfractaires électrofondus AZS et THTZ. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'une fonction de charge f développée dans le cadre de la thèse de D.Croizet *(Cro92)*. Il s'agit d'une fonction de type « Drucker-Prager » modifiée dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$f(\underset{\approx}{\sigma}, \underset{\approx}{X}, Ro) = (1 - a)\ J\left(\underset{\approx}{\sigma} - \underset{\approx}{X}\right) + a\,Tr(\underset{\approx}{\sigma}) - Ro$$

où J est le second invariant du tenseur des contraintes, $\underset{\approx}{X}$ le déviateur des contraintes internes et a le paramètre intrinsèque du matériau rendant compte de l'intensité de l'asymétrie. On remarque que l'on retrouve la fonction de charge classique de Von Mises pour a = 0. Dans notre cas, le fluage ayant été observé expérimentalement même pour de faibles contraintes, nous considérons le seuil d'écoulement Ro égal à zéro, réduisant le domaine élastique du matériau à un simple point. Par conséquent, le multiplicateur viscoplastique $\dot{\nu}$, correspondant à la vitesse de déformation plastique cumulée, s'exprime selon l'équation:

$$\dot{\nu} = \left\langle \frac{f}{K} \right\rangle^{n} = \left\langle \frac{(1 - a)\ J\left(\underset{\approx}{\sigma} - \underset{\approx}{X}\right) + a\,Tr(\underset{\approx}{\sigma})}{K} \right\rangle^{n}$$

Dans le cas d'un modèle uniaxial, l'expression de la vitesse de déformation devient alors :

$$\dot{\underset{\approx}{\varepsilon}}_{\text{inélastique}} = \text{sgn}(\sigma - X)\left|\frac{\sigma - X}{K'}\right|^{n}$$

$$\text{avec } K' = K \quad si\ \sigma - X \geq 0 \quad \text{et} \quad K' = \left|\frac{K}{1 - 2a}\right| \quad si\ \sigma - X < 0$$

Si l'on considère une contrainte interne X égale à zéro, cette loi s'apparente à celle de Norton modifiée utilisée par certains auteurs dans le but de modéliser le comportement asymétrique des céramiques *(Coh84, Chu86)*.

Introduction d'un terme d'écrouissage cinématique

Ensuite, nous devons définir la loi d'évolution de *X*, contrainte interne qui tend à s'opposer à la sollicitation extérieure. Dans un cas uniaxial, cela peut se traduire, lors du déchargement de l'éprouvette, par une contrainte motrice de fluage négative (la contrainte appliquée devenant inférieure à la contrainte interne), engendrant des déformations dans le sens opposé à la contrainte appliquée. L'un des moyens de mettre en évidence l'existence d'une contrainte interne est de réaliser ce genre de déchargements partiels, dits dip-tests (cf. §5.3.2). Plusieurs exemples de réponses à des dip-test, obtenus en traction et en flexion, sont illustrés dans les figures ci-dessous.

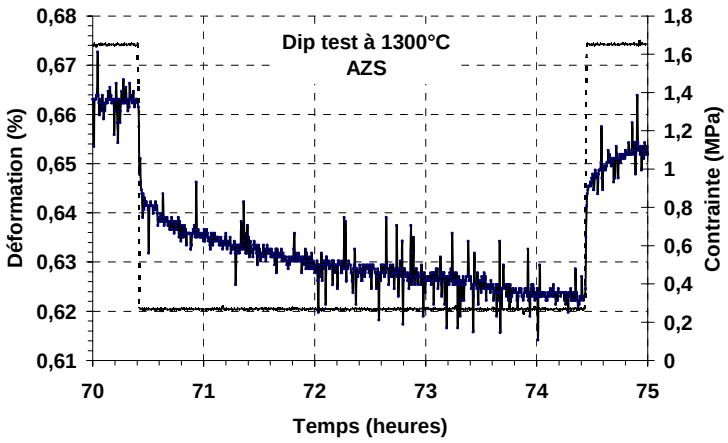
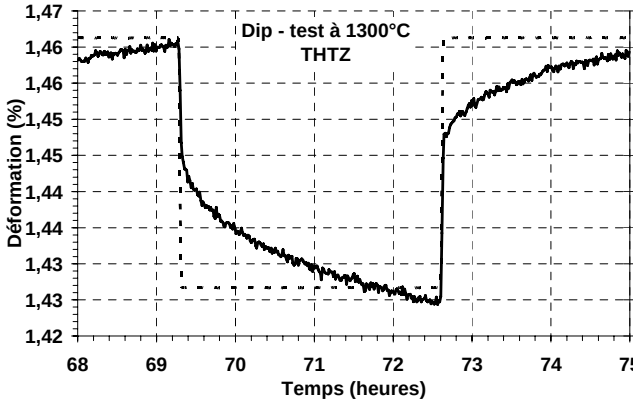


Figure 7-2 : Exemple de réponse à un dip-test obtenue en flexion à 1300°C pour le réfractaire AZS.

Figure 7-3 : Exemple de réponse à un dip-test obtenue en flexion à 1300°C pour le réfractaire THTZ.



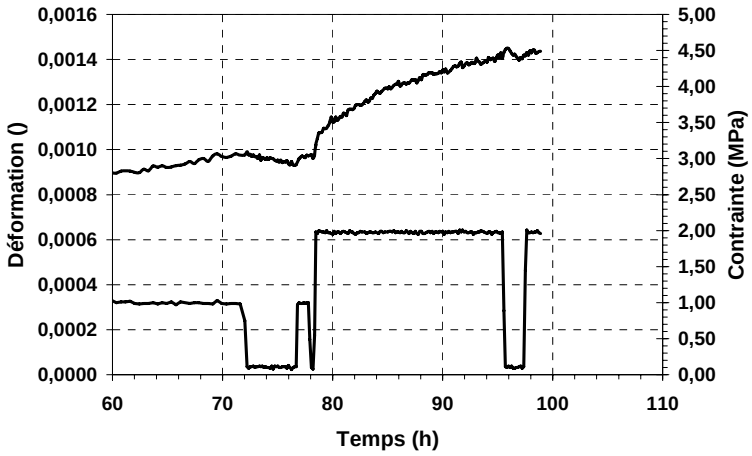


Figure 7-4 : Exemple de réponse à dip-test obtenue en traction à 1350°C pour le réfractaire AZS.

On constate que, dans le cas de la flexion et de la traction, on observe une recouvrance de la déformation lors du déchargement : le matériau flue dans le sens opposé à la charge appliquée. Cette recouvrance n'a pas été décelée en compression, car la déformation associée était trop faible pour être mesurée.

Ce type de réponse du matériau a été traditionnellement considéré comme une viscoélasticité (cas des verres). Dans les lois de comportement unifiées de type Chaboche, on considère une contrainte interne X, terme d'écrouissage de nature cinématique. On utilise ici une loi d'écrouissage de type Ziegler *(Cro92).*, et l 'évolution de la contrainte interne est alors décrite par les équations de la forme :

$\underset{\approx}{X} = \frac{2}{3} C \underset{\approx}{\alpha}$ où $\underset{\approx}{\alpha}$ est une variable interne et $\dot{\underset{\approx}{\alpha}} = \dot{v}\, \underset{\approx}{m}_{kn} - \dot{\underset{\approx}{\omega}}_{kn}$, m étant une fonction représentant l'écrouissage et ω la restauration.

L'introduction d'un terme d'écrouissage cinématique provoque, dans de nombreux cas, la sous-estimation des niveaux de déformation observés expérimentalement pour les longues durées. C'est pourquoi, l'addition d'un terme de restauration s'avère souvent nécessaire afin d'introduire une évanescence de l'écrouissage. En cours d'essai, ce terme supplémentaire diminue la contrainte interne et augmente donc la contrainte effective ($\sigma - X$), ce qui conduit à une accélération du fluage. Les expressions des deux termes m (écrouissage) et ω (restauration) sont données ci-dessous :

$$\underset{\approx}{m}_{kn} = \frac{\sigma - X}{I_2(\sigma - X)} - \frac{D}{C} X \qquad \text{et} \qquad \underset{\approx}{\omega}_{kn} = \frac{X}{I_2(X)} \left\langle \frac{I_2(X)}{M} \right\rangle^m$$

Si l'on reprend l'expression de l'évolution de la contrainte interne, on constate que le terme m correspondant à l'écrouissage se scinde en deux composantes : l'une proportionnelle aux vitesses de déformation (variable C) et l'autre de rappel créant un effet de mémoire du fluage (variable D).

$$\dot{X} = \frac{2}{3} C \dot{\varepsilon}_p - \frac{2}{3} D X \dot{\nu} \quad - \text{ « terme de restauration »}$$

Pour une contrainte appliquée constante, la vitesse de déformation diminue tant que la contrainte interne augmente, ceci jusqu'à atteindre une valeur seuil : il est ainsi possible de décrire à la fois les stades transitoire et stationnaire du fluage.

Au final, on obtient une loi de comportement en fluage à sept paramètres (cf. tableau 7-1), paramètres dépendant bien sûr de la température.

Terme de la loi	**Constante associée**
Dissymétrie de comportement	a
Loi de Norton	n, K
Ecrouissage cinématique	C, D
Restauration	M, m

Tableau 7-1 : Récapitulatif des différentes variables à identifier

7.1.3 Tentative d'identification

L'identification des paramètres de la loi de comportement a été tentée sur la base expérimentale des essais de fluage en compression et en en traction.

Lors de l'optimisation de ces paramètres, pour les deux matériaux, nous avons été confrontés à des problèmes de convergence de calcul, interdisant toute identification de paramètres valides. Une analyse du problème a permis d'incriminer les résultats des essais de fluage en compression. En effet ceux-ci, et plus particulièrement ceux réalisés sur le réfractaire THTZ, présentent des incohérences. Par exemple, pour ce matériau, aucune corrélation entre vitesse de déformation et contrainte et/ou température n'est observée. Si l'on ajoute la forte dispersion des résultats d'essais, il est logique que l'optimiseur ait du mal à converger sur cette base. En ce qui concerne le réfractaire AZS, c'est vraisemblablement le nombre insuffisant de données en compression qui fait diverger le calcul.

Ceci nous a naturellement conduit à revoir notre base expérimentale d'identification en ne considérant plus les essais de compression. Cette base de donnée amputée ne nous permettant plus de rendre compte d'un quelconque dissymétrie de la loi, nous nous sommes finalement rabattus sur un modèle simplifié symétrique.

7.2 Deuxième approche : loi simplifiée

7.2.1 Choix d'une loi de comportement en fluage

A partir des essais de traction seuls, nous avons donc entrepris d'identifier une loi symétrique, en conservant toutefois les attributs permettant de décrire les principales caractéristiques du comportement observé expérimentalement, à savoir un seuil d'écoulement en fluage nul et la contribution d'un écrouissage cinématique et d'un terme de restauration dans l'expression de la cinétique de la contrainte interne.

Dans le cas d'un matériau ayant un comportement symétrique, la vitesse de déformation inélastique, normale à la surface d'écoulement viscoplastique, peut se définir selon Von Mises par les équations suivantes :

$$\underset{\approx}{\dot{\varepsilon}}_{\text{inélastique}} = \underset{\approx}{\dot{\varepsilon}}_{p} = \dot{\nu}\,\underset{\approx}{n} \qquad \text{avec} \qquad \underset{\approx}{n} = \frac{\partial f}{\partial \underset{\approx}{\sigma}} \quad \text{et} \qquad f = J\left(\underset{\approx}{\sigma} - \underset{\approx}{X}\right) - Ro = 0$$

où J est le second invariant du tenseur des contraintes et $\underset{\approx}{X}$ le déviateur des contraintes internes.

Le multiplicateur viscoplastique $\dot{\nu}$ s'exprime selon l'équation ci-dessous:

$$\dot{\nu} = \left\langle \frac{J\left(\sigma - X\right)}{K} \right\rangle^{n} \quad \text{car Ro est égal à zéro.}$$

Afin de tenir compte du phénomène de recouvrance, l'évolution de la contrainte interne est contrôlée par un écrouissage cinématique non linéaire de type Armstrong-Fredrick dont les équations principales sont récapitulées ci-dessous :

$$\underset{\approx}{X} = \frac{2}{3} C\,\underset{\approx}{\alpha} \qquad \text{et} \qquad \underset{\approx}{\dot{\alpha}} = \dot{\nu}\,\underset{\approx}{m}_{kn} - \underset{\approx}{\dot{\omega}}_{kn}$$

$$\underset{\approx}{m}_{kn} = n - \frac{2D}{3C} X \qquad \text{et} \qquad \underset{\approx}{\omega}_{kn} = \frac{3X}{2J_2(X)} \left\langle \frac{J_2(X)}{M} \right\rangle^{m}$$

$$\underset{\approx}{\dot{X}} = \frac{2}{3} C\,\underset{\approx}{\dot{\varepsilon}}_{p} - D\,\underset{\approx}{X}\,\dot{\nu} \underbrace{- \frac{X}{J(X)} \left\langle \frac{(X)}{M} \right\rangle^{m}}_{\text{Restauration}}$$

Dans cette deuxième approche, la loi de comportement en fluage ne comporte plus que 6 paramètres (n, K, C, D, M, m) à identifier pour chaque température d'essai.

7.2.2 Identification des paramètres à partir des résultats d'essais de fluage en traction : cas du THTZ

A partir de cet instant, nous nous sommes intéressés uniquement au réfractaire électrofondu à très haute teneur en zircone : le THTZ. En effet, la non considération des essais de compression à laquelle s'ajoute les problèmes d'endommagement et de rupture, observés même pour de faibles contraintes de traction, rend la base d'identification pour le réfractaire AZS trop diminuée pour obtenir des paramètres valides.

Dans un premier temps, les paramètres de la loi de comportement du THTZ ont été optimisés à partir des essais de fluage réalisés à 1 400°C. Cette étape nous a permis d'appréhender l'influence de la contrainte sur le comportement mécanique du matériau. Nous avons ensuite identifié les valeurs des paramètres pour les autres températures d'essai.

7.2.2.1 Influence de la contrainte à 1400°C

Le jeu de paramètres optimisé pour les essais de fluage en traction à 1400°C est répertorié dans le tableau ci-dessous

Terme de la loi	Constante associée	Valeur
Loi de Norton	**n**	1.34
	K	34 184
Ecrouissage cinématique	**C**	311
	D	191
Restauration	**M**	87 744
	m	1.65

Tableau 7-2 : Paramètres définissant le comportement en traction à 1400°C du réfractaire THTZ

Les confrontations modèle-expérience sont résumées sur les figures ci-dessous. La déformation simulée est représentée par carrés tandis que la déformation expérimentale par le trait continu.

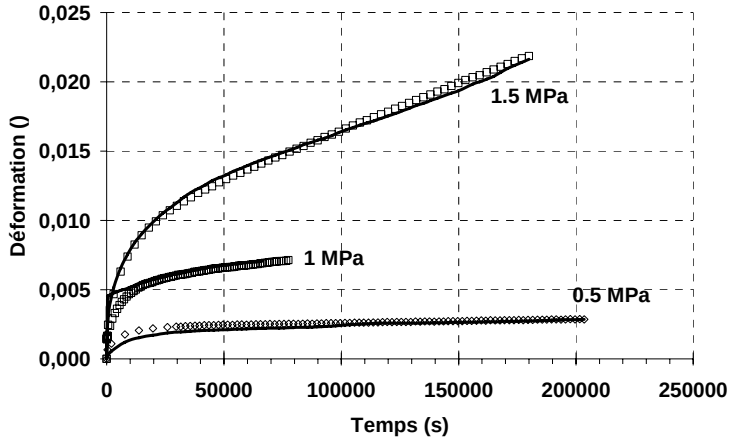


Figure 7-5 : Essais de fluage en traction à 1400°C : réponses expérimentale et simulée.

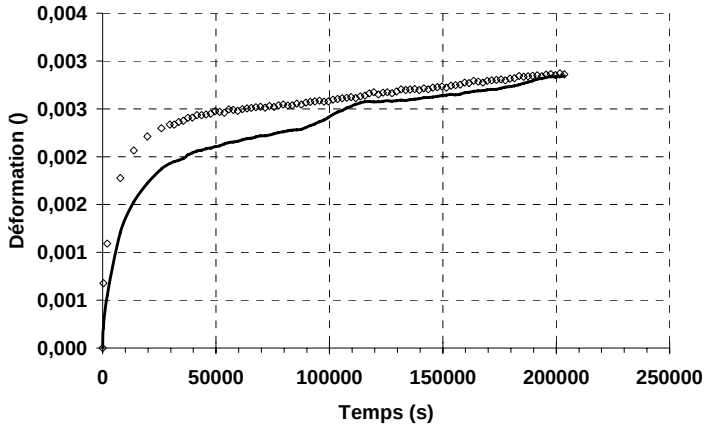
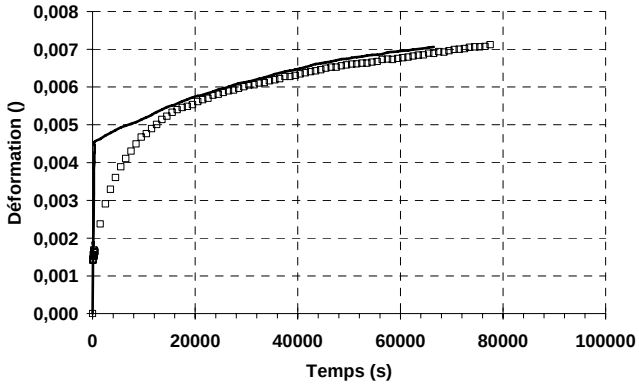


Figure 7-6 : Essai de fluage en traction à 1400°C et 0.5 MPa : réponses expérimentale et simulée.

Figure 7-7 : Essai de fluage en traction à 1400°C et 1 MPa : réponses expérimentale et simulée.



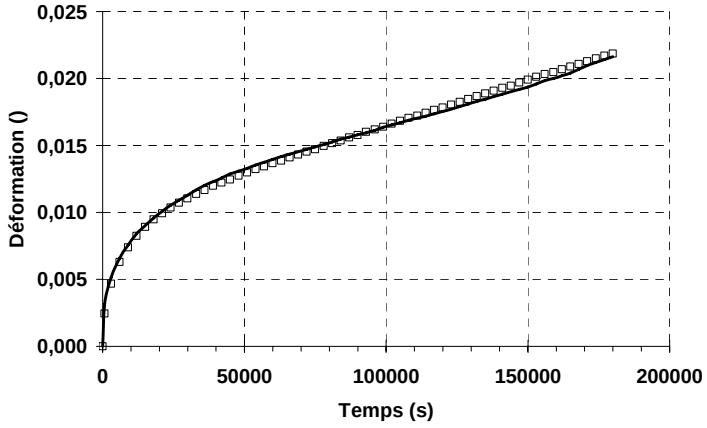


Figure 7-8 : Essai de fluage en traction à 1400°C et 1.5 MPa : réponses expérimentale et simulée.

Sur ces différentes courbes un relativement bon accord est obtenu sur le fluage stationnaire. Si l'accord est satisfaisant pour les contraintes de 1 et 1.5 MPa, il l'est moins pour l'essai réalisé à 0.5 MPa, plus particulièrement pour la partie primaire du fluage. Cette remarque est sans doute attribuable à la dispersion

initiale de nos résultats d'essais, associée à la petitesse des déformations mesurées. Un moyen de résoudre ce problème serait de multiplier les essais en vue de consolider le modèle.

7.2.2.2 Influence de la température

Une identification analogue est réalisée sur la base des essais de traction à 1 MPa. Le tableau 7-3 regroupe les valeurs numériques retenues pour l'identification de la loi de comportement. Pour des températures inférieures ou égales à 800°C, les valeurs de K et de n sont choisies de manière à « stopper » le fluage. En effet, nous avons vu précédemment que nous pouvions considérer le comportement du matériau comme élastique pour ces températures. La température de transition vitreuse de la phase vitreuse (780°C), confirmée par le fait que les essais anisothermes n'ont pas mis en évidence de déformation significative en dessous de 800°C valident cette hypothèse.

Terme de la loi	Constante associée	1400°C	1350°C	900°C	800°C
Loi de Norton	**n**	1.34	1.51	1.79	999
	K	34 184	37 468	41 500	999
Ecrouissage cinématique	**C**	311	520	734	800
	D	191	185	181	179
Restauration	**M**	87 744	88680	89602	90000
	m	1.65	1.95	1.99	2

Tableau 7-3 : Paramètres pour le comportement en traction du réfractaire THTZ

Les confrontations modèle-expérience sont regroupées dans les graphiques des figures suivantes. La Figure 7-9 correspond à un essai de fluage en traction à 900°C pour lequel des dip-tests ont été réalisés à la fin de l'essai.

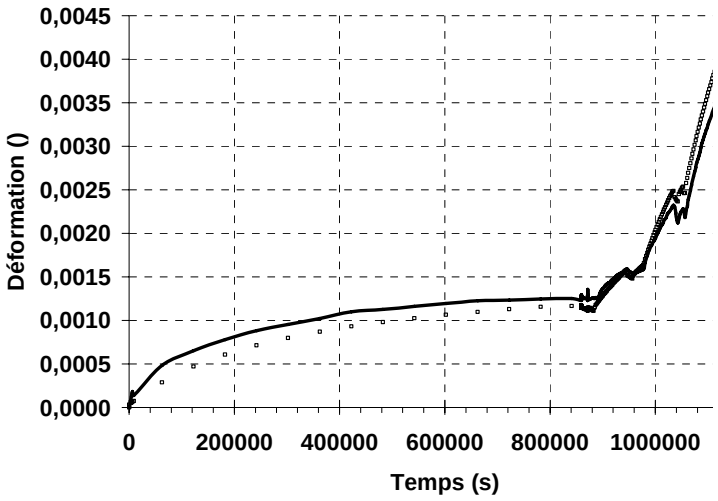


Figure 7-9 : Essai de fluage en traction à 900°C à 1 MPa suivi d'un dip-test : réponses expérimentale et simulée.

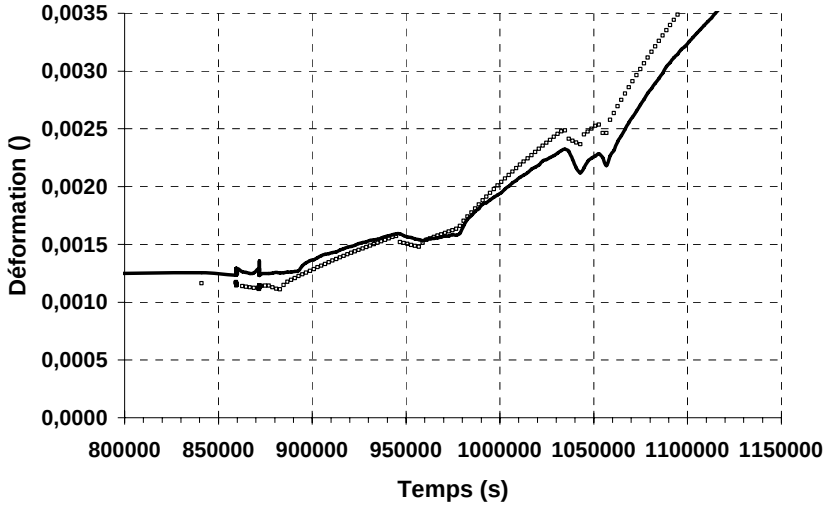


Figure 7-10 : Essai de fluage en traction à 900°C lors du dip-test: réponses expérimentale et simulée.

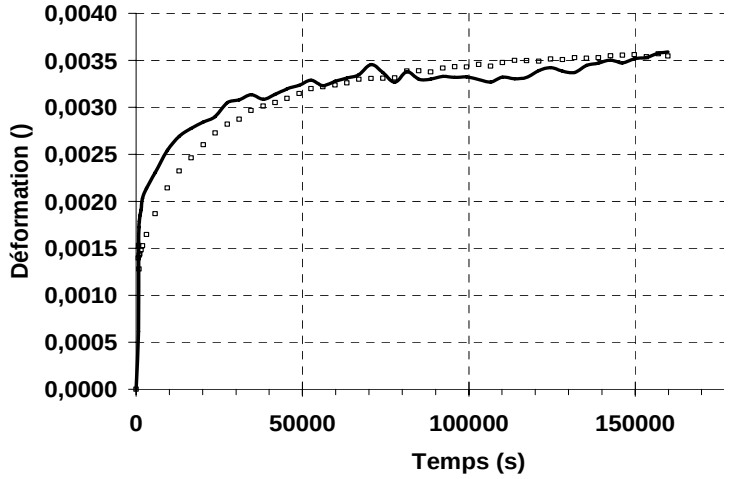


Figure 7-11 : Essai de fluage en traction à 1350°C : réponses expérimentale et simulée.

La modélisation donne des bons résultats, aussi bien pour décrire le fluage stationnaire que les phénomènes de recouvrance lors des dip-tests.

7.2.3 Simulation d'essais de compression

Cette loi de comportement identifiée à partir des essais de traction a été utilisée pour simuler d'autres modes de sollicitation. Nous avons en particulier simulé des essais de fluage en compression et en flexion 4 points, permettant de mieux quantifier la dissymétrie éventuelle de comportement.

7.2.3.1 Essai de fluage isotherme en compression

Tout d'abord, des simulations d'essais de compression à 1400°C à différentes contraintes ont été simulés et comparés aux essais expérimentaux les plus proches en température, c'est-à-dire 1440°C. Pour les Figures 7-14 et 7-16, compte tenu des déformations obtenues par la simulation, seule la courbe correspondant à la simulation est visible, son homologue expérimental étant confondue avec l'axe des abscisses.

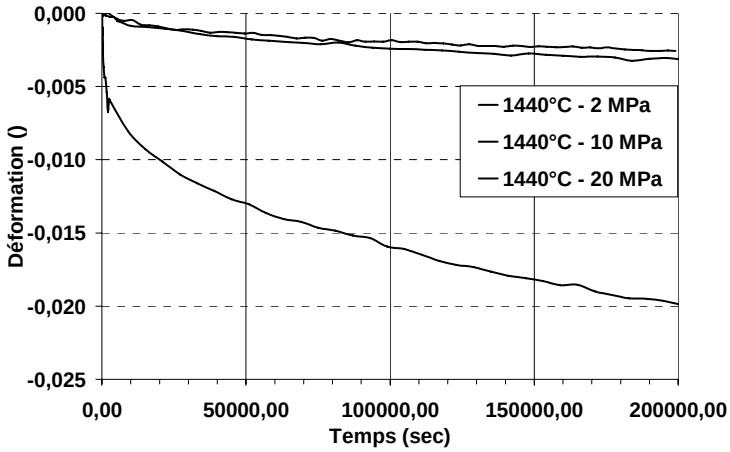


Figure 7-12 : Essai de fluage en compression à 1440°C : réponse expérimentale.

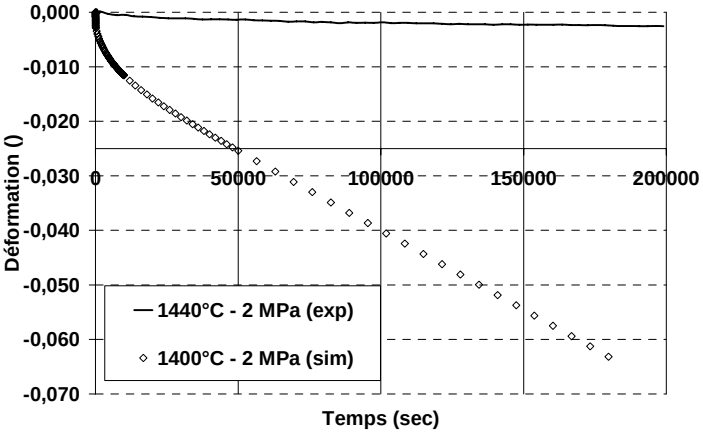


Figure 7-13 : Essai de fluage en compression à 2 MPa : réponses expérimentale à 1440°C et simulée à 1400°C.

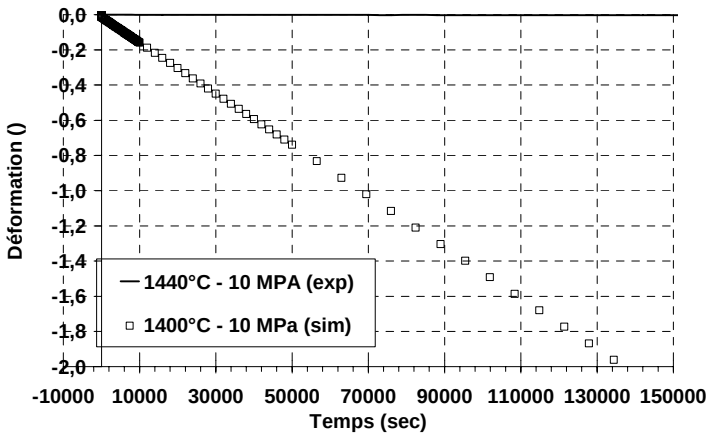


Figure 7-14 : Essai de fluage en compression à 10 MPa : réponses expérimentale à 1440°C et simulée à 1400°C.

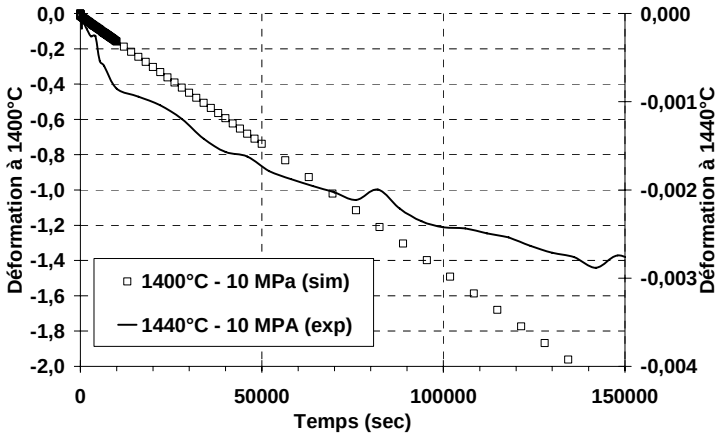


Figure 7-15 : Essai de fluage en compression à 2 MPa : réponses expérimentale à 1440°C et simulée à 1400°C.

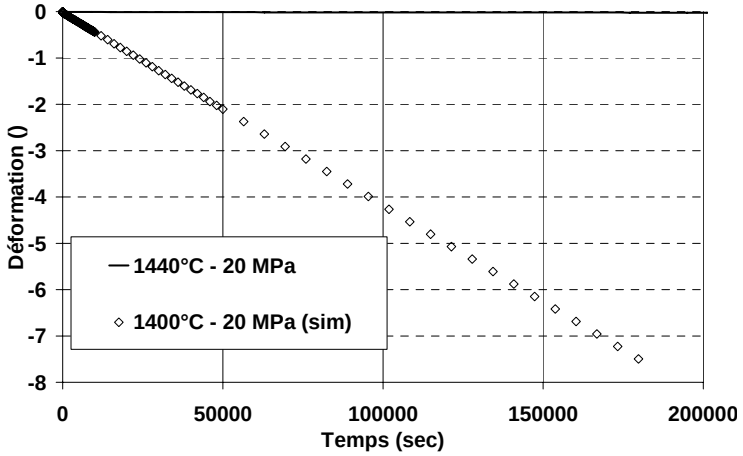


Figure 7-16 : Essai de fluage en compression à 10 MPa : réponses expérimentale à 1440°C et simulée à 1400°C.

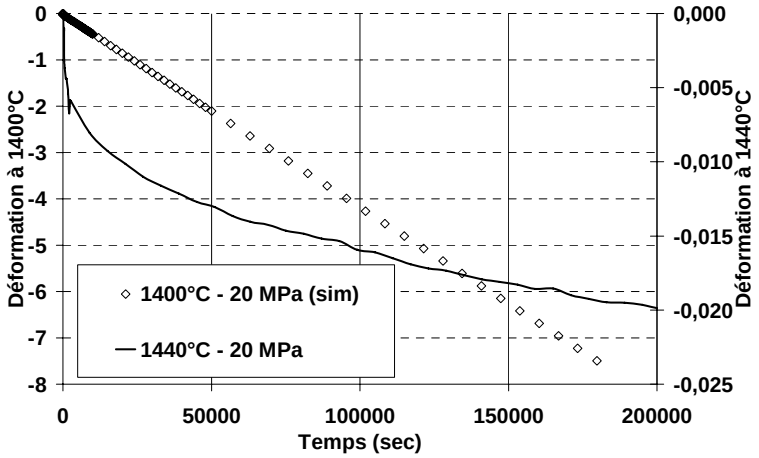


Figure 7-17 : Essai de fluage en compression à 20 MPa : réponses expérimentale à 1440°C et simulée à 1400°C.

Comme l'on pouvait s'y attendre, les déformations ainsi que les vitesses de déformation en fluage sont largement surestimées. Cette observation confirme l'ampleur de la dissymétrie de comportement en traction et en compression, que nous n'avons malheureusement pas pu prendre en compte.

7.2.4 Simulation d'essais de flexion

A des fins de confrontation avec la réalité expérimentale, des simulations d'essai de fluage en flexion 4 points ont été également réalisées à différentes températures et contraintes.

En premier lieu, il est toutefois important de rappeler que les procédures expérimentales des essais de traction et de flexion en fluage isotherme diffèrent (cf. §5.3). Les essais de flexion, au début de notre étude, ont été réalisés en amenant l'éprouvette à la température d'essai depuis l'ambiante, puis en appliquant la contrainte. En cours d'étude, le programme PROMETHEREF s'était ensuite recentré sur le comportement des matériaux électrofondus lors de la recuisson, et la réalisation d'un traitement thermique à 1500°C avait été décidée avant de redescendre à la température d'essai dans le but d'être plus représentatif des conditions de refroidissement des réfractaires électrofondus. Cette décision avait par ailleurs permis une normalisation des procédures expérimentales utilisées par les doctorants travaillant sur le programme PROMETHEREF, et avait également considérablement réduit les dispersions relevées dans les résultats d'essai.

Or, de nombreuses études réalisées dans le cadre du programme PROMETHEREF *(Lat05, Mas04, Yeu04)* ont par ailleurs démontré l'importante hystérésis que présentait le comportement mécanique des réfractaires électrofondus lors d'une excursion montée-descente à haute température. E. Yeugo-Fogaing (cf. §3.3) a révélé les écarts de module d'Young mesuré par méthode ultrasonore entre montée et redescente en température. De même, E. Lataste a observé l'influence d'un traitement thermique préalable sur le module d'élasticité, se traduisant par une augmentation du module mesuré après traitement thermique, augmentation d'autant plus important que le palier en température du traitement est élevé *(Lat04)*.

Cette hystérésis s'impose malheureusement comme une différence fondamentale d'état du matériau entre nos essais de flexion et de traction. Par exemple, comme l'illustre la Figure 7-18, pour une température de 1200°C, en montée (cas de l'éprouvette de flexion), le comportement du matériau subira encore les conséquences de la transformation de la zircone sous forme tétragonale, tandis qu'en descente (cas des essais de traction) après un palier à 1500°C, le matériau sera totalement stabilisé en termes de contraintes internes. Ainsi, seules les plus hautes températures d'essai tendent vers une convergence de l'état du matériau. Un autre exemple frappant peut être observé à 1050°C où la zircone est monoclinique en montée et tétragonale en descente.

Comme nous allons le voir, nos résultats de fluage confirment l'importance de cette hystérésis.

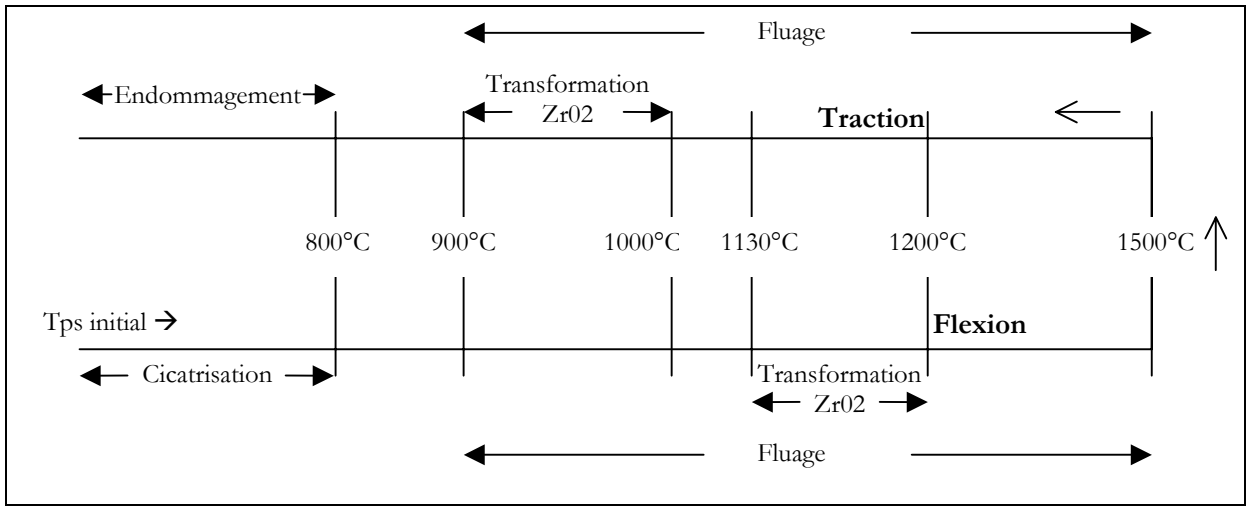


Figure 7-18 : Histoire thermique d'une éprouvette lors d'un essai mécanique.

7.2.4.1 Comparaison des résultats expérimentaux et simulés

La réalisation du calcul de structure correspondant aux essais de flexion a été confiée au code ZeBuLon. Ce logiciel nous a permis de mailler l'éprouvette et de réaliser tous les calculs de simulation par la méthode des éléments finis. L'éprouvette de flexion est modélisée à partir d'un maillage 2D (hypothèse des contraintes planes). La symétrie du système nous autorise à ne considérer qu'une moitié d'éprouvette imposant une condition de blocage horizontal selon l'axe de symétrie. Un blocage vertical est imposé au nœud représentant l'appui inférieur du dispositif de flexion. Une illustration de ces conditions est donnée par la Figure 7-19 où, par souci de lisibilité, le maillage représenté ne correspond pas au maillage réel utilisé, ce dernier étant plus raffiné.

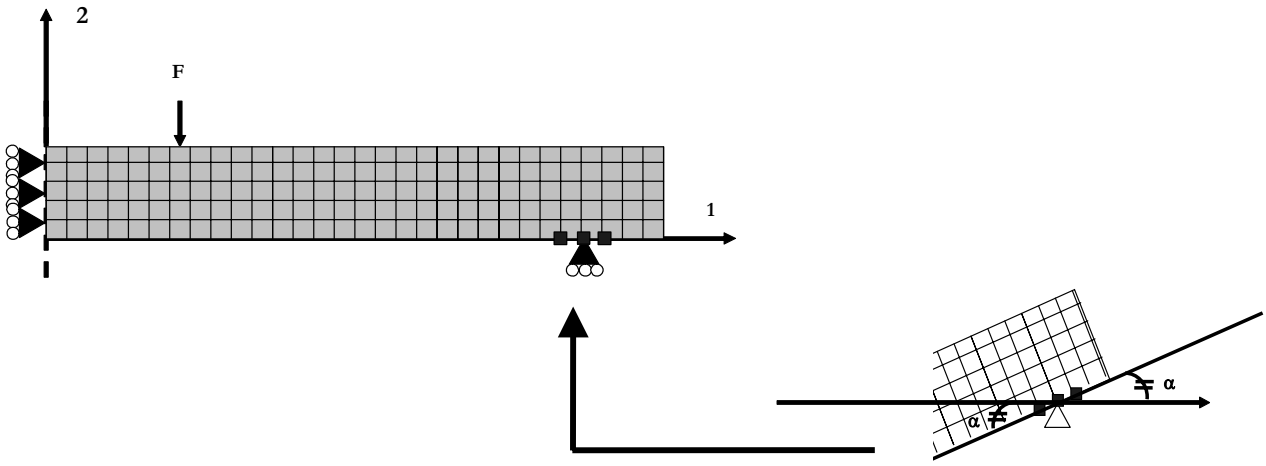


Figure 7-19 : Représentation de l'éprouvette de flexion 4 points pour le calcul numérique.

Tout d'abord, nous avons vérifié que, immédiatement après le chargement, le champ des contraintes était bien celui prévu par les lois de l'élasticité (Figures 7-20 et 7-21). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5

(§5.1.3), le fluage provoque ensuite une redistribution des contraintes dans l'éprouvette au cours de l'essai, dans le sens d'une uniformisation de ces dernières.

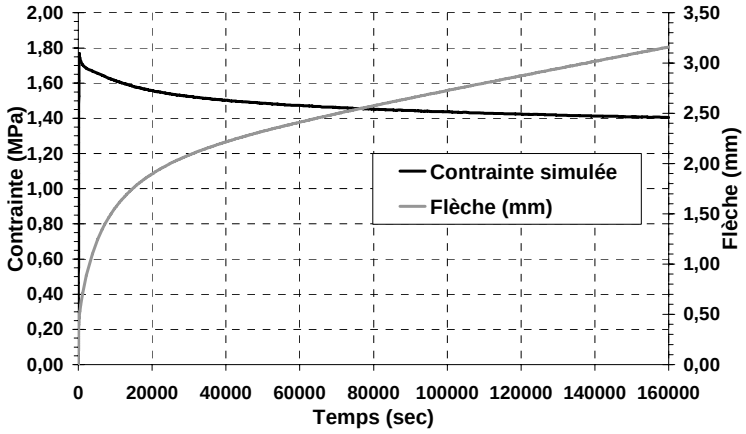


Figure 7-20 : Essai de fluage en flexion à 1400°C et 95 N : contrainte et flèche simulées.

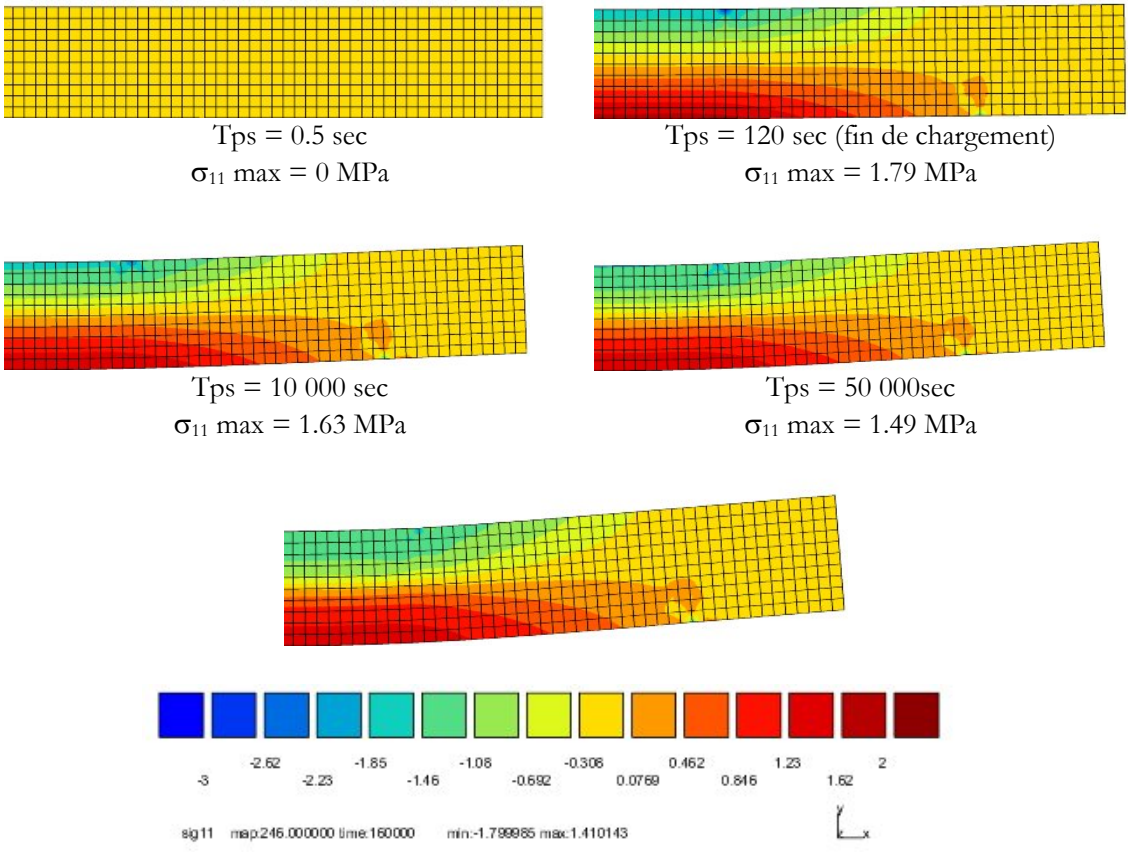


Figure 7-21 : Essai de fluage en flexion à 1400°C et 95 N : évolution de la contrainte maximale.

- **Essai de fluage isotherme en flexion**

Quelques exemples de comparaison entre des résultats de fluage isotherme en flexion expérimentaux et simulées (en marron sur les figures) à partir de la loi de comportement identifiée en traction sont illustrés par les figures ci-dessous.

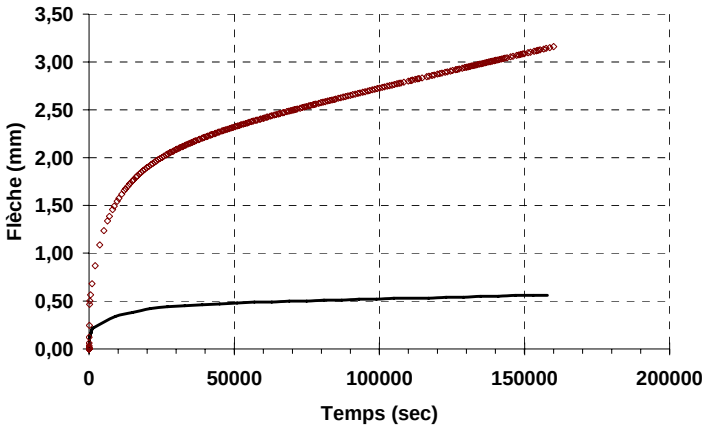
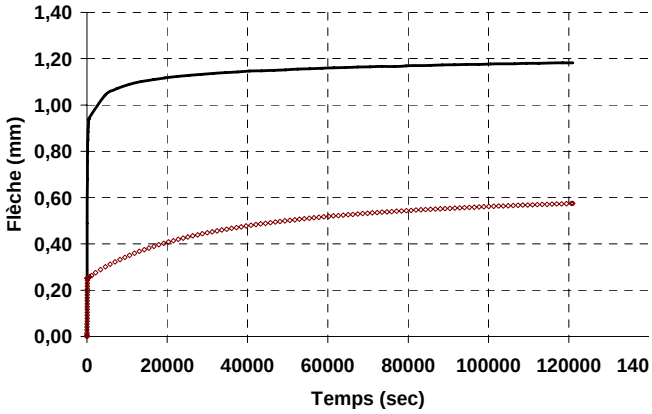


Figure 7-22 : Essai de fluage en flexion à 1400°C et 95 N (~1.8 MPa) : réponses expérimentale et simulée.

Figure 7-23 : Essai de fluage en flexion à 1300°C et 53 N (~1 MPa) : réponses expérimentale et simulée.



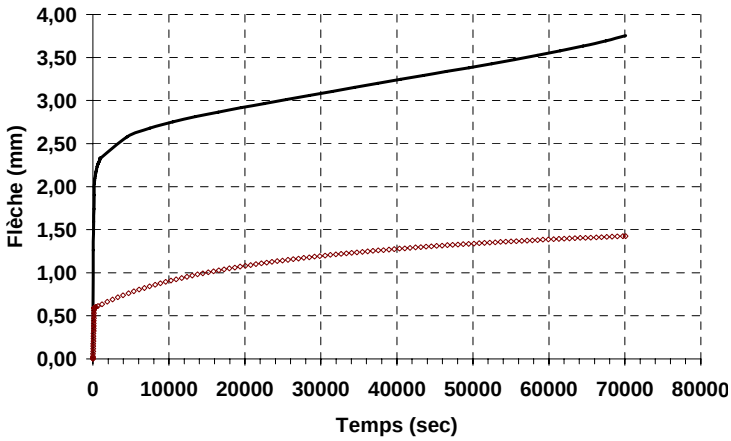


Figure 7-24 : Essai de fluage en flexion à 1300°C et 124 N : réponses expérimentale et simulée.

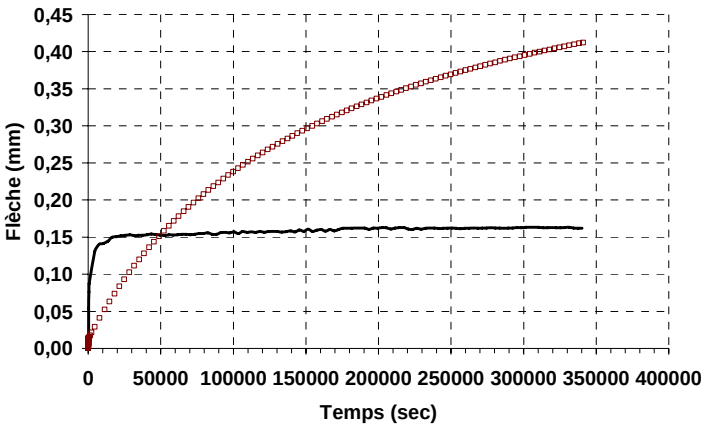


Figure 7-25 : Essai de fluage en flexion à 1000°C et 95 N (~ 1.8 MPa) : réponses expérimentale et simulée.

Dans le chapitre précédent, nous avons déjà évoqué la large dispersion observée lors des premiers instants de fluage en flexion. Nos interprétations feront donc abstraction de ces premiers milliers de secondes non significatifs du comportement, et les courbes sont donc à considérer à une translation suivant l'axe des ordonnées près.

La Figure 7-22 représente les résultats obtenus pour une température de 1400°C. La remarque faite en préambule sur l'histoire thermique de l'éprouvette testée, laisse alors augurer d'un état initial du matériau assez proche entre les éprouvettes de flexion et de traction en début d'essai. Comme prévu, on observe alors une surestimation de la vitesse de déformation en fluage stationnaire, fait logique compte tenu que notre loi ne prend pas en compte la meilleure résistance au fluage en compression du matériau. Une surestimation est aussi constatée pour l'essai réalisé à une température de 1300°C à 53 N.

La Figure 7-24 illustre les résultats d'un essai de fluage à 1300°C pour une charge de 124 N qui a conduit expérimentalement à la rupture de l'éprouvette : si l'accord entre simulation et expérience semble meilleur, c'est sans doute parce que l'endommagement et sa localisation conduisent alors à une accélération de la vitesse de fléchissement expérimentale.

Enfin, la comparaison à 1000°C est difficilement interprétable, compte tenu de la différence cristallographique du matériau : monoclinique dans le cas de l'expérience de flexion, ce matériau ne présente que peu de points commun avec la zircone quadratique obtenue après refroidissement lors des essais de traction ayant servi à l'établissement de notre modèle.

- **Essai de fluage anisotherme en flexion**

La Figure 7-26 illustre le résultat expérimental et simulé d'un essai de fluage anisotherme. La simulation de la rampe de température est identique à celle effectuée lors de la procédure expérimentale.

Ici aussi, on note une différence notable dans l'évolution de la déformation renforcée par l'absence de prise en compte, dans la simulation numérique, de la déformation provoquée par le changement de phase de la zircone.

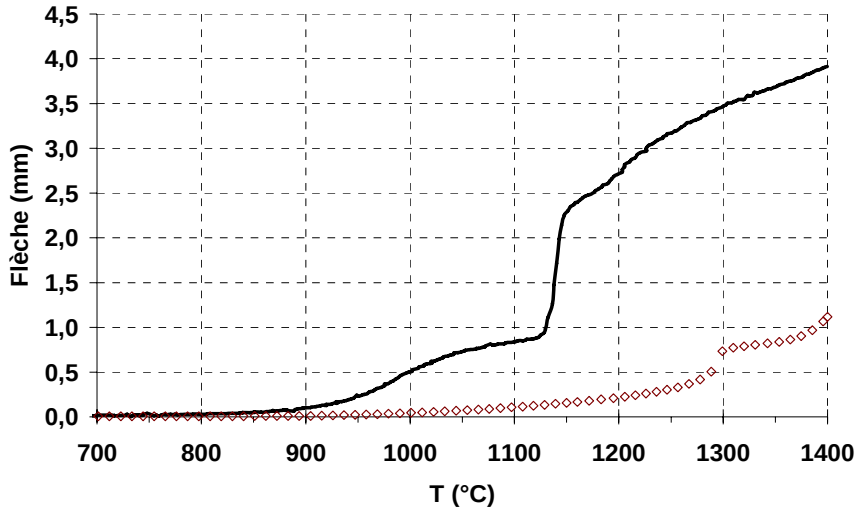


Figure 7-26 : Essai de fluage anisotherme en flexion à 95 N (~ 1.8 MPa) : réponse expérimentale et simulée.

Pour cet essai, la différence de comportement mécanique est évidente. Par manque de temps, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser un essai de flexion anisotherme en descente, conditions plus proches de celles utilisées pour notre base expérimentale d'identification de notre loi de fluage.

7.3 Conclusion

A partir des résultats expérimentaux et de leur analyse (différence de comportement entre traction et compression), notre première démarche dans la recherche de la loi de comportement en fluage a naturellement consisté à tenter une identification d'une loi de comportement en fluage dissymétrique à partir des essais de compression et de traction. Outre cette propriété de dissymétrie de comportement, la loi choisie permet de rendre compte du phénomène de recouvrance de la déformation observé expérimentalement par l'introduction d'un terme d'écrouissage cinématique non linéaire. Cette première tentative d'identification ne s'est pas avérée concluante. En effet, lors de l'optimisation de ces paramètres, pour les deux matériaux, nous avons été confrontés à des problèmes de convergence de calcul, interdisant toute identification de paramètres valides. Une analyse de cet échec a permis d'incriminer principalement l'incohérence des résultats des essais de fluage en compression.

Ceci nous a alors conduit à revoir notre base expérimentale d'identification en ne considérant plus les essais de compression et le matériau AZS. Une conséquence directe a été une simplification du modèle de loi en une loi symétrique, en conservant toutefois la composante d'écrouissage.

A partir des résultats d'essais de fluage en traction, des paramètres de loi ont été identifiés pour le réfractaire THTZ, la loi de fluage ainsi obtenue étant ensuite appliquée à la simulation d'essai de compression et de flexion quatre points. Comme attendu, les résultats de la simulation en compression surestiment la vitesse de déformation, ce qui conforte l'hypothèse de la forte dissymétrie de comportement en traction et en compression et révèle les limites de notre modèle simplifié. La comparaison des courbes expérimentales et simulées en flexion est plus délicate. En effet, l'identification de la loi de comportement reposant sur les essais de traction réalisés suivant une procédure différente des essais de flexion, conduit à une histoire thermique différente conditionnant l'état initial du matériau, qui affecte fortement son comportement mécanique. Néanmoins, pour de hautes températures, là où la différence est plus faible, les résultats simulés en flexion surestiment également la vitesse de déformation.

Résumé & Conclusion

Le travail relaté dans ce document s'est inscrit dans le cadre du réseau PROMETHEREF « **Pro**priétés **Méc**aniques et **Ther**miques des **Réf**ractaires industriels », dont le but est d'améliorer les connaissances sur le comportement mécanique de réfractaires industriels. Ce travail s'est axé sur l'étude de deux réfractaires électrofondus multiphasés typiques : un produit **A**lumine – **Z**ircone – **S**ilice (AZS) et un matériau à **T**rès **H**aute **T**eneur en **Z**ircone (THTZ). Ces matériaux sont essentiellement utilisés dans la construction des fours verriers, en particulier en raison de leur bon comportement à la corrosion par le verre.

Leur mise en forme par électrofusion, et plus particulièrement l'étape de refroidissement contrôlée ou période de recuisson, va influencer considérablement la microstructure et les propriétés des produits finis. Par exemple, la microstructure des produits AZS et THTZ est plus ou moins complexes et se caractérise, entre autres, pour le matériau THTZ, par un squelette de zircone percolant. De plus, nous avons pu constater les influences de la transformation martensitique de la zircone et de la transition vitreuse (Tg ~780°C) sur les propriétés thermomécaniques des matériau. Ainsi, la phase vitreuse permet d'accommoder en partie les brutales variations de volume induites par le changement de phase de la zircone. A ces propriétés intrinsèques vont s'additionner diverses sollicitations thermiques lors du refroidissement, qui conduiront finalement à un état isotherme. Les contraintes résiduelles et l'endommagement du bloc créées pendant son refroidissement conditionneront son comportement ultérieur en service et notamment lors de l'attrempage du four.

Le but de cette thèse a été de caractériser et de proposer des équations constitutives définissant le comportement en fluage de ces matériaux afin de pouvoir par la suite modéliser leur refroidissement lors de leur fabrication.

Dans cet objectif, différents moyens d'essais mécaniques (flexion, compression, traction) à haute température ont été développés et exploités. L'essai de flexion ne permettant pas un accès direct aux lois uniaxiales, en raison des comportements non linéaires et dissymétriques en traction et en compression, le développement de dispositifs de traction et de compression s'est avéré donc nécessaire pour la détermination des lois dans des conditions de sollicitation uniaxiales et uniformes (éléments de volume).

La conception modulaire du dispositif expérimental développé permet de passer d'un mode de sollicitation à un autre par simple changement de la ligne de chargement et d'atteindre des températures de 1600°C. Son originalité lui vient essentiellement de la traction et plus particulièrement de l'utilisation d'un système de chargement inversé associé à une géométrie d'éprouvette adaptée. On élimine par son intermédiaire toute fixation mécanique de l'éprouvette, ce qui conduit à un système de chargement simplifié et donc fiabilisé, d'autant plus qu'il travaille entièrement en compression. La répartition harmonieuse de la charge sur l'éprouvette de traction est assurée par deux systèmes de vérins hydrauliques.

Par l'intermédiaire de ce dispositif de traction/compression, nous avons pu construire une base expérimentale d'essais de fluage anisotherme et isotherme, et d'appréhender les mécanismes de déformation en fluage. Dans tous les cas, une large dispersion de la déformation en fluage primaire a été constatée, probablement

induite par une variabilité de composition et/ou de microstructure d'une éprouvette à l'autre. Ceci révèle le problème de l'effet d'échelle causée par la différence entre les dimensions des blocs de réfractaires fabriqués et des éprouvettes testées.

Les essais de fluage ont permis d'accéder aux mécanismes de déformation en fluage, mécanismes diffusionnels et d'écoulement de la phase vitreuse. Le comportement en traction est plus particulièrement associé à des phénomènes d'endommagement par cavitation de la phase vitreuse. On a, de plus, montré que le comportement en fluage de ces matériaux est très fortement lié à leur microstructure : squelette percolant de zircone pour le THTZ et présence d'une quantité importante de phase vitreuse pour l'AZS. Cette dernière, par la chute de des propriétés mécaniques à haute température, contribue à l'endommagement et la rupture de l'AZS après la transformation de la zircone. Concernant le squelette de zircone, celui-ci joue un rôle de structure continue qui limite fortement le fluage en compression pour le réfractaire à très haute teneur en zircone, notamment pour de faibles contraintes. Ces divers phénomènes ont pour conséquence d'induire une dissymétrie de comportement en traction et en compression.

Disposant de cette base d'essais, nous avons modélisé le comportement mécanique de ces réfractaires. Une première approche a été tentée avec des équations permettant de représenter au plus prés le comportement de ces matériaux à partir des essais de compression et de traction, d'où le choix d'une loi de fluage dissymétrique à écrouissage cinématique pouvant rendre compte des phénomènes de recouvrance de fluage. Cette approche s'est avérée peu concluante compte tenu des problèmes de convergence liés principalement à l'incohérence des résultats obtenus en compression pour THTZ et du faible nombre de données pour AZS. Nous avons donc choisi, pour le THTZ de ne conserver que les résultats d'essai de traction dans notre base d'identification Ceci nous oblige à reformuler notre loi de comportement, et notamment à ne plus prendre en compte la dissymétrie. La base expérimentale des essais pour l'AZS, amputée des essais de compression, était beaucoup trop diminuée pour pouvoir espérer obtenir une identification valide trop diminuée, d'autant plus que de l'endommagement a été observé même pour de faibles contraintes pour ce réfractaire.

A partir des essais de traction, des paramètres ont été identifiés pour le matériau THTZ et appliqués pour la simulation d'essais de compression et de flexion. En compression, la confrontation entre les vitesses de déformation expérimentales et numériques confirme la présence d'une dissymétrie de comportement, le fluage en compression s'avérant indiscutablement beaucoup plus lent. En flexion, l'interprétation est rendue plus délicate à cause des différences de procédures expérimentales entre un essai de traction (traitement thermique à 1500°C avant chargement) et un essai de flexion (simple montée en température). L'histoire thermique des éprouvettes avant chargement n'étant pas identique, le matériau se trouve dans un état initial de contrainte, de microstructure et d'endommagement différent suivant l'essai réalisé, dont on sait qu'il affecte fortement le comportement mécanique. La simulation d'essais de flexion à haute température, températures pour lesquelles le matériau tend vers un état initial similaire pour la flexion et la traction, confirme cependant la présence d'une dissymétrie.

Un prolongement nécessaire à ce travail serait naturellement en premier lieu de renforcer notre base expérimentale afin de rendre notre loi de comportement plus robuste. Des essais de fluage en flexion selon une procédure expérimentale identique à celle utilisée en traction sont également indispensables afin de valider la loi de comportement dans des conditions proches de la recuisson, à savoir en refroidissement.

De plus, à l'issue de ce travail, on se rend compte de l'importante limite que constitue l'emploi d'une loi de comportement en fluage symétrique, lorsqu'on la confronte à la réalité expérimentale. Sur une base expérimentale plus robuste et plus cohérente, il nous semble donc indispensable de poursuivre dans la construction d'une loi dissymétrique.

BIBLIOGRAPHIE

(Ama88) **J.E AMARAL, C.N. POLLOCK, 1988,** Machine design requirements for uniaxial testing of ceramics materials, International Journal of High technology Ceramics, Vol. 4, p 143.

(And02) **M.J. ANDREWS, M.K. FERBER, E. LARA-CURZIO, 2002**, Mechanical properties of zirconia-based ceramics as function of temperature, Journal of European Ceramic Society, Vol. 22, Issues 14-15, p 2633-2639.

(Ban72) **G.K. BANSAL, A.H. HEUER, 1972**, On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2)—I. Metallographic evidence, Acta Metallurgica, Vol. 20, Issue 11, p 1281-1289.

(Ban73) **G.K. BANSAL, A.H. HEUER, 1972**, On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2)—II. Crystallographic aspects, Scripta Metallurgica, Vol. 7, Issue 11.

(Bas58) **BASTIEN, 1958**, Recherche des relations pouvant exister entre l'apparition des fentes et les caractéristiques à haute température des produits coulés, Rapport RR38-Electro-Réfractaire.

(Beg71) **E.R. BEGLEY AND P.O. HERNDON, 1996,** Zirconia-Alumina-Silica Refractories, High Temperature Oxides. Vol. 5-IV, p 185-208.

(Bes97) **J. BESSON, R. FOERCH, 1997,** Large scale object oriented finite element code design, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, Vol. 142, p 165-187.

(Blo04) **E. BLOND, N. SCHMITT, F. HILD, P. BLUMENFELD, J. POIRIER, 2004,** Modelling of high temperature asymmetric creep behaviour of ceramics, Journal of European Ceramic Society, Vol. 25, Issue 11, p 1819-1827.

(Bor70) **P. BORTAUD, 1970,** L'industrie des produits réfractaires, Hommes et Fonderie, Octobre, p 13-21.

(Bou03) **M. BOUSSUGE, 2003,** Study of thermomechanical properties of industrial refractories: The French program PROMETHEREF, UNITERC'03 Proceedings, Osaka.

(Bou03II) **M. BOUSSUGE, 2003,** PROMETHEREF: a French research program for the study of thermomechanical properties of Industrial refractories, ECerS, Istanbul.

(Bou05) **M. BOUSSUGE, 2005,** Investigation of the thermomechanical properties of industrial refractories: the French program PROMETHEREF, European Ceramic Society Bulletin, n° 2, to be published.

(Bro99) **P. BROCARD, 1999,** L'industrie du verre, Chiffres clés Analyse, Sessi.

(Bus85) **T.S. BUSBY, 1985,** The contribution of refractories in glass making development, Materials & Design, Vol. 6, Issue 5, p 210-217.

(Can83) **W.R. CANNON, T.G. LANGDON**, **1983,** Review creep of ceramics- 1, mechanical characteristics, Journal of Materials Science, Vol. 18, p. 1-50.

(Can88) **W.R. CANNON, T.G. LANGDON**, **1988,** Review creep of ceramics- 2, an examination of flow mechanisms, Journal of Materials Science, Vol. 23, p. 1-20.

(Cha78) **J.L. CHABOCHE, 1978**, Description thermodynamique et phénoménologique de la viscoplasticité cyclique avec endommagement, Paris VI.

(Cha91) **S.CHAN, Y. FANG, M. GRIMSDITCH et al, 1991**, Temperature Dependence of the Elastic Moduli of Monoclinic Zirconia, Journal of American Ceramic Society, Vol. 74, n°7, p 1742-1744.

(Cho02) **A.H. CHOKSHI, 2002,** Diffusion creep in oxyde ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, p 2469-2478.

(Chr76) **B.W CHRIST, SR SWANSON, 1976,** Alignment Problems in Tensile Test, Journal of testing and evaluation, Vol. 4, n° 6, p 405 - 417.

(Chu86) **T-J CHUANG, 1986**, Estimation of power-law-creep parameters from bend test data, Journal of Materials Science, Vol. 21, n°1, p 165-175.

(Cob63) **R.L. COBLE, 1963,** A model for boundary-diffusion controlled creep in polycrystalline materials, Journal of Applied Physics, Vol. 34, p 1679-1682.

(Coc94I) **S.L. COCKCROFT, J.K. BRIMACOMBE, D.G. WALROD AND T.A. MYLES, 1994,** Thermal stress analysis of fused-cast refractory during production: Part I: Industrial study, Journal of American Ceramic Society, Vol.77, n°6 p 1505-1511.

(Coc94II) **S.L. COCKCROFT, J.K. BRIMACOMBE, D.G. WALROD AND T.A. MYLES, 1994,** Thermal stress analysis of fused-cast refractory during production: Part II: Development of thermo-elastic stress model, Journal of American Ceramic Society, Vol. 77, n°6, p 1512-1521.

(Coh84) **H. COHRT, G. GRATHWOHL, F. THÜMMLER, 1984,** Non-stationary stress distribution in a ceramic bending beam during constant load, Res. Mechanica., Vol. 10, p 55 - 71.

(Col04) **C. COLIN, 2004,** Etude du fluage du dioxyde d'uranium: Caractérisation par essais de flexion et modélisation mécanique, Thèse, CdM, ENSMP, Paris.

(Cla83) **D.R. CLARKE, A. ARORA, 1983**, Acoustic emission characterization of tetragonal-monoclinic phase transformation in zirconia, Science and Technology of Zirconia II– Advances in ceramics, Vol. 12, p 54-63.

(Cro92) **D. CROIZET, 1992,** Etude expérimentale et numérique du comportement à haute température d'un nitrure de silicium, Thèse, CdM, ENSMP, Paris.

(Dec00) **L. DECKER AND D. JEULIN**, **2000**, 3D simulation of random materials, Revue de Métallurgie-Cahiers d'Informations Techniques, Vol. 97, n°. 2, p 271-275.

(Dia02) **O. DIARD, S. LECLERCQ, G. ROUSSELIER, G. CAILLETAUD, 2002,** Distribution of normal stress at grain boundaries in multycristals: application to an intergranular damage modeling, Computational Materials Science, Vol. 25, p 73-84.

(Dys88) **B.F. DYSON, R.D. LOHR AND R. MORRELL, 1988,** Mechanical testing of engineering ceramics at high temperature, Elsevier Applied Science.

(Dryd89) **J.R DRYDEN, D. KUCEROVSKY, D.S. WILKINSON, D.F. WATT, 1989,** Creep deformation due to a viscous grain boundary phase, Acta Metallurgica, Vol. 37, n°7, p 2007-2015.

(Eva90) **A.G. EVANS, 1990,** Perspectives on the development of high toughness ceramics, Journal of American Ceramic Society, Vol. 73, n°12, p 187-206.

(Fer90) **M.K. FERBER, M.G. JENKINS, V.J. TENNERY, 1990**, Comparison of tension, compression, and flexure creep for alumina and silicon nitride ceramics, Ceramics Engineering Sciences Proceedings, Vol. 11, n°7, p 1028-45.

(Fis90) **F.D. FISCHER, 1990,** A micromechanical model for transformation plasticity in steels, Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 38, Issue 8, p 1535-1546.

(Fis95) **F.D. FISCHER, S.M. SCHLÖGL, 1995,** The influence of material anisotropy on transformation induced plasticity in steel subject to martensitic transformation, Mechanics of Materials, Vol. 21, Issue 1, p 1-23.

(Fle04) **J.M. FLESSELLES, 2004,** Phénomènes de transferts dans les fours de verrerie industriels, Congrès Français de thermique, SFT 2004.

(Fou00) **J. FOURMENT, J. FROMENTIN, 2000,** Fours de verrerie, Technique de l'Ingénieur - Traité Génie énergétique, BE 8841.

(Fra93) **D. FRANCOIS, A. PINEAU, A. ZAOUI, 1993,** Comportement mécanique des matériaux, viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact, Editions HERMES.

(Fre01) **S. FRECHINET, 2001,** Transformations et Comportements du Zircaloy-4 en Conditions Anisothermes, Thèse, CdM, ENSMP, Paris.

Gau96) **M. GAUBIL, 1996,** Etude de la solidification de matériaux réfractaires appartenant au système quaternaire Al2O3- ZrO2 – SiO2 - -Na2O, Thèse, Université d'Orléans.

(Gau89) **C. GAULT, 1989,** Ultrasonic non-destructive evaluation of microstructural changes and degradation of ceramics at high temperature, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 142, p 263-374.

(Gif94) **R.C. GIFKINS, 1994,** Grain boundary participation in high temperature deformation: an historical review, Materials Characterization, Vol. 32, n°2, p. 59-77.

(Got80) **V. GOTTARDI, A. TROTTA, G. MICHELOTTO, 1980,** Mathematical model of the cooling of electrocast refractories, Glass Technology, Vol. 21, n°3, p 120-124.

(Gra88) **G. GRATHWOHL, 1988,** Current Testing Methods – a Critical Assessment, International Journal of high technology ceramics – Mechanical testing of engineering ceramics at high temperatures, Vol. 4, n°2-4, pp 123-142.

(Gre65) **G.W. GREENWOOD, R.H. JOHNSON, 1965**, Proceeding of Royal Society, Série A, Vol. 283, p 403.

(Han00) **R.H.J. HANNIN, 2000,** Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics, Journal of American Ceramic Society, Vol. 83, n°3, p 461-487.

(Heu85) **A.H. HEUER, M. RÜHLE, 1985**, On the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (ZrO_2), Acta Metallurgica, Vol. 33, Issue 12, p 2101-2112.

(Heu87) **A.H. HEUER, 1987**, Transformation toughening in Zr02-containing Ceramics, Journal of American Ceramic Society, Vol. 70, n°10, p 689-698.

(Holl71) **G.W. HOLLENBERG, G.R. TERWILLIGER, R.S. GORDON, 1971**, Calculation of stresses and Strains in four point bending creep tests, Journal of American Ceramic Society, Vol. 54, n° 6, p 196-199.

(Hon98) **E.D. HONDROS, M. MC LEAN, K.C. MILLS, 1998,** Preface to Marangoni and interfacial Phenomena in Materials Processing., Philosophical Transactions: Mathemathical, Physical, Engineering Sciences, Vol. 356, Issue 1739.

(Hyn96) **A. HYNES, R. DOREMUS, 1996,** Theories of creep in ceramics, Critical Reviews in Solid State and Materials Science, Vol. 21, p 129-187.

(Ien92) **P. IENNY, 1992,** Fluage de céramiques obtenues par frittage-réaction : relations avec la microstructure, Thèse, CdM, ENSMP, Paris.

(Jam00) **R.D. JAMES, K.F. HANE, 2000,** Martensitic transformations and shape-memory materials, Acta Materialia, Vol. 48, Issue 1, p 197-222.

(Kel02) **P.M. KELLY, L.R.F. ROSE, 2002**, The martensitic transformation in ceramics – its role in transformation toughening, Progress in Materials Science, Vol. 47, p 463-557.

(Lam68) **A. LAMY, 1968,** Les réfractaires électrofondus pour la verrerie, Verres et Réfractaires, Vol. 22, n°2, p 35-40.

(Lan00) **T.G. LANGDON, 2000,** Identifying creep mechanisms at low stresses, Materials Science and Engineering, A. 283, p 266-273.

(Lat04) **E. LATASTE, 2004,** Compte-Rendu de réunion PROMETHEREF, Saint-Gobain CREE.

(Lat05) **E. LATASTE, K. MADI, L. MASSARD, E. YEUGO-FOGAING et al, 2005,** Etude micro-macro du comportement thermomécanique d'un réfractaire électrofondu à très haute teneur en zircone, Journées Annuelles du GFC, Paris.

(Leb89) **J.B. LEBLOND, J.D.C. DEVAUX, 1989,** Mathematical modelling of transformation plasticity in steels I: Case of ideal-plastic phases, International Journal of Plasticity, Vol. 5, Issue 6, p 551-572.

(Lem88) **J. LEMAITRE, J.L. CHABOCHE, 1988,** Mécanique des matériaux solides, DUNOD, Paris.

(Lem96) **J. LEMAITRE, J.L. CHABOCHE, 1996,** Mécanique des matériaux solides, DUNOD, Paris, Seconde édition.

(Lem03) **G. LEMARCHAND, 2003,** Caractérisation mécanique et simulation numérique d'une anode tournante de rayons X, Thèse, CdM, ENSMP, Paris.

(Lev56) **E.M. LEVIN, H.F. MCMURDIE AND F.P. HALL, 1956**, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, Vol. 1, Columbus, Ohio.

(Lim97) **H.J. LIM, J.W. JUNG, D.B. HAN AND K.T. KIM, 1997,** A finite element model for asymmetric creep behavior of ceramics, Materials Science Engineering, A224, p 125–130.

(Liu88) **K.G. LIU, H. PIH, D.W. VOOHLES, 1988,** Uniaxial tensile strain measurement for ceramic testing at elevated temperatures, International Journal of high technology ceramics., Vol. 4, p 165 - 179.

(Lu98) **T.J. LU, A.G. EVANS, J.W. HUTCHINSON AND AL, 1998**, Stress and Strain evolution in cast refractory blocks during cooling, Journal of American Ceramic Society, Vol. 81, n°4, p 917- 925.

(Mad05I) **K. MADI, 2005,** Etude par simulation numérique du comportement mécanique de réfractaires électrofondus à partir de la connaissance de ka microstructure, Journées spécialisées sur les Réfractaires du Groupe Français de la Céramique, Orléans.

(Mad05II) **K. MADI, L. MASSARD, E. YEUGO-FOGAING, 2005,** Comportement thermomécanique des réfractaires électrofondus, Séminaire, CdM, ENSMP, Paris.

(Mag66) **C.L. MAGEE, 1966**, Thèse, Carnegie Mellon University.

(Mas01) **L. MASSARD, 2001**, Corrosion des réfractaires électrofondus aux points triples, Rapport de stage Saint-Gobain.

(Mas04) **L. MASSARD, E. YEUGO-FOGAING et al, 2004,** High temperature mechanical behaviour of fused-cast refractories, Fourth international symposium on advances in refractories for the metallurgical industries proceedings, 43rd annual conference of metallurgists, Hamilton, Canada, August 22-25, 2004, p 631-644 (2004).

(Mor78) **K. MORGAN, R.W. LEWIS AND O.C. ZIENKIEWICZ, 1978**, An improved algorithm for heat conduction problems with phase change, International Journal of Numeric Methods Engeneering, Vol. 12, n°7, p 1191- 1195.

(Mut98) **H. MUTO, M. SAKAI, 1998**, Grain-Boundary Sliding and Grain Interlocking in the Creep Deformation of Two-Phase Ceramics, Journal of American Ceramic Society, Vol. 81, n°6, p 1611-1621.

(Ohj88) **T. OHJI, 1988,** Toward routine tensile testing, International Journal of high technology ceramics., Vol. 4, p 211 - 225.

(Per04) **J.J. PERRIER, S. JACOB, 2004**, Fonderie d'aluminium: défauts et conception des pièces, Techniques de l'ingénieur, M 3638.

(Phar83) **G.M. PHARR, M.F. ASHY, 1983,** On creep enhanced by a liquid phase, Acta Metallurgica, Vol. 31, n° 1, p 129-138.

(Poi85) **J.P. POIRIER, 1985,** Creep on crystals, high temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals, Cambridge University Press.

(Por79) **D. L. PORTER, A. G. EVANS AND A. H. HEUER , 1979**, Transformation-toughening in partially-stabilized zirconia (PSZ), Acta Metallurgica, Vol. 27, Issue 10, p 1649-1654.

(Pro00) **N. PROMPT, 2000,** Etude du comportement thermomécanique d'un béton réfractaire alumineux : Application à une rigole de haut fourneau, Thèse, INPG, Grenoble.

(Raj88) **R. RAJ, C.K. CHYUNG, 1988,** Solution-Precipitation Creep in Glass Ceramics, Acta Metallurgica, Vol. 29, p 159-186.

(Rap98) **M. RAPPAZ, M. RETTENMAYR, 1998**, Simulation of Solidification, Current Opinion in Solid State and Materials Science,Vol. 3, p 275-282.

(Ric00) **P. RICHER, 2000,** L'âge du verre, Découvertes Gallimard.

(Rog90) **W.P. ROGERS, S. NEMAT-NASSER, 1990**, Transformation Plasticity at High Strain Rate in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia, Journal of American Ceramic Society, Vol. 73 n°1, p 136-139.

(Ruc68) **E. RUCKENSTEIN, 1968,**. Mass transfer in the case of interfacial turbulence induced by the Marangoni effect, International Journal of Heat Mass Transfer, Vol. 11, p. 1753-1760

(Ruf29) **O. RUFF, F. EBERT, 1929**, Refractory Ceramics: I, The forms of zirconium dioxyde, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 180 [1], p 19-41.

(Sai95) **F. SAINT-ANTONIN, 1995,** Essais de fluage, Technique de l'Ingénieur - Traité Matériaux Métalliques, M 140.

(Sch74) **H. SCHOLZE, 1974,** Le verre, Institut du verre, Paris.

(Sel66) **C.M. SELLARS, W.J.M. TEGGART, 1966,** Relationship between strength and structure deformation at elevated temperatures, Mémoires et Etudes Scientifiques de la revue de métallurgie, Vol. 63, n°9, p 731-745.

(Sep04) **SEPR GROUP, 2004**, Réfractaires pour fous à verre : Réfractaires électrofondus, Catalogue 2004, SEPR Group.

(Sev58) **A. SEVIN, 1958**, Examen des phénomènes de refroidissement après la coulée, Rapport RR38 – Electro-Réfractaire, Saint-Gobain.

(Sub81) **E.C. SUBARRAO, 1981**, Zirconia – an Overview, Science and Technology of zirconia – Advances in ceramics, Vol.3, p 1-13.

(Sul04) **S. SULAIMAN AND A.M. S. HAMOUDA, 2004**, Modelling and experimental investigation of solidification process in sand casting, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 155-156, p 1723-1726

(Tra99) **D. TRACEY, 1999**, Unicor-1 Annealing and residual stress study, Rapport confidentiel Saint-Gobain, Northboro Research and Development Center.

(Tim30) **H. TIMOSHENKO, 1984,** Non-stationary stress distribution in a ceramic bending beam during constant load, Res. Mechanica., Vol. 10, p 55 - 71.

(Ven05) **A. VENKATESAN, V.M. GOPINATH AND A. RAJADURAI, 2005**, Simulation of casting solidification and its grain structure prediction using FEM, Journal of Materials Processing Technology, In Press, Corrected Proof, available on 5 January 2005

(Vil04) **P.M.M. VILA REAL, C.A.M. OLIVIERA, J.T. BARBOSA, 2004**, Thermo-elasto-viscoplastic numerical model of metal casting process, International Journal of Mechanical Sciences, Vol. 46, p 245-261.

(Vin03) **Y. VINCENT, J.M. BERGHEAU, J.B. LEBLOND, 2003**, Viscoplastic behaviour of steels during phase transformations, Comptes Rendus Mécanique, Vol. 331, p 587-594.

(Viv88) **P. VIVIER, 1988,** Le renforcement et la fissuration du carbure et du nitrure de silicium : Une approche locale du comportement viscoplastique, Thèse, CdM, ENSMP, Paris.

(Wan99) **WANG. TING-JI, CHENG. JIE, ZHANG. XIAOBO, 1999**, Modelling of cooling of fused cast AZS refractories, British Ceramics Transactions, Vol. 98, n°2, p 62.

(Whi56) **O.J. WHITTEMORE JR AND N. N. AULT, 1956**, Thermal expansion of various ceramic materials to 1500°C, Journal of American Ceramic Society, Vol. 39, n° 12, p 443-444.

(Wil98) **D.S WILKINSON, 1998,** Creep mechanisms in multiphase ceramic materials, Journal of American Ceramic Society, Vol. 81, n°2, p 275-299.

(Wol63) **G.M. WOLTEN, 1963**, Diffusionless phase transformations in zirconia and Hafnia, Journal of American Ceramics Society, Vol. 48, p 418.

(Wol96) **S. WOLF, J. STICHLMAIR, 1996,**. The influence of the Marangoni-effect on mass transfer, ISEC´96, Proceedings of ISEC´96, Vol. 1, p. 51-56

(Yeu04) **E. YEUGO-FOGAING, L. MASSARD et al, 2004,** Compte-Rendu de réunion PROMETHEREF, Saint-Gobain CREE.

(Zan94) **A. ZANOLI, 1994,** Les Electrofondus**,** Rapport Saint-Gobain, Saint-Gobain CREE**.**

(Zar82) **J. ZARZYCKI, 1982**, Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson.

(Zen44) **C. ZENER, J.H. HOLLOMON, 1944,** Plastic Flow and rupture of metals, Transactions of the ASME, Vol.33, p 163-244.

(Zha01) **Y.L. ZHANG, X.J. JIN, T.Y. HSU AND AL, 2001**, Time-dependent transformation in zirconia-based ceramics, Scripta Materialia, Vol. 45, p 621-624.

ANNEXE A

« Les Fours de Verrerie »

ANNEXE A: Un peu d'histoire sur les fours de verrerie

Autrefois, les verreries étaient construites près des forêts et des rivières pour accéder facilement au combustible (le bois) et à la matière première (le sable). Historiquement, les premiers fours sont **les fours à pots**, qui persisteront jusqu'à la fin du XIX^{ième} siècle (cf. Figure A-1).

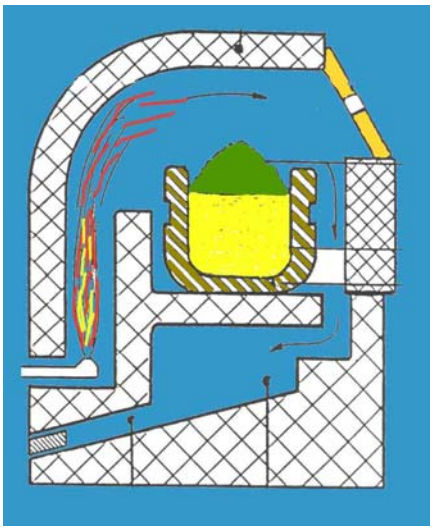




Figure A-1 : Illustrations d'un four à pots.

Ils sont utilisés pour les procédés de fabrication manuels du verre, type soufflage ou coulage. On dispose dans un four circulaire ou rectangulaire un certain nombre de récipients en argile réfractaire, appelés pots ou creusets, que l'on remplit de mélange vitrifiable. On y peut trouver jusqu'à 16 pots contenant jusqu'à 1000 litres de verre chacun. Le temps nécessaire à la fonte d'une potée de 500 à 1000 litres peut atteindre 12 heures. De nos jours, on retrouve cette ancienne technique pour l'élaboration de verres de luxe (cristal) ou de verres spéciaux (vitrail, optique).

Au siècle dernier, la révolution industrielle et l'invention du **four à bassin** ou four à fusion continue a conduit à la mécanisation du procédé d'élaboration du verre permettant une production continue et une standardisation des produits. Constitués de matériaux réfractaires, ces fours sont formés d'un bassin unique, contenant la matière en fusion, divisé en plusieurs compartiments. Par la suite, on procède à la mise en forme du verre, par étirage (1901), laminage (1920) ou flottage (1952) pour les verres plats, et par pressage, soufflage, ou refoulage (verres optiques) pour les verres creux.

Les fours « bassins » se différencient selon l'usage final du verre, la qualité demandée, la composition des matières premières de départ et les volumes de production. Ils se classifient généralement suivant le mode

d'énergie utilisée : **fours électriques**, **four à aérocombustion** (fioul, gaz) **ou à flamme** et **four à oxycombustion** (à comburant oxygène). Les figures ci-dessous illustrent les différents types de fours verriers.

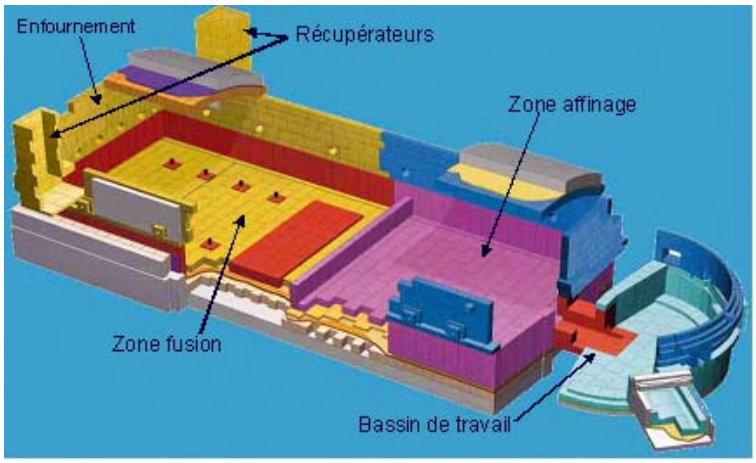


Figure A-2 : Four oxygène-gaz pour verre TV.

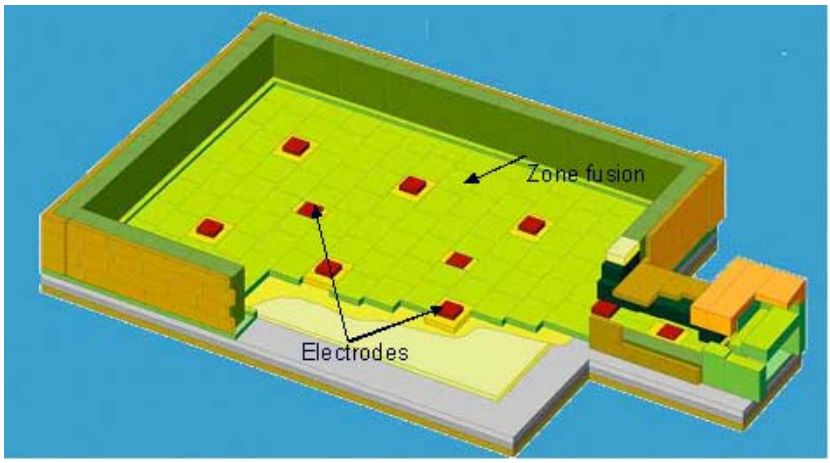


Figure A-3 : Four électrique pour fibres de verre d'isolation.

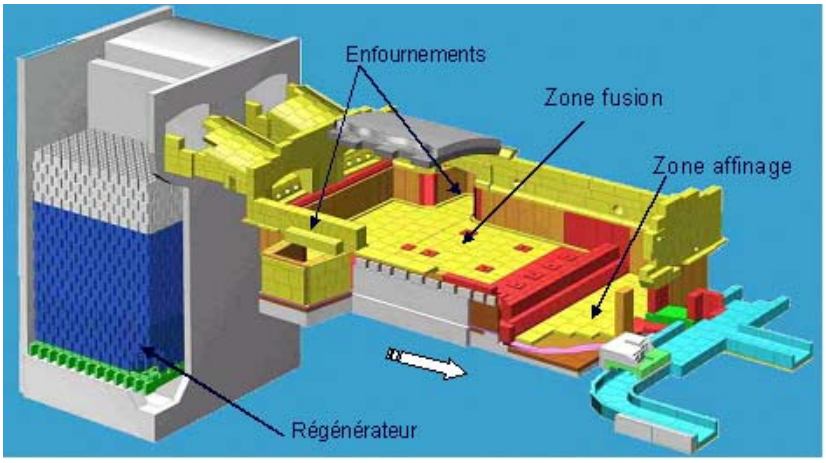


Figure A-4 : Four à boucle pour verre creux.

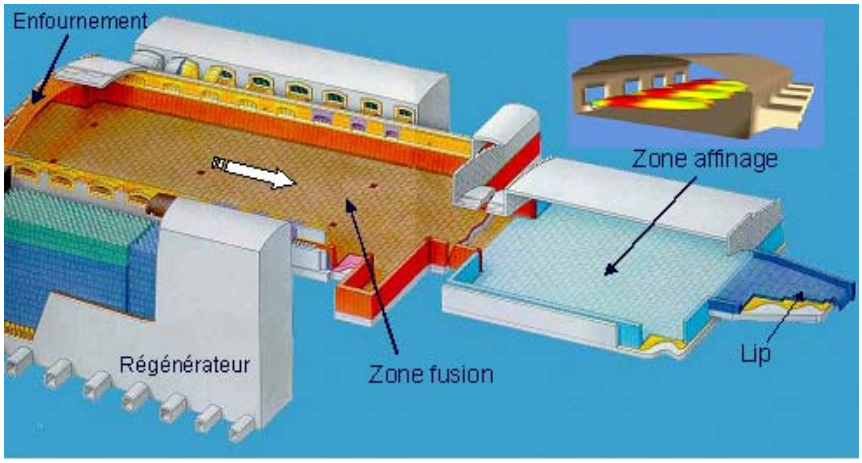


Figure A- 5 : Four Float pour verre plat.

La majeure partie des fours de verrerie sont des fours à aérocombustion, parmi lesquels la plupart sont des fours de type « float » (production de verre plat) et les fours à boucle (production de bouteilles), fortement développés à partir des années 70. Ils sont, la plupart du temps, équipés d'un dispositif de recyclage de l'énergie de combustion par un système de régénérateurs, analogues aux cowpers utilisés en sidérurgie, afin d'augmenter les rendements thermiques du four.

De nos jours, les principaux développements concernant les fours verriers portent sur le respect des normes environnementales et l'amélioration de la qualité de verre et du rendement. Les restrictions concernant les économies d'énergie et les rejets de fumées toxiques dans l'atmosphère poussent à l'utilisation d'autres moyens de chauffage tel que l'oxycombustion : on évite ainsi le chauffage en pure perte de l'azote et le rejet de NO_x. L'utilisation d'oxygène pur comme comburant, associée au souci permanent d'augmenter les durées de campagne des fours et la productivité, impose d'adapter -voire de créer- des matériaux réfractaires.