

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences

Ecole Doctorale : Science-Technologie-Santé

N° 1/2003

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Jean-Michel AUVRAY

Le 30 Janvier 2003

ELABORATION ET CARACTERISATION A HAUTE TEMPERATURE DE BETONS REFRACTAIRES A BASE D'ALUMINE SPINELLE

Directeur de Thèse : Christian GAULT

Jury

Michel RIGAUD	Professeur, Ecole polytechnique, Montréal	Rapporteur
Michel BOUSSUGE	Directeur de recherche HDR, Ecole des Mines, Paris	Rapporteur
Philippe BOCH	Professeur, ESPCI, Paris	Examineur
Jean-Pierre BONNET	Professeur, GEMH-ENSCI, Limoges	Examineur
Christian GAULT	Professeur, GEMH-ENSCI, Limoges	Examineur
Philippe GUILLO	Directeur R&D, VESUVIUS,	Examineur
Marc HUGER	Maître de conférences, GEMH-ENSCI, Limoges	Examineur
Christian OLAGNON	Maître de conférences, INSA, Lyon	Examineur

Remerciements

La présente étude a été réalisée à l'Université de Limoges, au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (G.E.M.H.), dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (E.N.S.C.I.) de Limoges, dans le cadre d'une collaboration avec la société Vesuvius.

Je remercie la région Limousin pour avoir assuré le financement de mes travaux pendant ces trois années.

Je remercie vivement mon directeur de thèse, Monsieur C. Gault, Professeur à l'E.N.S.C.I., pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à Monsieur M. Huger, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.I., qui a encadré ce travail, et qui m'a toujours accordé sa confiance pendant ces trois années. Je tiens également à le remercier pour sa gentillesse, sa grande disponibilité et son total dévouement de tous les jours.

Je remercie Monsieur P. Boch, Professeur à l'ESPCI de Paris, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Monsieur M. Boussuge, Directeur de Recherches à l'Ecole des Mines de Paris, et Monsieur M. Rigaud, Professeur à l'Ecole Polytechnique de Montréal, ont accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.P. Bonnet pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et accepté de faire partie de mon jury.

A Monsieur P. Guillo, Directeur R&D de la société Vesuvius, j'exprime ma gratitude pour l'intérêt scientifique et technique qu'il a porté à cette étude, ainsi que d'avoir participé à mon jury de thèse. Je tiens à remercier la société Vesuvius pour son soutien financier grâce auquel j'ai pu mener à bien cette étude.

A monsieur C. Olagnon, Maître de Conférences à l'I.N.S.A. de Lyon, j'exprime mes remerciements pour sa participation au jury de thèse.

J'associe à ces remerciements tous les membres de l'E.N.S.C.I, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Enfin, j'exprime ici toute ma gratitude à Sylvie, avec qui j'ai passé ces trois années au sein du laboratoire, qui m'a toujours encouragé et apporté tout le soutien moral dont j'avais besoin.

A mon fils Antoine

, à Sylvie

à mes

parents

Sommaire

Introduction

PARTIE A : Etude bibliographique, description des matériaux étudiés et des techniques expérimentales

I. CONTEXTE SIDERURGIQUE DE L'ETUDE	4
I.1. PROCÉDES D'ELABORATION DE L'ACIER	4
I.2. CAS DES POCHES ACIER	6
I.2.a. Description	6
I.2.b. Réfractaires utilisés dans les poches acier	7
I.2.c. Mise en service et conditions d'utilisation de la poche acier	7
I.2.d. Usure de la poche acier	8
I.3. LES REFRACTAIRES DANS L'INDUSTRIE SIDERURGIQUE	9
I.3.a. Enjeux technologiques et économiques	9
I.3.b. Les réfractaires non-façonnés en sidérurgie	10
II. LES BETONS REFRACTAIRES NON-FACONNES	11
II.1. PRESENTATION DES CONSTITUANTS	11
II.1.a. Le ciment alumineux	11
II.1.b. Spécificités des agrégats	12
II.1.c. Problèmes liés à la quantité de ciment	12
II.2. LES BETONS REFRACTAIRES A BASSE TENEUR EN CIMENT	13
II.2.a. Généralités	13
II.2.b. Formulation des bétons BTC	14
II.3. INTERET DU SPINELLE POUR LES REVÊTEMENTS REFRACTAIRES	17
II.3.a. Le spinelle d'alumine et de magnésie	17
II.3.b. Comportement du spinelle face à la corrosion	18
III. PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX REFRACTAIRES	20
III.1. CARACTERISATIONS USUELLES	20
III.2. MESURE DU MODULE D'ELASTICITE	24
III.2.a. Constantes d'élasticité linéaire	24
III.2.b. Modules d'élasticité	25
III.2.c. Elasticité et microstructure	26
III.3. Propagation d'ondes acoustiques	32
IV. DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET DES MATERIAUX ETUDIES	34
IV.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	34
IV.1.a. Caractérisations microstructurales	34
IV.1.b. Caractérisations thermomécaniques	35
IV.2. LES MATIERES PREMIERES	40
IV.2.a. Quelques définitions	40
IV.2.b. Choix des matières premières	40
IV.2.c. Caractérisations des matières premières	41
IV.3. LES MATERIAUX REFRACTAIRES ETUDIES	47
IV.3.a. Compositions étudiées	48
IV.3.b. Protocole d'élaboration des matériaux	50

**PARTIE B : Transformations structurales et évolutions des propriétés
des matériaux en fonction de la température**

I. LE CIMENT ALUMINEUX EN TANT QUE LIANT HYDRAULIQUE	56
I.1. LES ALUMINATES DE CALCIUM	56
I.2. HYDRATATION DES ALUMINATES DE CALCIUM	58
I.2.a. Réactions d'hydratation	58
I.2.b. Mécanisme d'hydratation.....	60
I.2.c. Conversion des hydrates	61
I.3. DESHYDRATATION DU CIMENT	65
I.3.a. Transformations des hydrates avec la température	65
I.3.b. Evolution dilatométrique et propriétés élastiques du ciment au cours de la déshydratation	69
I.4. EVOLUTION DU CIMENT A HAUTE TEMPERATURE	72
I.4.a. Cristallisation du CA.....	72
I.4.b. Enrichissement des phases en alumine	72
II. COMPOSITION DE CIMENT ET D'ALUMINE : C21A79.....	75
II.1. DESHYDRATATION DE LA PHASE LIANTE.....	76
II.1.a. Transformations des hydrates	76
II.1.b. Evolution des propriétés de la phase liante C21A79 au cours de la déshydratation.....	78
II.2. EVOLUTION DE LA PHASE LIANTE A HAUTE TEMPERATURE.....	80
III. COMPOSITIONS AVEC FORMATION IN-SITU DE SPINELLE.....	84
III.1. ETUDE D'UN MELANGE SIMPLE MAGNESIE-ALUMINE	84
III.2. EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'UNE PHASE LIANTE CONTENANT DE LA MAGNESIE : C21A70M9.....	86
III.2.a. Caractérisations	86
III.2.b. Effets dilatométriques et évolution du module d'Young.....	89
IV. EFFETS DILATOMETRIQUES ET EVOLUTION DES PROPRIETES ELASTIQUES DES BETONS ..	94
IV.1. DESHYDRATATION.....	94
IV.1.a. Effets dilatométriques	94
IV.1.b. Propriétés élastiques.....	96
IV.1.c. Interprétations des résultats.....	97
IV.2. PROPRIETES A HAUTE TEMPERATURE	98
IV.2.a. Effets dilatométriques	98
IV.2.b. Propriétés élastiques.....	99
IV.2.c. Interprétations	100
IV.3. CONCLUSIONS	101

PARTIE C : Influence de certains paramètres constitutifs sur les évolutions microstructurales et les propriétés thermomécaniques des bétons

I. INFLUENCE DE LA PROPORTION DES CONSTITUANTS DE LA PHASE LIANTE	110
I.1. INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU ET EN CIMENT	110
I.1.a. Influence de la teneur en eau	110
I.1.b. Influence de la teneur en ciment.....	113
I.2. CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES ELASTIQUES	117
I.3. CONCLUSIONS	120
II. MISE EN EVIDENCE DU RÔLE DES CONSTITUANTS DE LA PHASE LIANTE	121
II.1. COMPORTEMENT THERMOMECAIQUE INDIVIDUEL DES CONSTITUANTS.....	122
II.2. MISE EN EVIDENCE DE L'INTERACTION CIMENT-SPINELLE	125
II.3. INCIDENCES SUR LE COMPORTEMENT THERMOMECAIQUE	130
II.4. CONCLUSIONS	133
III.INTERACTION PHASE LIANTE-GRANULATS : RÔLE DE LA REPARTITION GRANULOMETRIQUE	133
III.1. PRESENTATION DES BETONS A DIFFERENTES GRANULOMETRIES	134
III.2. INCIDENCES DE LA REPARTITION GRANULOMETRIQUE SUR LES COMPORTEMENTS THERMOMECAIQUES DES BETONS	136
III.2.1. Propriétés après étuvage (110°C).....	138
III.2.2. Evolutions des propriétés thermomécaniques au cours du cycle thermique.....	139
III.3. CONCLUSIONS.....	140

PARTIE D : Conséquences des évolutions microstructurales sur le comportement mécanique des bétons

I. INCIDENCES SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE EN TRACTION MONOTONE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	147
I.1. COMPORTEMENT MECANIQUE EN TRACTION : CAS DU BETON ALUMINEUX R14T80	148
I.2. INFLUENCE DU SPINELLE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE EN TRACTION.....	152
I.3. QUELQUES REMARQUES SUR LES VALEURS DE MODULES D'YOUNG MESUREES PAR ULTRASON ET EN TRACTION.....	155
I.4. CONCLUSION	156
II. COMPORTEMENT DES BETONS FACE A L'ENDOMMAGEMENT PAR CYCLAGE THERMIQUE	157
II.1. DEFINITION DES CYCLES THERMIQUES UTILISES	157
II.2. SUIVI DE L'ETAT D'ENDOMMAGEMENT DES MATERIAUX.....	158
II.2.a. Choc thermique simple	158
II.2.b. Chocs thermiques multiples.....	161
II.3. Conclusion	165

Conclusion générale

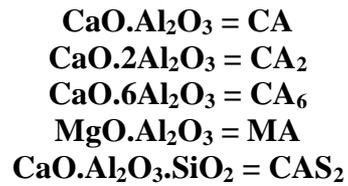
ANNEXE 1 : <u>Validation de l'essai de traction uniaxiale</u>	171
ANNEXE 2 : <u>Compositions chimiques des matières premières</u>	173
ANNEXE 3 : <u>Evolutions dilatométrique et d'élasticité des matériaux en fonction de la vitesse de montée en température</u>	174
ANNEXE 4 : <u>Compositions d'alumine et de magnésie élaborées avec des teneurs en eau différentes</u>	177
ANNEXE 5 : <u>Compositions de bétons magnésiens dans le cadre d'un plan d'expériences</u>	178

Nomenclature :

Les réfractoristes ont conventionnellement adopté une nomenclature relative aux composés du diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$. L'oxyde est représenté par la première lettre de son symbole chimique :



Les composés les plus couramment utilisés s'écrivent alors :



Introduction

Le matériau réfractaire constitue l'élément majeur des industries lourdes, comme celles du fer, de l'acier, du verre ou encore du ciment. De par son important volume de production, mais aussi ses contraintes liées au procédé industriel, l'industrie de l'acier est la plus grande consommatrice de produits réfractaires. La demande grandissante d'une production d'aciers de plus en plus purs et de compositions très précises, nécessite de développer des réfractaires à haute performance. Depuis une quinzaine d'années, des avancées techniques remarquables dans le domaine des réfractaires monolithiques, en concurrence des briques, ont permis d'améliorer la qualité inclusionnaire de l'acier, la fiabilité des maçonneries en réfractaire et de prolonger la durée de vie des équipements. Dès lors, la tendance observée en Europe, est une diminution de la consommation de réfractaires par tonne d'acier produit (10-12 kg/tonnes d'acier contre une trentaine auparavant). La solution monolithique pour le revêtement des poches acier présente l'avantage d'être fiable, rapide et de faciliter la mise en œuvre. Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matières premières très pures donc onéreuses, ainsi qu'une bonne maîtrise des procédés.

La poche acier est l'outil de transport de l'acier du convertisseur à la coulée continue, mais est également un réacteur métallurgique de mise à nuance de l'acier. Elle est soumise à différentes sollicitations d'origine chimique, thermique et mécanique, dont il faut tenir compte afin de prévenir l'usure en service. Par conséquent, le revêtement réfractaire de la poche acier doit être réalisé en matériaux différents suivant le type de sollicitations. Les bétons de type alumineux contenant du spinelle de magnésium sont généralement utilisés en revêtement monolithique (couche d'usure) ou en fond de poche dans la zone d'impact sous forme de dalle. Ce sont des matériaux très riches en alumine, composés généralement de granulats, d'une poudre fine d'alumine et d'un liant hydraulique comme le ciment alumineux. La tendance actuelle est à la diminution de la teneur en ciment au sein du béton, parallèlement à une optimisation de l'empilement granulaire du mélange de poudre, afin d'atteindre de meilleures

performances en service. Les compositions riches en alumine du diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ confèrent à ce type de béton une forte réfractarité. Le spinelle de magnésium (MgAl_2O_4) est utilisé pour minimiser l'influence du réfractaire sur la métallurgie (en terme de corrosion) et donc garantir la qualité du métal. Etant donné le coût encore élevé des matières premières synthétiques, et en particulier celui du spinelle, des tentatives sont faites pour former le spinelle lors de la mise en service du réfractaire par réaction entre l'alumine et la magnésie à haute température.

Le travail présenté ici concerne l'élaboration et la caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine, de spinelle préformé ou de magnésie. Des outils de caractérisation appropriés, en particulier l'utilisation d'une technique de mesure de module d'Young par ultrasons à haute température développée au laboratoire, ont permis de suivre les évolutions des comportements thermomécaniques des matériaux étudiés, depuis la température ambiante jusqu'à haute température (1550°C).

Dans une première partie bibliographique, nous exposerons le contexte industriel de l'étude et présenterons les comportements mécaniques types observés pour ces matériaux. Puis, après avoir décrit la démarche qui a guidé l'élaboration de nos matériaux, les équipements expérimentaux de caractérisation seront présentés.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux évolutions microstructurales avec la température en relation avec les différentes transformations de phases intervenant au sein des matériaux. Un premier chapitre sera consacré à l'étude du ciment seul, depuis son hydratation à température ambiante jusqu'à sa transformation à haute température. Les évolutions microstructurales de mélanges composés de ciment et d'alumine d'une part, et de ciment, d'alumine et de magnésie d'autre part, seront suivies en fonction de la température, afin de mieux comprendre les comportements thermomécaniques des différents types de bétons.

Enfin, quelques essais complémentaires, permettant de donner les caractéristiques essentielles des bétons en traction monotone à température ambiante, et de qualifier le comportement des matériaux vis-à-vis de chocs thermiques, ont été menés et seront présentés dans la dernière partie de ce mémoire.

Partie A

Etude bibliographique, description des matériaux étudiés et des techniques expérimentales

I. CONTEXTE SIDERURGIQUE DE L'ETUDE

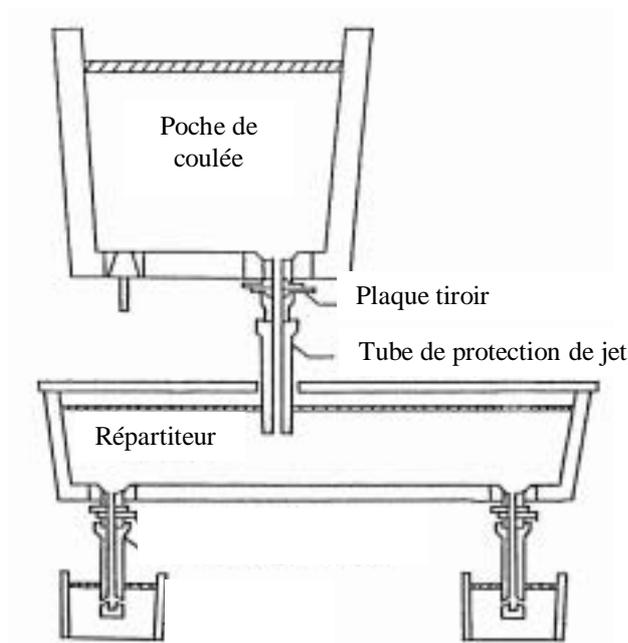
Les produits réfractaires jouant un rôle primordial dans la qualité et la propreté inclusionnaire de l'acier, les performances de ces produits passent obligatoirement par la connaissance et la maîtrise de leurs propriétés thermochimiques et thermomécaniques. L'amélioration de la tenue en service des garnissages réfractaires des équipements industriels s'avère en effet indispensable pour le bon déroulement de chaque étape du procédé de fabrication industrielle de l'acier. Le choix du réfractaire doit donc prendre en compte les différentes sollicitations d'origine chimique, thermique et mécanique de ce procédé, ainsi que des considérations techniques et économiques en minimisant les temps et coûts de réfection. Jusque-là, le choix de ces matériaux réfractaires reposait presque essentiellement sur des connaissances empiriques des différents phénomènes observés. Actuellement, des efforts importants sont fournis pour mieux comprendre les mécanismes responsables de l'usure en service des parois réfractaires.

I.1. PROCEDES D'ELABORATION DE L'ACIER

La transformation d'un minerai de fer en un alliage métallique est longue et nécessite toute une série d'opérations métallurgiques (affinage, transport et mise à nuance de l'acier). La première étape de la fabrication consiste à introduire les matières premières (minerai et coke)

dans le **haut fourneau**. La combustion du coke est provoquée par de l'air chaud insufflé à la partie inférieure du haut fourneau. Pour fixer les idées, la production d'une tonne de fonte nécessite d'introduire trois tonnes de minerai et une tonne de coke. Le **laitier** provenant de la gangue (plus abondant que la fonte) peut être en partie réutilisé, par exemple en cimenterie. Les **poches à fonte** provenant des hauts fourneaux sont vidées à l'aide d'un pont roulant dans les **convertisseurs**. Dans ces derniers, la fonte y est transformée en acier grâce à de l'oxygène soufflé sous pression par le fond qui provoque l'oxydation du silicium, du carbone, du phosphore, du nitrure ou encore du soufre. Les différentes réactions exothermiques d'élimination de ces éléments peuvent conduire à une température de l'acier avoisinant les 1800°C. Après cet affinage, l'acier est coulé en **poche** pour y subir des traitements de dégazage, de décarbonisation et de désulfuration (métallurgie secondaire). Les **poches acier** sont ensuite transportées pour la coulée en lingotières vers les **répartiteurs** à acier (cf. figure 1). Au-delà du rôle de transport, la poche acier est devenue aujourd'hui un véritable outil métallurgique, qui permet la mise à nuance finale de l'acier. Ce dernier est ensuite solidifié par moulage dans une machine de coulée continue. Les demi-produits (brames, blooms...) sont transformés en produits finis (plaques, tôles, produits plats) par étirement et amincissement des ébauches sur un train de laminage à chaud.

Figure 1 : Schéma représentant les éléments de la coulée continue.



I.2. CAS DES POCHEES ACIER

I.2.a. Description

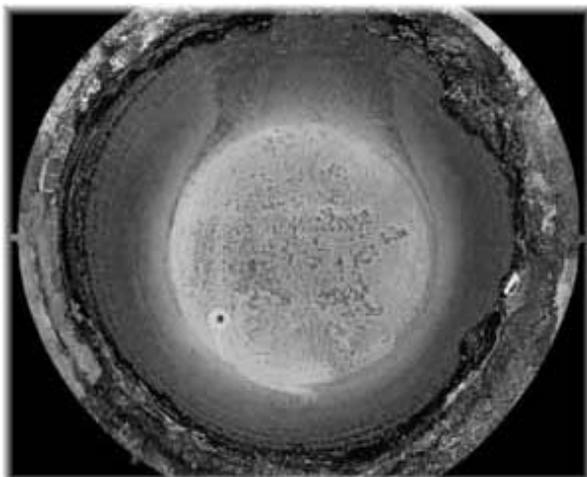


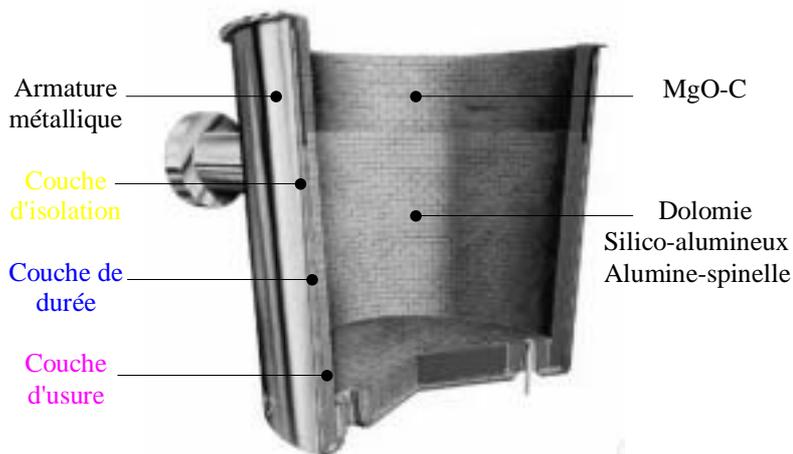
Figure 2 : Vue de dessus d'une poche de coulée après vidange.

Les poches acier (cf. figure 2) sont des récipients en tôle soudée, de capacité d'environ 300 tonnes (environ 4 m de diamètre et 4 m de hauteur). Leur rôle premier a d'abord été de transporter l'acier des convertisseurs vers les répartiteurs. Désormais, les poches de coulée contribuent au traitement secondaire de l'acier, en particulier à sa désulfuration. Des progrès ont été réalisés dans les procédés métallurgiques sur le contrôle des éléments polluants, et plus

particulièrement dans la maîtrise des réactions thermochimiques entre le réfractaire de la poche et l'acier.

L'intérieur de la poche acier est chemisé de plusieurs couches de réfractaires (cf. figure 3). La **couche d'usure** constitue la couche qui est directement en contact avec l'acier. La qualité du maçonnerage et les propriétés des réfractaires de cette couche doivent assurer l'étanchéité et le confinement de l'acier liquide dans la poche. En arrière de la couche d'usure, on dépose un revêtement en béton ou en brique appelé **couche de sécurité** ou **de durée**, qui doit prévenir la fuite de l'acier en cas de défaillance de la couche d'usure. Entre la couche de durée et la carcasse métallique, un béton isolant de faible conductivité thermique est projeté, et doit permettre de limiter les pertes de chaleur et les effets de fluage de la tôle de la poche.

Figure 3 : Section d'une poche de coulée.



I.2.b. Réfractaires utilisés dans les poches acier

Les réfractaires utilisés dépendent du type de sollicitations rencontrées dans chaque zone de la poche acier. Dans la zone du cordon de laitier, on trouve majoritairement des produits à base de magnésie qui doivent résister aux agressions chimiques. Pour le revêtement de paroi, les produits utilisés doivent répondre aux exigences du procédé métallurgique. On trouve généralement des produits à base de bauxite (bon rapport qualité-prix), les produits de dolomie ou de magnésie, et des bétons à base de bauxite ou d'alumine tabulaire dopée en spinelle de magnésium ou en magnésie. En fond de poche, dans la zone d'impact du jet de métal, le choix du réfractaire est spécifique en raison du type de sollicitations subies (choc thermique violent). Il peut s'agir de dalles préfabriquées (dalles d'impact) à base de béton basse teneur en ciment, et contenant du spinelle de magnésium ou de la magnésie.

I.2.c. Mise en service et conditions d'utilisation de la poche acier

La construction de la couche monolithique du revêtement de la poche s'effectue sur place par coulage du béton. Après fabrication, la couche de durée est laissée à sécher pendant 24 heures dans le hall de l'aciérie à 20°C environ [1].

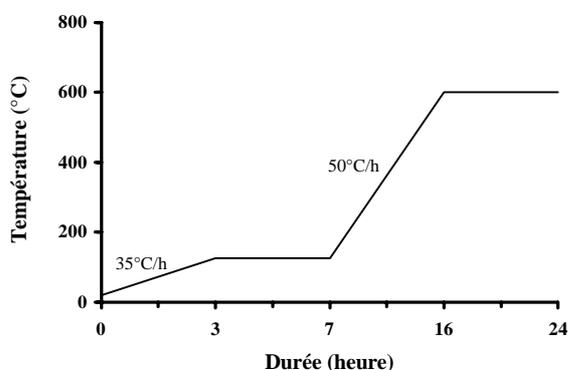


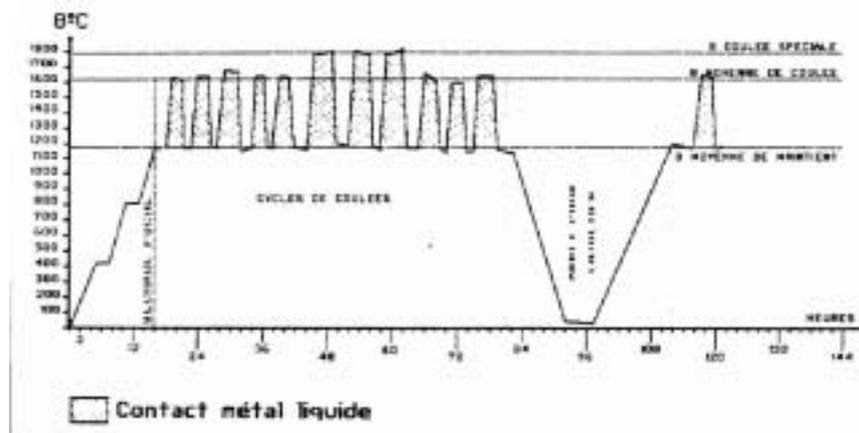
Figure 4 : Consigne de séchage de la couche de durée [1].

La poche est ensuite déplacée pour être traitée thermiquement à 600°C, suivant la consigne de la figure 4, par un brûleur placé au-dessus de celle-ci. Les vitesses de montée en température de 35°C/h et 50°C/h sont imposées pour éviter les surpressions de vapeur d'eau susceptibles d'endommager la structure.

Un relevé de température, au cours du séchage d'un revêtement de durée en béton, a permis de mettre en évidence un gradient de température entre le haut et le bas de la poche, de l'ordre de 80°C [1]. Après cette étape de déshydratation du béton, la poche est refroidie dans l'aciérie pendant une durée de 18 à 24 heures. Après la construction de la couche d'usure en briques réfractaires, l'intérieur de la poche est chauffé à 1200°C en 12 heures (90°C/h) pour la cuisson des briques.

Avant que l'acier ne soit déversé dans les poches, ces dernières sont préchauffées à environ 1200°C. Elles reçoivent le métal en fusion à 1600°C et doivent donc supporter un

important choc thermique ascendant. Après la coulée de l'acier dans le répartiteur, elles sont retournées énergiquement pour les vider des résidus. L'ensemble des différentes contraintes d'origine thermique (augmentation des températures d'élaboration, rallongement des séquences, cyclages thermiques, chocs thermiques, vidange de la poche) indique les moments d'attaques par corrosion ou contraintes mécaniques [2]. La figure 5 schématise les différents cycles thermiques que supporte la poche acier.



I.2.d. Usure de la poche acier

Les opérations métallurgiques (transfert et mise à nuance de l'acier) sollicitent la poche de coulée à différents niveaux. En service, l'usure du revêtement réfractaire intervient par la combinaison de plusieurs facteurs :

- choc thermique et érosion à chaud pour l'impact
- choc thermique pour le fond de poche et légère corrosion
- gradient de température et corrosion pour la paroi
- corrosion forte pour la zone haute du cordon de laitier
- usure par écaillage de la paroi au contact de l'acier.

La corrosion est le mécanisme chimique principalement responsable de la dégradation du réfractaire sous l'action du laitier. La dissolution des éléments va dépendre de leur solubilité dans le liquide. Dans le cas du cordon MgO-C, le carbone passe dans le laitier, puis est dissout dans l'acier, provoquant alors une recarburation du métal. La durée de vie de cette zone conditionne les réparations à effectuer sur le revêtement d'usure. En moyenne, selon les sites et le type d'acier fabriqué, la durée de vie de cette zone s'échelonne entre 20 et 120 coulées.

Les contraintes thermomécaniques développées dans le réfractaire de la poche conduisent à des phénomènes de fissuration et de rupture de la paroi. L'origine de ces contraintes sont les variations brutales de température (chocs thermiques au moment du remplissage de la poche, changement de pression de vapeur d'eau dans le réfractaire), les incompatibilités de déformations (le réfractaire n'est pas libre) et les phénomènes de fluage de la carcasse métallique qui entraînent des déformations supplémentaires de la structure réfractaire. L'écaillage, d'origine thermique ("thermal spalling"), est la principale manifestation de l'endommagement du revêtement réfractaire de la poche acier.

I.3. LES REFRACTAIRES DANS L'INDUSTRIE SIDERURGIQUE

I.3.a. Enjeux technologiques et économiques

Comme nous venons de le voir, les différents problèmes associés à la métallurgie secondaire concernent les produits réfractaires utilisés dans les installations. Le choix du réfractaire de la poche acier doit prendre en compte des exigences aussi bien techniques, en termes de propreté et de composition de l'acier, qu'économiques en termes de coût de réparation des poches. Le garnissage des poches doit ainsi répondre aux différentes sollicitations thermochimiques et thermomécaniques (cf. figure 6). Il intervient sur la qualité de l'acier en résistant à la corrosion et à l'usure par écaillage de la couche d'usure à haute teneur en alumine au contact de l'acier en fusion.

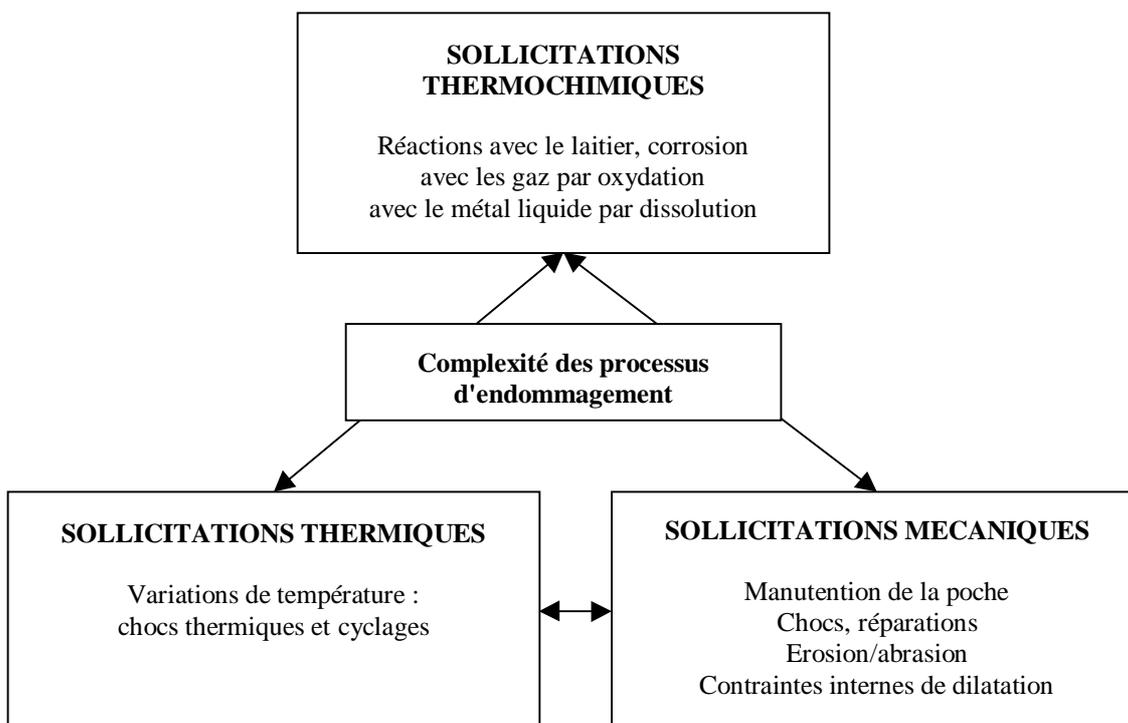


Figure 6 : Récapitulatif des principales sollicitations subies par la poche de coulée.

L'augmentation de la productivité des aciéries passe obligatoirement par l'augmentation de la durée de vie des revêtements réfractaires et par la réduction de leur consommation à chaque étape du procédé métallurgique. La maîtrise des maçonneries en réfractaire constitue un enjeu technico-économique important pour l'industrie sidérurgique. Pour fixer les idées, en 25 ans, la consommation de réfractaires à la tonne d'acier est passée de 30 Kg à environ 10 Kg actuellement.

I.3.b. Les réfractaires non-façonnés en sidérurgie

Les matériaux réfractaires *non-façonnés préparés* sont livrés sans forme, en sac ou en fût, mais ayant préalablement subi une préparation en granulométrie et en dosage. Leur application industrielle réside dans la construction *monolithique* de parois, la réalisation d'enduits ou encore la confection de joints entre pièces façonnées. La phase liante de ce produit est formée de grains fins entourant des granulats de tailles plus ou moins grosses. Durant les dernières décennies, les non-façonnés ont connu une forte progression au sein des produits réfractaires, si bien qu'aujourd'hui, ils représentent plus de la moitié de la masse totale des réfractaires dans le monde. Leur développement rapide s'explique par la nécessité de minimiser les temps de mise en œuvre (automatisation plus facile) et par des performances accrues qui ont permis d'améliorer les durées de vie des installations. La solution monolithique présente donc aujourd'hui un certain nombre d'avantages qui la rend de plus en plus attractive :

- une performance technique supérieure à celle des briques, avec une plus grande fiabilité des outils
- une moindre influence sur la qualité de l'acier
- une automatisation plus aisée qui réduit les tâches pénibles.

Néanmoins, cette solution présente quelques inconvénients :

- le prix élevé des matériaux qui ne permet pas une grande rentabilité
- la nécessité d'effectuer des réparations de zones en cours de campagne
- le séchage de la couche d'usure est une opération délicate, mais essentielle pour le fonctionnement fiable de la technique (maîtrise des moyens de séchage pour garantir l'intégrité du revêtement)
- le fait que le cordon du laitier doit encore être revêtu avec des briques (MgO-C) fait également perdre un certain intérêt à la solution monolithique pour le reste de la maçonnerie.

II. LES BETONS REFRACTAIRES NON-FACONNES

II.1. PRESENTATION DES CONSTITUANTS

Les bétons réfractaires non façonnés, qui constituent le thème de notre étude, sont livrés en sac, liants incorporés, et pourront être mis en place sur le site industriel par coulage, damage, vibration ou par projection pneumatique, le choix de la procédure de mise en œuvre étant déterminé par le concepteur de l'ouvrage. Ils sont constitués d'un mélange d'agrégats réfractaires, de poudres fines, en général d'alumine réactive, et d'un liant hydraulique (ciment alumineux) qui permet d'obtenir une bonne tenue mécanique du matériau à froid.

II.1.a. Le ciment alumineux

Les *ciments portland* constituent le premier groupe du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (cf. cadre 1, figure 7). Ce sont les ciments utilisés largement en génie civil. Leur composition (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF ...) empêche une utilisation à des températures supérieures à 500°C (fissures, diminution des propriétés mécaniques). Le diagramme de phase prévoit que les composés d'aluminate de calcium sont plus appropriés pour des applications haute température que les composés du sous-système CaO-SiO_2 . Les ciments alumineux, ou encore ciments à haute teneur en alumine (HTA), furent introduits en France vers 1918 et aux Etats-Unis vers 1924. Une autre composition de ciment, résultant de la fusion de bauxite et de calcaire, constitue les *ciments fondus* (cf. cadre 2, figure 7). Malgré une teneur en silice encore importante, ils peuvent, en raison d'une quantité importante d'alumine, être utilisés pour des applications réfractaires (jusqu'à 1400°C).

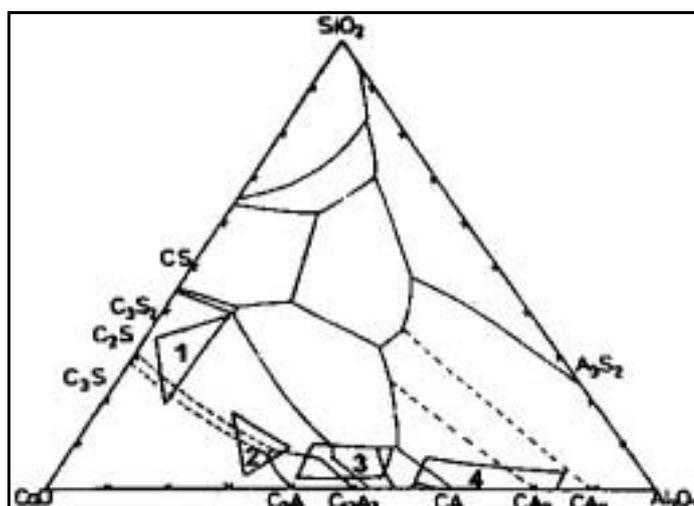


Figure 7 : Composition des ciments dans le diagramme ternaire chaux-alumine-silice [3].

- Cadres 1 : ciments Portland
 2 : ciments fondus
 3 et 4 : ciments riches en alumine (HTA).

Introduits dans les années 60, les *ciments d'aluminat de calcium* à haute pureté (cf. cadres 3 et 4, figure 7) résultent du frittage à haute température de clinker et d'alumine. Les principales phases minéralogiques obtenues par ce procédé sont le monoaluminat de calcium CA, le dialuminat de calcium CA₂ et la mayenite C₁₂A₇. Ce type de ciment à haute pureté contient moins de 1% en masse d'impuretés en MgO, Na₂O, SiO₂ et Fe₂O₃. Les ciments à haute teneur en alumine commercialisés contiennent des teneurs en chaux CaO ne dépassant pas 27-28% ou 18-19% en masse.

II.1.b. Spécificités des agrégats

Les bétons réfractaires contiennent une proportion importante d'agrégats (de l'ordre de 70% en masse) qui peuvent être d'origine naturelle, non-calcinés (andalousite, bauxite ou encore zircon), ou calcinés (cyanite, bauxite, dolomie ou encore magnésie).

Cependant, la tendance actuelle est à l'utilisation d'agrégats d'origine synthétique, qui permettent l'obtention de meilleures propriétés à haute température. Il s'agit d'alumine tabulaire, d'alumine électrofondue (corindon blanc ou brun) ou de mullite synthétique. Malheureusement, l'emploi de ces matières premières reste limité en raison de leur prix encore élevé.

II.1.c. Problèmes liés à la quantité de ciment

Malgré l'essor grandissant dans presque tous les secteurs traditionnels consommateurs des produits réfractaires non-façonnés, l'industrie de l'acier restait cependant un bastion difficile à pénétrer, et ceci principalement en raison des températures excessives (>1600°C), et de l'intensité des phénomènes liés au procédé métallurgique (corrosion, érosion, chocs thermiques...) [2]. Les bétons réfractaires conventionnels contenant une proportion trop élevée de ciment (15-35% en masse), s'avéraient le plus souvent inutilisables dans de telles conditions. De plus, leur mise en place nécessitait une quantité importante d'eau de gâchage, défavorable à leur bonne tenue mécanique après installation. Une dégradation importante des propriétés mécaniques était alors observée lors de l'étape du séchage des pièces entre 300 et 800°C [4]. Depuis les années 70, les progrès réalisés dans les techniques d'adjuvantation et de contrôle de la granulométrie des poudres ont conduit au développement d'une nouvelle génération de bétons réfractaires, caractérisés par une faible teneur en ciment et une faible demande en eau. Or, on observe depuis les années 70 une croissance régulière de la consommation mondiale en réfractaires non-façonnés sans pour autant constater la même tendance pour le ciment alumineux (cf. figure 8) [5].

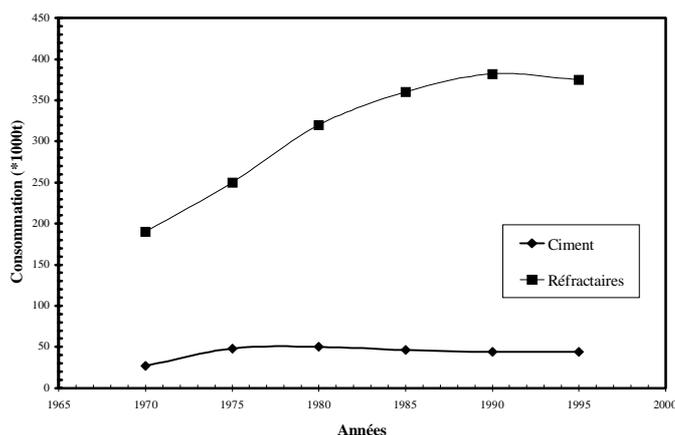


Figure 8 : Consommations annuelles en réfractaires non-façonnés et en ciment alumineux [5].

II.2. LES BETONS REFRACTAIRES A BASSE TENEUR EN CIMENT

II.2.a. Généralités

Depuis les années 80, les progrès remarquables réalisés dans le domaine des réfractaires non-façonnés ont conduit au développement d'une nouvelle génération de bétons, caractérisés par de faibles teneurs en ciment et en eau. Par convention, la teneur totale en CaO contenue dans le béton permet de les classer comme suit [6] : les bétons dits à basse teneur en ciment (BTC) (teneur en CaO de 1 à 2,5%) et les bétons dits à ultra-basse teneur en ciment (UBTC) (teneur en CaO de 0,2 à 1%). L'obtention de bonnes propriétés mécaniques à basse température en réduisant la quantité de ciment, nécessite le choix d'une granulométrie réfléchie. Le principe a consisté dans un premier temps à remplacer une partie du ciment par des particules ultrafines d'argile, d'alumine ou de fumée de silice. Parallèlement, une adjuvantation très appropriée a permis d'abaisser considérablement la demande en ciment et en eau de gâchage. Les propriétés rhéologiques exceptionnelles de la fumée de silice, par la forme sphérique de ses grains, permirent de la substituer à l'eau et d'obtenir des matériaux à faible porosité. En comblant les interstices laissés entre les particules fines et les granulats, elle joue un rôle de lubrifiant [6] (cf. figure 9).

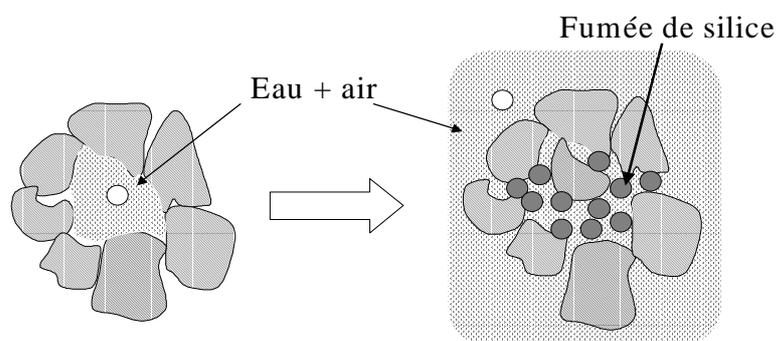


Figure 9 : Effet de l'ajout de fumée de silice sur le compactage d'un mélange liant-granulats.

Malheureusement, l'utilisation à haute température de ces bétons à basse teneur en ciment reste limitée, en raison de la formation des phases anorthite CAS_2 et gehlenite C_2AS dans le ternaire C-A-S entre 1400 et 1500°C, provoquant un affaiblissement des propriétés mécaniques. Une solution consiste alors à diminuer encore la teneur en CaO dans les bétons dits à ultra basse teneur en ciment (UBTC) et à favoriser la formation de mullite A_3S_2 à haute température. En revanche, le développement des propriétés mécaniques de ces bétons au jeune âge requiert des temps de prise plus longs, et nécessite souvent l'emploi d'accélérateurs de prise (de type chloré par exemple).

II.2.b. Formulation des bétons BTC

L'utilisation des modèles d'empilements granulaires vient du souci de développer des matériaux à faible porosité. Parallèlement à l'emploi d'adjuvants appropriés, les progrès réalisés dans l'optimisation de l'empilement granulaire ont permis de réduire considérablement les quantités de ciment et d'eau de gâchage pour ce type de béton.

Quelques définitions [7] :

Distribution granulométrique monodisperse : Ensemble de particules de tailles considérées identiques. Ce concept est souvent utile pour les modèles numériques utilisant des sphères monodiamètres.

Distribution granulométrique polydisperse : Ensemble de particules de tailles variables. Parmi ces distributions, on distingue deux types d'empilements granulaires :

- *Un type discret* : la distribution granulométrique considère une ou plusieurs classes granulométriques (cf. figures 10 et 11). Le *mode* est le nombre de distributions monodisperses ou de classes discrètes constituant la distribution polydisperse. Dans le cas de la figure 11, il s'agit d'une distribution bimodale.
- *Un type continu* : Ensemble continu de particules de tailles variant entre la plus petite D_S (D_{smallest}) et la plus grande D_1 (D_{largest}). Cette distribution ne contient aucun "gap" de classe granulométrique, toutes les tailles de particules sont représentées dans le mélange de poudre.

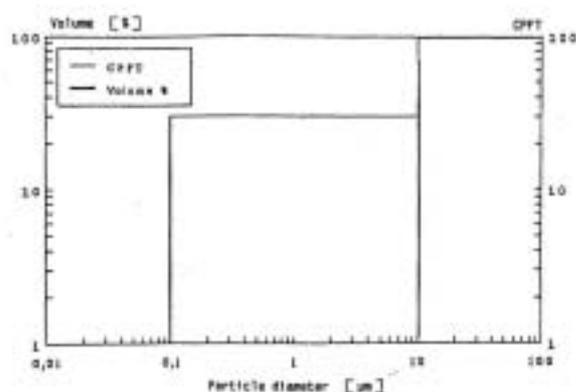


Figure 10 : Distribution granulométrique polydisperse composée de deux distributions monodisperses [7].

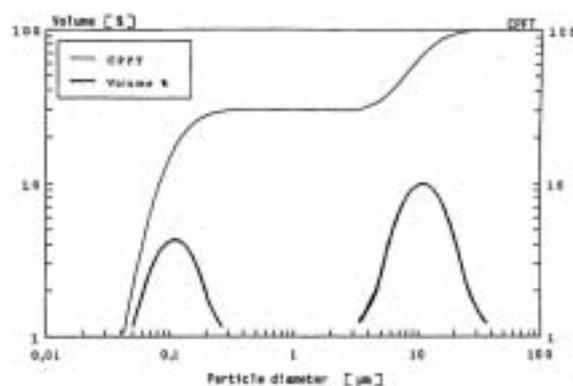


Figure 11 : Distribution granulométrique polydisperse composée de deux classes discrètes [7].

Plusieurs méthodes basées sur des modèles d'empilement granulaire ont été proposées pour obtenir des matériaux à forte compacité. Utilisés couramment dans le milieu réfractaire, les modèles proposés par Furnas (1920) [8] et Andreasen (1931) [9] permettent d'obtenir une compacité maximale d'un mélange de poudres. Le modèle de Furnas est basé sur un empilement de grains monodiamètres. Pour obtenir une distribution granulométrique proche de ce modèle, il est nécessaire de séparer le système en classes granulométriques discrètes dans un rapport 100:1. La distribution obtenue (cf. équation 1) considère l'hypothèse d'un empilement compact des particules à 50% en volume. Le modèle proposé par Andreasen (1931) est plus simple et se rapproche plus de la réalité, puisqu'il prend en compte un empilement continu de particules. Les bétons BTC élaborés à partir du modèle d'Andreasen (cf. équation 2) demandent plus de particules ultrafines de diamètres inférieurs au micromètre. Il conduit à une compaction optimale pour un coefficient n compris entre 0,33 et 0,5. Une augmentation de ce coefficient est assimilée à une pondération plus importante des grosses particules.

$$\text{Furnas : Volume cumulé (\%)} = 100 \times \left(\frac{r^{\log D} - r^{\log D_s}}{r^{\log D_l} - r^{\log D_s}} \right) \quad (\text{Éq. 1})$$

où r est le rapport entre les volumes de deux classes granulométriques successives, D_s et D_l sont respectivement les dimensions de la plus petite et de la plus grande particule.

$$\text{Andreasen : Volume cumulé (\%)} = 100 \times \left(\frac{D^n}{D_l^n} \right) \quad (\text{Éq. 2})$$

où n est un coefficient caractéristique de la distribution granulométrique.

Plus récemment, les travaux de simulation numérique d'empilement granulaire réalisés par Funk et Dinger [10], s'appuyant sur les modèles précédents, ont conduit à une relation prenant en compte le coefficient n d'Andreasen et le diamètre du plus petit grain D_s

de Furnas (cf. équation 3). Ces auteurs ont observé que le maximum de compacité du système était atteint pour un coefficient égal à 0,37. Si l'on compare cette approche à celle d'Andreasen, on s'aperçoit que pour un même coefficient, la compacité maximale du système est atteinte pour une quantité de particules ultrafines moins importante que dans le cas d'Andreasen (cf. figure 12). Cette observation est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par certains auteurs qui ont élaboré leurs matériaux avec un coefficient inférieur à 0,3 en utilisant de la fumée de silice [11].

$$\text{Funk et Dinger : Volume cumulé (\%)} = 100 \times \left(\frac{D^q - D_s^q}{D_l^q - D_s^q} \right) \quad (\text{Éq. 3})$$

où q est un coefficient caractéristique de la distribution granulométrique.

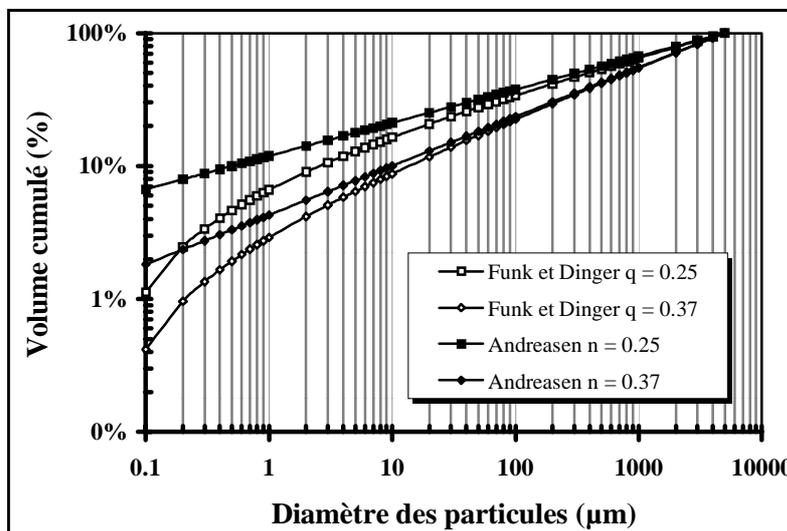


Figure 12 : Distributions granulométriques d'Andreasen et de Funk et Dinger pour deux coefficients 0,25 et 0,37.

En pratique, ces différents modèles théoriques doivent être complétés par des approches expérimentales, en partie basées sur le contrôle de la distribution granulométrique des poudres et sur les propriétés rhéologiques obtenues lors du coulage. En effet, le comportement rhéologique du mélange dépend du coefficient d'Andreasen : un coefficient $< 0,21$ demandera une énergie et un temps de malaxage élevés, contrairement à un mélange élaboré à partir d'un coefficient $> 0,31$. **Ainsi, un coefficient intermédiaire $0,21 < q < 0,31$ est généralement choisi pour l'élaboration des bétons réfractaires.** Une distribution basée sur l'empilement d'Andreasen avec un coefficient de 0,26 permet de produire un béton qui pourra être mis en œuvre par plusieurs techniques, vibration, damage, ou auto-coulable, en changeant simplement la quantité d'eau de gâchage (bétons multifonctionnels) [12].

Apparent Porosity of Castables Before and After Firing [†]			
Composition	Apparent porosity (%)		Degree of Densification (%) [‡]
	Before firing, P _{BF}	After firing, P _{AF}	
q = 0,21	11,95	8,22	31,2
q = 0,26	11,89	9,28	22,0
q = 0,31	11,94	9,98	16,4

[†]14vol% water, at 1650°C for 24 h. A parameter defined as the degree of densification was calculated to account for the percentage change in castable porosity during firing. [‡]Degree of densification = 100% x [(P_{BF} - P_{AF})/P_{BF}].

Tableau 1 : Caractéristiques microstructurales de bétons réfractaires coulés avec différentes valeurs de q [12].

II.3. INTERET DU SPINELLE POUR LES REVETEMENTS REFRACTAIRES

Les bétons réfractaires monolithiques à base d'alumine et de spinelle ont été développés au Japon. Ils commencent depuis seulement une dizaine d'années à pénétrer le marché européen. Les récents travaux sont unanimes pour conclure que ce type de matériau réfractaire possède des performances largement supérieures à celles d'un béton de type alumineux. D'autre part, la possibilité de former le spinelle lors de la mise en service du matériau (formation in-situ à partir de l'alumine et la magnésie) constitue également un avantage en termes de coût, de résistance à la corrosion et de durée de vie de la pièce.

II.3.a. Le spinelle d'alumine et de magnésie

La figure 13 présente le diagramme de phase magnésie-alumine proposé par Roy [13]. Le spinelle d'alumine et de magnésie (MgAl₂O₄) est le composé stœchiométrique issu de la réaction chimique à l'état solide entre l'alumine et la magnésie, dans le rapport molaire 50:50 ou massique 28,3-71,7. Cependant, différentes teneurs en alumine au sein de la solution solide du spinelle peuvent être obtenues (cf. tableau 2), la gamme de composition s'élargissant avec la température, alors que la solubilité de la magnésie dans la solution devient limitée. Pour une solution solide spinelle saturée en Al₂O₃, le refroidissement conduit à la cristallisation d'alumine. La haute réfractarité du spinelle (2135°C) peut être réduite par la présence d'impuretés comme Na₂O, Fe₂O₃, SiO₂ ou encore CaO (résidus de la formation du spinelle à partir de la magnésite et de la bauxite). La diminution de la teneur en impuretés (<1%) dans les spinelles synthétiques conduit à des produits plus performants mais également plus coûteux.

Spinelle	% massique Al_2O_3	Composition minérale
Riche en magnésie	56-66	Spinelle + magnésie
Stœchiométrique ou proche	71-73	Spinelle
Riche en alumine	74-95	Solution solide de spinelle ou Spinelle + alumine

Tableau 2 : Compositions massiques des différents spinelles d'alumine et de magnésie.

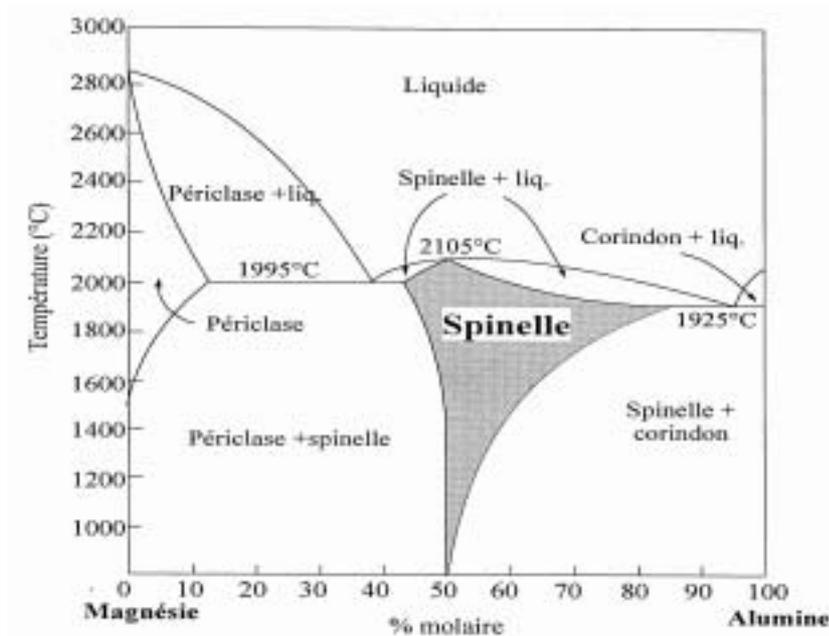


Figure 13 : Diagramme de phase magnésie-alumine d'après Roy [13].

II.3.b. Comportement du spinelle face à la corrosion

La résistance à la corrosion des revêtements réfractaires des poches acier peut être améliorée par l'introduction de granulats de spinelle synthétique (10-25%) [14]. Le spinelle présente en effet un champ large de cristallisation dans tous les systèmes d'oxydes, qui lui permet d'admettre dans sa structure de grandes quantités d'éléments bi- ou trivalents (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} ...). Les meilleures performances de ce produit s'expliqueraient alors par l'aptitude du spinelle à capter $MnO/FeO/Fe_2O_3$ provenant du laitier, ce dernier devenant riche en SiO_2 et très visqueux. Les réfractaires contenant de la magnésie viennent aujourd'hui remplacer les réfractaires à base de spinelle préformé. En effet, le spinelle peut être formé directement par réaction entre la magnésie et l'alumine contenues dans le produit. Les performances obtenues sont alors indéniables [15], (cf. figures 14 et 15).

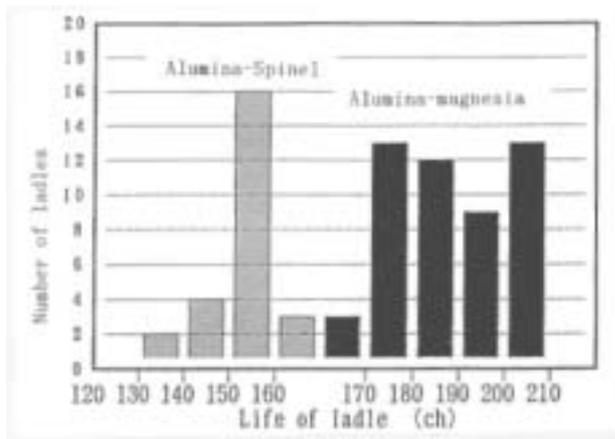


Figure 14 : Durées de vie des pièces de coulée pour des réfractaires à base de spinelle et à base de magnésie [15].

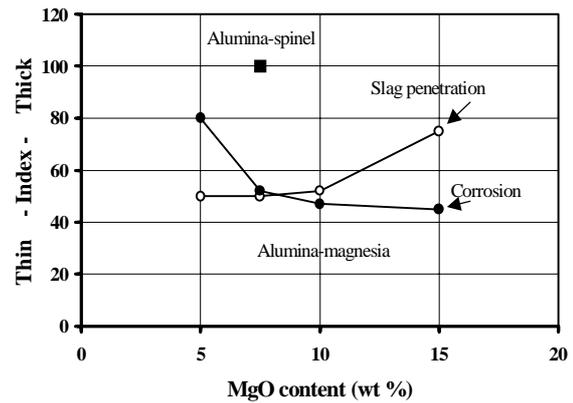


Figure 15 : Evolutions de la corrosion et de la pénétration par le laitier du réfractaire en fonction de la teneur en magnésie [15].

De nombreux travaux tentent d'expliquer les meilleures performances de ces produits. Pour Nanba (1996), la meilleure résistance à la corrosion serait probablement due à une plus grande densification de la matrice du béton [16]. Pour Fuhrer (1997), elle serait due à une plus grande surface spécifique développée par le spinelle formé in-situ, comparée à celle du spinelle préformé, et capable de mieux accommoder les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} du laitier [17]. Pour Naaby (1994), la formation in-situ du spinelle s'accompagnerait de micropores au sein de la matrice du béton [18]. La chaux du laitier viendrait ensuite réagir avec l'alumine du béton pour former CA_6 dont la croissance expansive viendrait combler les micropores.

III. PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX REFRACTAIRES

III.1. CARACTERISATIONS USUELLES

Les matériaux réfractaires sont généralement caractérisés par leurs propriétés chimiques, thermiques et mécaniques. La caractérisation doit être effectuée sur des éprouvettes de grandes dimensions représentatives du matériau (en raison de la taille des hétérogénéités). Pour des réfractaires, il est primordial de connaître les propriétés à la température d'utilisation. Cependant, les données mentionnées sur les fiches techniques des fournisseurs ne concernent généralement que les propriétés mesurées à température ambiante, après traitement thermique. Les caractérisations mécaniques à chaud sont en effet très difficiles à mettre en œuvre. Nous nous proposons par la suite d'énumérer les essais qui sont le plus couramment utilisés par les réfractoristes, essais normalisés faisant appel à des méthodes standardisées (norme ASTM, American Society for Testing and Materials) [19].

La *contrainte à rupture* (modulus of rupture M.O.R.) est la propriété mécanique la plus caractérisée chez les réfractoristes. Cette grandeur est généralement déterminée par la rupture d'une éprouvette parallélépipédique lors d'un essai de flexion trois points.

Ce test peut être adapté pour la caractérisation à haute température, ce qui permet de définir la résistance à chaud du matériau (hot modulus of rupture, H.M.O.R.) selon la norme ASTM C-357. Ce test est devenu très populaire chez les réfractoristes, malgré sa difficulté de mise en œuvre, car il permet de connaître, en partie, le comportement mécanique du produit à sa température d'usage.

Le *test d'écrasement* (crushing strength, ASTM C-133) consiste à charger un échantillon de forme cubique du matériau selon une vitesse de charge imposée, jusqu'à l'apparition d'une fissure. Ce test permet ainsi d'estimer la *résistance en compression* du matériau.

Le *test d'affaissement sous charge* permet de déterminer la température limite d'utilisation à partir de laquelle le matériau, supportant une charge de 0,2 MPa, se déforme de 0,5% au cours d'une montée en température.

Une autre grandeur mécanique également largement utilisée est le *module d'élasticité* du matériau. Différentes méthodes permettent d'accéder à cette grandeur : des méthodes dites "statiques", par chargement mécanique, et des méthodes dites "dynamiques", par mesure de vitesse de propagation d'ondes ultrasonores ou encore par résonance (Grindosonic).

Les principaux facteurs qui interviennent dans la durée de vie du réfractaire sollicité thermiquement sont sa composition, sa microstructure (porosité) et sa résistance mécanique. Le choix du bon réfractaire fait alors appel à plusieurs critères de sélection qui sont souvent contradictoires (cf. tableau 3) [20]. La définition de la performance du produit réfractaire est alors une somme de qualités du matériau dont l'adéquation avec la réalité du procédé industriel se concrétise par un bon ou un mauvais résultat.

		Porosité	Densité	Résistance mécanique	Résistance à l'abrasion	Conductivité thermique	Résistance aux chocs thermiques	Résistance à la corrosion	Modules d'élasticité
Porosité	↗ ↘	-	↘ ↗	↘ ↗	↘ ↗	↘ ↗	↗ ↘	↘ ↗	↘ ↗
Densité	↗ ↘	↗ ↘	-	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘
Résistance	↗ ↘	↘ ↗	↗ ↘	-	↗ ↘	↗ ↘	↘ ↗	↗ ↘	↗ ↘
Résistance à l'abrasion	↗ ↘	↘ ↗	↗ ↘	↗ ↘	-	↗ ↘	↘ ↗	↗ ↘	↗ ↘
Conductivité thermique	↗ ↘	↘ ↗	↗ ↘	↘ ↗	↗ ↘	-	↘ ↗	↗ ↘	↗ ↘
Résistance aux chocs thermiques	↗ ↘	↗ ↘	↘ ↗	↘ ↗	↘ ↗	↘ ↗	-	↘ ↗	↘ ↗
Résistance à la corrosion	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↘ ↗	-	↗ ↘
Modules d'élasticité	↗ ↘	↘ ↗	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↗ ↘	↘ ↗	↗ ↘	-

Tableau 3 : Représentation qualitative de l'influence mutuelle des différentes propriétés des réfractaires [20].

Le comportement mécanique à température ambiante des matériaux réfractaires n'est connu des réfractoristes que par des essais de flexion trois points et des tests de résistance en compression. Cependant, il s'avère utile d'accéder aux constantes d'élasticité et aux lois de comportement mécanique des matériaux pour les intégrer dans les codes de calculs des modélisations numériques. Etant donné le caractère très hétérogène du béton réfractaire et de ses faibles liaisons intergranulaires, son comportement mécanique apparaît fortement non-linéaire. La loi de comportement complexe est alors difficilement accessible par les tests généralement réalisés en industrie. Les essais instrumentés en déformation, plus difficiles à mettre en œuvre, sont très intéressants puisqu'ils permettent d'obtenir la courbe contrainte-déformation et d'accéder ainsi à la loi de comportement. Il s'agit des essais de traction et de compression. Les déformations sont mesurées à l'aide de jauges d'extensométrie collées sur l'éprouvette.

L'essai de traction uniaxiale permet de suivre le comportement en fissuration du matériau d'une part, et d'obtenir, d'autre part, la loi de comportement réelle contrainte-déformation, requise dans la plupart des modèles numériques. Le comportement mécanique de ce type de matériau se décompose essentiellement en trois points :

- une fragilité et un endommagement à faible température (<1000°C),
- un comportement dissymétrique en traction et en compression,
- et une viscoplasticité à haute température (>1000°C).

L'endommagement des bétons réfractaires sollicités en traction uniaxiale a peu été étudié. Gopalaratnam et Shah (1985) ont observé un comportement quasi-linéaire et élastique du béton jusqu'à rupture [21]. Par ailleurs, ils n'ont pas enregistré d'émission acoustique avant le pic de contrainte. Plus récemment, Simonin (2000) a mis en évidence le comportement non linéaire de la caractéristique contrainte-déformation [22]. Il a enregistré une émission acoustique à un niveau de contrainte très faible, inférieur à 0,5 MPa, correspondant à une limite d'élasticité très basse (cf. figure 16). Des essais effectués en flexion 4 points ont également mis en évidence le caractère fortement diffus de la microfissuration (endommagement diffus) avant le pic de force.

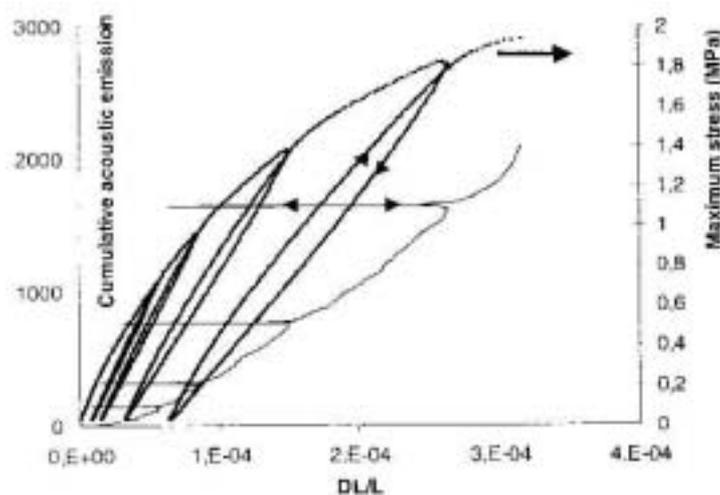


Figure 16 : Enregistrement de l'émission acoustique lors d'un essai de traction uniaxiale à température ambiante sur un béton cuit à 450°C [22].

Les cycles de charge-décharge permettent d'observer l'endommagement progressif du matériau, lequel se traduit par une diminution des propriétés élastiques et par des déformations rémanentes dues à la non refermeture des microfissures.

Le comportement est dissymétrique en traction et en compression, en raison de la sollicitation différente des fissures, qui s'ouvrent et se ferment respectivement (cf. figure 17). Ce caractère dissymétrique des courbes force-déformation est très prononcé dans le cas du béton traité à des températures intermédiaires (400-1000°C), en raison de l'endommagement important induit par la déshydratation du ciment.

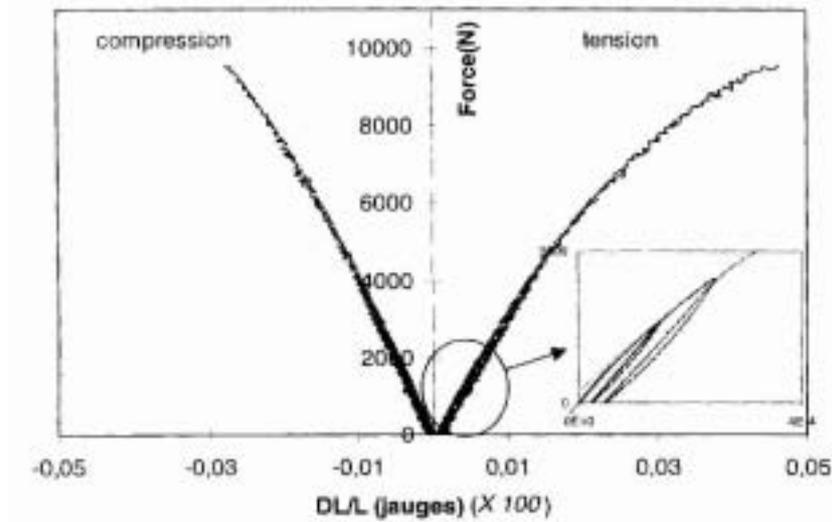


Figure 17 : Mise en évidence de la dissymétrie traction-compression en flexion 4 points à l'ambiante sur un béton cuit à 1300°C [22].

Dans le cas de l'essai de compression, la courbe contrainte-déformation présente un caractère linéaire (30-40% de la contrainte maximale) puis non-linéaire endommageable. Les microfissures sont orientées parallèlement à l'axe de sollicitation. L'endommagement du matériau s'explique alors par le développement de ces microfissures. Le caractère fortement non-linéaire est observé pour les matériaux traités après déshydratation du ciment, entre 450°C et 1000°C (cf. figure 18).

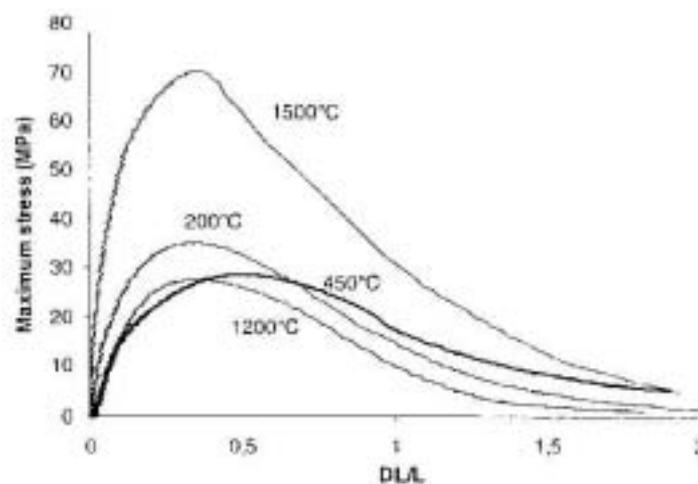


Figure 18 : Essais de compression effectués à température ambiante sur un béton réfractaire préalablement cuit à différentes températures [22].

III.2. MESURE DU MODULE D'ELASTICITE

La mesure non destructive du module d'élasticité par la technique ultrasonore développée au laboratoire est particulièrement adaptée à l'étude des bétons réfractaires, puisqu'elle permet de suivre l'évolution in-situ de la microstructure en fonction de la température. Après avoir rappelé quelques notions théoriques sur l'élasticité des solides, nous présenterons les relations qui existent entre la microstructure du matériau et ses propriétés élastiques. Nous présenterons ensuite le dispositif expérimental et ses évolutions, ainsi que quelques exemples d'évolutions de modules d'Young sur bétons pris dans la littérature.

III.2.a. Constantes d'élasticité linéaire

Un solide est *élastique* s'il revient à son état initial lorsque les forces extérieures qui ont servi à le déformer sont supprimées. Pour un solide élastique, il existe une relation entre contraintes et déformations qui peut être décrite par la loi de Hooke généralisée faisant intervenir les *constantes d'élasticité* C_{ijkl} . Cette loi, qui traduit la relation de linéarité entre le tenseur des contraintes σ_{ij} et celui des déformations ϵ_{kl} , peut être écrite sous deux formes : la première fait intervenir le tenseur des rigidités C_{ijkl} (constantes d'élasticité) et la seconde utilise le tenseur des complaisances S_{ijkl} :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{Éq. 4})$$

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{Éq. 5})$$

Les indices i, j, k et l peuvent prendre les valeurs 1, 2, ou 3. Le tenseur des complaisances S_{ijkl} est relié au tenseur des rigidités C_{ijkl} par des formules d'inversion.

Le comportement élastique d'un solide peut par conséquent être caractérisé par 81 coefficients. La symétrie du tenseur des déformations ($\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$) et du tenseur des contraintes ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) permet de réduire le nombre des constantes d'élasticité indépendantes à 36. Par ailleurs, des considérations énergétiques entraînent la symétrie du tenseur des rigidités ($C_{ijkl} = C_{klij}$) et du tenseur des complaisances ($S_{ijkl} = S_{klij}$). Ainsi, le nombre des constantes d'élasticité d'un solide dans le cas le plus général (anisotrope) est réduit à 21.

Pour faciliter l'écriture, on utilise une notation matricielle à deux indices suivant la règle : 11=1, 22=2, 33=3, 12=21=4, 23=32=5 et 13=31=6

$$\sigma_i = C_{ij} \epsilon_j \quad (\text{Éq. 6}) \quad \epsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (\text{Éq. 7})$$

i et j pouvant prendre des valeurs de 1 à 6.

La présence de symétries particulières au sein du matériau permet de réduire le nombre de constantes élastiques indépendantes. Dans le cas d'un milieu *isotrope*, deux constantes seulement suffisent à caractériser le comportement élastique linéaire et les matrices des rigidités et des complaisances s'écrivent :

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{Éq. 8})$$

$$[S_{ij}] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{Éq. 9})$$

avec $C_{11} = C_{12} + 2 \cdot C_{44}$ (Éq. 10)

$S_{11} = S_{12} + 1/2 S_{44}$ (Éq. 11)

III.2.b. Modules d'élasticité

Les modules d'élasticité, au nombre de deux, le module d'Young **E** et le module de cisaillement **G**, permettent de décrire le comportement macroscopique d'un matériau homogène isotrope soumis à une sollicitation mécanique simple.

Dans le cas d'un matériau *isotrope* soumis à une traction uniforme dans la direction 1 (par exemple), le module d'Young **E** est le rapport de la contrainte de traction imposée sur l'élongation résultante dans la même direction :

$$\mathbf{E} = \frac{\sigma_{11}}{\epsilon_{11}} \quad (\text{Éq. 12})$$

Par conséquent le module d'Young **E** est équivalent à $\frac{1}{S_{11}}$.

Dans le cas d'un échantillon soumis à un cisaillement uniforme, le module de cisaillement **G** est le rapport de la contrainte de cisaillement imposée sur la déformation angulaire résultante :

$$\mathbf{G} = \frac{\sigma_{12}}{\epsilon_{12}} \quad (\text{Éq. 13})$$

Par conséquent le module de cisaillement (ou Coulomb) **G** est équivalent à $\frac{1}{S_{44}}$.

La connaissance de ces deux modules d'élasticité permet de déterminer le coefficient de Poisson **v** :

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{E}}{2\mathbf{G}} - 1 \quad (\text{Éq. 14})$$

Ce coefficient de Poisson correspond à l'opposé du rapport de l'élongation transversale (ϵ_{22} ou ϵ_{33}) à l'élongation longitudinale ϵ_{11} dans le cas d'un échantillon soumis à une contrainte de traction uniforme σ_{11} .

$$\nu = -\frac{\epsilon_{22}}{\epsilon_{11}} \quad (\text{Éq. 15})$$

III.2.c. Elasticité et microstructure

Dans le cas d'un matériau hétérogène, les propriétés élastiques du *matériau homogène équivalent* peuvent être évaluées à partir des caractéristiques intrinsèques et de la fraction volumique de chacune des phases [23].

Matériaux multiphasés :

Les modèles classiquement utilisés dans les études concernant les propriétés élastiques de matériaux hétérogènes sont ceux de Voigt (1889) et de Reuss (1929) [24].

Ces modèles ont largement été utilisés dans le cas des composites fibreux unidirectionnels [23]. Le modèle de Voigt permet d'estimer le *module d'Young longitudinal* (dans le sens des fibres) par une loi des mélanges en rigidité :

$$\langle \mathbf{E}_L \rangle = \nu_f \mathbf{E}_f + \nu_m \mathbf{E}_m \quad (\text{Éq. 16})$$

où ν_f est la fraction volumique des fibres
 ν_m est la fraction volumique de la matrice
 E_f est le module d'Young intrinsèque des fibres
 E_m est le module d'Young intrinsèque de la matrice

Le modèle de Reuss permet lui d'estimer le *module d'Young transversal* (dans le sens perpendiculaire aux fibres) par la loi des mélanges en complaisance :

$$\frac{1}{\langle \mathbf{E}_T \rangle} = \frac{\nu_f}{E_f} + \frac{\nu_m}{E_m} \quad (\text{Éq. 17})$$

Les ordres de grandeurs des modules d'Young équivalents obtenus par ces méthodes sont souvent assez proches des valeurs expérimentales (en tout cas pour les composites fibreux). Cependant, les décohésions fibres-matrices ne sont pas prise en compte dans ces modèles, et peuvent conduire alors à des valeurs trop éloignées de la réalité. Il convient donc d'être prudent quant à l'utilisation et l'interprétation des résultats obtenus. Malgré tout, ces modèles relativement simples d'utilisation s'avèrent intéressants si l'on cherche à caractériser les principales tendances suivies par l'évolution de module du matériau.

Dans le cas des bétons réfractaires, certains travaux font référence à des méthodes d'homogénéisation plus complexes, qui permettent cependant de mieux cerner le rôle des granulats dans le comportement global du béton [25][26]. Parmi ces modèles, on retiendra les modèles issus de l'analyse de Hashin-Shtrikman (1963). Le Roy (1996), a montré que pour les bétons, la sensibilité du module d'Young aux coefficients de poisson des différentes phases était faible. Il suggère alors d'adopter la borne "moins" du modèle de Hashin avec un coefficient de Poisson classique ν de 0,2 (cf. équation 18) [25].

$$E = \frac{(1+c).E_i + (1-c).E_m}{(1-c).E_i + (1+c).E_m} E_m \quad (\text{Éq. 18})$$

où c est la fraction volumique des inclusions
 E_i est le module d'Young intrinsèque de la phase inclusionnaire
 E_m est le module d'Young intrinsèque de la matrice

Matériaux poreux

De nombreuses études ont été menées sur les *propriétés élastiques des matériaux poreux* [27]. Les différentes lois alors établies font apparaître une décroissance du module d'Young avec l'augmentation de la porosité [28]. Les formules trouvées dans la littérature vont des simples règles empiriques basées sur des résultats expérimentaux, à des lois théoriques applicables seulement dans certains cas favorables aux hypothèses du modèle choisi. On peut noter, que pour un matériau céramique de faible porosité, une loi linéaire suffit à décrire la variation de module. Les modèles théoriques décrivent généralement mal la réalité dès lors que le taux de porosité au sein du matériau devient important. Le tableau suivant énumère les quelques modèles les plus couramment rencontrés dans la littérature.

Auteur	Relation Module-Porosité
Hasselman [28]	$E=E_0[1-aP/(1-aP-P)]$
Mackenzie [29]	$E=E_0(1-aP+bP^2)$
Phani-Niyogi [30]	$E=E_0(1-aP)^m$
Spriggs [31]	$E=E_0\exp(-aP)$

Tableau 4 : Relations entre le module d'Young E et la porosité P utilisées pour les modèles (E_0 module intrinsèque de la phase dense).

Richard (1996) s'est servi de la loi de Spriggs pour relier la porosité aux variations de module d'un ciment hydraté à 4 °C pour différentes teneurs en eau et donc en porosité

(cf. figure 19) [32]. Cependant, dans la plupart des cas où la porosité n'atteint pas 20%, une simple loi linéaire suffit (cf. figure 20) [33].

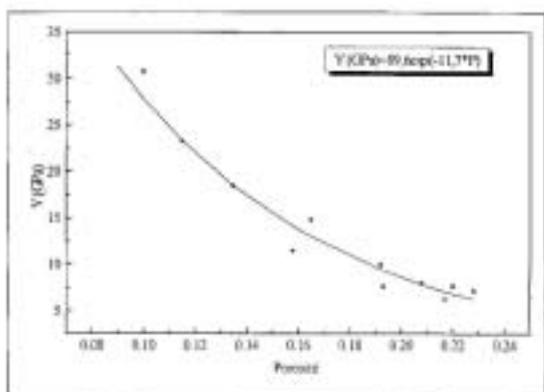


Figure 19 : Evolution du module d'élasticité d'un ciment hydraté à 4°C en fonction de la porosité [32].

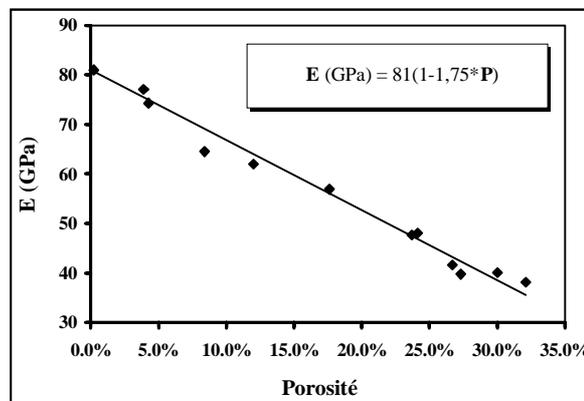


Figure 20 : Evolution du module d'élasticité d'un verre borosilicaté en fonction de la porosité [33].

Matériaux endommagés

De nombreux travaux ont été menés pour prévoir les propriétés élastiques des matériaux céramiques microfissurés. Budiansky (1976) a évalué la fraction volumique des microfissures au sein de matériaux endommagés à moins de 1%, compte tenu de la très faible taille des fissures [34]. Les différents modèles rencontrés dans la littérature font apparaître une décroissance du module d'Young avec l'augmentation de la microfissuration. Hasselman et Singh (1979) ont proposé une relation valable dans le cas d'une orientation aléatoire des microfissures dans le matériau [28] :

$$E \approx E_0 \frac{1}{1 + aNb^3} \quad (\text{Éq. 19})$$

où **b** est le rayon moyen des fissures supposées circulaires, **N** est la densité de microfissures, **E₀** est le module du matériau non microfissuré, **a** est une constante dépendant du coefficient de Poisson et de l'orientation des microfissures par rapport à la direction suivant laquelle le module d'Young est considéré.

Cas du béton réfractaire

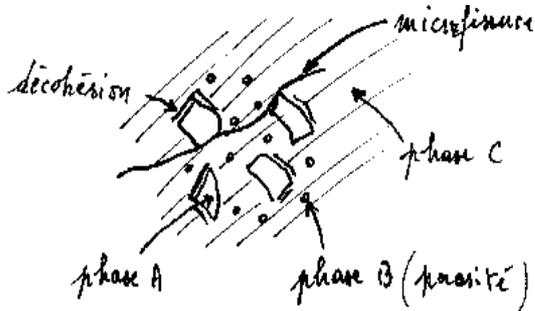


Figure 21 : Microstructure d'un béton réfractaire.

Pour un béton réfractaire, l'évaluation des propriétés élastiques devrait être une combinaison complexe des différentes contributions des modèles reliant le module d'élasticité aux propriétés intrinsèques des constituants, à la porosité et enfin à l'endommagement par microfissuration (cf. figure 21). Les différentes hypothèses à la base des modèles ne sont en général pas réalisées dans ce type de matériau. Néanmoins, ces modèles peuvent être utilisés pour indiquer les tendances.

Dans la poursuite de notre travail, nous évaluerons parfois l'impact sur le module de certaines transformations microstructurales à partir du modèle de Reuss, en considérant la contribution de la porosité à l'aide du modèle de Phani-Niyogi ($a=2$ et $m=1$) que nous utiliserons dans nos résultats (cf. équation 20).

$$E_{\text{poreux}} = \langle E_T \rangle \cdot (1 - 2P) \quad (\text{Éq. 20})$$

Effet de l'application d'une contrainte mécanique

Afin de modéliser le *comportement élastique endommageable* des matériaux, on a l'habitude d'introduire la notion de variable d'endommagement D de Katchanov et de contrainte effective $\bar{\sigma}$, cette dernière étant la contrainte rapportée à la section qui résiste effectivement aux efforts [35].

Pour un *endommagement isotrope*, la contrainte effective $\bar{\sigma}$ est donnée par :

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{1 - D} \quad (\text{Éq. 21})$$

où $D = 0$: matériau non endommagé
 $0 < D < 1$: matériau endommagé
 $D = 1$: rupture

La notion de *module d'Young effectif* \bar{E} peut également être utilisée pour décrire le comportement élastique du matériau endommagé [36] :

$$\bar{E} = E (1 - D) \quad (\text{Éq. 22})$$

où E est le module d'Young du matériau non endommagé
 \bar{E} correspond au module d'élasticité effectif du matériau endommagé.

Pour un *matériau élastique endommageable*, ce module effectif correspond au module sécant, défini par la pente de la droite reliant un point de la courbe contrainte-déformation à l'origine pour un essai de traction uniaxiale. Lorsqu'il subsiste une déformation rémanente après déchargement, le module effectif correspond à la pente de la droite de déchargement (cf. figure 22.a).

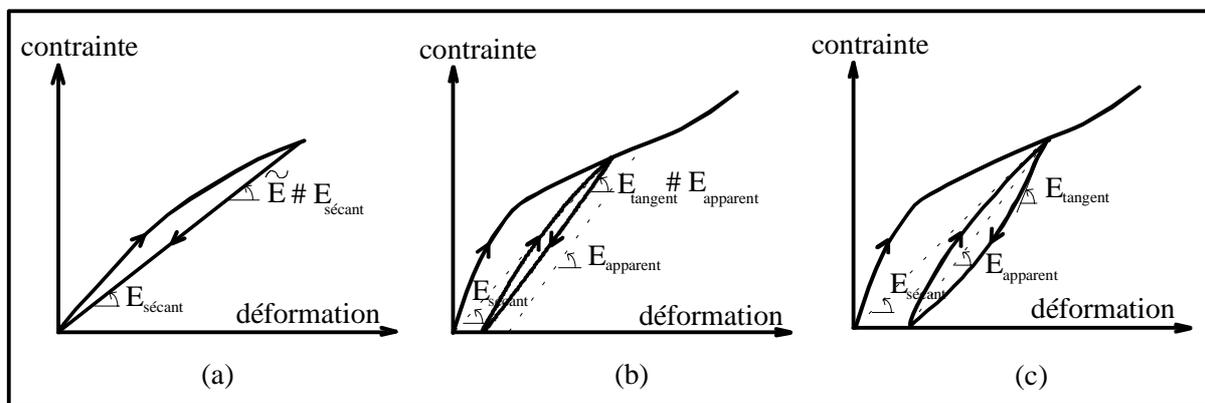


Figure 22 : courbe contrainte-déformation dans le cas :
 (a) : d'un matériau composite élastique endommageable,
 (b) : d'un matériau composite présentant une faible ouverture des boucles d'hystérésis,
 (c) : d'un matériau composite présentant une importante ouverture des boucles d'hystérésis.

Si l'ouverture des boucles d'hystérésis est suffisamment faible pour que les cycles de charge-décharge soient assimilés à des droites, l'endommagement du matériau peut être caractérisé par la pente moyenne des boucles d'hystérésis (E_{apparent}) qui correspond sensiblement à un module effectif (cf. figure 22.b). En revanche, lorsque l'ouverture des boucles est trop importante, l'utilisation du concept de module effectif n'est plus applicable (cf. figure 22.c). Un module d'élasticité peut dans ce cas, être obtenu en prenant la tangente à la courbe contrainte-déformation en début de déchargement (E_{tangent}).

Effet de la température

La température a deux effets sur les évolutions des propriétés élastiques d'un matériau réfractaire : elle modifie les propriétés élastiques des constituants (changements de phases) et elle agit également sur la microstructure et l'endommagement du matériau. A l'échelle atomique, les constantes d'élasticité d'un solide élastique étant fonction de la dérivée seconde des potentiels interatomiques [37], toute modification au niveau local de la structure (dilatation du réseau, changement de structure) aura une incidence sur les propriétés élastiques globales du matériau.

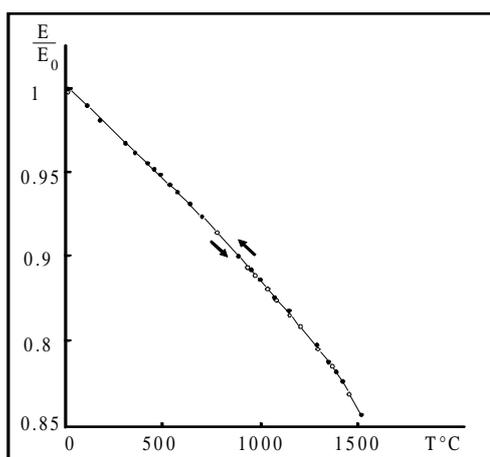


Figure 23 : Evolution du module d'Young d'une alumine dense en fonction de la température [38].

Par exemple, pour une alumine dense [38] à structure atomique stable, une diminution régulière et réversible du module d'Young est observée avec l'augmentation de la température (cf. figure 23), en raison de l'affaiblissement progressif des liaisons interatomiques. Cette évolution de module a été décrite par Watchman par la relation 23 [39] :

$$E(T) = E_0 - b T \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right) \quad (\text{Éq. 23})$$

où : E_0 est le module d'Young du matériau à 0 K
 b et T_0 sont des constantes dépendantes du matériau

Les variations du module d'Young en fonction de la température d'un matériau microfissuré peuvent également provenir des désaccords dilatométriques entre les différents constituants.

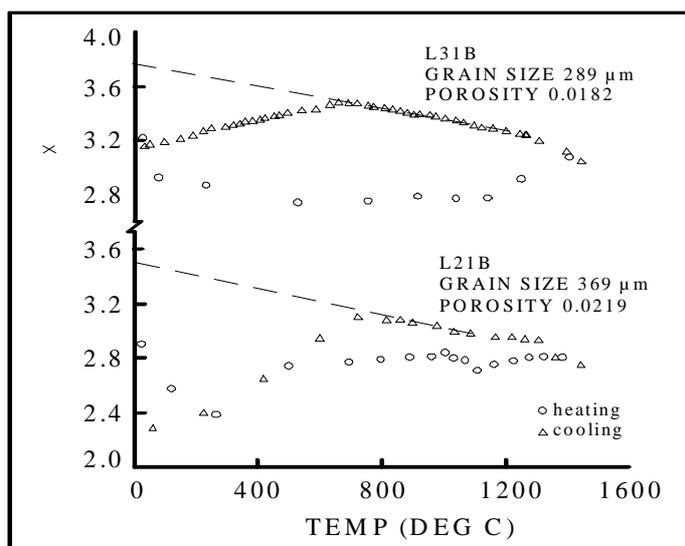


Figure 24 : Evolutions des modules d'Young d'alumines à gros grains en fonction de la température [40].

Par exemple, pour une alumine à gros grains [40], la courbe d'évolution du module d'Young présente un cycle d'hystérésis (cf. figure 24). A la montée en température, l'augmentation de module observée est attribuable à la fermeture des microfissures, et au refroidissement, la réouverture de ces microfissures entraîne à nouveau une chute des propriétés élastiques du matériau.

III.3. PROPAGATION D'ONDES ACOUSTIQUES

Les *ondes acoustiques* résultent du déplacement de matière, régi par l'équation de la mécanique de Newton. Ce type d'ondes de matière se propage dans l'air, les liquides et les solides. Bien souvent, ces ondes sont inaudibles, on parle alors *d'ultrasons* ou même *d'hypersons*.

Dans le cas d'un *milieu infini* (dimensions très grandes devant la longueur d'onde), la résolution des équations de la mécanique des milieux continus aboutit à trois modes de vibration distincts (dont les vecteurs déplacements \vec{u} sont orthogonaux deux à deux) pour une direction de propagation donnée. Si la propagation a lieu suivant certains axes de symétrie du matériau, il existe principalement deux types d'ondes :

- les *ondes longitudinales*, qui sont des ondes de traction-compression pour lesquelles les vecteurs déplacement \vec{u} et d'onde \vec{k} sont colinéaires.
- Les *ondes transversales*, qui sont des ondes de cisaillement pour lesquelles les vecteurs déplacement \vec{u} et d'onde \vec{k} sont orthogonaux.

Pour un *milieu infini isotrope*, les vitesses de propagation de l'onde longitudinale V_L et de l'onde transversale V_T sont données respectivement par [41]:

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1-2\nu)(1+\nu)}} \quad (\text{Éq. 24})$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{Éq. 25})$$

Pour un *milieu borné*, les conditions aux limites conduisent à des modes de vibration différents. Dans le cas particulier d'un milieu de propagation dont les dimensions latérales \mathbf{d} sont faibles devant la longueur d'onde λ (condition : $\mathbf{d}/\lambda < 0,2$), le mode de propagation est dit de "*barre longue*". Les vitesses de propagation de ces deux types d'ondes spécifiques au mode barre longue s'expriment à partir de \mathbf{E} , de \mathbf{G} et de la masse volumique ρ [41] :

$$V_{L.bl} = \sqrt{\frac{\mathbf{E}}{\rho}} \quad (\text{Éq. 26})$$

$$V_{Tors.bl} = \Gamma \sqrt{\frac{\mathbf{G}}{\rho}} \quad (\text{Éq. 27})$$

avec $V_{L.bl}$ et $V_{Tors.bl}$ respectivement les vitesses de propagation du mode longitudinal et du mode de torsion en mode barre longue, et Γ facteur de forme (vaut 1 pour une section circulaire).

Lorsque une onde acoustique rencontre une interface, séparant deux milieux dont les *impédances acoustiques* sont différentes, il se produit des phénomènes de *réflexion* et de *transmission* (cf. figure 25).

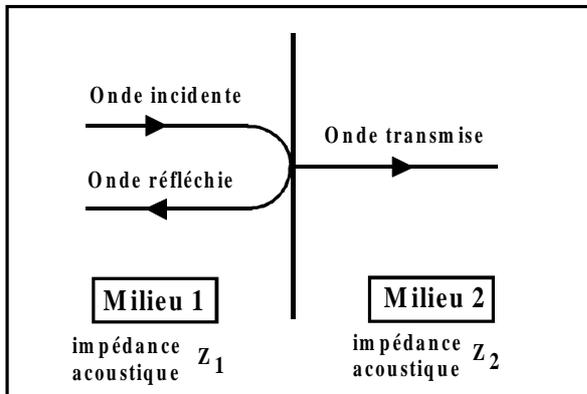


Figure 25 : Transmission et réflexion en incidence normale sur une interface simple.

Les coefficients de réflexion \mathbf{R}_{12} et de transmission \mathbf{T}_{12} peuvent être exprimés à l'aide des impédances acoustiques \mathbf{Z}_1 et \mathbf{Z}_2 de chaque milieu (cf. équations 28 et 29). Pour un milieu infini, l'impédance acoustique \mathbf{Z} est définie à partir de la masse volumique ρ et de la vitesse de propagation \mathbf{V} dans le matériau (cf. équation 30).

$$\mathbf{R}_{12} = \frac{\mathbf{Z}_2 - \mathbf{Z}_1}{\mathbf{Z}_2 + \mathbf{Z}_1} \quad (\text{Éq. 28})$$

$$\mathbf{T}_{12} = \frac{2\mathbf{Z}_2}{\mathbf{Z}_2 + \mathbf{Z}_1} = 1 + \mathbf{R}_{12} \quad (\text{Éq. 29})$$

$$\mathbf{Z} = \rho\mathbf{V} \quad (\text{Éq. 30})$$

$$\mathbf{Z} = \rho\mathbf{V}\mathbf{S} \quad (\text{Éq. 31})$$

IV. DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET DES MATERIAUX ETUDIES

IV.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV.1.a. Caractérisations microstructurales

Mesure de densité et porosité :

Les densités apparentes des échantillons ont été déterminées par imprégnation dans un liquide d'imbibition (eau + mouillant) dans une cloche à vide. L'éprouvette de masse initiale connue (M1) est pesée complètement immergée dans le liquide (M2) à l'aide d'une balance puis est sortie et pesée à nouveau (M3). La densité est donnée par :

$$0,99754 * M1 / (M3 - M2) \quad (\text{Éq. 32})$$

avec 0,99754 = densité de l'eau à 23°C

La porosité ouverte de l'échantillon est mesurée à partir du même dispositif et est donnée par :

$$(M3 - M1) / (M3 - M2) * 100 \quad (\text{Éq. 33})$$

Les valeurs de porosité ouverte sont données à 0,2% près.

Mesure de surface spécifique d'une poudre :

Les surfaces spécifiques (B.E.T) des différentes poudres servant à l'élaboration des bétons ont été mesurées avec un appareil de type FlowSorb II 2300. La cellule de mesure de cet appareil est traversée par un gaz (azote). Les variations de proportions du mélange à l'adsorption (échantillon à température de l'azote liquide) et à la désorption (échantillon à température ambiante) génèrent des pics proportionnels à la surface de l'échantillon. Le pic de désorption est retenu pour calculer la surface par l'équation BET.

Mesure de distribution granulométrique :

Les distributions granulométriques des poudres fines (<100 µm) ont été obtenues à l'aide d'un granulomètre à absorption des rayons X (Sédigraph 5100 Micrométrics). Cet appareil permet l'étude de suspensions solide/liquide. La différence de masse volumique entre la phase dispersée et la phase continue permet de justifier la sédimentation. Le solvant qui a été utilisé est une solution dosée à 1/1000 d'eau distillée mélangée à un dispersant, l'hexamétaphosphate de sodium (HMP). Ces mélanges sont passés pendant 3 minutes dans

une sonotrode achevant la dispersion de la poudre dans le solvant. Dans le cas où la nature de la poudre ne permet pas une dispersion dans l'eau (cas du ciment et de la magnésie), les distributions granulométriques ont été obtenues à l'aide d'un granulomètre laser (de type Coulter) à partir de solvant organique (alcool).

Pour les distributions granulométriques s'étalant de 100 μm à quelques millimètres, les poudres ont été tamisées à l'aide de tamis de différents maillages. La partie fine a pu être caractérisée au Sédigraph (Sédigraph + tamisage). Le point le plus délicat de cette méthode, est la connexion entre les deux parties, qui doit être la plus continue possible. En effet, en-dessous du tamis 125 μm , la masse passant dans le tamis inférieur doit être représentative de la répartition réelle de la poudre. Le temps passé sur les tamis 125 μm et 100 μm , la méthode employée (tamiseuse ou pinceau) sont les principaux paramètres pour l'obtention des répartitions réelles des matières premières.

IV.1.b. Caractérisations thermomécaniques

Dilatation thermique :

Cette méthode permet de suivre au cours d'un cycle thermique, la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Les mesures de dilatation thermique ont été réalisées avec un dilatomètre Série DI 24 de chez Adamel Lhomargy.

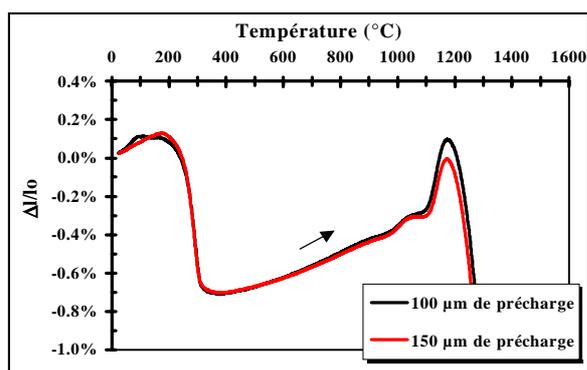


Figure 26 : Effet de la précharge du dilatomètre sur la dilatation de l'échantillon.

Ce dispositif expérimental utilise une précharge à appliquer sur l'échantillon. La valeur de cette dernière doit être réglée en fonction des variations dilatométriques attendues du matériau (en particulier lors de retraits importants). L'application d'une précharge plus importante peut alors agir sur l'expansion du matériau comme le montre la figure 26.

Ensemble de mesure du module d'Young à haute température :

Les techniques de mesure du module d'Young en mode "barre longue" pour une caractérisation à haute température et développées au laboratoire, sont inspirées de celles présentées par Lynnworth et Papadakis [42].

La source ultrasonore est constituée d'un *transducteur magnétostrictif* placé en zone froide du dispositif. Les différents transducteurs utilisés pour cette étude ont été développés au laboratoire au cours de l'année 2000. Il s'agit de boîtiers composés d'un barreau ferromagnétique (nickel) placé dans une bobine, et résonnant mécaniquement à la fréquence de fonctionnement (cf. figure 27). L'intérêt du nickel réside dans son impédance acoustique qui est proche de celle de l'alumine. De ce fait, la configuration de la ligne ultrasonore n'utilise désormais plus qu'un seul guide d'ondes, contre deux auparavant (verre + alumine). Un champ magnétique constant est appliqué pour polariser ce matériau et un champ alternatif l'excite autour de la valeur du champ permanent. Le premier est obtenu en plaçant un empilement d'aimants autour de la bobine. Le champ alternatif est obtenu sous l'effet d'une impulsion de courant. Ce principe permet alors d'obtenir une réponse la plus linéaire possible de la courbe déformation-induction magnétique (cf. figure 28).

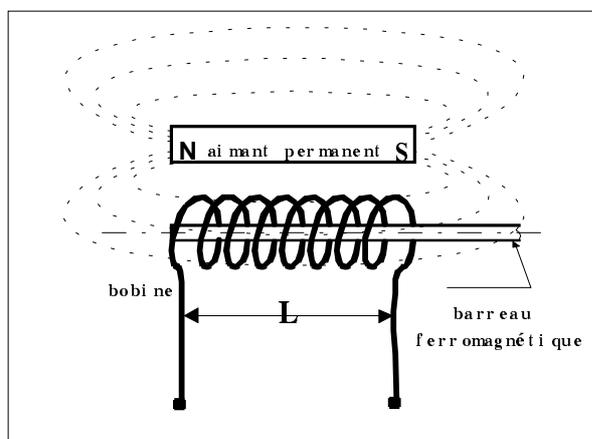


Figure 27 : Schéma de principe d'un transducteur magnétostrictif.

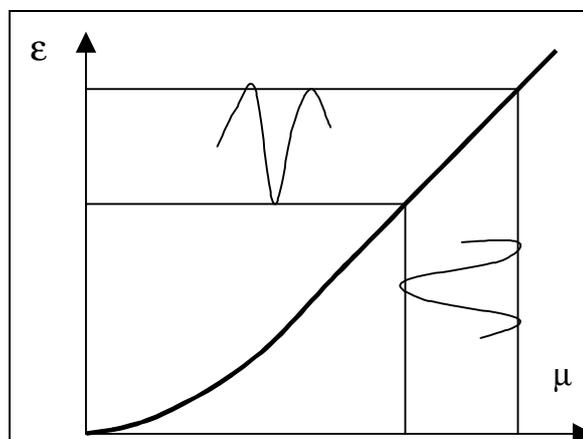


Figure 28 : Déformation d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique.

Les impulsions ultrasonores obtenues par cette méthode sont des impulsions large bande dont la fréquence centrale ν_c dépend de la longueur du barreau ferromagnétique L soumis au champ magnétique et de la vitesse de propagation V des ultrasons dans ce matériau (4850m/s) :

$$\nu_c = \frac{V}{2L} \quad (\text{Éq. 34})$$

Pour la mesure du module d'Young à haute température, la propagation de l'onde ultrasonore à travers l'échantillon placé dans le four est assurée par un guide d'onde en alumine (cf. figure 29). Les différents éléments de la ligne ultrasonore sont assemblés entre eux par collage. Le barreau ferromagnétique (diamètre 5 mm) est collé sur le guide d'onde (diamètre 5 mm) à l'aide d'une colle cyanolite (type Loctite). Le couplage entre le guide d'alumine et l'échantillon est assuré par un ciment réfractaire à base d'alumine (Cotronics 903HP). On aura auparavant optimisé les sections du guide en alumine et de l'échantillon, afin d'ajuster au mieux les coefficients de réflexion et de transmission, et donc d'optimiser l'amplitude des différents échos d'intérêt (adaptation des impédances).

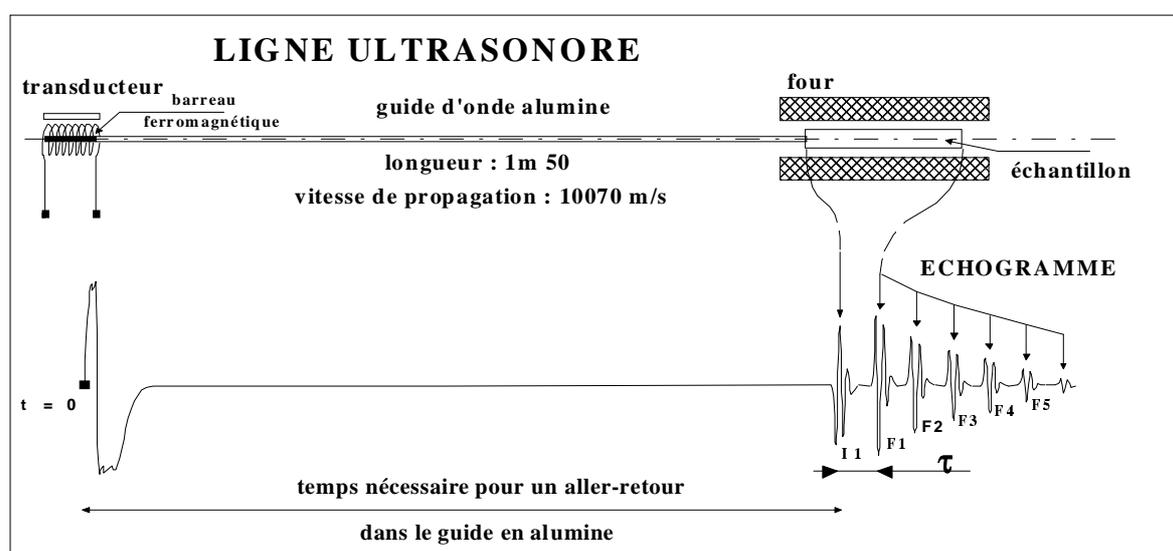


Figure 29 : Ligne ultrasonore du dispositif de mesure du module d'Young en mode "barre longue" à haute température.

Dans le cas des *bétons réfractaires*, les considérations de représentativité nous ont amené à reconsidérer le dispositif expérimental de mesure du module d'Young. En effet, pour que le matériau puisse être considéré homogène à l'échelle de l'échantillon, les dimensions de ce dernier ont été ajustées par rapport à la taille des plus grosses hétérogénéités.

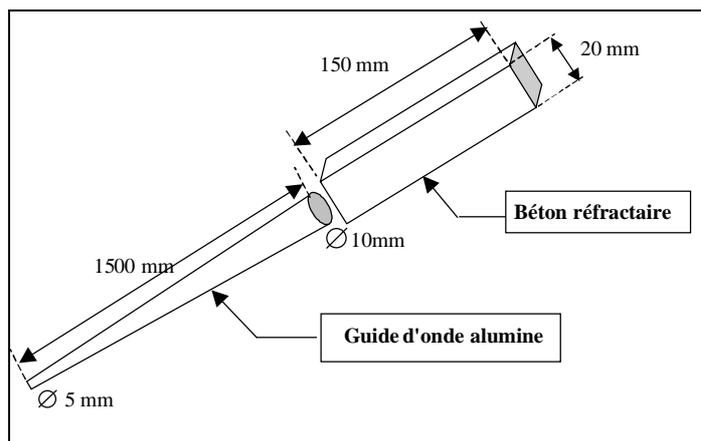


Figure 30 : Nouvelle configuration de la ligne ultrasonore adaptée à l'étude des bétons réfractaires.

Dans notre cas, la dimension des gros granulats d'alumine tabulaire (>5 mm) est le paramètre majeur qui nous a conduit à adopter une largeur l des éprouvettes d'essai de 20 mm. Les conditions de la propagation en mode barre longue sont alors respectées ($l/\lambda < 0,2$). L'adaptation d'impédance entre le guide d'alumine et l'échantillon impose alors que la section du guide fasse 10 mm (cf. figure 30).

La vitesse de propagation à travers les bétons réfractaires nécessite d'utiliser une fréquence centrale égale à $\nu_c = 110$ kHz (longueur du barreau ferromagnétique = 20 mm).

L'exploitation des échogrammes fait appel à des techniques de traitement du signal dont les différents détails ont été présentés par Huger [43].

Ensemble de traction à température ambiante :

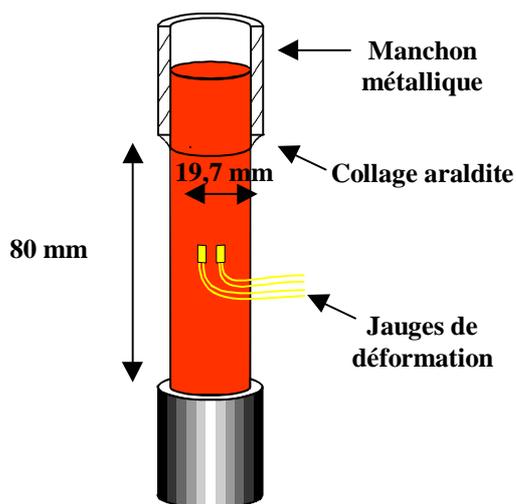


Figure 31 : Géométrie des éprouvettes de traction.

Un montage de traction approprié à la mesure de la *loi de comportement* en traction nécessite des efforts de préparation et de mise au point des différents éléments composant ce montage. En effet, cet essai est généralement difficile à réaliser en raison des différentes sollicitations mécaniques parasites appliquées à l'éprouvette de traction : problèmes d'alignement provoquant des phénomènes de flexion et torsion. Nous disposons pour ces essais d'une machine de traction avec une capacité de force de 20 kN.

Le montage (mesure de la force et du déplacement) et la géométrie des éprouvettes de traction ont été validés et optimisés lors d'essais préliminaires sur des matériaux dont les propriétés mécaniques sont connues (duralumin, Al_2O_3-C , cf. annexe 1).

Les dimensions des éprouvettes de traction (cf. figure 31) sont telles que la zone sollicitée mécaniquement est grande devant la taille des plus grosses hétérogénéités du matériau (taille des grains $> 4-5$ mm). L'éprouvette est collée sur des manchons métalliques à l'aide d'une colle de type Araldite. Un système de rotules et de goupilles assure le bon alignement de l'ensemble (cf. figure 32). La mesure de l'effort est effectuée par une cellule de capacité 5 kN placée sur la partie supérieure de la machine. La mesure des déformations est réalisée par des jauges d'extensométrie de type 10/120LY41 (HBM) collées sur l'éprouvette à 120° les unes des autres. Ce montage permet de quantifier l'hétérogénéité des déformations dans la section considérée et le comportement moyen du matériau.

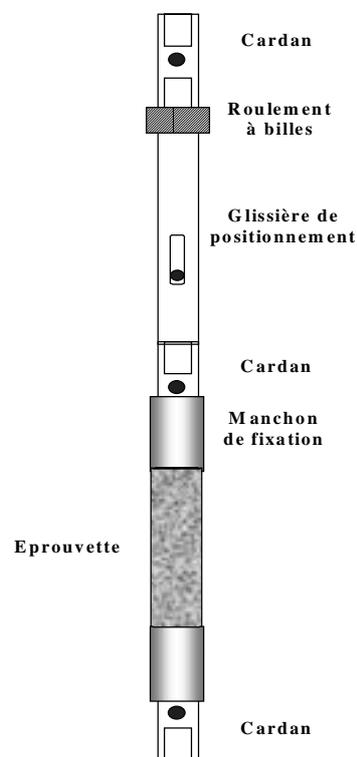


Figure 32 : Système d'alignement de l'éprouvette avec le montage de traction.

La qualité de l'essai peut être mesurée par l'intermédiaire d'un "taux de dispersion" des mesures (cf. équation 35). Le déplacement de la traverse a été fixé à une vitesse de 0,5 mm/min.

$$\text{Taux de dispersion} = \frac{(\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min})}{\epsilon_{\text{moyen}}} * 100 \quad (\text{Éq. 35})$$

avec ϵ_{\min} , ϵ_{\max} et ϵ_{moy} étant respectivement les déformations minimale, maximale et moyenne mesurées par les jauges de déformation.

IV.2. LES MATIERES PREMIERES

IV.2.a. Quelques définitions

La synthèse de l'alumine est obtenue à partir de la bauxite selon le procédé Bayer. Ce dernier consiste à dissoudre, par attaque à chaud par la soude, l'aluminate de sodium et à le faire précipiter principalement en hydrargillite $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Alumine calcinée : C'est le nom donné à l'alumine obtenue par calcination complète des hydroxydes en alumine- α . Cette dernière est la forme la plus thermodynamiquement stable de l'alumine. Elle représente le stade ultime de la décomposition thermique des hydroxydes. Il suffit de quelques heures à 1250°C pour une transformation complète en alumine- α .

Alumine tabulaire : A partir de 1600°C , l'alumine- α se transforme en alumine tabulaire avec grossissement des cristallites jusqu'à quelques centaines de micromètres. C'est une alumine synthétique calcinée et frittée à 1900°C de haute pureté. Il en résulte une porosité résiduelle sphérique (essentiellement fermée) et une morphologie en tablettes hexagonales allongées. La dénomination "tabulaire" a été proposée par Alcoa.

Alumine réactive : Ce type d'alumine est obtenu à partir d'alumine calcinée par broyage très poussé. La taille des particules y est inférieure à $1\mu\text{m}$. Le terme "réactif" signifie que cette alumine permet le frittage en une céramique très dense, à des températures très inférieures aux autres types d'alumine, les réactions chimiques avec les autres constituants de la matrice, comme la silice pour former la mullite, le ciment pour former les phases CA, CA_2 ou CA_6 ou encore avec la magnésie pour former le spinelle.

IV.2.b. Choix des matières premières

Les poudres d'alumine commercialisées par Alcoa ont des caractéristiques et des fonctions bien précises, en termes de rhéologie, d'aptitude au frittage, de résistance mécanique et chimique et de réfractarité. Notre choix des matières premières a été guidé principalement par des considérations granulométriques, en vue de l'optimisation de l'empilement granulaire des bétons. Toute la gamme granulométrique, de quelques dixièmes de micromètres à plusieurs millimètres, peut alors être représentée dans la distribution granulométrique du béton grâce à l'utilisation de grades fermés et ouverts des poudres d'alumine.

Le tableau 5 résume les principales caractéristiques des alumines employées dans cette étude. Les distributions multimodales sont intéressantes pour l'optimisation de l'empilement granulaire. En effet, leur quantité variable en particules submicroniques (de 20 à 70% selon les cas) détermine la balance entre leur capacité de remplissage des interstices et leur réactivité. Elles permettront de remplir les derniers vides existant entre les granulats et les poudres de taille intermédiaire. Dans notre cas, leur utilisation nous amènera à diminuer la teneur en eau de gâchage, la coulabilité du béton étant favorisée par leur rôle de "lubrifiant" au sein des grosses particules.

Alumine réactive		Alumine tabulaire		Spinnelle		MgO	
Permet la réduction d'eau de gâchage		Très basse porosité ouverte		Haut point de fusion (2135°C)		Forte réactivité vis-à-vis de l'eau	
Grande réactivité vis-à-vis du frittage		Haute résistance aux chocs thermiques		Bonne résistance chimique et aux chocs thermiques		Améliore les performances mécaniques à haute température	
Améliore les performances mécaniques à haute température							
CT3000SG	Haute réactivité thermique	T60	Présente sous tous les grades	AR78	Riche en alumine	B20	Haute réactivité
CL370C	Alumine à faible demande en eau						
	Exceptionnelles propriétés rhéologiques						

Tableau 5 : Caractéristiques des matières premières choisies pour l'étude.

IV.2.c. Caractérisations des matières premières

A l'issue de la réception des lots de matières premières, nous avons effectué au laboratoire des mesures de densité, de surfaces spécifiques et de granulométrie, à l'aide des techniques présentées dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6. Pour plus d'informations concernant les compositions chimiques des matières premières (données par le fabricant), les fiches techniques sont proposées en annexe 2.

Matière première	Référence	Densité	BET (m ² /g)
Ciment	CA14M (Alcoa)	3,04	1,66
Alumine réactive	CL370C (Alcoa)	3,91	3,4
Alumine réactive	CT3000SG (Alcoa)	3,88	7,0
Alumines tabulaires	T60 45µm	3,91	0,62
	0-1mm	3,80	
	0-3mm	3,69	
	0-5mm (Alcoa)	3,65	
	1-2mm	3,62	
	1-3mm	3,61	
3-6mm	3,61		
Spinelle	AR78 45µm (Alcoa)	3,47	1,21
Magnésie	Ankermag B20 (Magnifin)	3,03	6,4

Tableau 6 : Caractéristiques des matières premières utilisées pour l'étude.

Le ciment alumineux : CA14M

Ce produit est largement utilisé dans l'industrie réfractaire, mais aussi dans d'autres applications comme par exemple la construction. La composition d'un tel ciment à haute teneur en alumine s'inscrit essentiellement dans le diagramme binaire CaO-Al₂O₃. Les phases principales que l'on trouve dans ce ciment sont CA et CA₂ et les phases minoritaires sont C₁₂A₇ et A. Le ciment utilisé dans l'élaboration des compositions de bétons réfractaires est un produit d'Alcoa, le CA14. Ce ciment à 71% d'alumine est spécialement utilisé dans l'industrie réfractaire pour des bétons à basse teneur et très basse teneur en ciment et pour des placements auto-coulables ou par vibrations. C'est un ciment alumineux du même type que le Sécar71 de Lafarge. Le CA14 utilisé a été choisi dans la nuance M correspondant à un temps de prise médian. La distribution granulométrique du CA14 M s'étend de 0.3 µm à un peu plus de 100µm (cf. figure 33). Le diamètre médian d₅₀ est de 11 µm, d₁₀ est 1 µm et d₉₀ est de 52 µm.

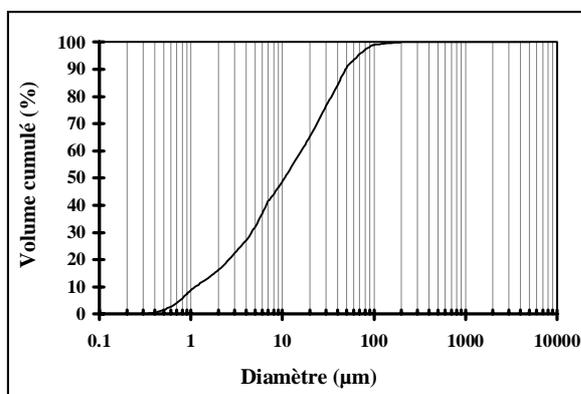


Figure 33 : Distribution granulométrique du CA14M.

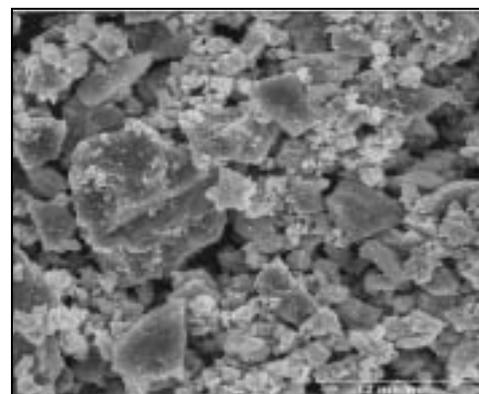


Figure 34 : Photographie au microscope électronique à balayage du CA14M.

Les alumines de la phase liante des bétons :

Les distributions granulométriques des poudres d'alumine servant à l'élaboration des bétons étudiés s'étalent de 0,1 μm à 6 mm. Elles sont représentées sur les figures suivantes.

CL370C :

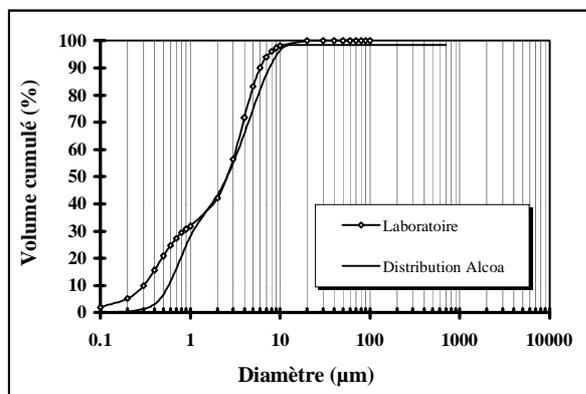


Figure 35 : Distribution granulométrique de l'alumine CL370C.

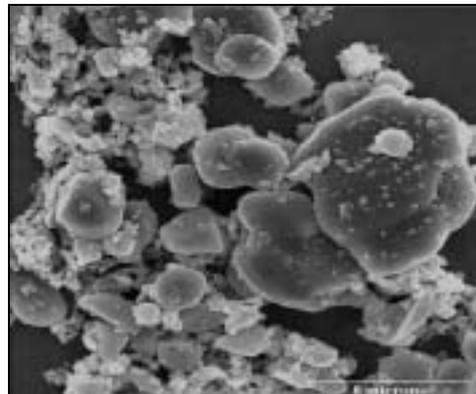


Figure 36 : Photographie au microscope électronique à balayage de l'alumine CL370C.

CT3000SG :

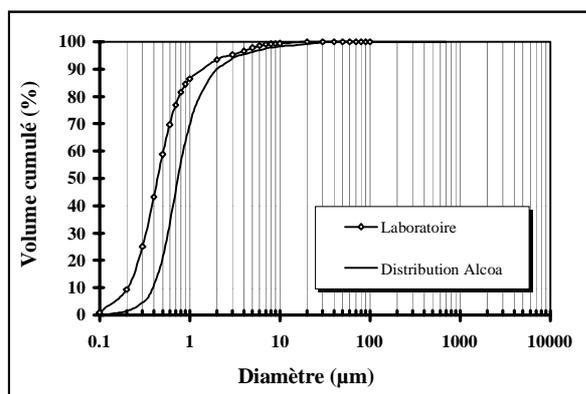


Figure 37 : Distribution granulométrique de l'alumine CT3000SG.

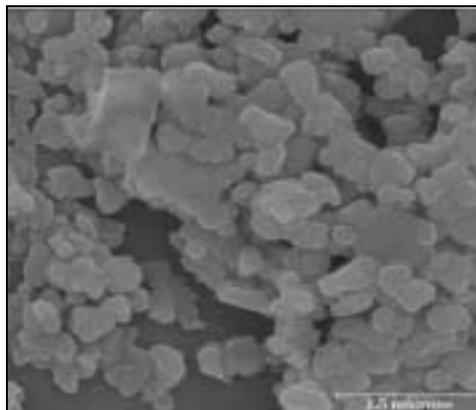


Figure 38 : Photographie au microscope électronique à balayage de l'alumine CT3000SG.

T60_45μm :

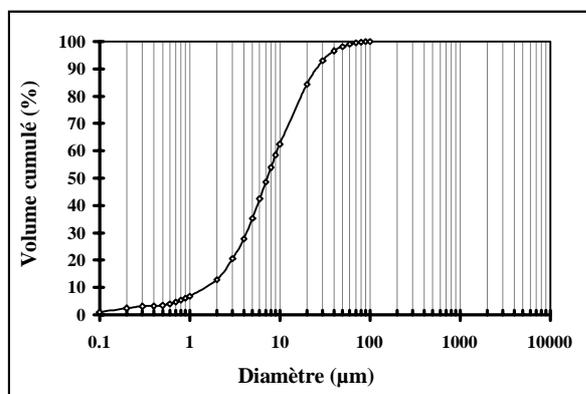


Figure 39 : Distribution granulométrique de l'alumine tabulaire T60_45μm.

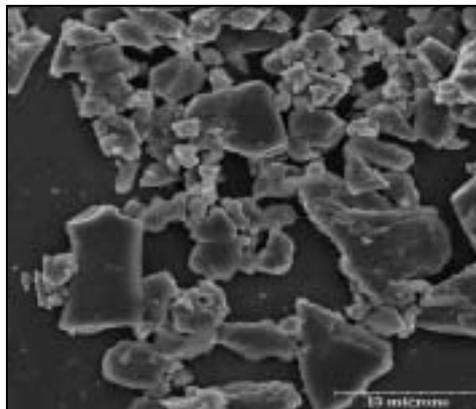


Figure 40 : Photographie au microscope électronique à balayage de l'alumine tabulaire T60_45μm.

Les alumines de la charge des bétons :

T60_0-1mm :

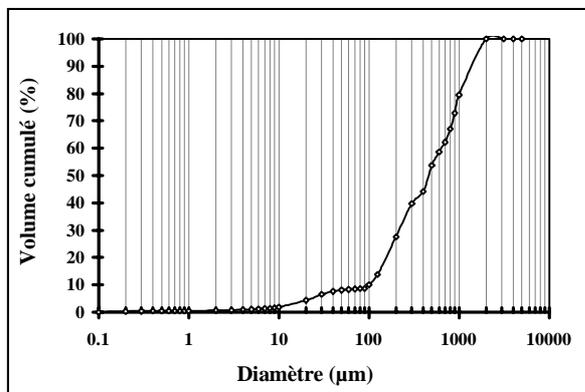


Figure 41 : Distribution granulométrique de l'alumine tabulaire T60_0-1mm.

T60_0-3mm :

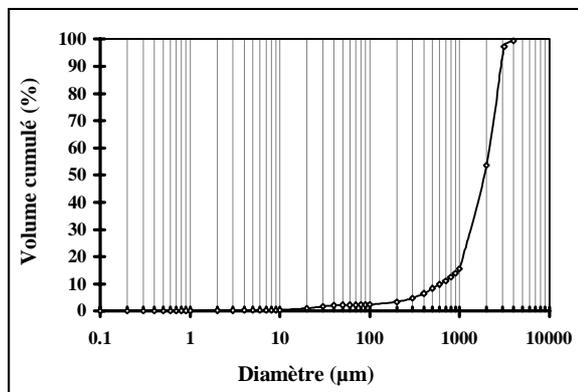


Figure 42 : Distribution granulométrique de l'alumine tabulaire T60_0-3mm.

T60_0-5mm :

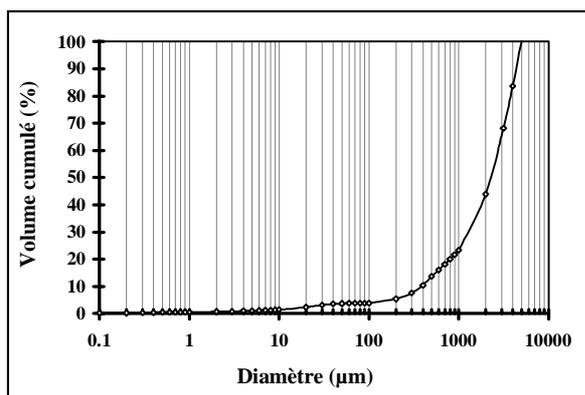


Figure 43 : Distribution granulométrique de l'alumine tabulaire T60_0-5mm.

T60_1-2mm :

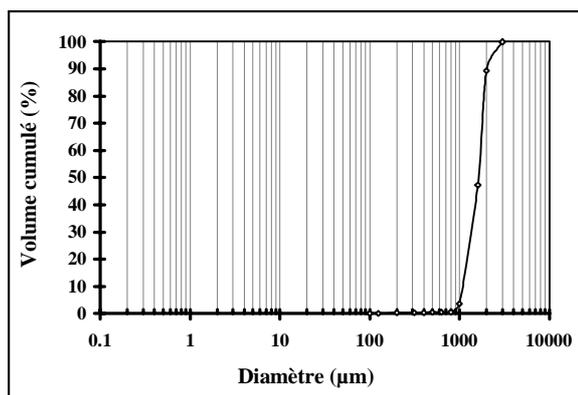


Figure 44 : Distribution granulométrique de l'alumine tabulaire T60_1-2mm.

T60_1-3mm :

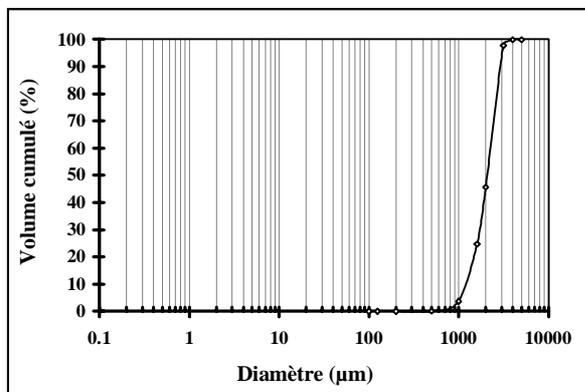


Figure 45 : Distribution granulométrique de l'alumine tabulaire T60_1-3mm.

T60_3-6mm :

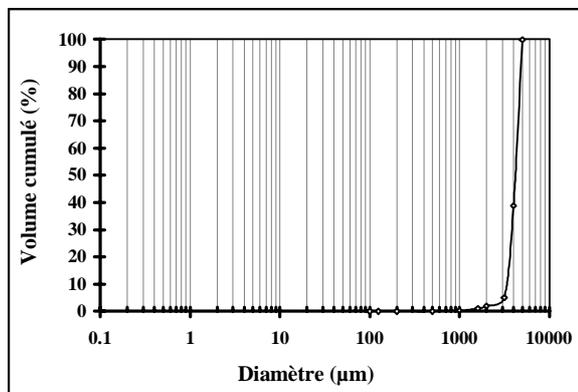


Figure 46 : Distribution granulométrique de l'alumine tabulaire T60_3-6mm.

Le spinelle AR78 :

L'utilisation de magnésie et d'alumine calcinée très pures confère au spinelle AR78 une haute pureté. Le niveau d'impuretés ne dépasse alors pas 0,8% (cf. fiche technique du spinelle AR78, annexe 2). Le rapport CaO/SiO_2 ne dépassant pas 3, la formation d'une phase à bas point de fusion est limitée.

Le spinelle utilisé pour l'élaboration de nos bétons est le spinelle AR78 riche en alumine. Sa distribution granulométrique est présentée sur la figure 47.

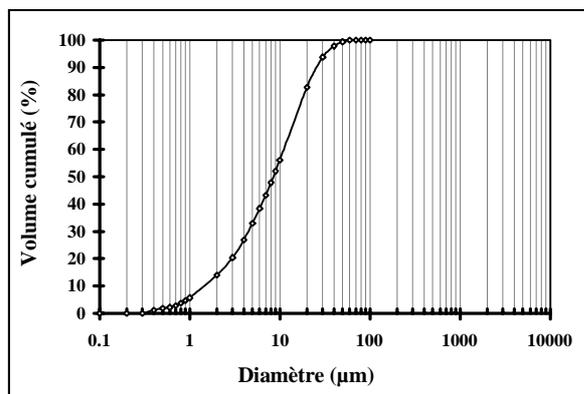


Figure 47 : Distribution granulométrique du spinelle AR78_45µm.

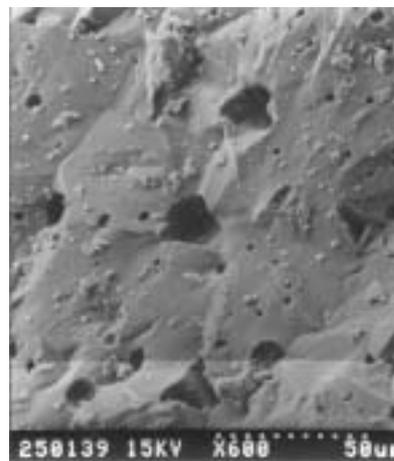


Figure 48 : Photographie au microscope électronique à balayage du spinelle AR78.

La magnésie :

La magnésie utilisée pour l'élaboration des bétons à formation in-situ de spinelle est un produit de chez Magnifin, sous la référence Ankermag-B20 (cf. fiche technique, annexe 2). C'est une magnésie d'origine marine, obtenue par précipitation de l'hydroxyde de magnésium à partir de sels de magnésium par addition avec une base forte. Le produit est ensuite lavé, filtré puis calciné.

L'introduction de la magnésie dans les bétons pose d'importantes difficultés. La première concerne l'étape du coulage du béton. En effet, les propriétés rhéologiques de la pâte sont affectées par l'ajout de magnésie, en raison de sa grande affinité avec l'eau. Il se pose alors le problème du dosage de la quantité d'eau de gâchage, laquelle a été systématiquement revue à la hausse pour ce type de béton. La deuxième difficulté concerne la transformation de la magnésie en brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui s'accompagne d'une augmentation de volume d'environ 40% [44] pouvant mener à une détérioration du matériau.

Des caractérisations ont donc été effectuées sur la magnésie pour rendre compte des problèmes précédemment évoqués.

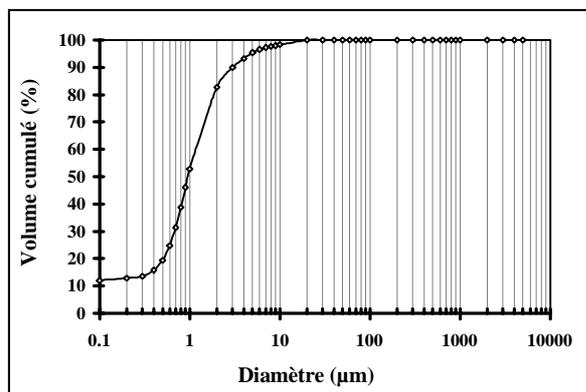


Figure 49 : Distribution granulométrique de la magnésie Ankermag-B20.

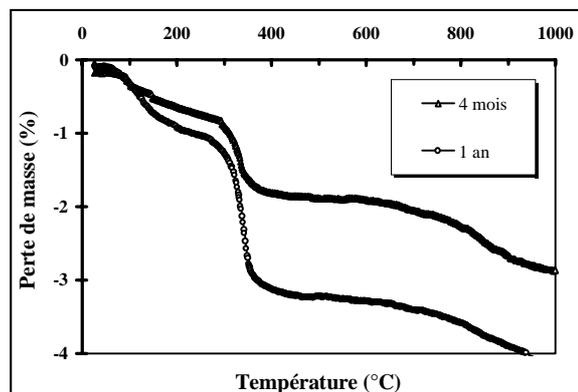


Figure 50 : ATG effectuées sur la magnésie issue du sac à différentes périodes du stockage.

La distribution granulométrique de la magnésie est présentée sur la figure 49. Le diamètre médian des grains est de 1 µm. La courbe met en évidence une proportion assez conséquente de grains submicroniques, difficilement détectable par le Sédigraph. De plus, en raison de sa grande réactivité, la magnésie B20 peut absorber l'eau et le dioxyde de carbone du milieu ambiant, posant ainsi le problème du stockage de la magnésie dans un endroit sec. Afin de mettre en évidence le vieillissement de la magnésie, nous avons effectué une première ATG à 4 mois de la réception du lot, puis à 1 an (cf. figure 50). On observe, entre 100 et 300°C, une première perte de masse liée au départ de l'eau physisorbée. A partir de 300°C, la chute brutale est attribuée à la déshydratation de la brucite. Vers 500°C, le départ des carbonates entraîne une légère perte de masse. En quatre mois de stockage, on observe donc une absorption non négligeable d'eau et de CO₂ par la magnésie, et une hydratation partielle en brucite. Au bout d'un an, le taux d'hydratation à l'air libre de la magnésie a pratiquement doublé.

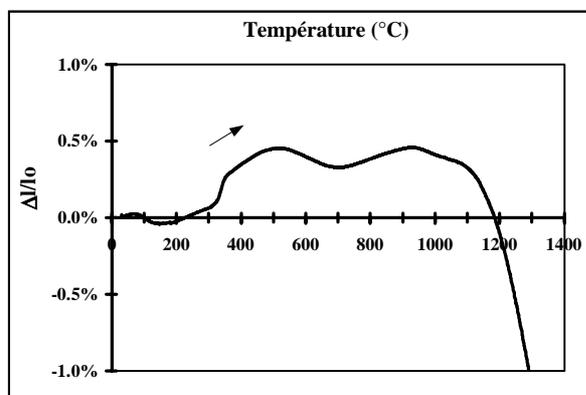


Figure 51 : variations dilatométriques d'une pastille obtenue par pressage (30 MPa) de la magnésie B20.

La déshydratation de la magnésie engendre d'importantes variations dilatométriques (cf. figure 51). Un premier retrait peut être attribué au départ de l'eau physisorbée. A 300°C, le départ de l'eau de déshydratation de la brucite se traduit par un effet dilatométrique macroscopique correspondant à une expansion.

Afin de nous affranchir des problèmes liés à l'absorption de l'eau par la magnésie, nous avons choisi de la calciner à 900°C/2h, systématiquement avant chaque élaboration d'un béton magnésien. Le résultat escompté de ce traitement thermique est illustré sur la figure 52. La magnésie a été, dans un cas traitée à 900°C, puis hydratée dans l'eau, et dans l'autre cas seulement hydratée. On constate alors qu'un traitement thermique préalable sur la poudre de magnésie permet de limiter considérablement le degré d'hydratation, ce qui s'explique par une diminution de la surface spécifique de la poudre avec la température de calcination [45][46].

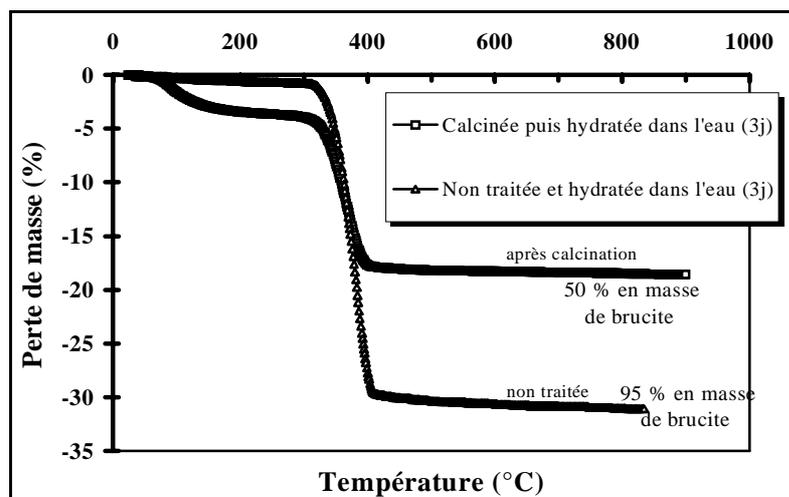


Figure 52 : Analyses thermogravimétriques montrant l'influence du traitement thermique sur le degré d'hydratation de la magnésie.

IV.3. LES MATERIAUX REFRACTAIRES ETUDIES

Les bétons réfractaires étudiés dans ce travail ont été élaborés au laboratoire. Leurs formulations sont basées sur le principe de l'empilement granulaire décrit par Funk et Dinger. Le paramètre q a été fixé à 0,25, valeur couramment utilisée chez les réfractoristes. Un programme informatique nous a permis, en ajustant les fractions massiques de chaque constituant, d'ajuster au mieux les distributions granulométriques des bétons à celle de Funk et Dinger.

IV.3.a. Compositions étudiées

Béton alumineux (de référence) R14T80 :

Ce béton a été élaboré à partir d'une composition de ciment et d'alumine. Sa composition résulte de nombreux essais préliminaires qui nous ont permis d'optimiser la quantité de chacun des constituants, en particulier le rapport eau/ciment, ainsi que la quantité de granulats (cf. tableau 7). Sa référence est notée R14T80 en raison de ses 14% en masse d'alumine réactive et des 80 % d'alumine tabulaire. La proportion de phase liante, qui représente les poudres dont la taille des grains est inférieure à 100 μm , est égale à 23,2% en masse de la matière sèche totale. A cette valeur, il convient d'ajouter la contribution des aluminés tabulaires ouvertes (opened sizes) dont la proportion représente environ 2%. La distribution granulométrique de ce béton est présentée sur la figure 53. Ce béton nous servira alors de référence dans la comparaison des propriétés thermomécaniques des bétons.

Constituant		Proportion massique (%)
Phase liante	Ciment	5,41
	CT3000SG	3,78
	CL370C	10,23
	T60 45 μm	3,78
Charge	0-1mm	28,80
	0-3mm	3,00
	T60 0-5mm	27,00
	1-2mm	18,00
	AR78 0-0,5mm	0
Eau / Adjuvant*	Darvan 7S	5 / 0,05

Tableau 7 : Composition massique du béton alumineux de référence R14T80 (* sur masse totale de matière sèche).

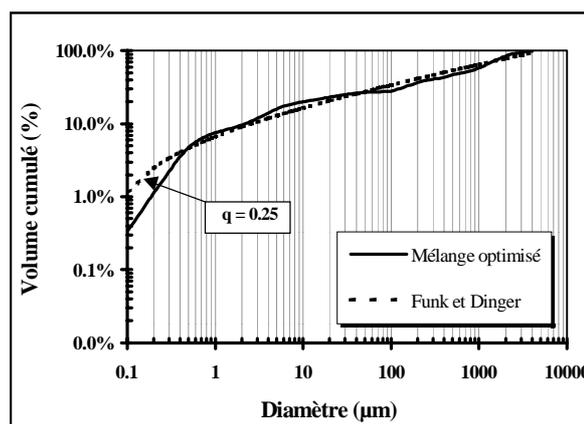


Figure 53 : Distribution granulométrique du béton alumineux de référence R14T80.

Béton alumine-spinelle préformé R14T66S12 :

Pour ce béton à spinelle préformé, une partie de l'alumine tabulaire du béton de référence a été remplacée par environ 12% de spinelle AR78_0-0,5mm (cf. tableau 8). Il possède alors la même composition au sein de sa phase liante que celle du béton alumineux. La répartition granulométrique de la charge a en revanche été réajustée de sorte à obtenir une distribution granulométrique très proche de celle du béton de référence (cf. figure 54).

Constituant		Proportion massique (%)
Phase liante	Ciment	5,41
	CT3000SG	3,78
	CL370C	10,24
	T60 45µm	3,78
Charge	0-1mm	11,90
	0-3mm	6,00
	T60 0-5mm	29,00
	1-2mm	18,00
	AR78 0-0,5mm	11,90
Eau / Adjuvant*	Darvan 7S	5 / 0,05

Tableau 8 : Composition massique du béton alumine-spinelle R14T66S12 (* sur masse totale de matière sèche).

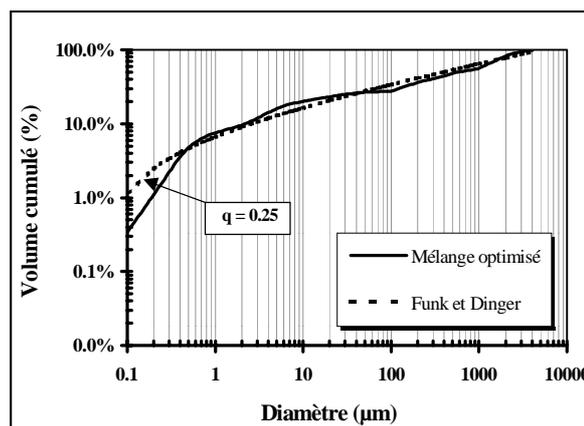


Figure 54 : Distribution granulométrique du béton alumine-spinelle R14T66S12.

Béton alumine-magnésie (à formation in-situ de spinelle) R11T80M3 :

Dans ce béton, la magnésie B20 a été ajoutée à la composition de la phase liante du béton de référence. Là encore, les fractions massiques des différentes aluminés ont été ajustées afin d'approcher au mieux la distribution granulométrique de celle obtenue par Funk et Dinger avec un coefficient égal à 0,25 (cf. figure 55). A haute température, la magnésie va réagir avec l'alumine pour former du spinelle, dont la quantité attendue sera d'environ 12%, comme pour le béton à spinelle préformé R14T66S12.

Constituant		Proportion massique (%)
Phase liante	Ciment	5,41
	CT3000SG	2,64
	CL370C	8,37
	T60 45µm	3,78
	magnésie	3,00
Charge	0-1mm	15,73
	0-3mm	8,67
	T60 0-5mm	32,40
	1-2mm	20,00
AR78 0-0,5mm	0	
Eau / Adjuvant*	Darvan 7S	5 / 0,05

Tableau 9 : Composition massique du béton alumine-magnésie R11T80M3 (* sur masse totale de matière sèche).

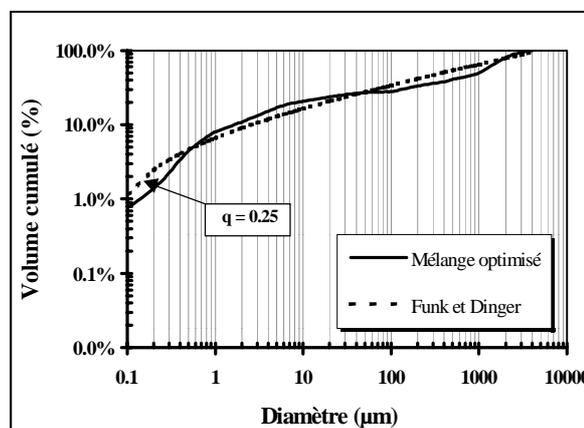


Figure 55 : Distribution granulométrique du béton alumine-magnésie R11T80M3.

IV.3.b. Protocole d'élaboration des matériaux

Le protocole expérimental d'élaboration des bétons réfractaires est décrit comme suit :

- Mélange des matières premières (poudres + granulats) dans un bol malaxeur de type Perrier, brassage pendant 1min30s
- Introduction de 1/3 de la quantité d'eau de gâchage, brassage pendant 1min30s
- Introduction de 1/3 de la quantité d'eau de gâchage, brassage 1min30s jusqu'à obtention de plaques qui viennent se coller sur les bords du bol
- Introduction du restant d'eau, brassage pendant 1min30s jusqu'à obtention de boules entraînées par la pôle du malaxeur.

Le mélange est alors coulé dans un moule prismatique en acier inox dont les dimensions normées des compartiments sont de 160mm x 40mm x 40mm. Le béton est placé par vibrage pendant 3 minutes à l'aide d'une table vibrante. Le béton est laissé à température ambiante pendant 48 heures sous sac plastique, afin de favoriser au mieux l'hydratation du ciment. Il est ensuite démoulé, puis placé à l'étuve à 110°C pendant 48 heures avant caractérisation.

Afin de mieux comprendre les évolutions des propriétés physico-chimiques et thermomécaniques des différents bétons, nous avons également élaboré *les phases liantes* (partie inférieure à 100µm) correspondantes. Pour ce faire, la proportion massique de chacun de ses constituants a été ramenée à la proportion massique de la phase liante au sein du béton. La quantité d'eau de gâchage a, elle aussi, été ramenée à sa teneur au sein du béton, en considérant que l'eau introduite dans le béton ne sert qu'à hydrater la phase liante. Le protocole d'élaboration de ces matériaux "modèles" est identique à celui utilisé pour les bétons, le moule en inox étant remplacé par un moule élastomère dont les dimensions sont 100mm x 12mm x 12mm.

Références bibliographiques de la partie A

- [1] **J. F. Hernandez**, "Comportement thermomécanique des bétons réfractaires et des revêtements monolithiques des poches à acier : influence de la déshydratation", Thèse de doctorat du LMT Cachan (2000).
- [2] **B. Clavaud, J.P. Targe, P. Meunier**, "Les non-façonnés réfractaires à hautes performances en aciérie", *l'Industrie Céramique*, **847** (1990) p.188-194.
- [3] **A. V Briebach**, "A review of refractory hydraulic cements", *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **71** (1972) p.153-158.
- [4] **S. Banerjee**, "Monolithic refractories : a comprehensive handbook", World Scientific Publishing-American Ceramic Society (1998).
- [5] **M. Sato, M. Takata, Y. Koga, S. Iwamoto**, "Alumina cement for advanced monolithic refractories", *Taikabutsu Overseas*, **19**[3] (1999) p.44-47.
- [6] **M. Ishikawa**, "Refractory castables", *Taikabutsu Overseas*, **19**[3] (1999) p.7-13.
- [7] **J. E. Funk, D. R. Dinger**, "Particle Packing –I : Fundamentals of particle packing, monodisperse sphere", *Interceram*, **41** (1992) [1] p.10-14.
- [8] **C C. Furnas**, "Grading aggregates, mathematical relations for beds of broken solids of maximum density", *Ind. Eng. Chem.*, **23**[9] (1931) p.1052-1058.
- [9] **A. H. M. Andreasen, J. Andersen**, "Über die beziehung zwischen kornabstufung und zwischenraum in produkten aus losen körnern (mit einigen experimenten)", *Kolloid Z.*, **50** (1930) p.217-228.
- [10] **D. R. Dinger, J. E. Funk**, "Particle Packing –II : Review of packing of polydisperse particle systems", *Interceram*, **41** (1992) [2] p.95-97.
- [11] **B. Myhre**, "The effect of particle-size distribution on flow of refractory castables", in *Proceedings of the 30th Symposium on Refractories. St. Louis Section of The American Ceramic Society, St. Louis, 1994.*
- [12] **A.R. Studart, R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, J. Gallo**, "High-alumina multifunctional refractory castables", *American. Ceram. Soc. Bull.*, **80**, 11 (2001), p.34-40.

- [13] **D. M. Roy, R. Roy, E. F. Osborn**, "The system MgO-Al₂O₃-CaO and the influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria", *Am. J. Scie.*, **251**, (1953) p.337-361.
- [14] **M.K. Cho, G.G. Hong, S.K. Lee** "Corrosion of spinel clinker by CaO-Al₂O₃-SiO₂ ladle slag", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** [11] (2002) p.1783-1790.
- [15] **M.Kobayashi, K. Kataoka, Y. Sakamoto, I. Kifune**, "Use of alumina-magnesia castables in steel ladle sidewalls", *Taikabutsu Overseas*, **17**[3] (1997) p.39-44.
- [16] **M. Nanba, T. Kaneshige, Y. Hamazaki, H. Nishio, I. Ebizawa**, "Thermal characteristics of castables for teeming ladle", *Taikabutsu Overseas*, **16**[3] (1996) p.17-21.
- [17] **M. Fuhrer, A. Hey, W.E. Lee**, "Microstructural Evolution in Self-forming Spinel/Calcium Aluminate-Bonded Castable Refractories", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** (1998), p.813-820.
- [18] **H. Naaby, O. Abildgarrd, G. Stalman, C. Wohrmeyer, J. Meidell**, "Refractory wear mechanism and influence on metallurgy and steel quality as result of the conversion to endless lining at Det Danske Stalvalsevaerk", *Stahl und Eisen Special*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1994) p.198-204.
- [19] "Refractories, Carbon and Graphite Products : Activated Carbon", *Annual Book of ASTM Standards*, 15.01 (1996).
- [20] **E. Nonnet**, "Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques", Thèse de doctorat de l'université Paris VI, (1999).
- [21] **S. Shah**, "Fracture toughness of cement-based materials", *Matériaux et Constructions/Materials and Structures*, **21** (1988) p.145-150.
- [22] **F. Simonin**, "Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2000).
- [23] **J. L. Lataillade, J. Pouyet**, "Lois de comportement : notions élémentaires sur le calcul prévisionnel dans les matériaux composites, introduction aux matériaux composites, tome 2 : matrices métalliques et céramiques", *Ecole d'été de Bombannes*, ed. CNRS, Institut des matériaux composites, p.142-152 (1979).

- [24] **R. Hill**, " Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles", *J. Mec. Phy. Solids*, **11** (1963), p.357-372.
- [25] **R. Leroy**, "Déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances", Thèse de doctorat, ENPC, Paris (1996).
- [26] **J. Dvorkin, J. Berryman, A. Nur**, "Elastic moduli of cemented sphere packs", *Mechanics of Materials*, **31** (1999), p.461-469.
- [27] **P. Lamidieu, C. Gault**, "Endommagement et microstructure de composites céramique-céramique sollicités thermiquement", *Rev. Phys. Appl.*, **23** (1988) p.201-211.
- [28] **D. P. H. Hasselman**, "On the porosity dependence of the elastic moduli of polycrystalline refractory materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1962), [9], p.452-453.
- [29] **J. K. Mackenzie**, "The elastic constants of a solid containing spherical holes", *Proc. Roy. Soc. Phys.*, **63** (1950) p. 2-11.
- [30] **K. K. Phani, S. K. Niyogi**, "Porosity dependence of ultrasonic velocity and elastic modulus in sintered uranium oxyde – a discussion", *J. Mat. Sc. Let.*, **5** (1986) p.427-430.
- [31] **R. M. Spriggs**, "Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminium oxyde", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (1961) [12] p.628-629.
- [32] **N. Richard**, "Structure et propriétés élastiques des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium", Thèse de doctorat de l'université Paris VI, (1999).
- [33] **N. Tessier-Doyen**, " Etude expérimentale du comportement thermomécanique de matériaux multiphasés", Thèse en cours à L'ENSCI de Limoges.
- [34] **B. B Budiansky, R. J. O'Connell**, "Elastic Moduli of Cracked Solid", *Int. J. Solid Struc.*, **12** (1976) p.81-97.
- [35] **J.L. Lemaître, J.L. Chaboche**, "Mécanique de matériaux solides", Editions Bordas, Paris (1985) p.344-442.
- [36] **J.L. Lemaître, J. P. Cordebois, J. Dufailly**, "Mécanique des solides. Sur le couplage endommagement-élasticité", *Compte-rendu de l'Académie des Sciences, Paris*, t288 (1979) p.391-394.

- [37] **D. François, A. Pineau, A. Zaoui**, "Comportement mécanique des matériaux: élasticité et plasticité", Editions Hermès, Paris (1992).
- [38] **D. Fargeot, C. Gault, F. Platon**, "Mesure par ultrasons des modules d'élasticité à haute température des matériaux réfractaires", Mémoires Scientifiques, Revue de Métallurgie, **2** (1980) p.145-150.
- [39] **J. B. Watchman, W. E. Tefft, D. G. Lam, C. S Apstein**, "Exponential temperature dependance of Young's modulus for several oxides", Phys. Rev., **122** [6] (1961) p.1754-1759.
- [40] **E D Case, J. R. Smyth, O. Hunter JR**, "Microcracking in large-grain Al₂O₃", Materials Science and Engineering, **51** (1981) p. 175-179.
- [41] **W. P. Mason**, "Physical Acoustics. Principles and Methods", Vol I., Part A, Academic Press, New York and London (1964).
- [42] **L. C. Lynworth**, "Use of ultrasonics for high-temperature measurements", Mater. Eval., **27** (1969) p. 60-66.
- [43] **M. Huger**, "Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores a haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés", Thèse de doctorat de l'université de Limoges (1992).
- [44] **F. W. Henry Jr., J. W. Stendera**, "Recent developments in spinel forming castable used in steel plants", Iron and Steelmaker, **26** [6] (1999) p.33-37.
- [45] **L. Zheng, C. Xuehua, T. Mingshu**, "Hydration and setting time of MgO-type expansive cement", Cement and concrete research, **22** (1992) p.1-5.
- [46] **M. Maryska, J. Blaha**, "Hydration kinetics of magnesium oxide : Part 3-Hydration rate of MgO in terms of temperature and time of its firing", Ceramics, **41**[4] (1997) p. 121-123.

Partie B

Transformations structurales et évolutions des propriétés des matériaux en fonction de la température

INTRODUCTION

La compréhension des transformations microstructurales intervenant au sein du béton réfractaire au cours d'un traitement thermique nécessite d'identifier les mécanismes qui en sont responsables. Dans cet objectif, nous étudierons l'évolution des propriétés du ciment CA14M, depuis son hydratation à basse température jusqu'à sa transformation à haute température. Dans un second chapitre, son interaction avec l'alumine sera étudiée pour comprendre les mécanismes intervenant au sein de la phase liante du béton réfractaire. La formation in-situ du spinelle sera identifiée pour un mélange d'alumine et de magnésie. Enfin, dans un dernier chapitre, les comportements thermomécaniques des trois types de bétons étudiés seront comparés entre eux.

I. LE CIMENT ALUMINEUX EN TANT QUE LIANT HYDRAULIQUE

La compréhension de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des bétons réfractaires au cours d'un cycle thermique nécessite l'étude des transformations de phase qui s'opèrent au sein du liant hydraulique. On s'attachera donc dans cette partie à caractériser l'évolution des propriétés du ciment CA14M depuis son hydratation jusqu'à sa transformation à haute température. Le matériau étudié CA14M-0,33 (mélange de 100g de CA14M et de 33 g d'eau) a été élaboré en suivant le protocole utilisé pour les bétons :

- la poudre est malaxée avec l'eau pendant 3 minutes dans un malaxeur Perrier. La pâte de ciment est coulée dans un moule élastomère (qui s'adapte bien au retrait du matériau lors de son séchage) et placée dans un sac plastique contenant une éponge mouillée pendant 48h à température ambiante (**étape 1**).
- le matériau est ensuite démoulé puis étuvé à 110°C pendant 48h (**étape 2**).

Bien que les matériaux étudiés aient été dans l'ensemble caractérisés à l'issue d'un étuvage à 110°C, nous nous sommes ici attachés à suivre les évolutions des propriétés physico-chimiques et mécaniques du liant, consécutives à chacune des deux étapes du protocole.

I.1. LES ALUMINATES DE CALCIUM

Un ciment alumineux a une composition qui s'inscrit essentiellement dans le diagramme binaire chaux-alumine (Figure 1).

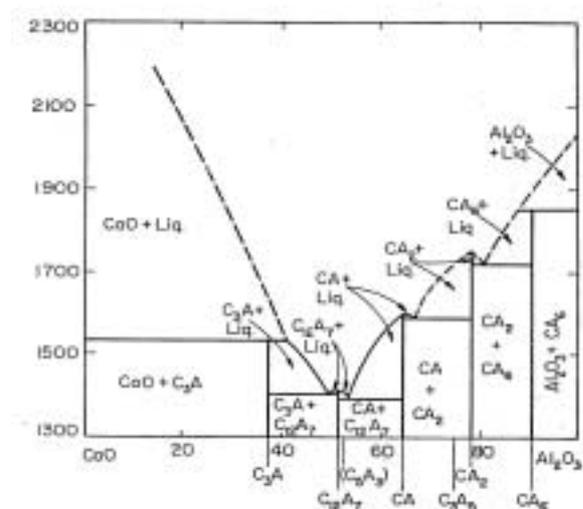


Figure 1 : Diagramme de phase chaux-alumine [1].

Conformément à ce diagramme de phase, la nature des différents aluminates de calcium et leur proportion relative dépendent du rapport $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilisé lors de la fabrication du ciment. Dans notre cas, le procédé de fabrication employé pour le ciment (décrit en partie A) conduit majoritairement aux phases monocalcique CA et dicalcique CA_2 . Les autres phases, minoritaires, sont l'alumine Al_2O_3 et la Mayenite C_{12}A_7 .

Dans d'autres cas, en présence d'une quantité importante d' Al_2O_3 , on peut aussi rencontrer l'hexaluminate de calcium CA_6 . Cependant, cette phase n'est généralement pas souhaitée dans les ciments alumineux puisqu'elle ne participe pas à leur hydratation. La connaissance des domaines d'existence des différents aluminates de calcium constitue un préalable nécessaire à la compréhension des évolutions microstructurales susceptibles d'intervenir dans les bétons réfractaires. Par exemple, l'addition d'une poudre fine d'alumine au ciment alumineux formera à haute température les phases CA_2 et CA_6 à partir du CA initialement présent [2]. Le tableau 1 donne les principales caractéristiques physiques et chimiques des phases anhydres.

Phase	% massique		Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm^3)	Système cristallin
	CaO	Al_2O_3			
C	100		56,08	3,30	Cubique
C_{12}A_7	48,6	51,4	1386,7	2,69	Cubique
CA	35,4	64,6	158,04	2,98	Monoclinique
CA_2	21,7	78,3	260	2,91	Monoclinique
CA_6	8,4	91,6	667,84	3,38	Hexagonal
A		100	101,96	3,98	Rhomboédrique

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des phases anhydres [3].

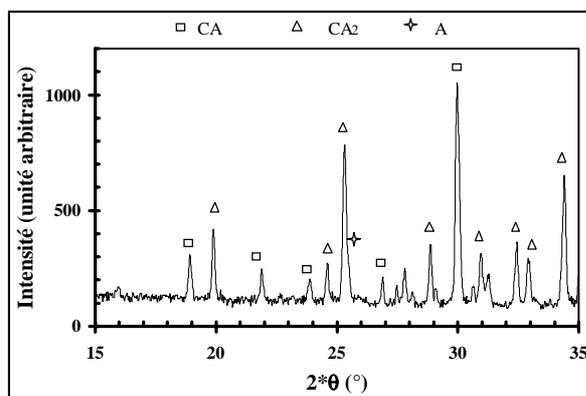


Figure 2 : Diagramme de diffraction X sur poudre du ciment CA14M.

Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X sur la poudre de ciment CA14M montre qu'il est essentiellement composé des phases CA et CA_2 (cf. figure 2). Afin de déterminer la proportion massique de ses constituants, un dosage a été réalisé par comparaison à un étalon mélangé à la poudre à caractériser.

Le rapport des intensités des pics 100 relatifs aux phases CA et CA_2 est voisin de celui rencontré pour le sécar 71, dont Nonnet [4] a tiré la proportion massique des constituants. Ces deux ciments alumineux étant très proches (cf. partie A), nous avons donc choisi de reprendre la composition massique obtenue par Nonnet pour nous permettre une approche quantitative afin d'expliquer nos résultats (cf. tableau 2).

	Phases				Oxydes	
	CA	CA ₂	A	C ₁₂ A ₇	C	A
Proportion massique (%)	56	38	6	<1	28	72

Tableau 2 : Composition massique du ciment CA14M (d'après celle du sécar 71 obtenue par Nonnet [4]).

I.2. HYDRATATION DES ALUMINATES DE CALCIUM

Les différents aluminates de calcium sont plus ou moins susceptibles de s'hydrater en présence d'eau à basse température (de 4°C à 50°C), en provoquant un durcissement du ciment qui varie selon sa composition et les conditions d'hydratation.

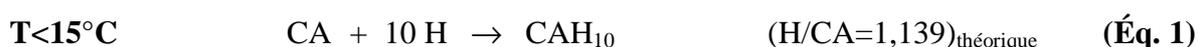
I.2.a. Réactions d'hydratation

L'activité hydraulique d'un ciment alumineux dépend de la nature des différents aluminates de calcium qu'il contient et de leur proportion relative. Chaque aluminat de calcium possède sa propre réactivité vis-à-vis de l'eau, qui peut varier en présence d'une autre phase au sein du ciment. En particulier, Kurdowski (1981) a montré que l'activité hydraulique d'un ciment alumineux dépend du rapport CA/CA₂ [5]. Plus récemment, d'autres études ont confirmé que le degré d'hydratation de la phase CA augmente lorsque le rapport CA/CA₂ diminue [6][7][8]. En outre, le processus de prise hydraulique du ciment semble être accéléré par la présence d'une quantité importante de CA₂. Il est toutefois rapporté dans la littérature que le CA₂ ne possède une réactivité avec l'eau qu'à très long terme [9][10]. Le C₁₂A₇ ne participe que très peu au renforcement des propriétés mécaniques du ciment par hydratation, mais a en revanche une influence marquée sur le degré d'hydratation de la phase CA [11]. Finalement, l'amélioration des propriétés mécaniques au cours de la prise hydraulique du ciment au jeune âge résultant essentiellement de l'hydratation de la phase CA, on ne s'intéressera, dans ce chapitre, qu'à l'hydratation de cette phase. Le tableau 3 donne les principales caractéristiques des hydrates.

Phase	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)	Système cristallin
CAH ₁₀	338,04	1,72	Hexagonal
C ₂ AH ₈	358,12	1,95	Hexagonal
C ₃ AH ₆	378,20	2,52	Cubique
AH ₃	155,96	2,42	Monoclinique

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des phases hydratées [3].

La température est un paramètre important qui influe directement sur le degré d'hydratation des phases anhydres et sur la nature des produits obtenus [12][13][14]. Ainsi, à basse température (<15°C), CAH₁₀ est la principale phase obtenue. Entre 15°C et 30°C, CAH₁₀ est précipité avec les phases C₂AH₈ et AH₃ sous forme amorphe. Au-dessus de 30°C, C₂AH₈ et AH₃ sont formés ensemble et sont rapidement convertis en C₃AH₆ et en gibbsite cristallisée. Les équations 1, 2 et 3 résument les différentes étapes de l'hydratation d'un ciment alumineux. Pour chaque température d'hydratation, la quantité d'eau théorique notée (H/CA) nécessaire à chaque réaction peut alors être calculée.



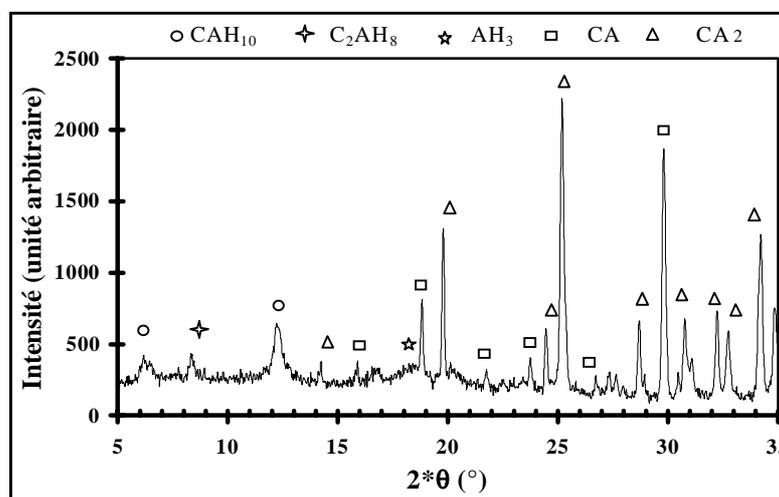
Néanmoins, les domaines d'existence des différents hydrates en fonction de la température peuvent être modifiés par les aspects cinétiques. Par exemple, pour des temps d'hydratation courts, il a été constaté que, pour des compositions proches de notre ciment, CAH₁₀ et C₂AH₈ se forment conjointement jusqu'à 27°C, et qu'après 24 heures, ces deux hydrates ont atteint une cristallinité presque maximale qui n'évolue plus avec le temps [15]. **Dans notre cas, 48 heures de cure à température ambiante (étape 1) suffisent donc, a priori, à l'hydratation des phases anhydres.**

Il est souvent évoqué dans la littérature le rapport eau/ciment (E/C)_{théorique} associé aux différentes réactions d'hydratation. Nous ferons ici la distinction entre la quantité d'eau requise à la stœchiométrie des réactions notée H/CA et la quantité d'eau de gâchage du ciment notée E/C. Pour le calcul de ce rapport E/C, on tiendra compte des proportions massiques des différents constituants du ciment, en particulier, de la proportion de la phase CA. Dans le cas du ciment CA14M et dans l'hypothèse d'une hydratation complète du CA, les valeurs de H/CA données dans les équations 1,2 et 3 conduisent à des rapports E/C de 0,64, 0,35 et 0,25 respectivement. Dès lors, compte tenu des produits d'hydratation auxquels on s'attend à l'issue des étapes 1 puis 2, qui correspondent aux équations 2 et 3, le rapport E/C choisi de 0,33 semble être un bon compromis entre les deux valeurs théoriques, compatible également avec une bonne coulabilité de la pâte de ciment (aspects rhéologiques).

La figure 3 présente le diagramme obtenu par diffraction des rayons X sur le matériau CA14M-0,33 à l'issue de l'étape 1. Les hydrates formés sont ceux attendus : CAH₁₀, C₂AH₈ et AH₃. En accord avec les résultats de Gimet [15], les hydrates CAH₁₀ et C₂AH₈ sont

partiellement cristallisés à l'issue de ces premières 48 heures, alors que AH_3 est amorphe. Le rapport des intensités des pics $I_{\text{CA}}/I_{\text{CA}_2}$ qui valait 1,5 avant hydratation n'est plus que de 0,86 à l'issue de cette étape. Cette diminution de la proportion CA/CA_2 confirme la bonne réactivité de la phase CA vis-à-vis de l'hydratation.

Figure 3 : Diagramme de diffraction RX du ciment CA14M-0,33 à l'issue de l'étape 1 (étuvage).



I.2.b. Mécanisme d'hydratation

Le mécanisme de l'hydratation est assez bien détaillé dans la littérature. A partir d'études thermodynamiques, la chronologie des différentes réactions d'hydratation d'un ciment et l'effet de la température sur la formation des hydrates ont été étudiés [16]. Les techniques habituellement utilisées pour comprendre le mécanisme de l'hydratation sont la calorimétrie et l'analyse chimique de suspensions diluées. Cottin propose un mécanisme s'appuyant sur la théorie de Le Chatelier selon laquelle la dissolution des espèces présentes dans une solution diluée de ciment est suivie par la précipitation des germes d'hydrates [17]. En effet, l'hydratation débute par la dissolution rapide et congruente des phases anhydres, puis par la germination des hydrates qui précipitent alors massivement lorsque la concentration de la solution en ions Ca^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ devient importante.

La figure 4.a montre le comportement calorimétrique d'une solution de ciment diluée dans l'eau pure. Un premier pic exothermique, aigu, apparaît immédiatement après la mise en solution du ciment et correspond à la dissolution des anhydres. Un deuxième pic, plus large, apparaît au bout d'un certain temps et correspond à la précipitation des hydrates. La durée comprise entre ces deux pics est appelée la "période dormante". Pendant cette période a lieu la nucléation des hydrates (zone 2) qui, lorsqu'ils deviennent trop gros, précipitent (zone 3). La solution s'appauvrit alors en ions Ca^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (cf. figure 4.b).

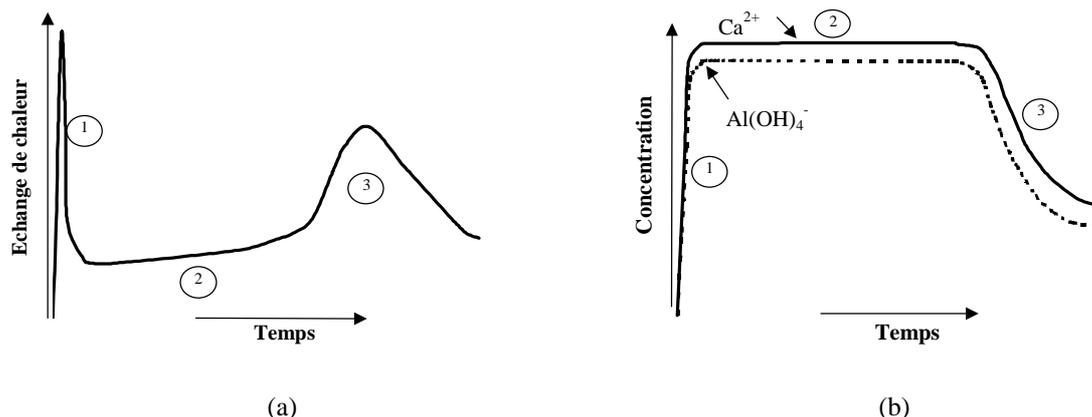


Figure 4 : Courbes de calorimétrie (a) et d'analyse chimique (b) d'un ciment hydraté à 20°C, d'après Cottin [1].

Dans notre cas, la précipitation des hydrates a été observée en suivant l'évolution de la température du mélange CA14M-0,33 (cf. figure 5).

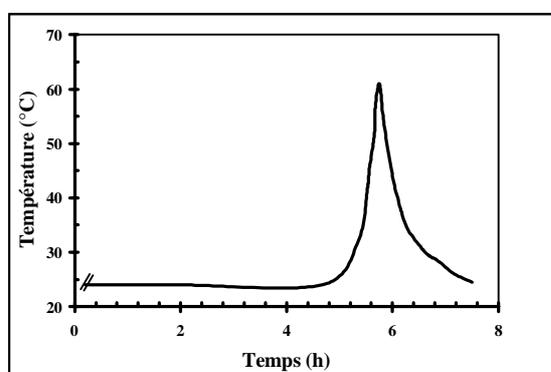


Figure 5 : Evolution de la température dans une pâte de ciment CA14M avec E/C=0,33.

Le temps écoulé, entre l'élaboration de la pâte de ciment, son coulage dans le moule et le début de prise de température (~5 min), ne permet pas d'observer le premier pic exothermique relatif à la dissolution des anhydres. En revanche, environ 6 heures après le coulage, la précipitation des hydrates est bien marquée par un pic exothermique (pic de la zone 3 de la figure 4.a).

I.2.c. Conversion des hydrates

Dans les conditions usuelles, l'hydratation débute par la formation d'hydrates métastables : CAH_{10} à basse température et C_2AH_8 à température ambiante. Une fois formés, ces hydrates évoluent avec le temps en se transformant en C_3AH_6 qui est la forme hydratée la plus stable [4][18][19]. C'est le phénomène de "**conversion**" des hydrates dont les réactions sont les suivantes :



Les travaux de Edmonds et de Majumdar (1989), portant sur l'hydratation du sécar 71 à 20°C, ont montré que C_3AH_6 et C_2AH_8 commencent seulement à apparaître par conversion du CAH_{10} au bout de 28 jours [20]. La conversion peut alors être accélérée par une augmentation de la température : à 90°C, la conversion des hydrates en C_3AH_6 intervient en une dizaine de minutes [19]. De plus, quel que soit le produit de conversion, l'eau libérée par les réactions peut en partie être captée par les grains restés anhydres pour former directement les hydrates C_2AH_8 ou C_3AH_6 . Si le mécanisme de dissolution-précipitation des hydrates est communément proposé pour l'hydratation des ciments alumineux, le processus de conversion semble être plus complexe dans le cas de la conversion directe de CAH_{10} en C_3AH_6 . Certaines études ont montré que l'hydrate C_2AH_8 se forme à partir de CAH_{10} et disparaît très rapidement lorsque C_3AH_6 commence à nucléer [21]. Les auteurs de ces travaux proposent alors un mécanisme de diffusion à l'état solide de l'eau à travers la couche d'hydrates formée en surface des grains [21][22].

Ce phénomène de conversion s'accompagne d'une part d'une libération d'eau et, d'autre part, d'un important changement de volume interne des phases (tableau 4).

Température (°C)	Produit d'hydratation	Changement de volume (%) associé à la conversion du CAH_{10}
<15	CAH_{10}	
Entre 15 et 30	C_2AH_8/AH_3	-37
>30	C_3AH_6	-53

Tableau 4 : Effet de la température sur les produits résultant de l'hydratation du ciment [3].

Ces changements de volume des hydrates sont alors responsables de l'augmentation de la porosité globale du matériau et de la dégradation des propriétés mécaniques. Par conséquent, ce processus inévitable doit être pris en compte dans l'optimisation des propriétés d'un béton en service [23]. La température qui agit directement sur ce processus est donc un paramètre important qui doit être contrôlé à toutes les étapes du protocole d'élaboration. A titre d'exemple, la figure 6 illustre cet aspect en montrant les variations en fonction du rapport E/C des valeurs de la résistance en compression d'un ciment dont les hydrates sont métastables dans le premier cas (courbe 1) et stables dans le second (courbe 2).

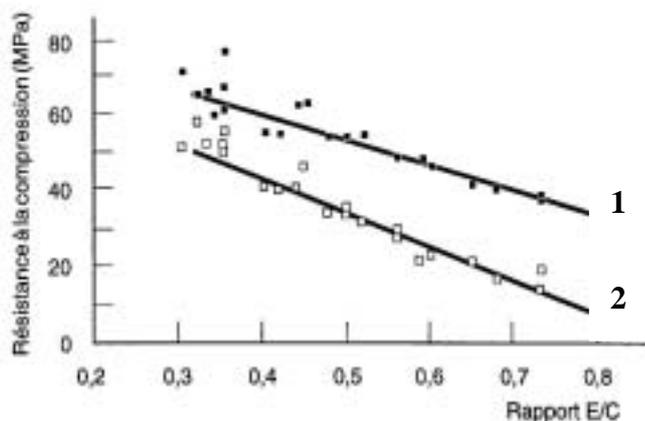


Figure 6 : Effet de la nature des hydrates formés (CAH_{10} et C_3AH_6 respectivement cas 1 et 2) sur la résistance à la compression d'un béton [23].

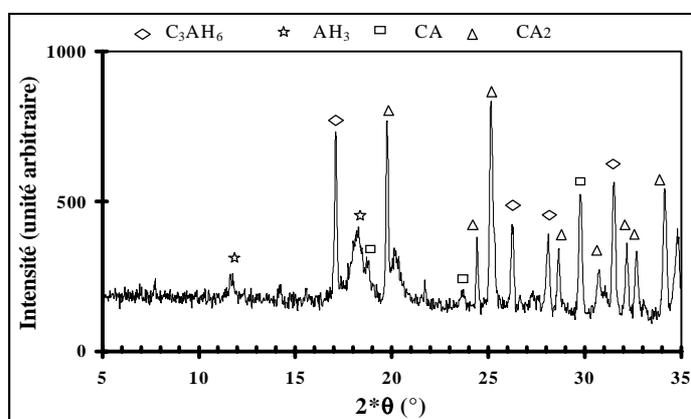


Figure 7 : Diagramme de diffraction RX du ciment CA14M-0,33 à l'issue de l'étape 2.

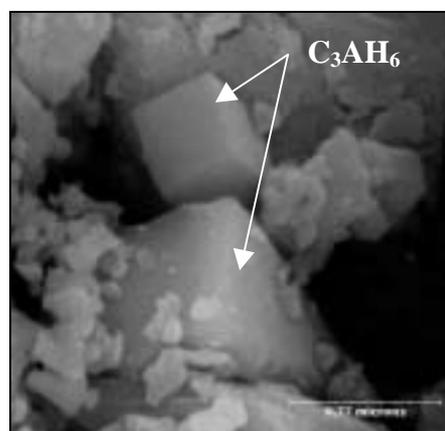


Figure 8 : Micrographie du ciment CA14M-0,33 traité 48h à 110°C.

La figure 7 présente le diagramme de diffraction X obtenu sur le matériau CA14M-0,33 à l'issue de l'étape 2. L'analyse de ce diagramme montre que le protocole d'élaboration du matériau permet d'obtenir, pour un rapport E/C égal à 0,33, un état de référence stabilisé par la formation des hydrates C_3AH_6 et AH_3 . Ainsi, pendant l'étape 1 du protocole (48h à température ambiante), nous avons vu que les hydrates CAH_{10} et C_2AH_8 se formaient simultanément (cf. figure 3). Une partie des hydrates CAH_{10} a pu alors être convertie en C_2AH_8 en libérant de l'eau susceptible d'avoir hydraté les grains de CA restés anhydres. Dans la seconde étape, tous les hydrates formés auparavant sont convertis en hydrates stables C_3AH_6 et AH_3 , seuls présents après 48h à 110°C. De plus, le taux de conversion semble être important dans notre cas puisque la quantité de CA resté anhydre a nettement diminué (cf. figure 7). **L'étuvage à 110°C conduit donc à l'obtention rapide d'un matériau à structure thermodynamiquement stable et permet de plus l'élimination de**

l'eau résiduelle n'ayant pas servi à l'hydratation. La perte de masse après étuvage a été évaluée à 8,3%. Ramenée à la quantité d'eau de gâchage ($E/C=0,33$), cette perte de masse montre qu'environ 66.5% de l'eau introduite est utilisée pour la formation des hydrates. La proportion massique de CA resté anhydre, donnée par la formule suivante, est donc estimée à 14%.

$$\left(1 - \frac{(E_{\text{liée}} / CA)}{(H/CA)_{\text{théorique}}}\right) \times 100 \quad (\text{Éq. 7})$$

Le choix du rapport E/C est donc primordial puisqu'il doit prendre en compte les éléments précédemment cités et schématisés sur le diagramme ci-dessous :

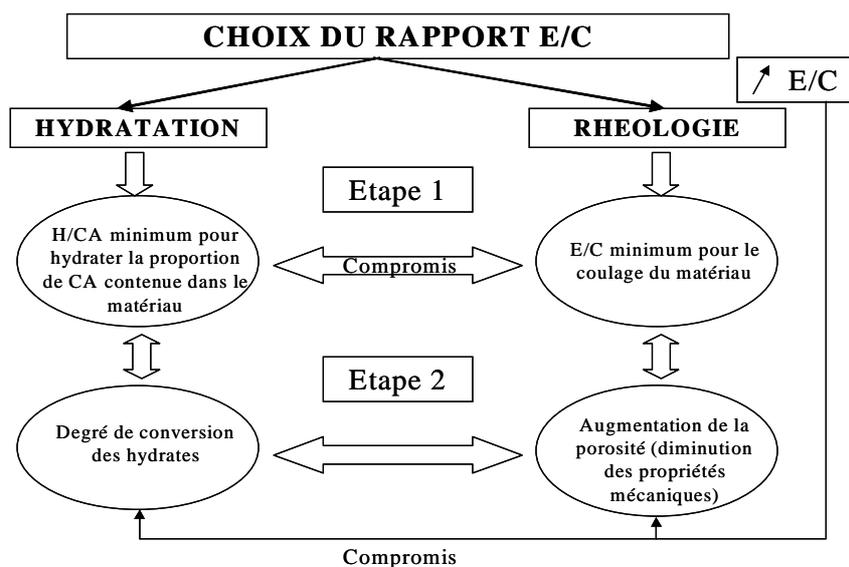


Figure 9 : Diagramme des éléments à prendre en compte pour le choix du rapport E/C.

I.3. DESHYDRATATION DU CIMENT

I.3.a. Transformations des hydrates avec la température

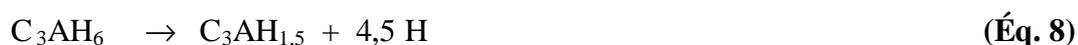
La déshydratation de la pâte de ciment coulée avec un rapport E/C=0,33 a été caractérisée par analyses thermiques ATG/ATD et diffraction des rayons X. L'objectif de cette partie est d'identifier les hydrates formés à l'issue de chaque étape du protocole et de quantifier la quantité d'eau de constitution qui leur est associée.

La décomposition thermique des hydrates a fait l'objet de nombreux travaux qui sont résumés par Richard [12]. Il s'avère qu'elle dépend, entre autres, de la nature du matériau (hydrate formé à partir de CA pur ou de ciment), des caractéristiques physiques des échantillons (poudre, massif, porosité), ainsi que des paramètres expérimentaux (vitesse d'échauffement, pression). De ce fait, l'attribution des pics ATD reste très délicate et les résultats obtenus varient selon les auteurs. Néanmoins, pour l'interprétation de nos résultats, nous retiendrons les travaux effectués sur un ciment alumineux hydraté dans des conditions proches des nôtres (cf. tableau 5).

Hydrates	Température du pic de déshydratation (°C)	Auteurs
CAH ₁₀	150	Gimet [15]
CAH ₁₀	170-190	Richard [12]
C ₂ AH ₈	100 et 250	Richard [12]
AH ₃	260	Richard [12]
C ₃ AH ₆	310	Nonnet [4]

Tableau 5 : Températures de décomposition des hydrates d'après différents auteurs.

Les travaux de Majumdar [20], concernant la déshydratation de C₃AH₆, mettent en évidence une première étape qui conduit, à une température inférieure à 275°C, à un hydrate contenant 1,5 mole d'eau C₃AH_{1,5}. Kuzel [24] proposait une décomposition de cet hydrate en C₁₂A₇H et en CH confirmée par Richard. Ces décompositions peuvent être décrites par les réactions suivantes :



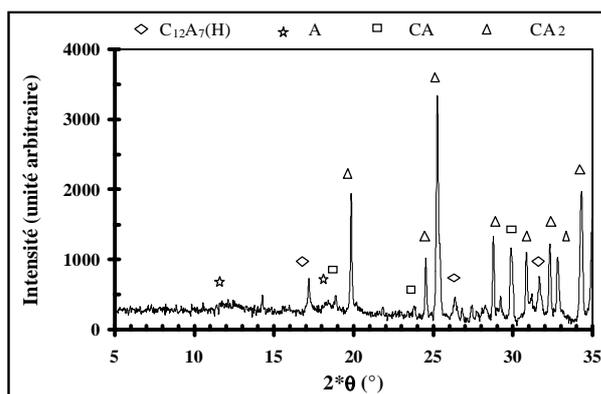


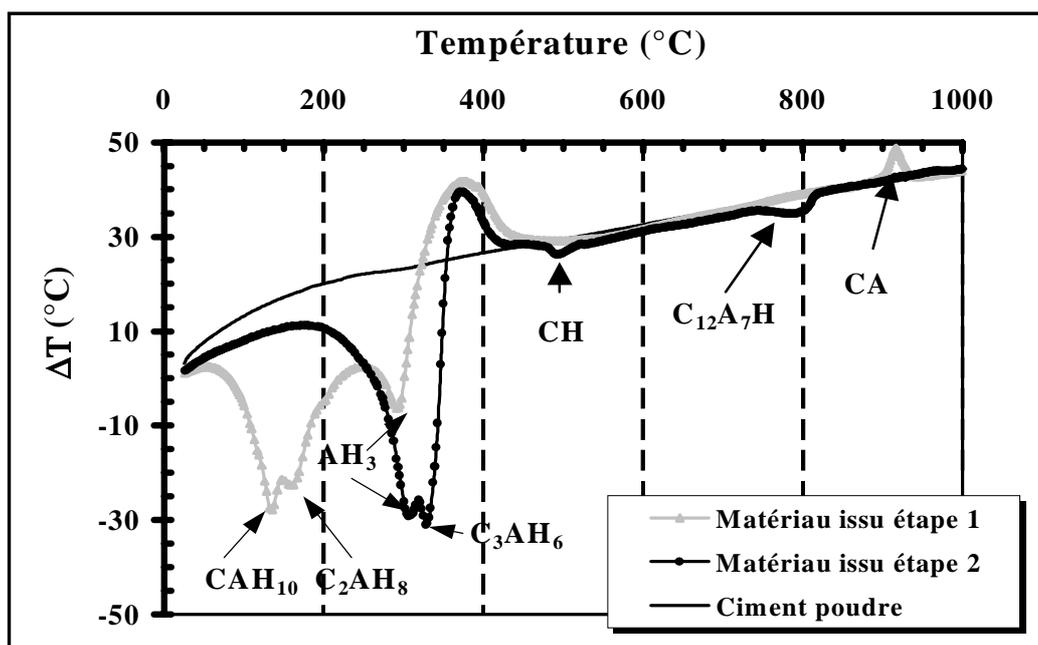
Figure 10 : Diagramme de diffraction RX du ciment traité à 600°C.

La figure 10 présente le diagramme de diffraction RX du ciment traité à 600°C. Il révèle la présence d'un hydrate produit de la déshydratation de C_3AH_6 . Il s'agit peut-être du composé $C_3AH_{1,5}$, qui est la forme condensée du système $\{C_{12}A_7H, C\}$, la chaux étant dispersée dans la structure lâche de $C_{12}A_7H$. L'élargissement du fond continu à $2\theta = 12^\circ$ est attribuable à la présence d'un composé alumineux amorphe issu de la déshydratation de AH_3 .

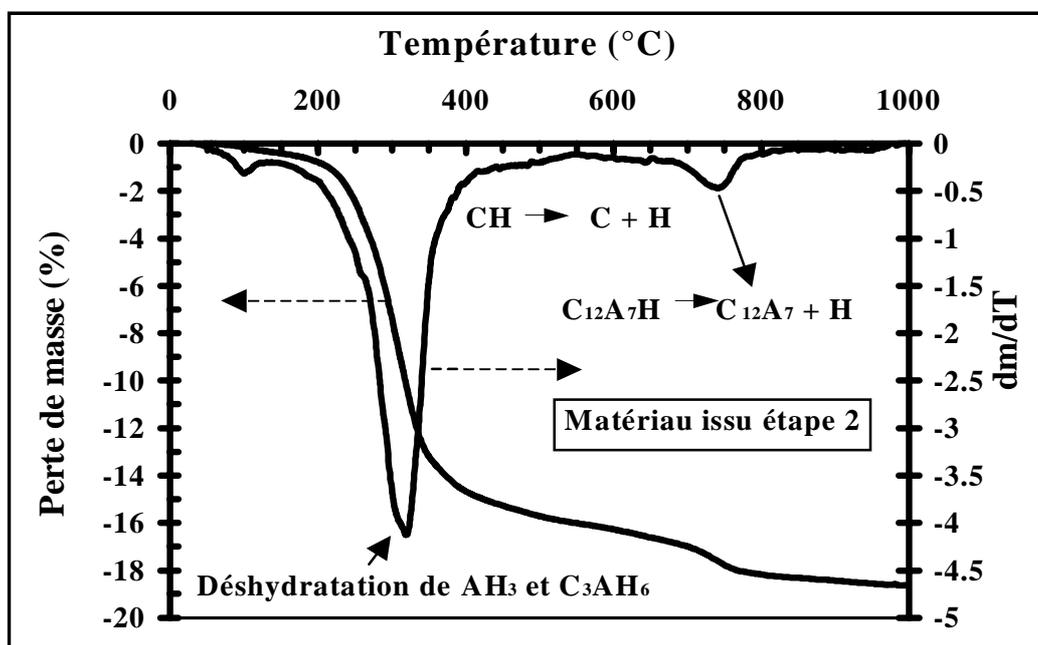
Les analyses thermiques différentielles réalisées sur le matériau CA14M-0,33 après chacune des deux étapes sont présentées sur la figure 11.a. Elles ont été effectuées sur poudre (masse 70 mg) pour une vitesse d'échauffement de 15°C/min (cf. partie A).

Pour le matériau issu de l'étape 1, les premiers pics de décomposition des hydrates centrés sur 138°C et 163°C sont relatifs aux déshydratations combinées des phases CAH_{10} et C_2AH_8 . Un troisième pic centré sur 295°C correspond à la déshydratation de AH_3 . Le pic exothermique observé à 900°C est attribué à la cristallisation de la phase CA. Le traitement thermique de 48h à 110°C (étape 2) conduit à un état stabilisé du matériau pour lequel, seuls sont présents les hydrates C_3AH_6 et AH_3 . Les premiers pics ATD sont dans ce cas relatifs à la déshydratation de la gibbsite AH_3 qui débute vers 210°C et de C_3AH_6 vers 320°C. Le pic lié à la décomposition thermique de la phase CH est observé vers 450°C. A partir de 750°C, le complexe hydraté $C_{12}A_7H$ se déshydrate. La cristallisation de la phase CA intervient à 900°C mais n'est pas perceptible. Ces températures de décomposition des hydrates sont en accord avec celles observées par Richard et Gimet [12][15]. Les pics exothermiques qui apparaissent vers 400°C pour les deux matériaux sont attribués à la présence de traces d'oléine, utilisée comme agent de démoulage.

La perte de masse du matériau issu de l'étape 2 (170 mg de poudre) en fonction de la température a été suivie par analyse thermogravimétrique pour une vitesse d'échauffement de 15°C/min (figure 11.b). On remarque tout d'abord une légère perte de masse dès 80°C. A partir de 200°C, la chute devient brutale puis s'adoucit à partir de 400°C. Une nouvelle perte de masse significative apparaît vers 750°C. Globalement, la perte totale de masse enregistrée à la fin du traitement thermique est d'environ 18%.



(a)



(b)

Figure 11 : Analyses thermodifférentielle (a) et thermogravimétrie (b) du matériau CA14M-0,33.

La dérivée de la courbe ATG met en évidence les effets attribués à la déshydratation, à 110°C, entre 200°C et 400°C et à 750°C. Le premier effet provient du départ de l'eau libre résiduelle après étuvage à 110°C. En effet, la même expérience réalisée sur le matériau massif (non broyé) ne révèle pas de perte de masse avant 180°C. Le second effet est relatif à la déshydratation de AH₃ et C₃AH₆. Enfin, CH se déshydrate en chaux vers 450°C et C₁₂A₇H en C₁₂A₇ vers 750°C. En résumé, l'identification par ATD-ATG des phases présentes dans le matériau aux différentes températures et les pertes de masse associées aux décompositions thermiques sont reportées dans le tableau 6.

	21°C Etape 1	110°C Etape 2	400°C	600°C	850°C
Phases présentes	A, CA, CA ₂ CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ AH ₃	A, CA, CA ₂ C ₃ AH ₆ , AH ₃	A, CA, CA ₂ CH, C ₁₂ A ₇ H	A, CA, CA ₂ C, C ₁₂ A ₇ H	A, CA, CA ₂ C ₁₂ A ₇ , C
Etat observé par ATG		L'eau piégée éliminée	C ₃ AH ₆ et AH ₃ déshydratés	CH déshydraté	C ₁₂ A ₇ H déshydraté
Perte de masse ΔM/M₀		0,5%	16%	Très faible	1,5%
ΔM/M_{eau de gâchage}		1,85% (+33,5% par étuvage)	59,12%		4,80%

Tableau 6 : Identification des phases présentes dans le matériau CA14M-0,33 en fonction de la température.

Nos résultats semblent donc se rapprocher des conclusions de Kuzel [24] et Ball [25] selon lesquelles les produits de la déshydratation de C₃AH₆ sont les phases C₁₂A₇H et CH. A partir de la quantité d'eau liée donnée par ATG, en ne considérant que l'hydratation de la phase CA suivant la réaction : $3 CA + 12 H \rightarrow C_3AH_6 + 2 AH_3$ (H/CA=0,456)_{théorique}, la proportion massique de chacune des phases présentes dans le matériau à l'issue de l'étape 2 peut alors être estimée (cf. tableau 7).

Phase	A	CA	CA ₂	C ₃ AH ₆	AH ₃
Proportion massique (%)	4,9	6,41	31,18	31,53	25,98

Tableau 7 : Proportion massique des phases contenues dans le matériau CA14M-0,33 à l'issue de l'étape 2.

I.3.b. Evolution dilatométrique et propriétés élastiques du ciment au cours de la déshydratation

Au cours de la déshydratation, le départ des molécules d'eau qui participent à l'édifice cristallographique du matériau entraîne une réorganisation importante de la microstructure qui conduit à une évolution des propriétés physiques et mécaniques. Ce paragraphe présente les variations dilatométriques et d'élasticité au sein du matériau CA14M-0,33, induites par un traitement thermique consistant en une montée en température à 5°C/min, classiquement utilisé pour la cuisson de ce type de réfractaire.

Dilatométrie :

L'évolution dilatométrique du matériau CA14M-0,33 issu de l'étape 2 est reportée sur la figure 12. Jusqu'à 150°C, la dilatation du matériau est linéaire. A partir de cette température, le matériau subit un retrait très brutal, atteignant 1,5% à 400°C. Au delà, le retrait s'adoucit et le matériau se dilate à nouveau jusqu'à 900°C. Ces variations dilatométriques sont la conséquence des différentes transformations des hydrates (de AH₃ et C₃AH₆ entre 200°C et 400°C et de CH vers 450°C). En utilisant les résultats de dilatométrie et d'ATG, il est possible d'obtenir l'évolution de la masse volumique du matériau en fonction de la température de traitement (avec $\Delta\rho/\rho_0 \approx \Delta m/m_0 - 3\Delta l/l_0$, cf. figure 13). La comparaison de cette courbe aux mesures de masse volumique réalisées par imbibition, sur des échantillons traités à différentes températures, montre un accord satisfaisant compte tenu de la précision expérimentale. On observe une diminution brutale de la masse volumique lors de la déshydratation du matériau et le retrait dilatométrique s'accompagne d'une très forte augmentation de la porosité ouverte qui passe alors de 24.5% à 110°C à 46.7% à 600°C. Sur la base des variations de masses volumiques des constituants (cf. tableau 3) et de l'évolution de la composition du matériau, on peut estimer les variations du volume solide, induites par la déshydratation des phases AH₃ et C₃AH₆ (cf. tableau 8).

Pour 100 g de matériau	Avant déshydratation (110°C)			Après déshydratation (400°C)					
	Phase	{A+CA+CA ₂ }	C ₃ AH ₆	AH ₃	{A+CA+CA ₂ }	C ₁₂ A ₇ H	CH	A	(H)
Masse (g)		42,49	31,53	25,98	42,49	16,73	7,94	17	(15,86)
Volume solide (cm ³)		14,10	12,51	10,75	14,10	7,5	3,55	4,27	
Volume solide total (cm ³)			37,35			29,42			

Tableau 8 : Volumes des phases attendues dans le matériau C14M-0,33 avant et après déshydratation.

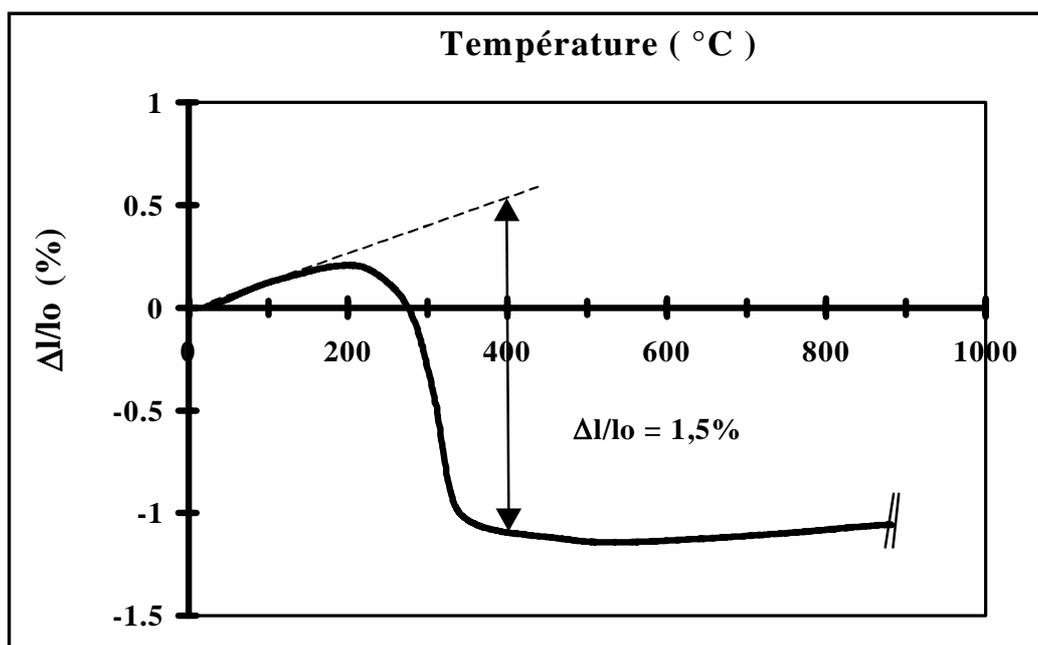


Figure 12 : Effet de la déshydratation des hydrates sur l'évolution dilatométrique du ciment CA14M-0,33.

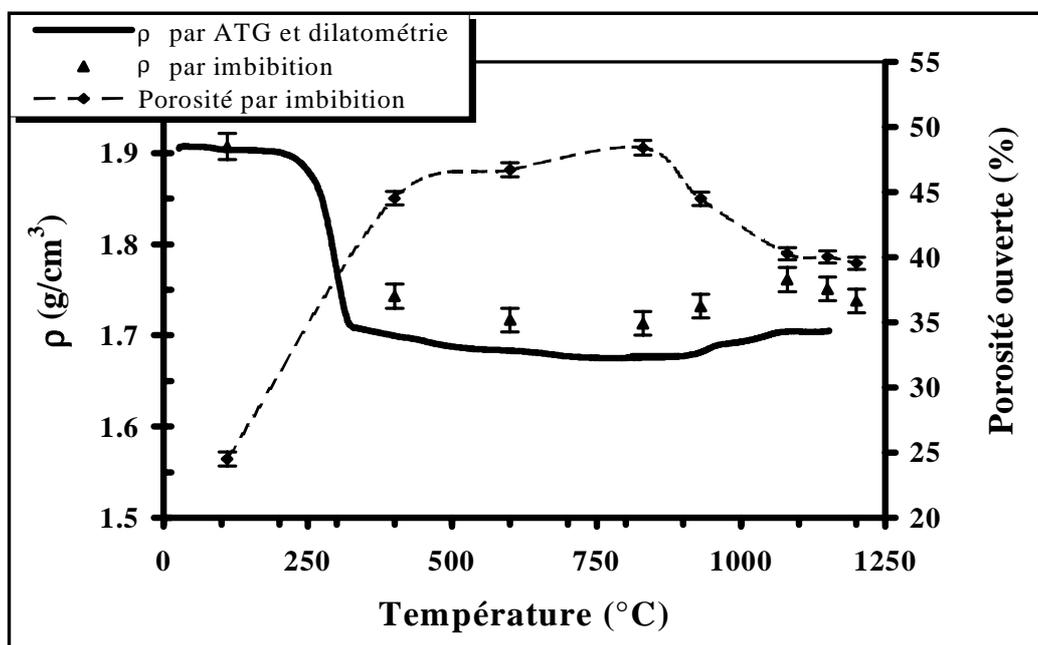


Figure 13 : Masse volumique et porosité mesurées par imbibition et calculées à partir des données de dilatométrie et d'ATG du ciment CA14M-0,33 traité à différentes températures.

La variation du volume solide lors de la déshydratation est alors estimée pour notre matériau à -21%, ce qui correspondrait à un retrait linéique de 7%. La différence entre cette valeur et le retrait macroscopique observé sur la courbe dilatométrique (1,5%), est attribuable à une forte augmentation de la porosité qui accompagne la contraction volumique des hydrates. Le fort retrait volumique des phases peut, de plus, être générateur de contraintes internes qui créent un réseau de microfissures au sein du matériau.

Après la déshydratation de AH_3 et C_3AH_6 , les variations dilatométriques du matériau sont très faibles entre 400°C et 900°C. La déshydratation des phases CH et $C_{12}A_7H$ ne semble pas avoir d'impact décelable sur les variations dilatométriques du matériau.

Module d'élasticité :

Le comportement mécanique du matériau a également été étudié en suivant l'évolution du module d'Young en fonction de la température, via la mesure de vitesse de propagation ultrasonore (cf. partie A) et après correction des résultats de perte de masse (à 5°C/min) et des variations de longueur du matériau (équation 10).

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^2 \cdot \left(1 - \frac{\Delta l}{l_0} \right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta m}{m_0} \right) \quad (\text{Éq. 10})$$

Le résultat donné en figure 14 montre une décroissance régulière au cours de la montée en température jusqu'à 280°C, suivie d'une diminution drastique du module (65%) jusqu'à 400°C. Cette chute de module intervient en même temps que le retrait dilatométrique du matériau.

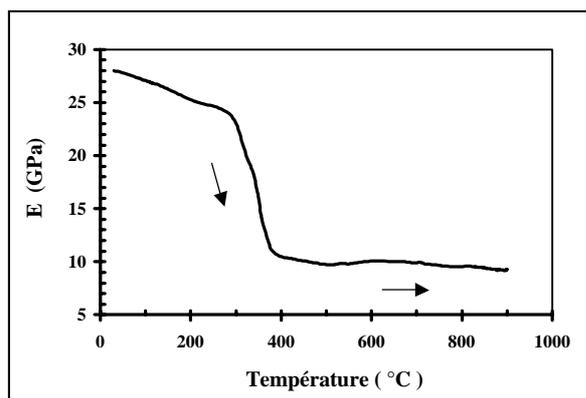


Figure 14 : Evolution du module d'Young du matériau CA14M-0,33 étuvé 48h à 110°C.

Cet effet est attribuable aux transformations de phases et à l'évolution de la microstructure qui en résulte. Une partie peut provenir d'une variation des modules intrinsèques lors de la transformation des hydrates en anhydres. Cette variation n'a pu être quantifiée en raison de la méconnaissance des valeurs de modules intrinsèques aux hydrates, mais on peut penser que le passage

d'une microstructure dense, rigidifiée par le réseau d'hydrates, à une microstructure lâche pour laquelle une partie des phases se retrouve amorphe, entraîne une diminution de module. Cependant, la très forte augmentation de porosité ouverte et la création de microfissures pendant ce processus, semblent être les causes majeures de cette chute de module.

I.4. EVOLUTION DU CIMENT A HAUTE TEMPERATURE

I.4.a. Cristallisation du CA

La déshydratation des phases CH et $C_{12}A_7H$ aboutit vers $900^{\circ}C$ à la recristallisation de la phase CA (cf. figure 15). Les résultats de DRX obtenus par Nonnet [4], concernant l'évolution des phases C et $C_{12}A_7$, issues de la déshydratation de CH à $450^{\circ}C$ et $C_{12}A_7H$ à $750^{\circ}C$, montrent que, dans un premier temps, la source de calcium pour former CA provient de la chaux libre. Mais rapidement, $C_{12}A_7$ est consommé, la réaction pouvant se poursuivre jusqu'à $1000^{\circ}C$. L'analyse des diagrammes RX (cf. figure 15) du ciment cuit à $850^{\circ}C/1h$ puis à $950^{\circ}C/1h$, montre que la formation du CA est associée à la consommation du $C_{12}A_7$. De plus, à $950^{\circ}C$, le ciment contient encore du $C_{12}A_7$, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Nonnet.

La formation du CA débute à $900^{\circ}C$ et s'accompagne d'un léger mais brusque retrait dilatométrique (cf. figure 16). Ce retrait peut s'expliquer par la contraction volumique des phases solides lors de la réaction suivante :



A la même température, le module d'Young marque une légère décroissance. Cette diminution peut s'expliquer, comme dans le cas de la déshydratation, par la réorganisation de la microstructure associée à la contraction volumique des phases. Cette diminution de module peut aussi être la conséquence directe de la variation des propriétés élastiques des phases. En effet, la réaction de formation du CA consomme une quantité importante d'alumine dont le module est élevé par rapport à celui du produit formé (environ 4 fois celui du CA).

I.4.b. Enrichissement des phases en alumine

A $1000^{\circ}C$, les phases désormais présentes dans le matériau sont l'alumine, le CA et le CA_2 initialement présent. A partir de la composition du matériau après déshydratation, la proportion massique et volumique de chaque phase peut être calculée (cf. tableau 9). On retrouve la proportion originelle de CA au sein du ciment CA14M.

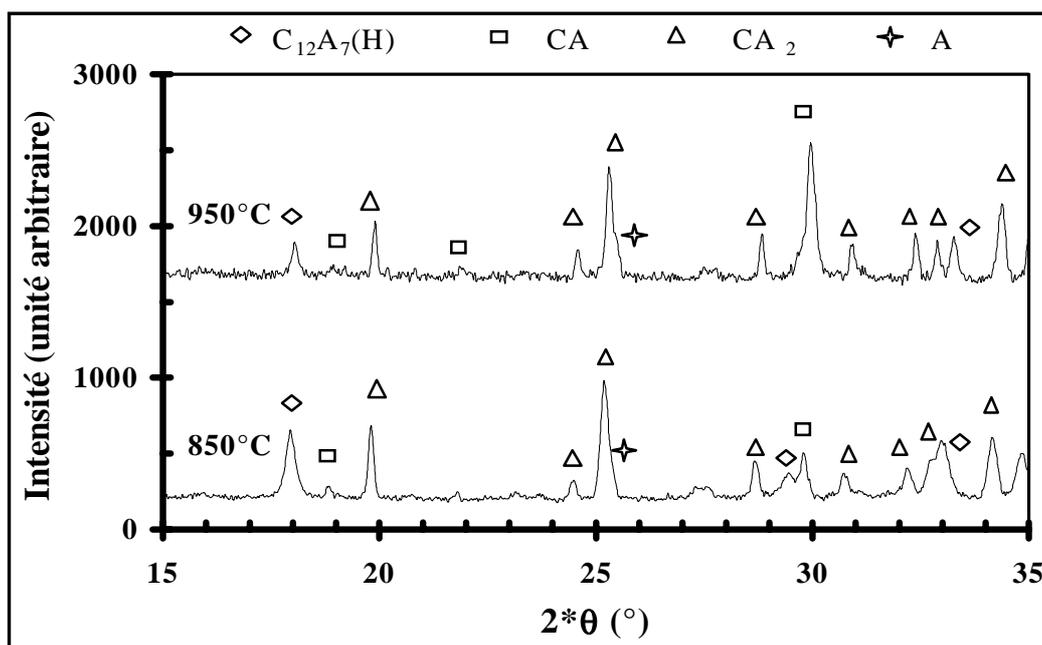


Figure 15 : Diagrammes de diffraction RX du matériau CA14M-0,33 traité à 850°C et 950°C.

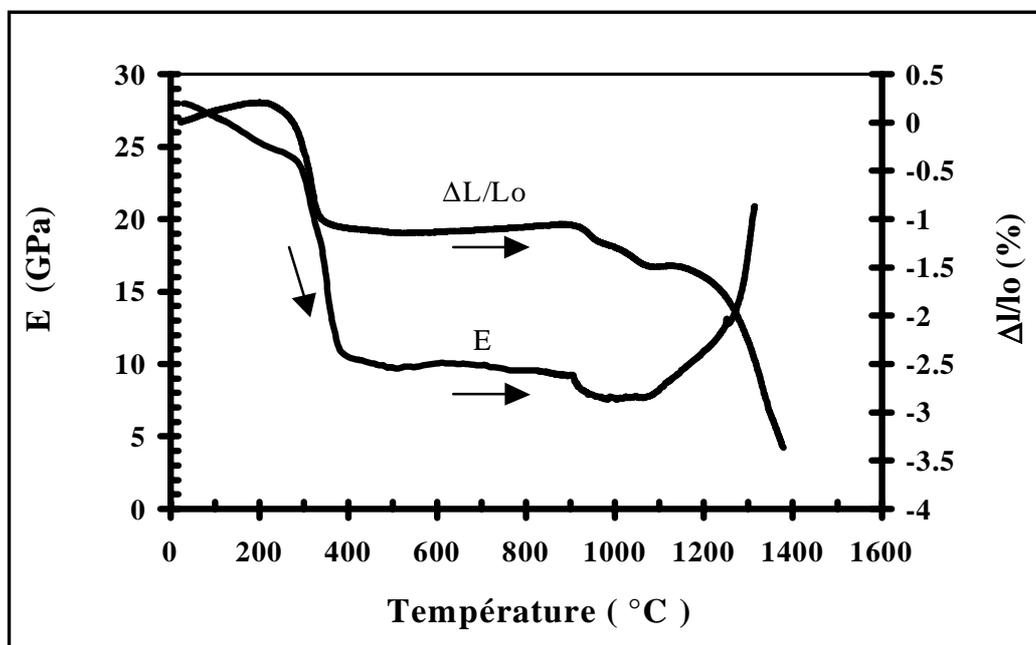


Figure 16 : Evolutions dilatométrique et d'élasticité du matériau CA14M-0,33 en fonction de la température (5°C/min).

Phase	Après formation du CA (1000°C)			Après formation du CA ₂ (1200°C)		
	A	CA	CA ₂	A	CA	CA ₂
Proportion massique (%)	6	56	38	0	46,7	53,3
Proportion volumique (%)	4,5	56,5	39	0	46	54

Tableau 9 : Composition massique attendue pour le ciment à 1000°C après formation du CA et à 1200°C après formation du CA₂.

A haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$), ces phases peuvent fritter séparément ou réagir entre elles pour former les différents aluminates de calcium prévus par le diagramme de phase chaux-alumine. Criado [2] a étudié par dilatométrie la formation de CA₂ et CA₆ à partir d'un mélange d'alumine α et de CA. D'après l'auteur, ces deux composés commencent à fritter vers 1100°C et réagissent ensuite entre 1200°C et 1400°C pour former CA₂. Au-delà de 1400°C, si le mélange contient assez d'alumine, CA₆ se forme par réaction entre l'alumine et le CA₂. Givan et MacZura ont identifié l'apparition de CA₂ entre 1000°C et 1300°C, et de CA₆ à partir de 1400°C [26]. Les réactions qui conduisent à CA₂ et CA₆ entraînent dans les deux cas une augmentation de volume (cf. équations 12 et 13).

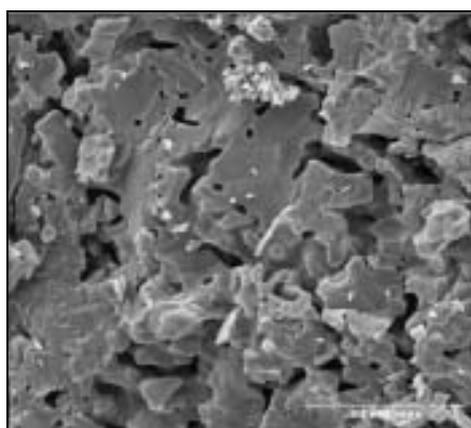
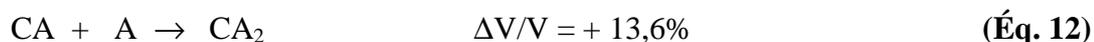


Figure 17 : Micrographie du ciment traité à 1550°C.

La densification du matériau, associée au début du frittage, est alors contrariée par la formation expansive de la phase CA₂, qui se traduit par une légère dilatation entre 1100°C et 1200°C (cf. figure 16). Par ailleurs, la formation de CA₂ n'entraîne pas de variation notable de la porosité ouverte du ciment entre 1050°C et 1200°C (cf. figure 13).

En considérant la composition du matériau avant et après la formation de CA₂, la variation du module d'Young du matériau peut être estimée à l'aide de la formule de

Reuss [27], considérée comme la plus pertinente dans le cas des matériaux hétérogènes (cf. partie A).

$$\frac{1}{E} = \frac{f_A}{E_A} + \frac{f_{CA}}{E_{CA}} + \frac{f_{CA_2}}{E_{CA_2}} \quad (\text{Éq. 14})$$

où f_i et E_i sont respectivement la fraction volumique et le module élastique de la phase i .

Bien que cette approche n'ait qu'une valeur indicative (puisqu'elle ne prend pas en compte ici l'évolution de la porosité au cours du cycle thermique), elle donne malgré tout la tendance suivie par la variation du module intrinsèque du matériau. Dans ce cas, le calcul des modules conduirait à une diminution (de 125 GPa à 121 GPa). La formation de CA_2 devrait donc se traduire par une baisse de module. L'effet inverse, constaté à 1100°C sur la courbe de la figure 16, peut s'expliquer par un début de consolidation du matériau (amélioration des contacts grain-grain, résorption partielle de la porosité globale). Après 1200°C et jusqu'à la fin du traitement thermique, la densification du ciment par frittage du mélange CA et CA_2 se poursuit. On observe alors un fort retrait dilatométrique et une augmentation régulière du module d'élasticité. La phase CA_6 n'est pas formée puisque le matériau ne contient plus l'alumine nécessaire à sa formation, observation confirmée par diffraction des rayons X.

II. COMPOSITION DE CIMENT ET D'ALUMINE : C21A79

Dans le chapitre précédent, nous avons identifié les différentes transformations des phases cimentaires au cours d'un cycle thermique et les variations dilatométriques et d'élasticité qu'elles induisent. Les réactions chimiques intervenant au sein du ciment, depuis son hydratation jusqu'à son traitement à haute température, peuvent être différentes en présence d'une quantité importante d'alumine, en particulier la formation de la phase CA_6 à haute température n'apparaît pas dans le cas du ciment seul. Nous présentons ici les évolutions de la microstructure et des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un mélange d'alumine fine et de ciment de composition proche d'une phase liante d'un béton réfractaire. La démarche employée pour cette étude a été la même que celle utilisée dans le cas du ciment seul CA14M-0,33.

Le mélange étudié, référencé C21A79, est constitué de 21% de ciment et de 79% d'alumine fine (cf. tableau 10). Sa teneur en ciment a été ramenée à celle contenue dans la phase liante d'un béton réfractaire type contenant environ 5,4% de ciment (cf. partie A). Le protocole d'élaboration est celui décrit dans le chapitre I de cette même partie. Comparé au

rapport E/C utilisé pour couler le ciment CA14M-0,33, le rapport de 0,92 choisi ici peut sembler excessif. Néanmoins, nous avons voulu conserver l'intégralité des constituants du béton réfractaire équivalent, en considérant que les 5% d'eau contribuent essentiellement à hydrater les 5,4% de ciment (cf. partie A).

Constituant	Proportion massique (%)
Ciment CA14M	21
Alumine fine	79
Eau *	20
Adjuvant *	0,19

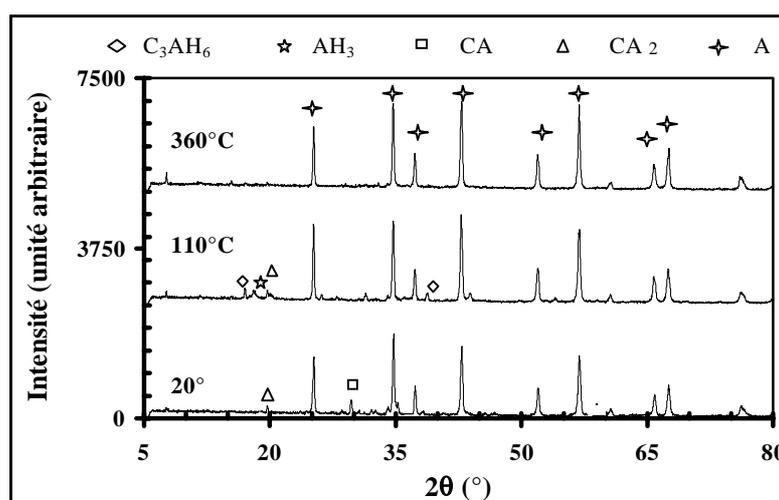
Tableau 10 : Composition massique du matériau C21A79 (* sur masse totale de matière sèche).

II.1. DESHYDRATATION DE LA PHASE LIANTE

II.1.a. Transformations des hydrates

La figure 18 présente les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X sur le matériau C21A79 issu des étapes 1 puis 2, et après déshydratation à 360°C. Les hydrates, mal cristallisés, présents dans le matériau à l'issue de l'étape 1, ne sont pas visibles sur le diagramme de diffraction. Les seuls pics identifiés sont ceux relatifs à l'alumine et aux phases CA et CA₂. En revanche, à l'issue de l'étuvage à 110°C, les hydrates cristallisés C₃AH₆ et AH₃ sont clairement identifiables.

Figure 18 : Diagrammes de diffraction RX du matériau C21A79 traité à différentes températures.



La perte de masse du matériau issu de l'étape 2 du protocole d'élaboration a été suivie par analyse thermogravimétrique (cf. figure 19). On observe une évolution similaire à celle

obtenue dans le cas du ciment seul (cf. figure 11.b). Les pertes de masse significatives se situent dans les mêmes domaines de température, mais avec des amplitudes moindres.

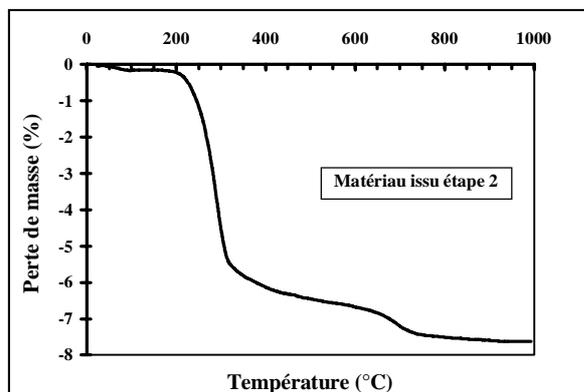


Figure 19 : Analyse thermogravimétrique (5°C/min) du matériau C21A79 issu de l'étape 2.

La perte de masse totale, atteinte à 1000°C, est égale à 7,5%. Si l'on considère les 18% de perte de masse du ciment CA14M-0,33, on s'attendrait ici à enregistrer une perte de masse de 4%, pour un matériau possédant 21% de ciment. La quantité d'eau liée mesurée ici (7,5%) dépasse alors celle nécessaire à l'hydratation complète du CA contenu dans le matériau (H/CA = 6%).

Dans l'hypothèse d'une hydratation complète de la phase CA contenue dans le matériau C21A79, une partie du CA₂ a donc dû être hydratée. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'avec l'augmentation du rapport E/C (de 0,33 à 0,92), on augmente le degré d'hydratation des hydrates [28]. D'autre part, les travaux de Moehmel [6] ont montré que, lorsque les phases anhydres CA et CA₂ sont mises en présence d'une quantité importante d'alumine fine, leur activité hydraulique s'en trouve largement renforcée. D'après le diagramme de diffraction des rayons X (cf. figure 18) obtenu sur la phase liante après étuvage, il semblerait effectivement que, contrairement au ciment CA14M-0,33, la totalité de la phase CA ait été hydratée puis entièrement convertie en C₃AH₆. La superposition de la raie I₁₀₀ du CA₂ avec celle de l'alumine (pour 2θ=35°) ne nous permet pas de juger de la variation de la quantité de CA₂. **Il faudra donc désormais tenir compte, dans le cas d'un mélange d'alumine et de ciment, de la réaction d'hydratation de la phase CA₂ (cf. équation 15), non considérée jusqu'alors.**



A partir de la quantité d'eau liée donnée par ATG et en considérant l'hydratation complète du CA et partielle du CA₂, la proportion massique de chacune des phases présentes dans le matériau à l'issue de l'étape 2 (étuvage à 110°C) peut être estimée (cf. tableau 11).

Phase	A	CA	CA ₂	C ₃ AH ₆	AH ₃
Proportion massique (%)	72,75	0	4,11	11	12,14

Tableau 11 : Composition de la phase liante C21A79 à l'issue de l'étuvage à 110°C.

II.1.b. Evolution des propriétés de la phase liante C21A79 au cours de la déshydratation

La figure 20 présente les variations dilatométriques et d'élasticité du matériau en fonction de la température (5°C/min).

L'étape de déshydratation du matériau (200°C-400°C) conduit à un retrait dilatométrique d'environ 0,5% de la longueur initiale de l'échantillon. Parallèlement à ce retrait, on observe une chute brutale du module d'élasticité, environ 50% du module initial. L'évolution de la masse volumique du matériau en fonction de la température a été évaluée à partir des données dilatométriques et d'ATG (cf. figure 21). Sa comparaison avec les mesures de masse volumique réalisées par imbibition montre une bonne corrélation. La déshydratation du matériau s'accompagne d'une diminution de la densité d'environ 4%, la porosité ouverte passant alors de 31% à 110°C, à 38% à 360°C. La variation du volume solide total du matériau est estimée à -12,4%, correspondant à un retrait linéique attendu d'environ 4% contre seulement 0,5% perçu expérimentalement (cf. tableau 12). Comme dans le cas du ciment seul, cette différence s'explique par le fait que la contraction volumique des phases s'accompagne d'une augmentation de la porosité. Pendant ce processus, cette dernière augmente effectivement d'environ 7% (cf. figure 21). Cette augmentation de porosité est d'ailleurs en accord avec la valeur obtenue en confrontant le retrait volumique expérimental à la valeur théorique attendue.

Pour 100 g de matériau	Avant déshydratation (110°C)			Après déshydratation (360°C)				
	Phase	{A+CA ₂ }	C ₃ AH ₆	AH ₃	{A+CA ₂ }	C ₁₂ A ₇ H	CH	A
Masse (g)	76,86	11	12,14	76,86	5,83	2,77	7,94	(6,6)
Volume solide (cm³)	19,69	4,36	5,1	19,69	2,60	1,24	2	
Volume solide total (cm³)		29,15			25,53			

Tableau 12 : Volumes des phases attendues dans le matériau C21A79 avant et après déshydratation.

Le tableau 13 permet de comparer les variations de densité et de porosité ouverte des deux matériaux, ainsi que les variations de leurs volumes solides après déshydratation. La comparaison des écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales des retraits de déshydratation des deux matériaux, suggère que le taux initial de porosité ouverte a une influence sur les propriétés dilatométriques des phases liantes. L'impact de la porosité sur le

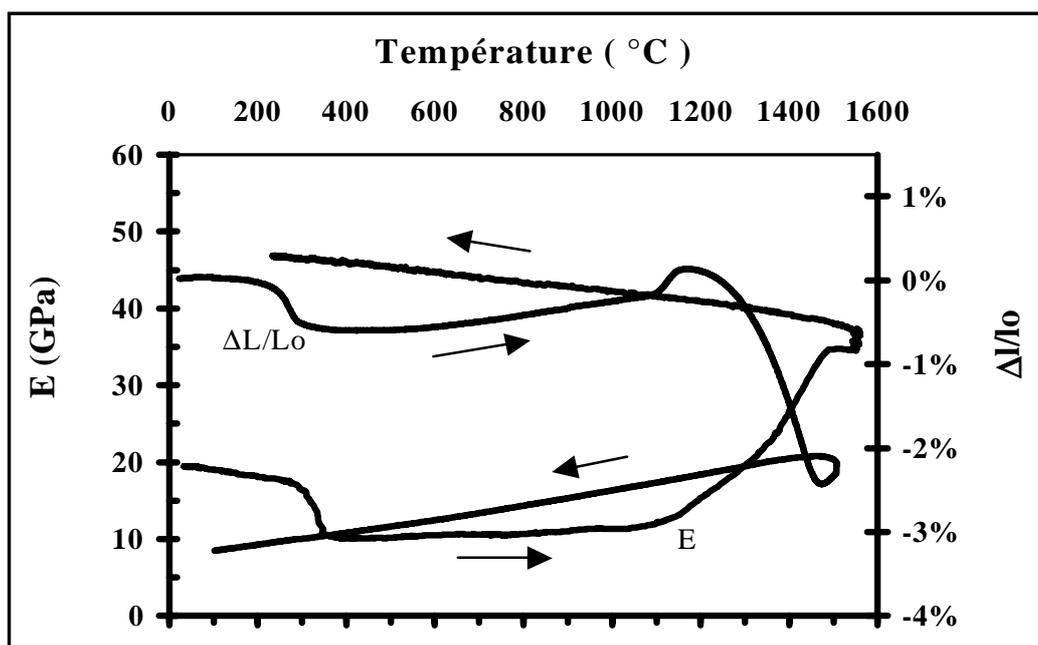


Figure 20 : Variations dilatométrique et d'élasticité au cours de la montée en température du matériau C21A79 (5°C/min).

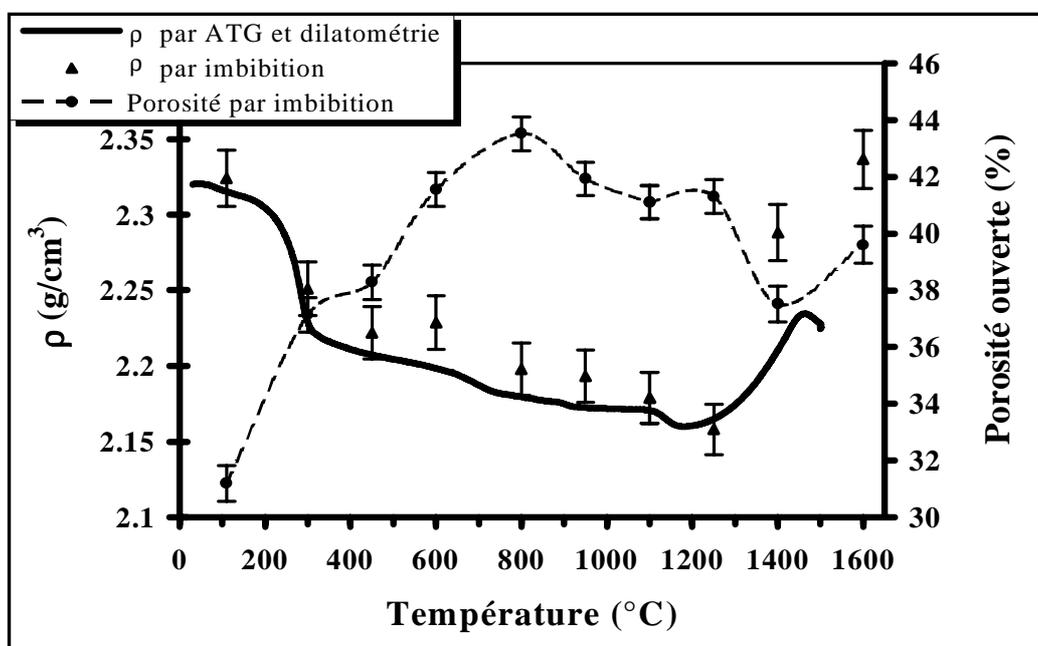


Figure 21 : Masse volumique et porosité mesurées par imbibition et calculées à partir des données de dilatométrie et d'ATG du matériau C21A79 traité à différentes températures.

comportement dilatométrique des matériaux étudiés fera l'objet d'une étude approfondie en partie C.

Matériau	Avant déshydratation (110°C)		Après déshydratation (400°C)		$\Delta V/V$ (%)	
	Densité	Porosité ouverte (%)	Densité	Porosité ouverte (%)	théorique	expérimental
CA14M-0,33	1,91	24,5	1,70 (-10%)	46,7 (+22,2)	-21	-4,5
C21A79	2,32	31	2,22 (-4%)	38 (+7)	-12,4	-1,5

Tableau 13 : Comparaison des variations des densités/porosités et des volumes solides avant et après déshydratation des matériaux CA14M-0,33 et C21A79.

Sur la courbe de la figure 20, la chute du module d'élasticité lors de la déshydratation représente près de 50% de la valeur initiale. En adoptant l'approche explicitée en partie A, nous estimons à l'aide du modèle de Reuss (éq. 14) une valeur indicative de la variation de module de la phase liante après déshydratation. Les modules d'Young utilisés pour les calculs sont ceux de l'alumine (400 GPa) et du ciment poreux, 28 et 10 GPa (cf. figure 14). Le résultat donne une baisse de module d'environ 53% du module initial, proche de la valeur expérimentale. Ainsi, la déshydratation du ciment est majoritairement la cause de la diminution de la valeur de module de la phase liante.

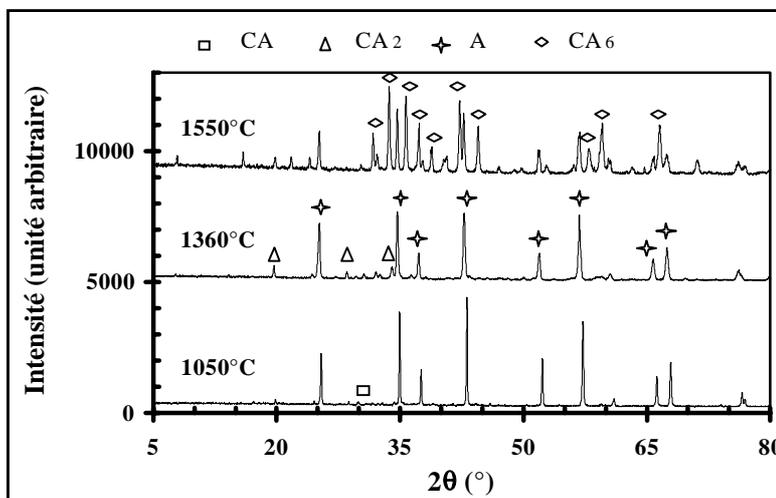
II.2. EVOLUTION DE LA PHASE LIANTE A HAUTE TEMPERATURE

La figure 20 montre qu'après déshydratation, le matériau reprend une dilatation normale au cours de la montée en température, avec un coefficient de dilatation proche de celui de l'alumine (8.10^{-6} K^{-1}). De même, l'évolution physico-chimique des produits de déshydratation et leur dilatation n'ont que très peu d'effets sur les variations du module d'Young. On observe néanmoins une très légère augmentation de module vers 900°C lors de la cristallisation de la phase CA. En revanche, aucun effet significatif n'est observé sur la courbe dilatométrique, contrairement au cas du ciment seul. La cristallisation du CA, qui provoque une légère expansion des phases solides (+1,5%), doit alors être corrélée à une diminution de la porosité effectivement constatée sur la figure 21 à partir de 800°C. L'accroissement du module d'Young peut alors s'expliquer par l'amélioration des contacts grain-grain favorisés par la diffusion des espèces entre l'alumine et les phases cimentaires.

La figure 22 présente les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X sur le matériau C21A79 traité à différentes températures. L'évolution des proportions massiques et volumiques des différentes phases contenues dans le matériau en fonction de la température

de traitement thermique sont rassemblées dans le tableau 14. L'analyse du diagramme RX obtenu sur le matériau traité à 1050°C, confirme la présence du CA au sein du matériau par un faible pic de diffraction situé à $2\theta = 30^\circ$.

Figure 22 : Diagramme de diffraction RX du matériau C21A79 traité à différentes températures.



	A	CA	CA ₂	CA ₆	$\Delta V/V$ (%)	
Proportion massique (%)						
1000°C	80,5	15	4,5	0		
1200°C	71	0	29	0		
1550°C	25,5	0	0	74,5		
Proportion volumique (%)						
1000°C	75,5	18,7	5,8	0	+1,5	Non perçu
1200°C	64	0	36	0	+3,7	+0,6
1550°C	22,5	0	0	77,5	+2,3	>1,2

Tableau 14 : Proportions massiques et volumiques des phases attendues dans le matériau à différentes températures et variations des volumes solides liées aux changements de phases.

Entre 1100°C et 1200°C, la formation expansive de la phase CA₂ n'entraîne qu'un léger gonflement volumique du matériau d'environ 0,6% (cf. figure 20). Or, la variation du volume total des phases, associée à la formation du CA₂ (cf. tableau 14), est estimée à +3,7%. La formation expansive du CA₂ doit alors se produire au sein de la porosité, qui se voit en partie résorbée. Cependant, la variation de porosité ouverte reste très faible et contenue dans les marges d'erreurs des mesures par imbibition (cf. figure 21).

	A	CA	CA ₂	CA ₆
Module d'Young (GPa)	416	119	124	301

Tableau 15 : Modules d'Young intrinsèques des phases cimentaires, d'après Nonnet [4].

Le calcul des modules d'Young intrinsèques, à partir de l'équation 14 et des modules d'élasticité des phases donnés par Nonnet [4] (cf. tableau 15), prévoit une diminution de module (de 344 à 311 GPa) lors de la formation du CA₂. Or, on observe dès 1100°C un début de croissance de module. La consolidation du matériau (résorption partielle de la porosité, amélioration des contacts grain-grain, début du frittage) explique l'augmentation du module observée expérimentalement. Avec la montée en température, le frittage des constituants améliore les propriétés cohésives du matériau. On observe alors un important retrait dilatométrique parallèlement à une croissance régulière et monotone du module d'Young. Dans le même temps, la densité augmente et la porosité ouverte passe de 42% à 37% (cf. figure 21). Les fractures d'échantillons du matériau C21A79, traités à différentes températures, ont été observées en microscopie électronique à balayage (cf. figure 23). Le matériau traité à 1350°C présente effectivement, contrairement au matériau traité à 1050°C, une microstructure pour laquelle les petits cristaux globulaires de CA₂ et d'alumine forment un ensemble très cohésif.

Vers 1450°C, la densification du matériau est contrariée par la formation expansive de la phase CA₆ qui se manifeste alors par une dilatation brutale sur la courbe dilatométrique de la figure 20. Quant au module d'Young, il ne varie plus entre 1450°C et 1550°C (température du palier thermique). Le calcul des modules d'Young intrinsèques relatif à la formation du CA₆ (éq. 14), conduirait à une augmentation de module (de 311 GPa à 327 GPa) non perçue sur la courbe expérimentale de la figure 20. La croissance anisotrope des cristaux tabulaires de CA₆ provoque une augmentation de la porosité ouverte qui passe de 38% à 40%. L'enchevêtrement des cristaux hexagonaux de CA₆ qui en résulte, visible sur la micrographie du matériau traité à 1550°C (cf. figure 23), conduit à une microstructure "aérée" peu cohésive. L'affaiblissement des propriétés élastiques du matériau serait donc attribuable à l'augmentation de la porosité ouverte induite par la formation expansive du CA₆ et à la microstructure peu cohésive des cristaux de CA₆. Pendant le palier thermique, le matériau se rigidifie et l'on observe une augmentation isotherme du module d'Young. Au refroidissement, l'allure de la courbe de module est celle d'un matériau stable.

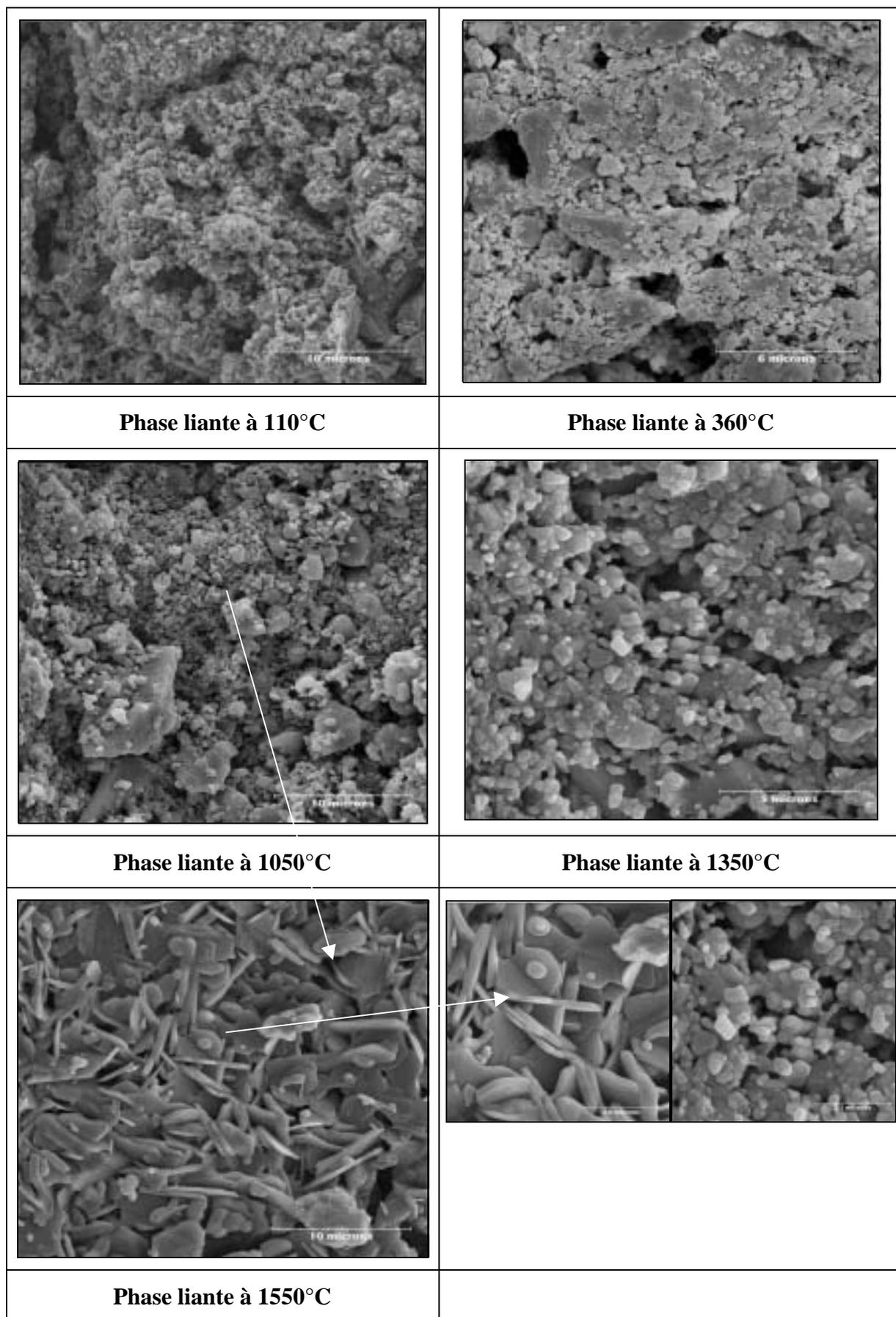


Figure 23 : Observations en microscopie électronique à balayage de faciès de rupture du matériau C21A79 traité à différentes températures.

III. COMPOSITIONS AVEC FORMATION IN-SITU DE SPINELLE

III.1. ETUDE D'UN MELANGE SIMPLE MAGNESIE-ALUMINE

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la formation in-situ du spinelle à partir de la réaction à l'état solide entre ces deux oxydes. Pour cela, un mélange stœchiométrique de poudres d'alumine fine (CT3000SG) et de magnésie (Ankermag B20) a été élaboré. L'homogénéisation de ce mélange, référencé A71M29, dispersé dans l'alcool (pour limiter l'hydratation de la magnésie), a été effectuée par voie mécanique (à l'aide d'une sonotrode).

La figure 24 présente la courbe d'analyse thermodifférentielle (15°C/min) obtenue sur ce mélange. Le premier pic endothermique observé à 300°C correspond au départ de l'eau chimiquement liée à la magnésie (brucite). Le pic exothermique observé à partir de 400°C est associé au départ des groupements alcool. A partir de 980°C, la formation du spinelle débute, se caractérisant alors par un pic exothermique qui prend fin vers 1200°C. Etant donnée la forte vitesse de montée en température utilisée ici (15°C/min), la largeur de ce pic exothermique rend compte de la lenteur de la cinétique de réaction.

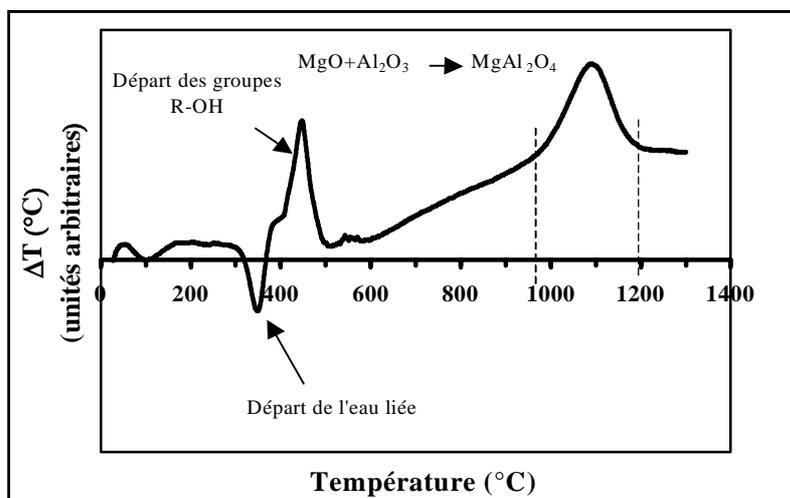
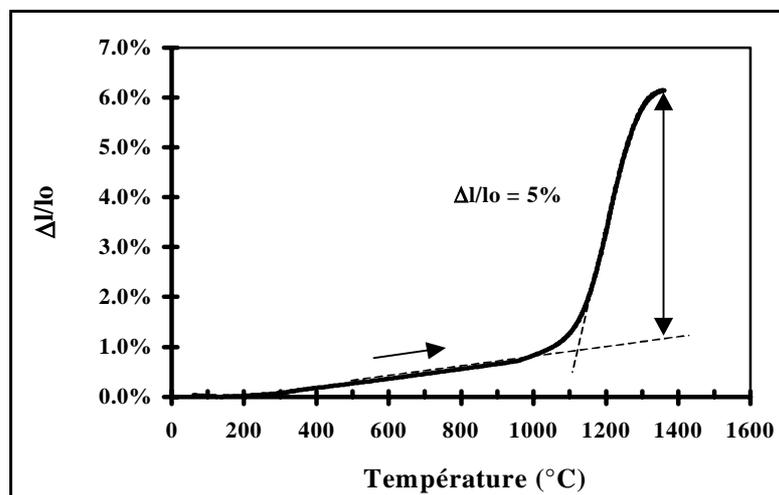


Figure 24 : Analyse thermodifférentielle du mélange A71M29.

La formation du spinelle est connue pour s'accompagner d'une forte augmentation du volume solide d'environ 9,3% [29]. Cette expansion volumique, ajoutée à d'autres facteurs tels que la taille des grains, rend difficile le frittage naturel en phase solide du spinelle et par conséquent la réalisation de matériaux denses. Afin d'observer l'effet dilatométrique associé à la réaction de formation du spinelle, une pastille obtenue par pressage (400 MPa) du mélange a été caractérisée par dilatométrie (cf. figure 25). Le matériau se dilate de manière régulière jusqu'à 1000°C avec un coefficient de dilatation égal à $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valeur intermédiaire entre

les coefficients de l'alumine 8.10^{-6} K^{-1} et de la magnésie $14.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. A partir de cette température, la réaction de formation du spinelle s'amorce. Très rapidement, cette dernière entraîne une très forte expansion volumique qui atteint 15% à 1350°C . Cette valeur dépasse donc la valeur prévue théoriquement. La formation du spinelle conduit à des agglomérats d'alumine et de spinelle de taille importante ($>10\mu\text{m}$, cf. figure 26).

Figure 25 : Effet dilatométrique de la formation du spinelle sur le mélange A71M29.



Ceci explique peut-être la forte augmentation de volume. Il aurait alors été intéressant d'observer l'évolution de la porosité ouverte du matériau. Malheureusement, il ne nous a pas été possible de mesurer la porosité à crue, la tenue mécanique de la pastille étant trop faible pour une mesure par imbibition.

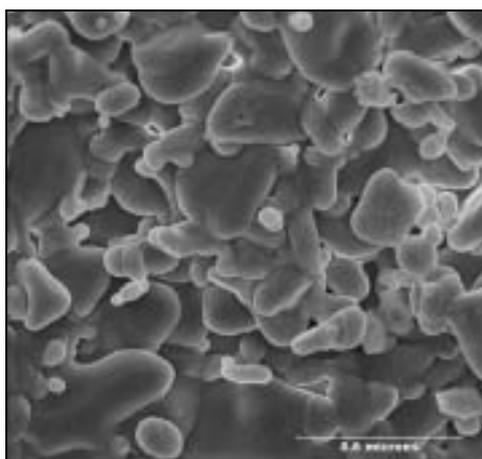


Figure 26 : Observation au microscope électronique à balayage du matériau A71M9 traité à $1550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

III.2. EVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'UNE PHASE LIANTE CONTENANT DE LA MAGNESIE : C21A70M9

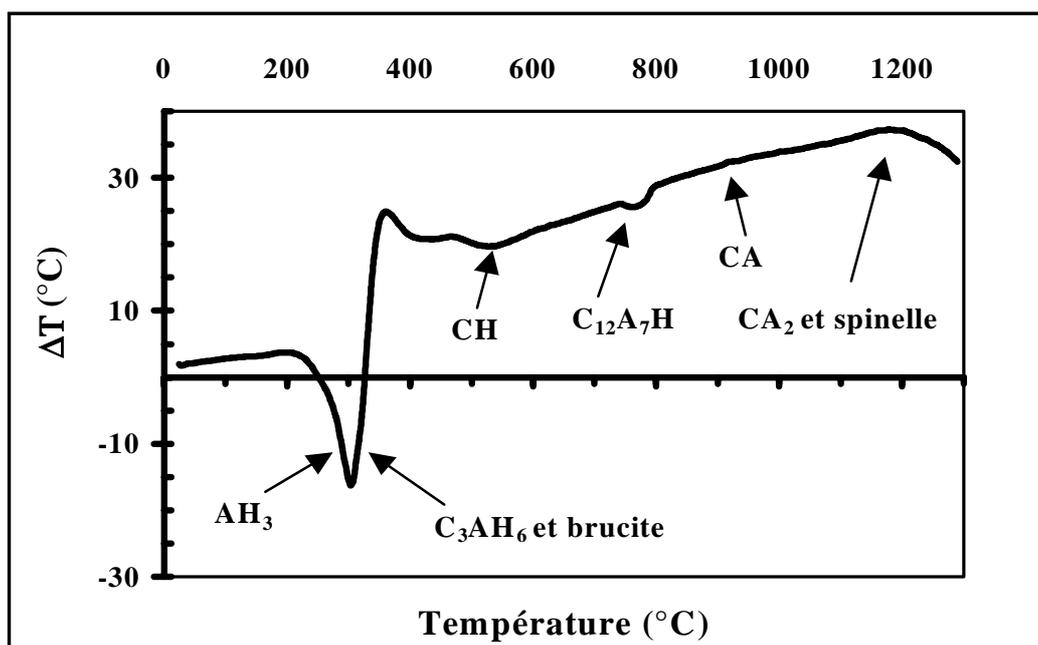
Dans le cas d'un béton magnésien, la magnésie incorporée doit dès 1000°C réagir avec l'alumine réactive de la phase liante pour former du spinelle. Ce paragraphe est consacré à la caractérisation des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'une phase liante magnésienne. Cette dernière est analogue au mélange C21A79 précédemment étudié, mais dans lequel une partie de l'alumine a été remplacée par de la magnésie. La composition de ce matériau, référencé C21A70M9, est donnée dans le tableau 16.

Constituant	Proportion massique (%)
Ciment CA14M	21
Alumine fine	70
Magnésie	9
Eau *	21
Adjuvant *	0,19

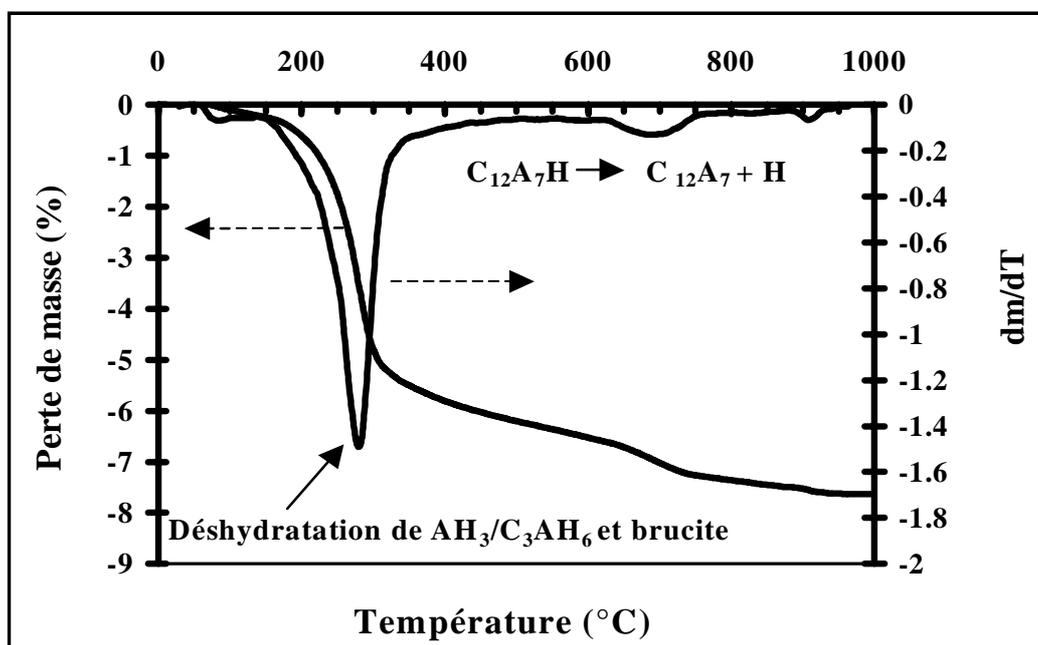
Tableau 16 : Composition massique du matériau C21A70M9 (* sur masse totale de matière sèche).

III.2.a. Caractérisations

Les résultats d'analyses thermodifférentielle et thermogravimétrique données en figure 27 montrent des évolutions très similaires à celles observées dans le cas de la phase liante C21A79 et du ciment seul (cf. figures 11 et 19). La déshydratation de la brucite, intervenant dans la même gamme de température que celle du C_3AH_6 et du AH_3 (200-400°C), peut difficilement être différenciée des autres processus. Néanmoins, l'étude ATG réalisée sur la magnésie seule (présentée en partie A) a montré sa grande affinité avec l'eau (au bout de 48h, 50% en masse de la magnésie est hydratée). Dans notre cas, cette absorption correspond à 4% des 21% d'eau de gâchage. Or, la perte de masse du matériau enregistrée à la fin du traitement thermique est comparable à celle observée pour le matériau C21A79 (environ 8%). Il apparaît donc que l'hydratation de la magnésie nuit à l'hydratation optimale du ciment. L'hydratation de la magnésie interviendrait au moment de la dissolution des espèces cimentaires [30].



(a)

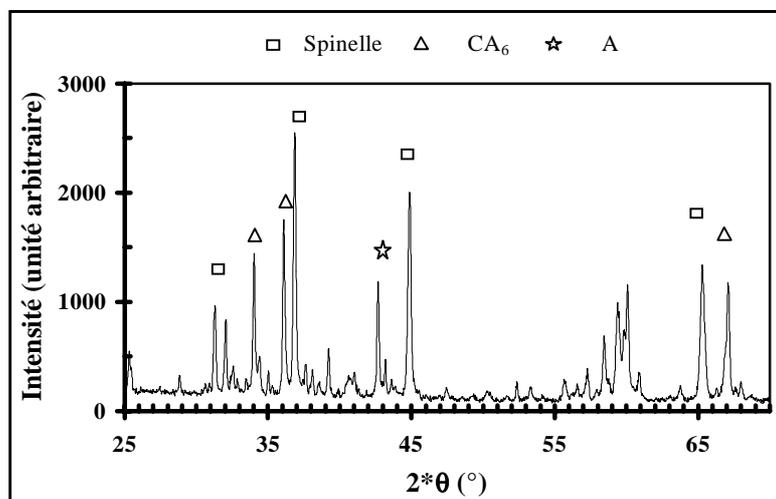


(b)

Figure 27 : Analyses thermodifférentielle (a) et thermogravimétrie (b) du matériau C21A70M9.

Le pic exothermique, visible sur la courbe ATD à partir de 1100°C (cf. figure 27), est associé aux formations cumulées de la phase CA₂ et du spinelle, qui se produisent dans le même domaine de température.

Figure 28 : Diagramme de diffraction RX du matériau C21A70M9 traité à 1550°C (2h).



L'analyse du diagramme de diffraction des rayons X de la figure 28, obtenu sur le matériau C21A70M9 après traitement thermique à 1550°C pendant 2h (5°C/min), met en évidence la formation du spinelle. De plus, l'absence de raie relative à la magnésie ($2\theta = 63^\circ$) suggère que le traitement thermique, appliqué au matériau (5°C/min et 2h à 1550°C), est suffisant pour obtenir la formation complète du spinelle au sein de la phase liante, ce qui est confirmé dans la littérature [32][33].

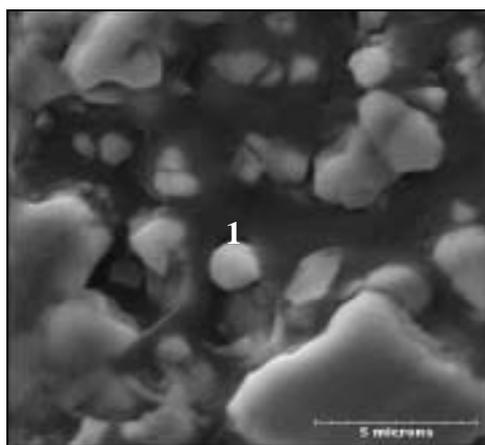


Figure 29 : Micrographie du matériau C21A70M9 présentant les grains de spinelle.

Une microanalyse EDS nous a permis de quantifier la teneur en alumine contenue dans un grain du spinelle formé. Le pointage de la sonde EDS a été effectué sur le grain micrométrique numéroté 1 (cf. figure 29) dont les proportions des constituants sont données dans le tableau 17. L'exploitation de ces données aboutit à une teneur en alumine d'environ 76% en masse (53% molaire) au sein du spinelle formé.

Elément	Proportion massique (%)	Proportion atomique (%)	Proportion atomique du spinelle stœchiométrique (%)
Al	41,05	31,03	28,6
Mg	12,90	10,82	14,3
O	45,30	57,76	57,1

Tableau 17 : Proportion massique des éléments du spinelle.

Ce résultat est en accord avec les travaux de Ko [32], qui a montré par diffraction RX que la teneur en alumine d'un spinelle formé in-situ, au sein d'un matériau contenant de la magnésie et une forte proportion d'alumine, est estimée à environ 75% massique à l'issue d'un traitement thermique similaire au nôtre. Cette valeur est donc supérieure à la valeur stœchiométrique prévue par le diagramme d'équilibre qui est de 71,67% [33].

III.2.b. Effets dilatométriques et évolution du module d'Young

Pour des températures inférieures à 1000°C, on retrouve les mêmes effets que ceux observés dans le cas du matériau C21A79. A partir de 1050°C, la formation du spinelle ajoutée à celle de la phase CA₂ provoque une dilatation du matériau d'environ 1,3% (4% en volume (cf. figure 30)). La dilatation théorique +1,5% linéique (soit 4,5% en volume) calculée à partir des volumes solides des phases (cf. tableau 18) est très voisine de la valeur expérimentale. Ce résultat est conforme à ceux obtenus avec le mélange alumine-magnésie (cf. figure 25).

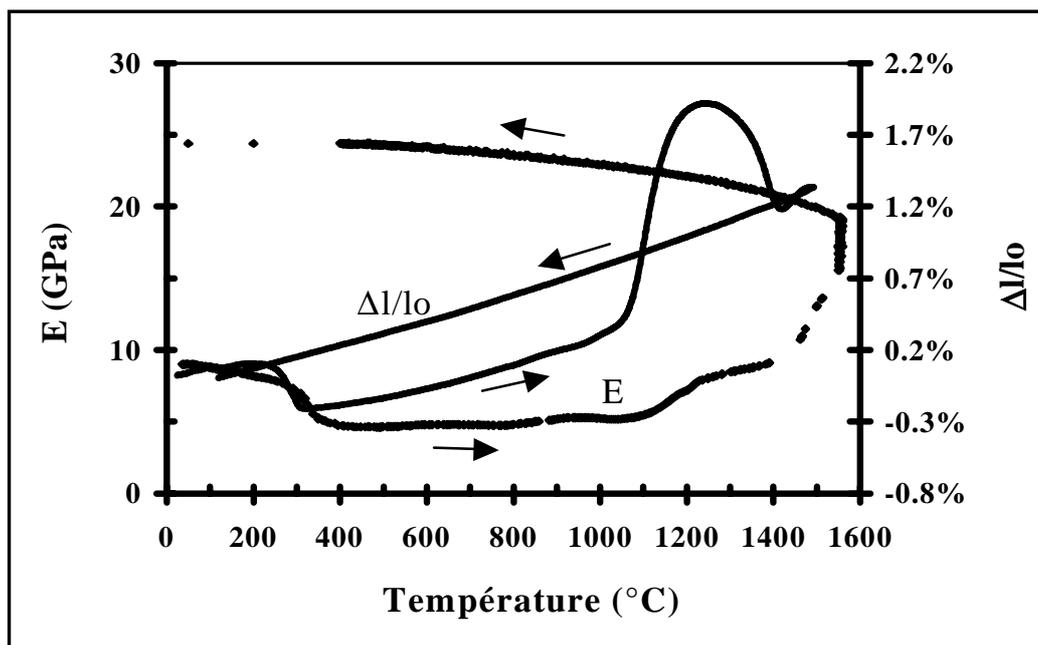


Figure 30 : Variations dilatométrique et d'élasticité au cours de la montée en température du matériau C21A70M9 (5°C/min).

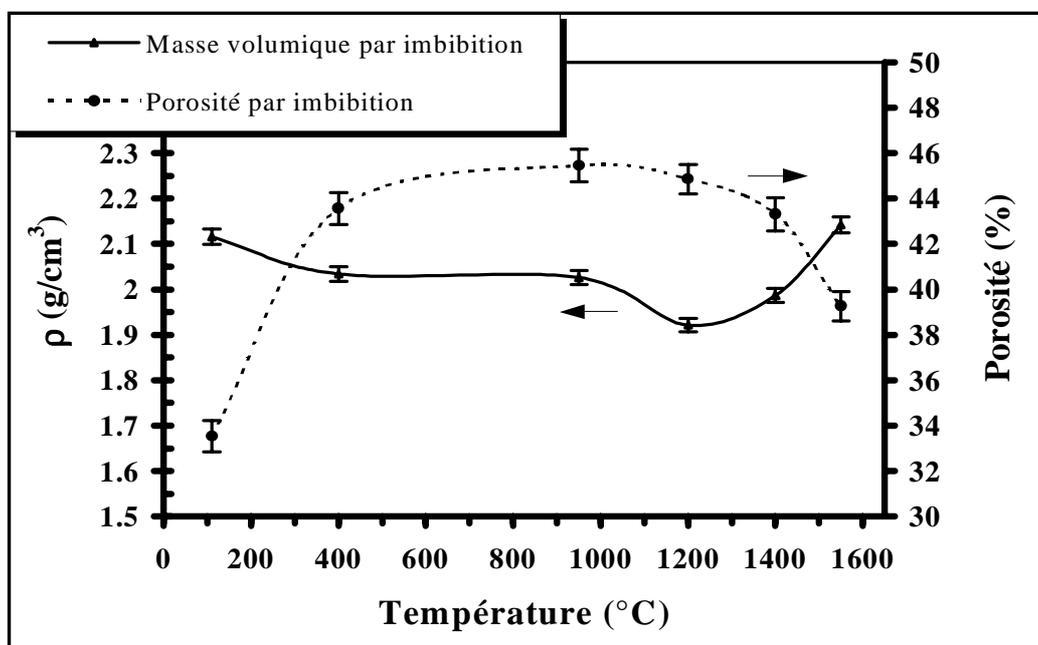


Figure 31 : Variations de masse volumique et de porosité ouverte mesurées par imbibition du matériau C21A70M9 traité à différentes températures.

Pendant cette étape, entre 1000°C et 1300°C, les variations de porosité ouverte restent assez faibles (cf. figure 31).

Les variations de module d'Young du matériau sont dans l'ensemble assez voisines de celles observées dans le cas de la phase liante alumineuse C21A79. Les formations des deux phases CA₂ et spinelle provoquent un accroissement du module d'Young entre 1100°C et 1250°C. L'application à ce système du modèle de Reuss conduirait à une légère tendance à la diminution du module intrinsèque des phases, de 250 à 220 GPa (la formation du spinelle E=280 GPa [34] s'accompagne d'une forte consommation d'alumine dont le module est élevé). Ce sont donc les changements microstructuraux qui l'emportent ici sur l'évolution des caractéristiques intrinsèques des phases. La légère diminution de porosité associée à la forte expansion volumique des phases solides, l'amélioration des contacts grain-grain qui en résulte et la création de nouvelles liaisons à l'état solide entre l'alumine et la magnésie, pourraient expliquer cette forte augmentation de module.

Entre 1250°C et 1400°C, la densification du matériau par frittage se traduit par un retrait sur la courbe dilatométrique de la figure 30. Pourtant, le module d'Young ne varie que très peu, contrairement à la croissance régulière observée dans le cas du matériau alumineux C21A79 (cf. figure 20). Pendant cette étape, la porosité ouverte du matériau reste assez stable (cf. figure 31). Seul un changement de distribution en taille des pores est signalé dans la littérature, en particulier une augmentation du nombre de micropores, ce qui contrarie le frittage [35][36]. On peut enfin évoquer la forte diminution de la teneur en alumine réactive (favorable au frittage) au cours des réactions avec le ciment et la magnésie.

Pour 100 g de matériau		A 1000°C				A 1300°C				
Phase	CA	CA ₂	A	MgO	CA	CA ₂	A	MgO	Spinelle	
Masse (g)	15	4,5	71,5	9	0	29,2	44,3	0	26,5	
Volume solide (cm³)	5,03	1,55	17,97	2,5	0	10,03	11,13	0	7,16	
Volume solide total (cm³)	27,05				28,32					

Tableau 18 : Proportions massiques et volumiques des phases présentes dans le matériau C21A70M9 avant et après les formations du spinelle et du CA₂.

Avec la montée en température, la densification du matériau par frittage, déjà contrariée par les phénomènes décrits précédemment, est stoppée à 1400°C par la formation expansive de la phase CA_6 qui ne s'accompagne pas, contrairement au matériau C21A79, d'une augmentation de la porosité ouverte. L'effet de la formation expansive de la phase CA_6 sur la croissance de module n'est pas visible ici, contrairement au cas du matériau C21A79. D'après Naaby, la croissance des grains de CA_6 résorbe une partie de la microporosité engendrée par la formation du spinelle [36]. Pendant le palier en température, la rigidification par frittage, sans doute en phase liquide (favorisé par la présence d'impuretés), entraîne une augmentation importante du module. La variation relative du module (+160% du module initial) est plus importante dans ce cas qu'avec la phase liante C21A79.

La figure 32 présente les observations au microscope électronique à balayage réalisées sur des fractures d'échantillons du matériau C21A70M9 ayant subi le traitement thermique précédent. Des zones très denses apparaissent alors, dans lesquelles les cristaux tabulaires de CA_6 s'enchevêtrent les uns dans les autres (photo a et b). Certaines zones présentent une plus faible concentration en CA_6 . La concentration en magnésie au sein du matériau étant sans doute hétérogène, il existe des zones plus riches en spinelle. On peut alors voir dans ces zones des petits cristaux de spinelle (de l'ordre du micromètre) de forme régulière (photo c). L'alumine répartie entre le grain de CA_6 et le grain de spinelle lors de la diffusion des espèces chimiques serait à l'origine des fortes liaisons céramiques qui s'établissent entre ces deux phases [35]. Les photographies c et d témoignent bien de l'état de densification important du matériau à l'issue du traitement thermique. La croissance granulaire du spinelle semble se faire selon une direction privilégiée (photo e).

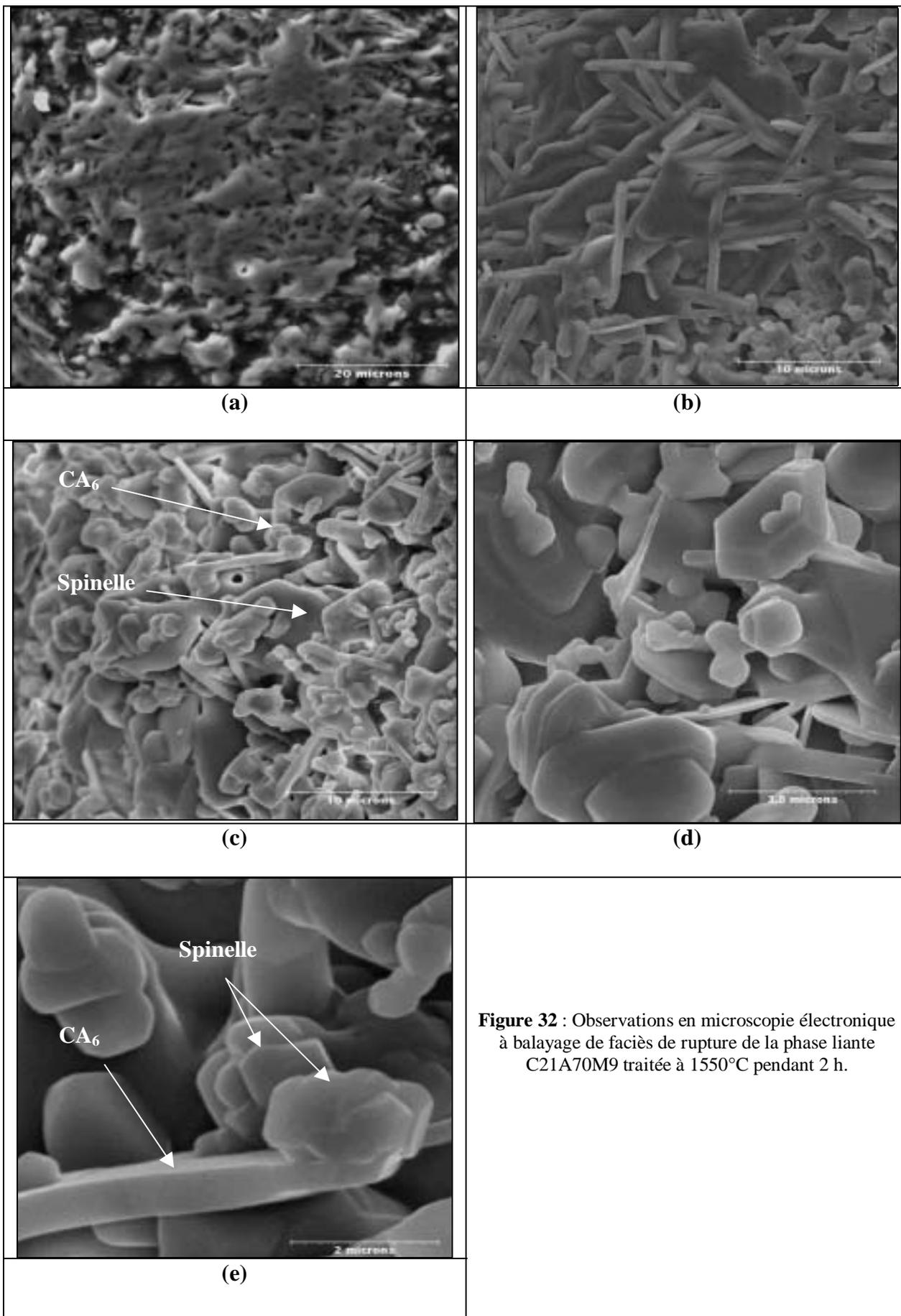


Figure 32 : Observations en microscopie électronique à balayage de faciès de rupture de la phase liante C21A70M9 traitée à 1550°C pendant 2 h.

IV. EFFETS DILATOMETRIQUES ET EVOLUTION DES PROPRIETES ELASTIQUES DES BETONS

Dans ce quatrième chapitre, nous étudierons les propriétés physico-chimiques et mécaniques des trois types de bétons, alumineux (R14T80), alumine-spinelle préformé (R14T66S12) et magnésien (R11T80M3), en nous appuyant sur les résultats obtenus dans l'étude des compositions correspondant aux phases liantes C21A79 et C21A70M9. En particulier, nous nous intéresserons aux effets liés à la déshydratation et à l'évolution des propriétés induites par les changements de phase à haute température.

IV.1. DESHYDRATATION

IV.1.a. Effets dilatométriques

Le protocole d'élaboration, identique pour les trois types de bétons, conduit à des caractéristiques assez voisines (cf. tableau 19).

Les essais dilatométriques ont été réalisés lors d'un cycle thermique à 5°C/min jusqu'à 1500°C avec un palier à cette température de 5 min. Les résultats sont présentés sur les figures 33.a, 34.a et 35.a pour chaque béton et la phase liante associée.

Béton	Caractéristiques		$\Delta V/V$ (%)		
	avant/après déshydratation		lors de la déshydratation		
	Densité	Porosité (%)	Théorique	Calculé	Expérimental
R14T80	3,13 / 3,09	12,9 / 16,35	-3,21	-0,35	-0,3
R14T66S12	3,12 / 3,09	12,8 / 16,3	-3,2	-0,35	-0,3
R11T80M3	3,12 / 3,07	12,5 / 15,8	-3,25	-0,38	-0,33

Tableau 19 : Caractéristiques microstructurales et variations des volumes théoriques, calculés à partir des résultats sur phases liantes associées aux bétons et expérimentaux :

- "Théorique" : à partir des volumes internes des phases.
- "Calculé" : à partir des résultats de dilatométrie obtenus sur phases liantes, et ramenés aux bétons via la fraction volumique de la phase liante (cf. partie A, compositions des bétons étudiés).
- "Expérimental" : à partir des résultats de dilatométrie obtenus sur les bétons.

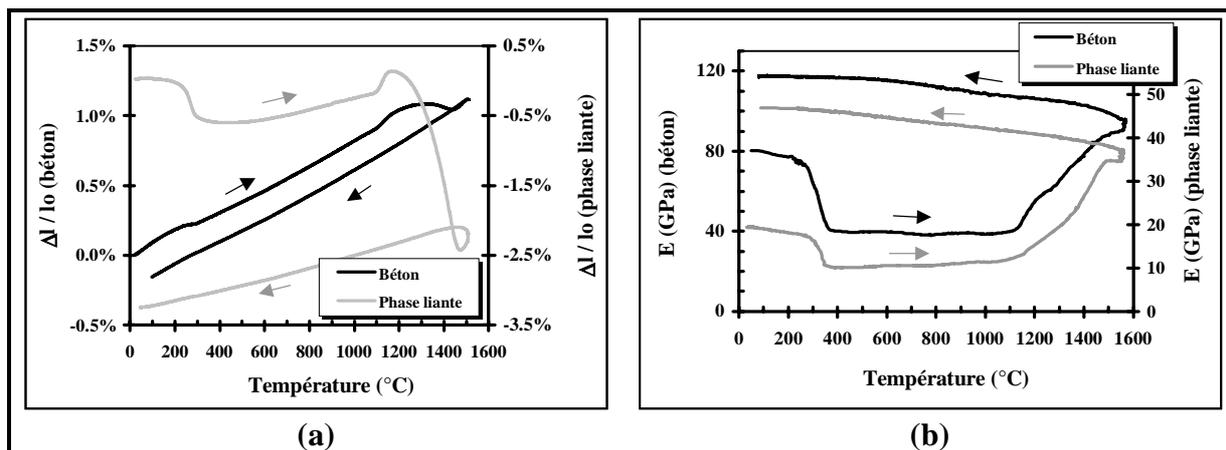


Figure 33 : Comportements thermomécaniques du béton réfractaire R14T80,

- (a) Comportements dilatométriques du béton et de sa phase liante en fonction de la température,
- (b) Evolutions du module d'Young du béton et de sa phase liante en fonction de la température.

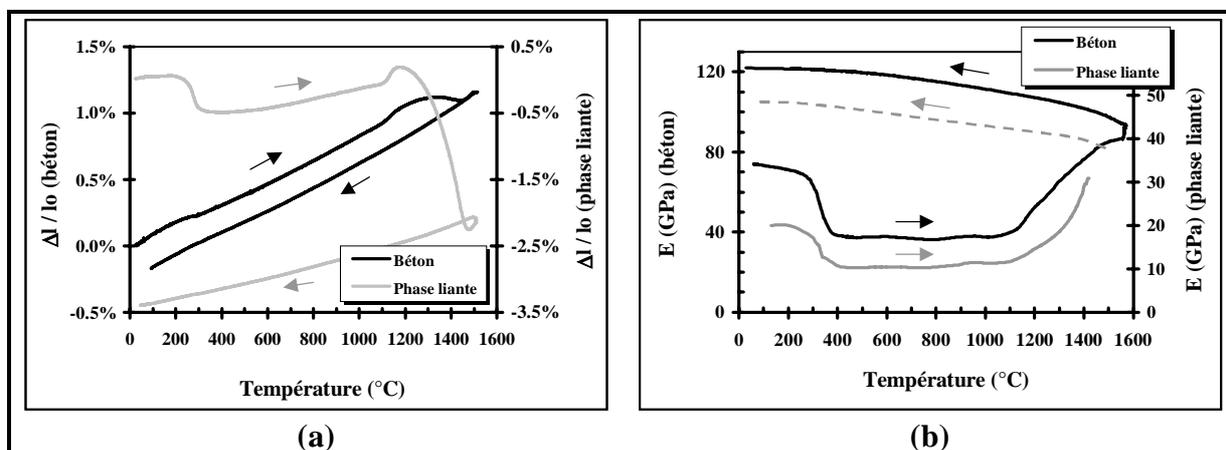


Figure 34 : Comportements thermomécaniques du béton réfractaire R14T66S12,

- (a) Comportements dilatométriques du béton et de sa phase liante en fonction de la température,
- (b) Evolutions du module d'Young du béton et de sa phase liante en fonction de la température.

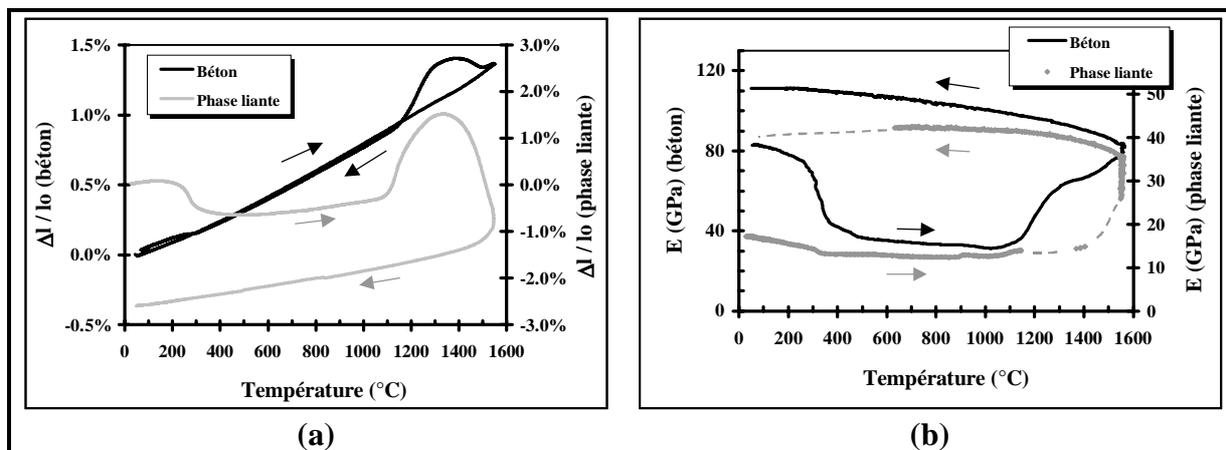


Figure 35 : Comportements thermomécaniques du béton réfractaire R11T80M3,

- (a) Comportements dilatométriques du béton et de sa phase liante en fonction de la température,
- (b) Evolutions du module d'Young du béton et de sa phase liante en fonction de la température.

Conformément aux résultats présentés au chapitre II, la déshydratation du ciment au sein des bétons entraîne entre 200°C et 350°C un léger retrait linéique d'environ 0,1% (cf. figures 33.a, 34.a et 35.a). **Dans le cas du béton magnésien, l'analyse des variations dilatométriques de sa phase liante met en évidence entre 350°C et 500°C un retrait supplémentaire associé à la déshydratation de la brucite.** Dans le même temps, la porosité ouverte au sein des bétons augmente d'environ 3,5% (cf. tableau 19). Les retraits de déshydratation observés pour les phases liantes sont voisins de 0,4%. Or, si l'on ramène cette valeur, selon une loi de mélange simple, à la proportion volumique qu'elle représente au sein du béton (~25,5%), on peut calculer la valeur du retrait auquel on doit s'attendre pour le béton. Les résultats sont très proches des valeurs expérimentales. Cependant, nous pouvons penser que les granulats jouent également un rôle important dans l'évolution de la microstructure. En particulier, ils sont susceptibles de limiter les déformations macroscopiques au sein du béton lors du retrait de la phase liante.

IV.1.b. Propriétés élastiques

Les évolutions de module d'Young des bétons étudiés et de leurs phases liantes, en fonction de la température, sont présentées sur les figures 33.b, 34.b et 35.b. Nous essaierons ici d'expliquer les variations des modules d'élasticité des bétons en fonction de la température en reprenant les résultats sur phases liantes. Dans ce sens, l'approche employée s'appuie sur le modèle de Reuss (cf. partie A) qui permet de confronter les valeurs calculées à partir de ce modèle aux valeurs expérimentales. Cette modélisation, malgré les hypothèses simplificatrices qu'elle suppose, est utile pour donner quelques tendances. Les résultats sont présentés dans le tableau 20.

Béton	Module d'Young (GPa)	
	Calculé	Expérimental
	Avant / Après déshydratation	Avant / Après déshydratation
R14T80	65 / 45 (-31%)	80 / 40 (-50%)
R14T66S12	65 / 44 (-32%)	79 / 38 (-50%)
R11T80M3	67 / 40 (-39%)	82 / 37 (-57%)

Tableau 20 : Modules d'Young expérimentaux et calculés à partir des résultats sur phases liantes.

L'analyse des évolutions de module des bétons et de leurs phases liantes met en évidence une chute brutale de leurs propriétés élastiques lors de la déshydratation entre 200°C

et 350°C. Si la déshydratation de la brucite n'a pas une incidence marquée sur l'évolution dilatométrique du béton magnésien (cf. figure 35.a), il n'en est pas de même en ce qui concerne l'évolution de son module d'Young (cf. figure 35.b). En effet, dans un premier temps, la déshydratation du ciment entraîne entre 200°C et 350°C approximativement la même variation de module (-50%) que pour les deux autres types de bétons, mais la chute se poursuit avec la montée en température pour atteindre 57% à 500°C. La variation de la porosité ouverte est analogue à celle observée dans les autres cas (cf. tableau 19). L'application du modèle de Reuss donne des résultats qui s'écartent quelque peu des résultats expérimentaux (cf. tableau 20). L'écart entre les valeurs de module s'explique d'une part, par les différences de propriétés élastiques de la phase liante élaborée seule et au sein du béton, et d'autre part, **par la formation de microfissures à l'interface phase liante-granulat lors de l'étape de déshydratation, responsables de l'affaiblissement de la rigidité macroscopique du béton.**

IV.1.c. Interprétations des résultats

Quel que soit le type de béton, l'étape de déshydratation conduit aux mêmes effets dilatométriques (retrait linéique de 0,1%). Au sein de ces bétons réfractaires, le retrait de la phase liante se traduit majoritairement sur l'évolution dilatométrique du béton. Néanmoins, il n'est pas exclu qu'une partie de ce retrait ne soit pas perçue de façon macroscopique sur le béton. En effet, la contraction volumique de la phase liante peut être contrariée par la présence des granulats (cf. figure 36). Dans ce cas, son retrait peut entraîner la création d'une porosité entre granulats ou de décohésions à volume apparent constant.

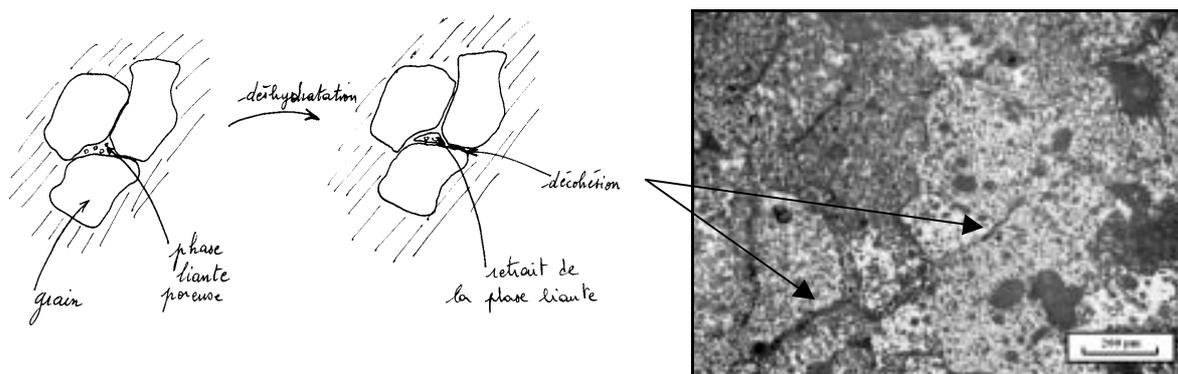


Figure 36 : Effets du retrait de déshydratation de la phase liante sur l'évolution microstructurale du béton réfractaire.

Cet effet peut alors induire une baisse supplémentaire de rigidité. Simonin [36] propose une explication selon laquelle le fort différentiel de dilatation entre la phase liante,

dont le volume des phases solides diminue, et les grains tabulaires qui se dilatent, serait à l'origine de la dégradation de l'interface matrice-granulat par microfissuration. Dans ce cas, la proportion volumique des granulats, et sans doute également leur taille, doivent avoir une influence sur le comportement élastique des bétons. Un chapitre sera consacré dans la partie C à l'effet de la distribution granulométrique sur l'évolution du comportement élastique des bétons réfractaires.

Dans le cas du béton magnésien, l'évolution dilatométrique liée à la déshydratation de la brucite (cf. partie A) entre 200°C et 400°C engendre également des décohésions qui abaissent encore la rigidité du matériau.

IV.2. PROPRIETES A HAUTE TEMPERATURE

IV.2.a. Effets dilatométriques

Au delà de 500°C et jusqu'à environ 1100°C, les bétons reprennent une dilatation régulière au cours de la montée en température. Leurs coefficients de dilatation, dans ce domaine de température, sont très voisins de celui de l'alumine : $8,92 \cdot 10^{-6}$, $9,05 \cdot 10^{-6}$ et $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectivement pour les bétons R14T80, R14T66S12 et R11T80M3.

Béton	$\Delta V/V$ (%)			$\Delta V/V$ (%)		$\Delta V/V$ (%)	
	(CA ₂ ou/et spinelle)			(Densification)		(CA ₆)	
	Th.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Th.	Exp.
R14T80	+3,05	+0,16	+0,18	-1,9	-0,6	+1,50	>0,33
R14T66S12	+3,00	+0,15	+0,16	-1,9	-0,6	+1,45	>0,30
R11T80M3	+5,12	+1,15	+0,80	-1,9	-0,7	+0,51	>0,15

Tableau 21 : Variations des volumes théoriques (Th.), calculés (Cal.) à partir des résultats sur phases liantes et expérimentaux (Exp.).

A partir de 1100°C, la formation de la phase CA₂ entraîne, pour les matériaux R14T80 et R14T66S12, une légère expansion d'environ 0,2% en volume. La formation in-situ du spinelle au sein du matériau R11T80M3 provoque une expansion de l'ordre de trois fois celle observée dans les deux autres cas (cf. figure 35.a). Les valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en transposant les effets dilatométriques des phases liantes aux bétons (cf. tableau 21). **Les effets dilatométriques induits par les**

changements de phase à haute température sont presque entièrement transposés sur le béton. Si l'on procède de la même manière pour le retrait de frittage, on s'aperçoit que les valeurs expérimentales sont très inférieures à celles obtenues à partir des retraits des phases liantes. **Le renforcement du squelette granulaire par l'ajout de granulats limite donc les déformations liées au retrait de la phase liante.** Un chapitre de la partie C sera consacré à l'effet de la taille des granulats sur la dilatation des bétons à haute température.

A plus haute température, la densification des matériaux est contrariée par la formation expansive de la phase CA_6 . Sur les courbes dilatométriques des bétons R14T80 et R14T66S12, cette dernière apparaît à 1450°C contre 1500°C dans le cas du béton magnésien R11T80M3. En s'appuyant sur les évolutions dilatométriques de leurs phases liantes, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette différence :

- Les formations expansives du CA_2 et du spinelle entre 1100°C et 1350°C ont contrarié le processus de frittage. Alors que dans les autres cas, la densification est pratiquement achevée à 1450°C, le frittage au sein du béton magnésien est le mécanisme qui prédomine sur l'expansion du CA_6 .
- Les impuretés de la magnésie engendrent l'apparition à haute température d'une phase liquide profitable au frittage et contrariant ainsi les effets dilatométriques liés au CA_6 .

Au refroidissement, le retrait global du béton magnésien est quasiment nul, ce qui peut constituer un avantage en termes d'utilisation industrielle dans les structures réfractaires.

IV.2.b. Propriétés élastiques

Entre 500°C et 1100°C, l'évolution des produits de déshydratation n'a que peu d'effet sur les propriétés élastiques des bétons étudiés. Néanmoins, comme nous l'avons déjà observé dans le cas du matériau C21A79, la recristallisation de CA à 900°C entraîne une très légère augmentation du module d'Young. On peut remarquer d'ailleurs que cet effet est plus marqué dans le cas des bétons que dans le cas des phases liantes. Une amélioration des propriétés mécaniques de l'interface phase liante-granulat peut être à l'origine de cet accroissement de module. Le tableau 22 donne les caractéristiques microstructurales des bétons, les variations de module entre 1100°C et 1300°C, domaine de température dans lequel interviennent les formations du CA_2 et du spinelle et enfin les modules obtenus par les bétons en fin de traitement thermique.

Entre 1100°C et 1300°C, les formations expansives des phases CA₂ ou/et spinelle provoquent une brusque augmentation du module d'élasticité. Dans ce domaine de température, cette croissance de module est plus nette et d'amplitude plus importante qu'elle ne l'est pour les phases liantes. **Même si la quantité de CA₂ formée est faible au sein du béton, elle contribue nettement à l'amélioration de ses propriétés mécaniques par consolidation de la structure.**

Béton	Caractéristiques microstructurales		Module d'Young	
	après traitement thermique			
	Densité	Porosité (%)	(E ₁₃₀₀ -E ₁₁₀₀)/E ₁₁₀₀ (%)	Après cyclage (GPa)
R14T80	3,08	17,8	+54	117
R14T66S12	3,10	17,5	+50	123
R11T80M3	3,01	19	+82	112

Tableau 22 : Caractéristiques microstructurales et variations de module d'Young des bétons étudiés.

A partir de 1250°C, la densification des matériaux par frittage se traduit par une croissance régulière et monotone du module d'élasticité au cours de la montée en température. Cette croissance de module semble plus lente dans le cas du béton magnésien (cf. figure 35.b). La densification de ce matériau pourrait être ralentie par la présence de microporosité induite par la formation in-situ du spinelle.

Vers 1450°C, la formation de la phase CA₆, associée à une augmentation de la porosité ouverte, contrarie la densification des matériaux. On observe un ralentissement de la croissance régulière des modules. Pendant le palier de température (1550°C/2h), les matériaux se rigidifient, ce qui se traduit par une augmentation isotherme des modules d'Young.

Au cours du refroidissement, les évolutions de module sont celles de matériaux stables n'évoluant plus en température.

IV.2.c. Interprétations

Entre 1100°C et 1250°C, l'amélioration des propriétés élastiques des bétons, associée aux effets dilatométriques, s'explique par la consolidation du squelette granulaire. L'expansion des phases CA₂ ou/et spinelle peut en effet favoriser la guérison des microfissures créées à l'interface phase liante-granulats lors de la déshydratation. Dans le cas du béton magnésien, il semblerait, d'après la littérature, que les effets dilatométriques soient corrélés à un

changement de distribution de la taille des pores [35][36]. Cette observation peut alors expliquer la difficulté du matériau à densifier, ce qui se traduit par une faible croissance de module entre 1300°C et 1550°C (cf. figure 35.b). De plus, la présence possible d'une phase fusible à haute température peut également ralentir la croissance de module.

IV.3. CONCLUSIONS

Pour conclure sur ce chapitre, nous résumons dans la figure 37 les effets rencontrés dans les trois types de bétons réfractaires lors de la montée en température à 5°C/min.

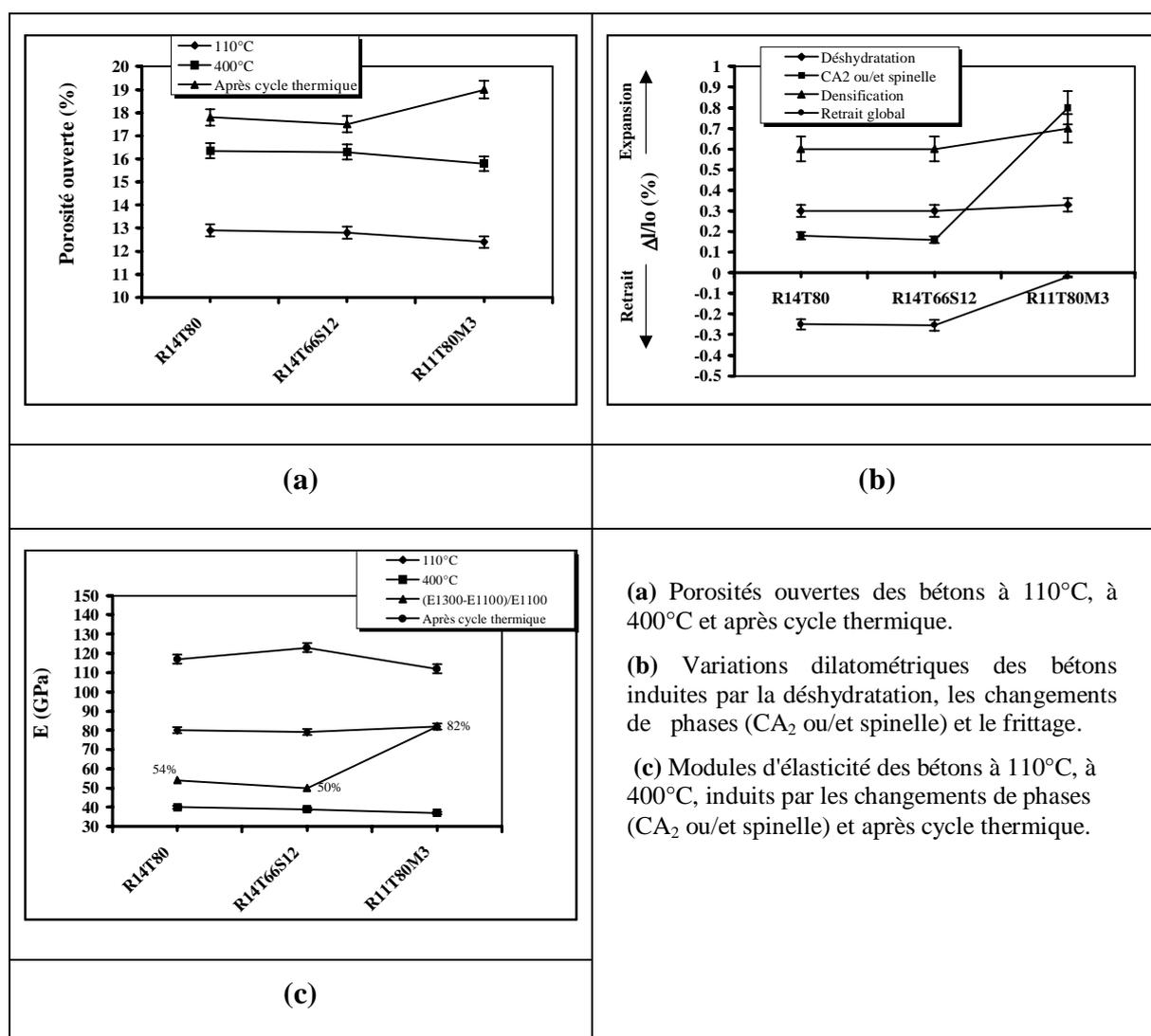


Figure 37 : Résumé des effets dilatométriques et élastiques rencontrés lors d'une montée en température à 5°C/min pour les trois types de bétons étudiés.

La différenciation des comportements thermomécaniques des trois types de bétons réside essentiellement dans les effets à haute température. Les changements de volume des

matériaux, associés aux différentes transformations de phases (expansions de CA_2 ou/et spinelle et de CA_6 ou le retrait de frittage), peuvent être limités par l'emploi de granulats. Le choix de la distribution granulométrique du béton réfractaire, en particulier celui de la charge, doit alors tenir compte de ces considérations. En comparaison des autres matériaux, le béton avec spinelle préformé présente, après traitement thermique, de meilleures caractéristiques microstructurales (taux de porosité ouverte le plus faible) et élastiques. Dans le cas du béton magnésien, aux formations cumulées des phases CA_2 et spinelle, qui entraînent une forte dilatation entre 1100°C et 1300°C, est associée une augmentation de la microporosité [35][36]. L'étape de frittage, sans doute en phase liquide, conduit néanmoins à une forte densification de la phase liante, comparable à celle des deux autres matériaux. C'est ce point qui est souvent mentionné dans la littérature pour expliquer la meilleure résistance à la corrosion de ce type de béton réfractaire utilisé en sidérurgie [37].

Conclusion de la partie B

L'étude du ciment CA14M a permis d'identifier les mécanismes d'hydratation et les transformations des hydrates au cours d'une montée en température. La phase liante d'un béton réfractaire est le lieu des réactions chimiques entre les phases cimentaires et l'alumine. La quantité d'alumine disponible est alors suffisante pour permettre la formation de tous les aluminates de calcium CA, CA₂ et CA₆. Ces différentes réactions associées aux changements de volume induisent des transformations microstructurales importantes. La formation in-situ du spinelle à partir de la réaction entre la magnésie et l'alumine entraîne à partir de 1100°C une importante dilatation et une réorganisation de la distribution de la taille des pores. Dans le cas du béton, on retrouve les effets observés pour la phase liante mais de façon moins marquée. Les résultats sur béton suggèrent une certaine influence du squelette granulaire sur son comportement dilatométrique et élastique.

Les comportements thermomécaniques des bétons alumineux R14T80 et à spinelle préformé R14T66S12 sont globalement assez similaires, même si les propriétés élastiques du dernier sont supérieures. Quant au béton avec spinelle in-situ R11T80M3, la forte dilatation associée à la formation du spinelle modifie le comportement élastique lors de la densification. La présence éventuelle d'une phase liquide, due au taux d'impuretés de la magnésie, joue sans doute un rôle dans l'évolution microstructurale de ce type de béton.

Tous ces résultats obtenus depuis l'étude du ciment jusqu'à celle du béton, nous amènent à penser que les effets dilatométriques et les évolutions du module d'élasticité en fonction de la température dépendent de manière importante de la nature et de la teneur des constituants (distribution granulométrique, teneur en ciment, influence du spinelle). La partie suivante a pour objectif d'identifier l'influence de ces paramètres constitutifs sur l'évolution des propriétés thermomécaniques des bétons étudiés dans ce travail.

Références bibliographiques de la partie B

- [1] *F.M. Lea, C.H. Desch*, "The chemistry of cement and concrete", 2th Ed. Edward Arnold, London, (1956) p.52.
- [2] *E. Criado, D.A. Estrada, S. De Aza*, "Dilatometric study of the formation of CA₂ and CA₆ in cements and refractory concretes", Bull. Sp. Ceram. Glass Soc., **15** [5] (1976) p.319-321.
- [3] *J.E. Kopanda, G. Maczura*, "Production processes, properties, and applications for calcium aluminate cements", in Alumina, Science and Technology Handbook Chemicals, L.D. Hart Ed., Westerville, Am. Cer. Soc., (1990) p.171-183.
- [4] *E. Nonnet, N. Lequeux, P. Boch*, "Elastic properties of high alumina cement castables from room temperatur to 1600°C", J. Eur. Cer. Soc., **19**, (1999) p.1575-1583.
- [5] *W. Kurdowski*, "Poradnik technologa przemyslu cementowego", Wydawnictwo Arkady, Warszawa, (1981) p.128-131.
- [6] *M. Jung*, "Hydraulic properties of high-alumina cements", International Symposium on Refractory Concretes, Czechoslovakia, (1971).
- [7] *W. Gessner, S. Moehmel, Th. A Bier*, "Effects of the alumina quality on hydration and thermal behaviour of calcium aluminate/alumina mixes", Conference on Calcium Aluminate Cements, Proceedings of the international symposium, R.J. Mangabhai Ed., Londres, (1990).
- [8] *S. Moehmel, W. Gessner, D. Müller, Th. Bier*, "The behaviour of CA/CA₂ cements during hydration and thermal treatment", Proceedings of 5th UNITECR, Nouvelle Orléans, USA, **3** (1997) p.1273-1282.
- [10] *I.N. Chakraborty, S. Narayanan, D. Venkateswaran, S.K. Biswas, A.K. Chatterjee*, "Effect of morphology on the hydration characteristics of high alumina cements", Conference on Calcium Aluminate Cements, Proceedings of the International Symposium, R.J. Mangabhai Ed., Londres, (1990).
- [11] *J. Grzymek*, "Wykorzystanie mineralnych odpadow wtornyck", Wydawnictwo PAN, Warszawa, (1988) p.184-185.

- [12] **N. Richard**, "Structure et propriétés élastiques des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium", Thèse de doctorat de l'université Paris VI, (1999).
- [13] **A. Capmas, D. Ménétrier-Sorrentino, D. Damidot**, "Effect of temperature on setting time of calcium aluminate cements", Conference on Calcium Aluminate Cements, Proceedings of the international symposium, R.J. Mangabhai, Ed., Londres, (1990).
- [14] **W. Gessner, R. Trettin, A. Rettel, D. Müller**, "On the change of microstructure during the hydration of monocalcium aluminate at 20° and 50°C", Conference on Calcium Aluminate Cements, Proceedings of the international symposium, R.J. Mangabhai Ed., Londres, (1990).
- [15] **N. Gimet**, "Description des évolutions physico-chimiques d'un ciment alumineux au jeune âge et au cours de son vieillissement : caractérisation ultrasonore in-situ en mode infini et en réflexion", Thèse de doctorat de l'université de Limoges, (2001).
- [16] **A. Capmas, D. Ménétrier-Sorrentino**, Unitecr'89, vol.2 (1989) p.1157-1170.
- [17] **B. Cottin**, "The first reactions in cement hydration", Proceedings of the international RILEM Workshop On Hydration and Setting of Cements, Ed. A. Nonat et J.C. Mutin, Dijon, France, (1991).
- [18] **K. Scrivener, H.F.W. Taylor**, "Microstructural development in pastes of a calcium aluminate cement", Conference on Calcium Aluminate Cements, Proceedings of the international symposium, R.J. Mangabhai Ed., Londres, (1990).
- [19] **P.K. Mehta, G. Lesnikoff**, "Conversion of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ to $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ", Journal of American Ceramic Society, **54** [4] (1971) p.210-212.
- [20] **R. N. Edmonds, A. J. Majumdar**, "The hydration of Secar 71 aluminous cement at different temperatures", Cem. Conc. Res., **19** (1989) p.289-294.
- [21] **S. Rashid, X. Turrillas**, "Hydration kinetics of CaAl_2O_4 using synchrotron energy-dispersive diffraction", Thermochemica Acta, **302** (1997) p.25-34.
- [22] **S. Rashid, P. Barnes, J. Bensted, X. Turrillas**, "Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive diffraction", J. Mat. Sc. Let., **13** (1994) p.1232-1234.

- [23] **R. J. Collins, W. Gutt**, "Research on long-term properties of high alumina cement concrete", *Mag. Conc. Res.*, **40** (1988) p.195-208.
- [24] **H. J. Kuzel**, "Über die orientierte entwässerung von tricalciumaluminathydrat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ", *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, (1969) p.397-403.
- [25] **M. C. Ball**, "The thermal dehydroxylation of C_3AH_6 ", *Cem. Conc. Res.*, **6** (1976) p.419-420.
- [26] **G. V. Givan, L. D. Hart, R. P. Heilich, G. MacZura**, "Curing and firing high purity calcium aluminate-bonded tabular alumina castables", *Ceram. Bull.*, **54**, 8 (1975) p.710-713.
- [27] **A. Reuss**, "Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle", *Z. angew. Math. U. Mech.*, **9**, 1 (1929) p.49-58.
- [28] **H. G. Midgley, A. Midgley**, "The conversion of high-alumina cement", *Mag. Conc. Res.*, **27** (1975) p.59-77.
- [29] **A. H. De Aza, P. Pena, J. E. Iglesias**, "The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, Part II : Relationship in the subsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ ", *J. Am. Cer. Soc.*, **83**, 4 (2000) p.919-927.
- [30] **T. A. Bier, C. Parr, C. Revais**, "Workability of calcium aluminate cement based castables containing magnesia", Lafarge calcium aluminates in Technical paper, presented at the XXV Alafar Congress, Bariloche, Argentina, réf. F12/96 (1996).
- [31] **M. Fuhrer, A. Hey, WE. Lee**, "Microstructural evolution in self-forming spinel/calcium aluminate-bonded castable refractories", *J. Eur. Cer. Soc.*, **18**, 7 (1998) p.813-820.
- [32] **Y-C. Ko**, "Influence of the characteristics of spinels on the slag resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-spinel}$ castables", *J. Am. Cer. Soc.*, **83**, 9 (2000) p.2333-2335.
- [33] **R. Sarkar, G. Banerjee**, "Effect of compositional variation and fineness on the densification of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ compacts", *J. Eur. Cer. Soc.*, **19** (1999) p.2893-2899.
- [34] **R. Devanathan, N. Yu, K. E. Sickafus, M. Nastasi**, "Structure and mechanical properties of irradiated magnesium aluminate spinel", *J. of Nuclear Mat.*, **232**, (1996) p 59-64.

[35] *H. Naaby, O. Abildgarrd, G. Stallmann, C. Wohrmeyer, J. Meidell*, "Refractory wear mechanism and influence on metallurgy and steel quality as result of the conversion to endless lining at Det Danske Stalvalsevaerk", *Stahl und Eisen Special*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1994) p.198-204.

[36] *F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi*, "Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions", *J. Am. Cer. Soc.*, **83**, 10 (2000) p.2481-2490.

[37] *B. Nagai, O. Matsumoto, T. Isobe, Y. Nishiumi*, "Wear mechanism of castable for steel ladle by slag", *Taikabutsu*, **42**, 8 (1990) p. 15-20.

Partie C

Influence de certains paramètres constitutifs sur les évolutions microstructurales et les propriétés thermomécaniques des bétons

INTRODUCTION

Dans un béton réfractaire, les réactions chimiques, qui ont lieu majoritairement au sein de la phase liante (déshydratation du ciment, formations des phases CA, CA₂, CA₆ et spinelle), induisent des transformations microstructurales qui affectent les propriétés thermomécaniques du matériau lors de sa première montée en température. Il convient d'être particulièrement attentif à certains facteurs, constitutifs (choix des constituants et de leur pondération dans le béton) ou environnementaux (choix de la vitesse de montée en température), si l'on souhaite optimiser les performances du réfractaire [1].

Chaque mécanisme réactionnel (transformations de phases, frittage) possédant sa propre cinétique, la vitesse de montée en température peut modifier la chronologie des transformations microstructurales et affecter par conséquent les propriétés finales du produit après traitement thermique [2]. L'étude de l'influence

de la vitesse de montée en température sur le comportement thermomécanique des différents bétons fait l'objet de l'annexe 3. Nous retiendrons ici qu'une rampe de 0,5°C/min permet de mieux discerner les différents mécanismes réactionnels intervenant lors de la première montée en température des produits. Pour cette partie, nous nous sommes plus particulièrement attachés à traiter de l'influence des paramètres constitutifs de la phase liante des bétons étudiés.

Le choix de ces paramètres a été guidé par les résultats obtenus dans la partie précédente. La forte corrélation constatée entre l'état microstructural d'un béton et ses propriétés thermomécaniques nous a conduit à consacrer un premier chapitre à l'impact de la teneur en eau et du rapport ciment/alumine sur les variations des propriétés thermomécaniques des matériaux induites par les différentes transformations de phases. Un second chapitre traitera de l'influence des caractéristiques intrinsèques des matières premières sur les variations des propriétés thermomécaniques au cours du cycle thermique. Enfin, le rôle de la distribution granulométrique au sein d'un béton réfractaire sera étudié dans un troisième chapitre.

I. INFLUENCE DE LA PROPORTION DES CONSTITUANTS DE LA PHASE LIANTE

L'impact des changements de volumes associés aux différentes transformations de phases sur les propriétés finales du produit dépend de la nature de ses éléments constitutifs et de leur proportion (cf. partie B). La quantité optimale d'eau de gâchage est généralement dictée par le type d'application et le procédé de mise en place de l'ouvrage (auto-placement, vibration) [3][4]. Une variation des teneurs en eau ou en ciment peut affecter les propriétés mécaniques au jeune âge, puis au cours du cycle thermique [1]. L'objectif de ce premier chapitre est de rendre compte de l'influence de ces deux paramètres qui conditionnent directement les propriétés du béton réfractaire.

I.1. INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU ET EN CIMENT

I.1.a. Influence de la teneur en eau

Un mélange expérimental d'alumine et de ciment a été élaboré (matériau C-A_1) avec des teneurs en eau croissantes (cf. tableau 1). Ces dernières sont largement suffisantes pour permettre l'hydratation complète du ciment (cf. partie B). L'alumine CT3000SG a été choisie pour sa grande réactivité.

Matériau	Ciment (%)	Alumine (%)	Eau* (%)
C-A_1'	27,75	72,25	25,50
C-A_1''	27,75	72,25	36,80
C-A_1'''	27,75	72,25	46,00

Tableau 1 : Composition massique du matériau C-A_1 élaboré avec trois teneurs en eau (* sur masse totale de matière sèche).

L'accroissement de la teneur en eau s'accompagne d'une augmentation de la fluidité du mélange. On observe alors une détérioration progressive des propriétés cohésives du matériau, induite par l'augmentation de la porosité après étuvage (cf. tableau 2).

Matériau	Densité / Porosité ouverte (%)		
	110°C	Après déshydratation	Après cyclage
C-A_1'	2,27 / 31,5	2,17 / 38,5 (+7)	2,42 / 35,4
C-A_1''	2,08 / 35,2	2,00 / 41,8 (+6,5)	2,24 / 38,7

C-A_1'''	1,87 / 39,6	1,84 / 44,6 (+5)	2,08 / 43,1
----------	-------------	------------------	-------------

Tableau 2 : Caractéristiques microstructurales du matériau C-A_1 en fonction de la teneur en eau.

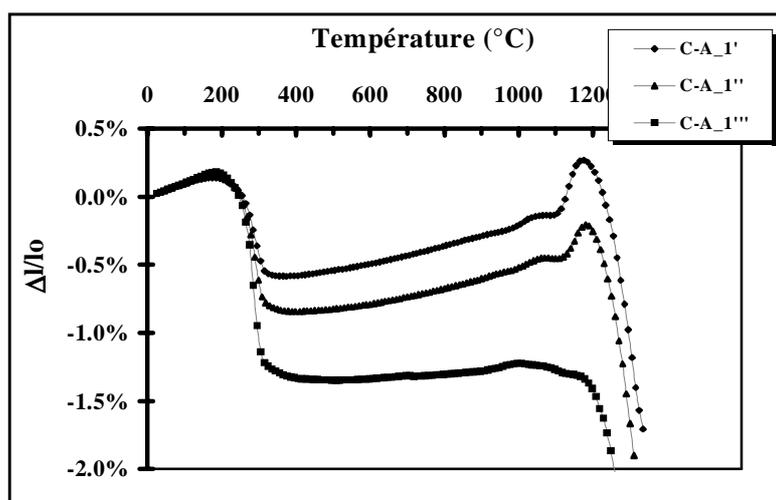
Le tableau suivant donne la composition massique du matériau C-A_1 à différentes températures de traitement thermique ainsi que les expansions volumiques, attendues par le calcul des variations des volumes internes des phases d'une part, et observées expérimentalement d'autre part.

	Proportions des phases (%)				$\Delta V/V$ (%)	
	A	CA	CA ₂	CA ₆	Déshydratation	Formations CA ₂ et CA ₆
					Expérimental C-A_1'/C-A_1''/C-A_1'''	Théorique
Au départ	74	15,5	10,5	0		
400°C					- 3 / - 3,75 / - 5,25	
1300°C	64	0	36	0		+ 3,85 + 1 / + 0,7 / + 0,3
1550°C	7,2	0	0	92,8		+ 1,81

Tableau 3 : Proportion massique des phases attendues pour le matériau C-A_1 aux différentes températures. Variations volumiques théoriques et expérimentales après formations de CA₂ (1300°C) et CA₆ (1550°C).

Les évolutions des comportements dilatométriques des matériaux C-A_1', C-A_1'' et C-A_1''' sont présentées sur la figure 1.

Figure 1 : Comportements dilatométriques du matériau C-A_1 élaboré avec trois teneurs en eau différentes (5°C/min).



L'analyse des courbes dilatométriques montre une forte corrélation entre l'état microstructural initial du matériau et ses variations dilatométriques au cours du cycle thermique. Entre 200°C et 400°C, les retraits dilatométriques induits par la déshydratation du

ciment sont d'autant plus importants que la teneur en eau de gâchage est élevée. En outre, l'augmentation de la porosité lors de la déshydratation (chiffres entre parenthèses dans le tableau 2) est d'autant plus faible que le retrait observé expérimentalement en dilatométrie est important (cf. tableau 3), ce qui est conforme aux résultats obtenus dans la partie B. Il apparaît donc que plus le matériau est initialement poreux (plus d'eau de gâchage), plus le retrait macroscopique perçu lors de la déshydratation est important. Une microstructure lâche ou peu compacte permettrait donc de mieux accommoder la contraction volumique associée à la déshydratation du ciment, en autorisant plus de déformations macroscopiques [5].

La diminution de la valeur du coefficient de dilatation observée entre 500°C et 900°C pour des teneurs en eau croissantes est également à rapprocher de la perte des propriétés cohésives du matériau après déshydratation. A partir de 1100°C, la formation de la phase CA_2 s'accompagne d'une expansion macroscopique qui décroît avec la teneur en eau, autrement dit avec l'augmentation du taux de porosité (cf. tableau 3). Cette expansion est donc en partie accommodée par la microstructure lorsque la porosité est importante.

Ces résultats montrent l'impact de la microstructure sur les effets dilatométriques induits par les différentes transformations de phases. Au-delà d'une détérioration des propriétés cohésives du matériau après étuvage, une augmentation de la teneur en eau modifie le comportement dilatométrique lors de la déshydratation [6]. A haute température, une augmentation du taux de porosité au sein du matériau peut constituer un avantage en limitant les déformations engendrées par la formation expansive du CA_2 . De même, cette augmentation "artificielle" de la porosité peut s'avérer intéressante dans le cas des problèmes d'écaillage ("spalling") de matériaux magnésiens, pour lesquels la croissance des cristaux de spinelle formés in-situ s'effectue en partie dans la porosité (cf. annexe 4).

I.1.b. Influence de la teneur en ciment

Les compositions étudiées s'inscrivent dans le diagramme binaire chaux-alumine selon les positions calculées à partir de la teneur en CaO (cf. figure 2). L'objectif est d'étudier l'influence du rapport A/C sur les effets dilatométriques induits par les changements de phases. Trois mélanges expérimentaux constitués de ciment et d'alumine ont été élaborés (cf. tableau 4) en fixant un rapport E/C constant égal à 0,92. Ce rapport correspond à la teneur en eau de gâchage d'un béton type (cf. chapitre élaboration, partie A).

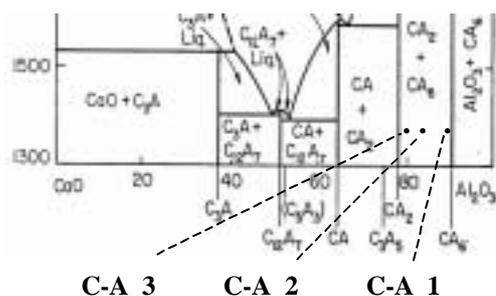


Figure 2 : Positions des compositions dans le diagramme de phase chaux-alumine.

Matériau	Ciment (%)	Alumine (%)	Eau* (%)
C-A_1	27,75	72,25	25,50
C-A_2	40	60	36,80
C-A_3	50	50	46

Tableau 4 : Compositions massiques des matériaux (* sur masse totale de matière sèche).

Malgré un rapport eau/ciment fixé à 0,92 pour les trois compositions, l'augmentation progressive de la teneur en ciment, et donc en eau, accroît la fluidité des mélanges, donnant lieu, comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, à une augmentation du taux de porosité après étuvage à 110°C. La modification des propriétés rhéologiques rend compte de l'interaction complexe entre le ciment, l'alumine réactive et l'adjuvant [1][7]. Le tableau 5 donne les proportions massiques attendues des phases après formation du CA₂ (1300°C) et du CA₆ (1550°C), ainsi que les changements de volume associés aux différentes réactions.

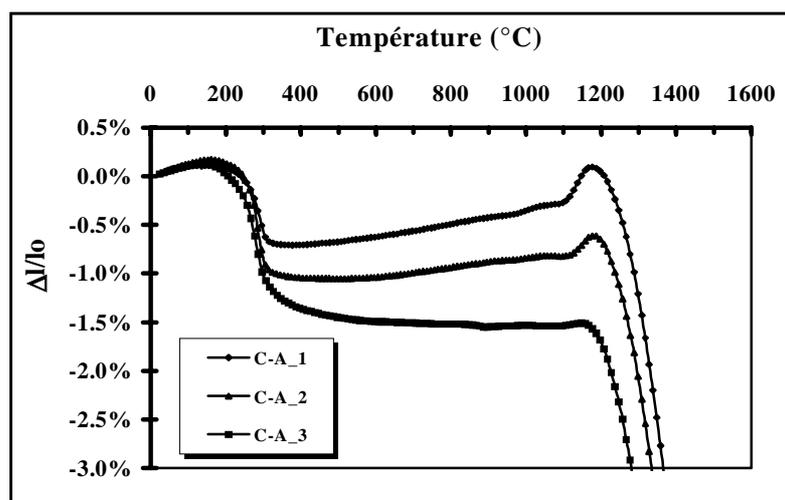
Matériau	Proportions des phases (%)				ΔV/V (%)		
	A	CA	CA ₂	CA ₆	Déshydratation	Formations CA ₂ et CA ₆	
					Expérimental	Théorique	Expérimental
C-A_1							
Au départ	74	15,5	10,5	0			
400°C					- 3		
1300°C	64	0	36	0		+ 3,85	+ 1 (1187°C)
1550°C	7,2	0	0	92,8		+ 1,81	> 1
C-A_2							
Au départ	62,4	22,4	15,2	0			
400°C					- 3,8		
1300°C	48	0	52	0		+ 5,34	+ 0,42 (1190°C)
1550°C	0	0	21,4	78,6		+ 2,25	Non perçu
C-A_3							
Au départ	53	28	19	0			
400°C					- 4,9		
1300°C	34,9	0	65,1	0		+ 6,5	+ 0,1 (1157°C)
1550°C	0	0	42,9	57,1		+ 1,6	Non perçu

Tableau 5 : Proportions massiques des phases attendues pour les matériaux aux différentes températures. Variations volumiques théoriques et expérimentales après formations de CA_2 (1300°C) et CA_c (1550°C).

La figure 3 présente les évolutions des comportements dilatométriques des matériaux jusqu'à 1400°C. Après cette température, les retraits dilatométriques devenant trop importants, il aurait fallu prévoir une précharge élevée qui aurait alors contrarié le gonflement du matériau lors de la formation du CA_2 (cf. chapitre expérimental, partie A).

Entre 200°C et 400°C, la déshydratation s'accompagne d'un retrait dilatométrique dont la valeur est d'autant plus importante que la quantité de ciment (donc d'hydrates) contenue dans le matériau est élevée (cf. figure 3). A noter que pendant cette étape, la porosité ouverte croît avec l'augmentation de la teneur en ciment [8] et que, d'après les résultats du chapitre précédent, une partie du retrait peut être accommodée par la porosité.

Figure 3 : Comportements dilatométriques des matériaux C-A_1, C-A_2 et C-A_3.



La diminution de la valeur de l'expansion volumique du matériau, associée à la formation du CA_2 à partir de 1100°C, est contraire à la tendance suivie par la valeur calculée à partir des volumes internes (cf. tableau 5 et figure 4).

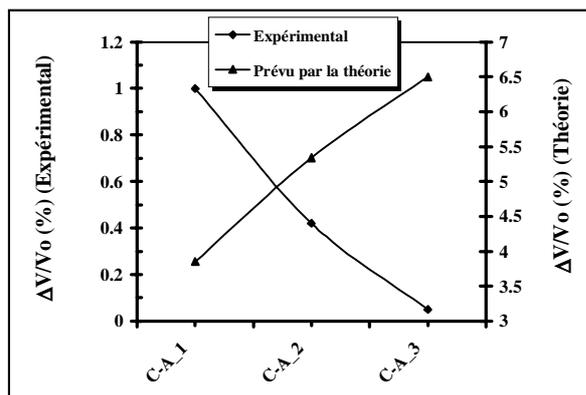


Figure 4 : Comparaison des variations dimensionnelles relatives à la formation du CA_2 mesurées par dilatométrie (expérimental) et calculées à partir des volumes internes des phases (théorie).

L'augmentation de la teneur en ciment au sein du matériau s'accompagne d'une augmentation du taux de porosité, à l'étape d'élaboration et après déshydratation (cf. partie B). Comme nous l'avons observé dans le chapitre précédent, l'expansion relative à la formation du CA_2 est d'autant moins marquée que la porosité est importante.

Afin de mieux visualiser les effets à haute température, nous nous sommes affranchis du problème expérimental lié au réglage de la précharge du dilatomètre qui tient compte du retrait de déshydratation (cf. partie A) en traitant thermiquement au préalable les matériaux. Les résultats des essais dilatométriques à $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ sont présentés sur les figures 5 et 6.

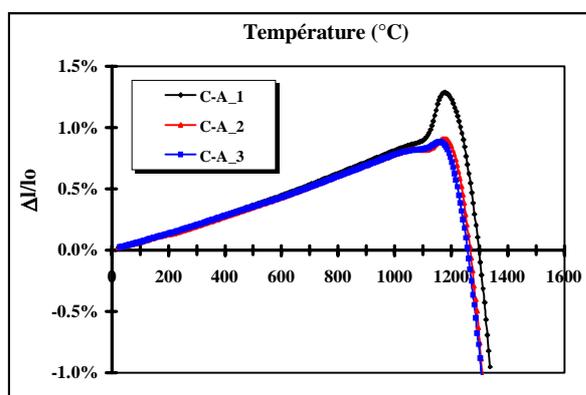


Figure 5 : Comportements dilatométriques des matériaux prétraités à 1050°C .

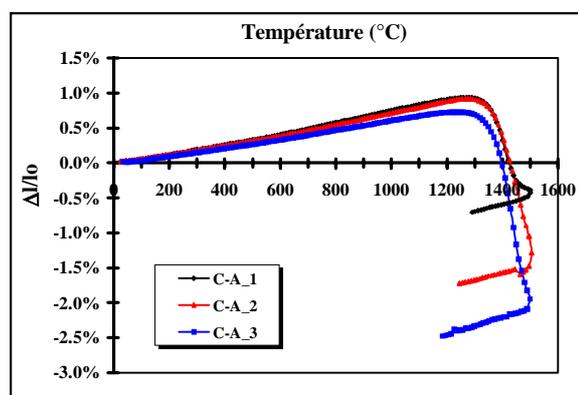


Figure 6 : Comportements dilatométriques des matériaux prétraités à 1300°C .

Dans le cas de l'expansion volumique relative à la formation du CA_2 , ces essais confirment les résultats obtenus précédemment (cf. figure 5). Dans le cas des matériaux prétraités à 1300°C , l'importance du retrait lié à la densification dépend de la teneur en ciment (cf. figure 6). Il est supérieur dans le cas des matériaux C-A_2 et C-A_3, vraisemblablement en raison d'un frittage en phase liquide favorisé par la forte proportion de CaO et la présence d'impuretés [9][10]. A partir de 1450°C , la formation de la phase CA_6 se traduit, conformément à la théorie, par une expansion volumique d'autant plus forte que la quantité de CA_6 formée est élevée (cf. tableau 5). L'augmentation de la porosité et la présence d'une phase

liquide masqueraient cependant une partie des effets dilatométriques liés au CA_6 dans le cas des matériaux C-A_2 et C-A_3. L'influence de ces deux paramètres sur l'évolution des propriétés thermomécaniques des bétons est largement étudiée dans la littérature [10][11][12].

D'après ces différentes observations, il ressort que l'impact des changements de volumes dus à la formation expansive des phases CA_2 et CA_6 sur la dilatation macroscopique du matériau est d'autant moins important que le taux de porosité initial est élevé.

Pour confirmer ces résultats, une autre approche a consisté à étudier les effets dilatométriques des mélanges précédents élaborés en fixant cette fois la teneur en eau à 0,3 (masse d'eau sur masse totale de matière sèche). Le fait de maintenir ici une teneur en eau constante conduit à des mélanges de moins en moins fluides lorsque l'on augmente la teneur en ciment. La rigidité initiale des matériaux s'améliore alors avec la diminution du rapport E/C. La microstructure devient plus dense et la porosité initiale diminue. Les essais dilatométriques effectués sur ces matériaux sont présentés sur la figure 7.

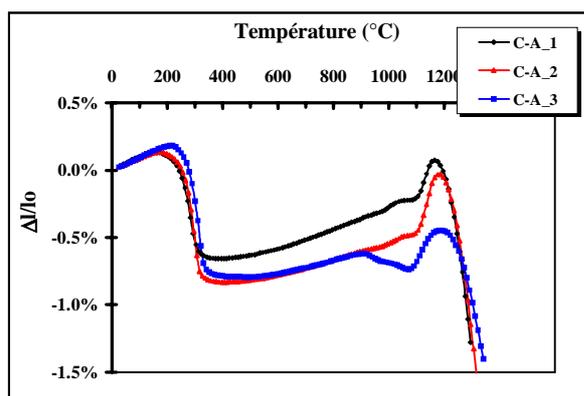


Figure 7 : Comportements dilatométriques des matériaux C-A_1, C-A_2 et C-A_3 préparés avec une teneur en eau maintenue à 0,3.

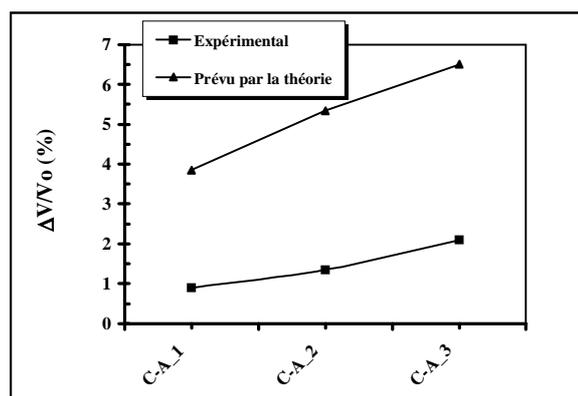


Figure 8 : Comparaison des variations dimensionnelles relatives à la formation du CA_2 mesurées par dilatométrie (expérimental) et calculées à partir des volumes internes des phases (théorie).

A même composition, les valeurs des retraits de déshydratation sont ici inférieures à celles enregistrées lors des essais précédents. De plus, la diminution progressive du rapport E/C, associée à une diminution de la porosité, permet de limiter le retrait dilatométrique induit par les changements de volumes lors de la déshydratation, et cela malgré l'augmentation progressive de la proportion de ciment.

A partir de 1100°C, la formation de la phase CA_2 engendre une expansion volumique d'autant plus importante que la teneur en ciment dans le matériau est élevée. Le sens

d'évolution de la valeur de l'expansion est alors en accord avec celui suivi par l'expansion volumique attendue par la théorie (cf. figure 8). La quantité de CA_2 formée au sein du matériau est dans ce cas proportionnelle à la teneur en ciment. La température correspondant au maximum de dilatation est d'autant plus élevée que la quantité de CA_2 à former est importante [7]. Il est à noter que le matériau C-A_3 contient une quantité importante de CA_2 à l'issue du traitement thermique. Ceci peut constituer un avantage pour limiter les effets dilatométriques engendrés par des cyclages thermiques puisque le coefficient de dilatation de cette phase est faible [13].

Au vu de ces résultats, il ressort que l'état microstructural du matériau formé après étuvage, peut ou pas accommoder les effets dilatométriques induits par les différents changements de phases. L'amplitude de ces derniers, réglée par la teneur en ciment du matériau, peut être limitée par une porosité importante : l'impact des changements de volume est d'autant plus important que le taux de porosité est faible.

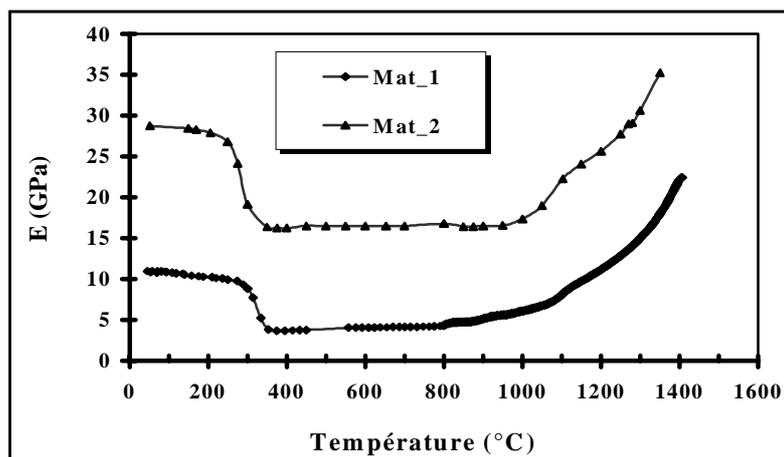
I.2. CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES ELASTIQUES

Les premiers matériaux étudiés ici sont issus de la composition de la phase liante du béton alumineux R14T80 (cf. partie B). L'un d'eux a été élaboré à partir du mélange des poudres fines selon le protocole d'élaboration des phases liantes (cf. partie A), et l'autre a été obtenu en récupérant par tamisage la phase liante du béton après malaxage. Le tableau 6 donne les caractéristiques microstructurales des matériaux avant et après le traitement thermique.

Matériau	Densité / Porosité ouverte (%)	
	A 110°C	Après cyclage
Matrice élaborée seule (Mat_1)	2,18 / 33,5	2,10 / 38
Matrice issue du béton (Mat_2)	2,6 / 24	2,46 / 34

Tableau 6 : Caractéristiques microstructurales des phases liantes avant et après cyclage thermique.

Figure 9 : Evolutions du module d'Young d'une phase liante d'un béton type élaborée seule (Mat_1) et récupérée par tamisage lors de l'élaboration du béton (Mat_2).



Les évolutions de leurs modules d'élasticité, pour une montée en température de 5°C/min, sont présentées sur la figure 9. La valeur initiale du module d'Young du matériau Mat_2 apparaît largement supérieure à celle obtenue pour la phase liante élaborée seule. Cette valeur élevée du module est à mettre en relation avec les caractéristiques microstructurales de ce matériau (faible porosité, cf. tableau 6). Cet effet est attribuable à une bonne dispersion des constituants de la phase liante sous l'action des granulats, contrairement à une phase liante élaborée seule. La déshydratation du ciment au sein de ces matériaux entraîne une chute importante de leurs propriétés mécaniques. La chute du module d'élasticité atteint 8 GPa pour le matériau Mat_1 et environ 12 GPa pour l'autre. Ce résultat est en accord avec ceux des chapitres précédents : lors de la déshydratation, les déformations locales induites par la réorganisation de la microstructure engendrent un endommagement d'autant plus important que le matériau est dense (cas du matériau Mat_2), ce qui explique, en plus d'une augmentation de la porosité, la chute de module plus importante dans le cas du matériau Mat_2. A haute température, la formation expansive de la phase CA_2 permet la guérison partielle des microfissures engendrées lors de la déshydratation. Les bonnes propriétés physiques initiales du matériau Mat_2 lui permettent de résorber plus rapidement une partie de sa porosité. Il en résulte alors une augmentation de son module d'Young entre 1050°C et 1150°C plus forte que celle observée dans l'autre cas.

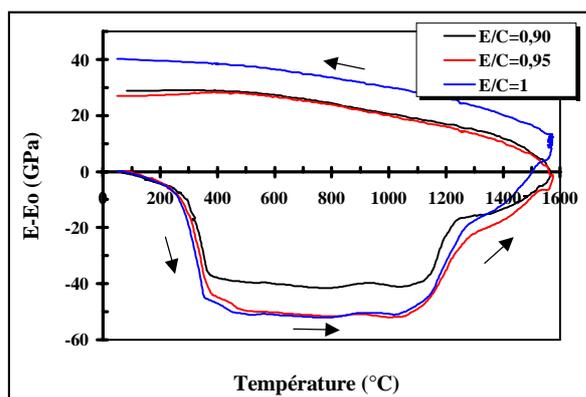


Figure 10 : Evolution du module d'Young d'un béton magnésien coulé avec trois teneurs en eau ($C=5,5\%$).

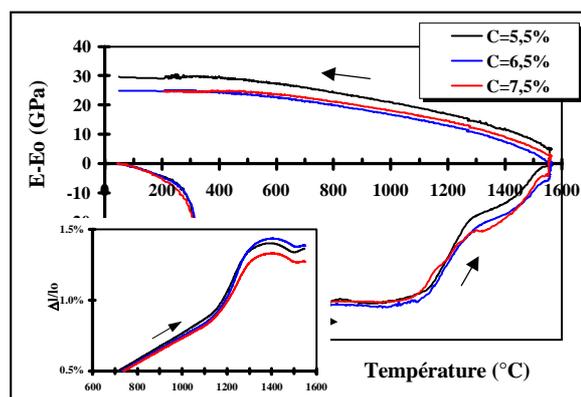


Figure 11 : Comportements élastiques et dilatométriques d'un béton magnésien coulé avec trois teneurs en ciment ($E/C \cong 0,92$).

Les figures 10 et 11 présentent respectivement les évolutions en fonction de la température des modules d'élasticité d'un béton magnésien coulé avec trois teneurs en eau et trois teneurs en ciment.

Dans le premier cas, l'impact d'une variation de la teneur en eau sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés élastiques est moins marqué ici que dans le cas des phases liantes. Néanmoins, une variation relativement faible de la teneur en eau modifie quelque peu la microstructure du matériau. Les différentes valeurs de module obtenues après étuvage des matériaux (cf. tableau 7) rendent compte de la complexité des interactions entre l'eau, le ciment et la magnésie. Après déshydratation, les valeurs de module vont, là encore, dans le sens d'une diminution d'autant plus importante que le taux initial de porosité est faible (de - 40 GPa à - 51 GPa, cf. tableau 7).

Matériau	Densité/Porosité (%) 110°C	Module d'Young (GPa)		
		110°C	Après déshydratation	Après cyclage
E/C=0,9	3,05/14,50	84,0	44,2 (-39,8)	113,2 (+29,2)
E/C=0,95	3,10/14,18	89,5	39,0 (-50,5)	116,0 (+26,5)
E/C=1	3,11/13,74	81,4	30,3 (-51,1)	121,5 (+40)

Tableau 7 : Caractéristiques microstructurales et variations des modules d'élasticité de bétons magnésiens coulés avec trois teneurs en eau.

A haute température, les évolutions des modules d'Young des bétons sont très proches. Néanmoins, il semble que, dans le cas du matériau coulé avec un rapport E/C faible, la croissance de module associée à la densification par frittage (1250-1550°C) soit plus lente que pour les deux autres bétons (cf. figure 10). Cette observation peut d'ailleurs être corrélée à la guérison des microfissures, lors de l'expansion volumique de la phase spinelle entre 1100°C

et 1200°C, qui lui confère dès lors de bonnes propriétés élastiques. Pendant le palier de température (1550°C/2h), sa rigidification lui permet d'atteindre un module d'Young au refroidissement voisin de celui des deux autres.

Dans le cas des bétons magnésiens élaborés avec trois teneurs en ciment, le rapport E/C a été maintenu à 0,92 environ, cette valeur ayant été ajustée de sorte à obtenir des caractéristiques rhéologiques sensiblement identiques pour les trois cas (cf. tableau 8). On observe une altération des propriétés élastiques après étuvage du béton lorsque la teneur en ciment atteint 7,5%. Cette faible valeur de module, qui se distingue des deux autres, a été confirmée dans le cadre d'une étude basée sur un plan d'expérience (de type Box-Behnken) pour lequel 13 bétons magnésiens ont été élaborés en faisant varier les teneurs en alumine réactive, en ciment et en magnésie (cf. annexe 5). Le taux de porosité ouverte mesuré par imbibition, n'explique pas à lui seul cette diminution de module. L'augmentation d'une porosité fermée (non accessible aux mesures par imbibition) à partir de 7,5% de ciment peut en être à l'origine [5][6]. De plus, on peut penser qu'étant donnée la grande complexité des interactions avec la magnésie, le ciment n'a pu être que partiellement hydraté, ou encore, que des décohésions aient pu survenir lors du retrait de dessiccation du ciment. En tout état de cause, il apparaît que les propriétés élastiques du béton réfractaire (de type magnésien), coulé avec 7,5% de ciment, sont inférieures à celles obtenues pour des teneurs moins élevées.

Matériau	Densité/Porosité (%)		Module d'Young (GPa)	
	A 110°C	Après cyclage	Eo à 110°C	Après cyclage
C=5,5%	3,1/14,44	3,01/19,19	80,2	109,7 (+29,5)
C=6,5%	3,02/15,06	2,97/19,56	82,5	107,5 (+25)
C=7,5%	3,05/15,07	2,89/22,23	65,0	89,5 (+24,5)

Tableau 8 : Caractéristiques microstructurales et modules d'élasticité des bétons magnésiens coulés avec trois teneurs en ciment.

Lors du cycle thermique des bétons, les évolutions de module sont assez similaires. Après refroidissement, on obtient des augmentations relatives de module comparables (cf. tableau 8). Cependant, même si l'effet est faible, la croissance de module à haute température, semble être ralentie pour des teneurs en ciment supérieures à 5,5% (cf. figure 11), en raison sans doute de la présence d'une phase fusible dans le ternaire C-A-S qui viendrait contrarier la rigidification du matériau. De plus, on peut noter une augmentation

plus importante de la porosité ouverte après cyclage thermique pour le matériau coulé avec 7,5% de ciment, due à la formation expansive de CA_6 en proportion plus importante dans ce cas.

I.3. CONCLUSIONS

Les caractéristiques microstructurales après étuvage du béton réfractaire ont un impact important sur les évolutions de son comportement thermomécanique. Un matériau peu poreux présentera un faible retrait de déshydratation associé à une forte variation de porosité [14]. Il en résultera alors une chute plus importante de ses propriétés élastiques lors de cette étape.

La corrélation entre les caractéristiques microstructurales et l'évolution des propriétés mécaniques du béton réfractaire est encore forte à haute température. En effet, l'amélioration des propriétés élastiques du matériau, par guérison partielle des microfissures générées lors de la déshydratation, est alors d'autant plus importante que le taux de porosité initial après étuvage est faible. A plus haute température, l'apparition d'une phase fusible avec l'augmentation de la teneur en ciment (et donc en CaO et en impuretés) est responsable du passage d'un comportement élastique à un comportement viscoélastique.

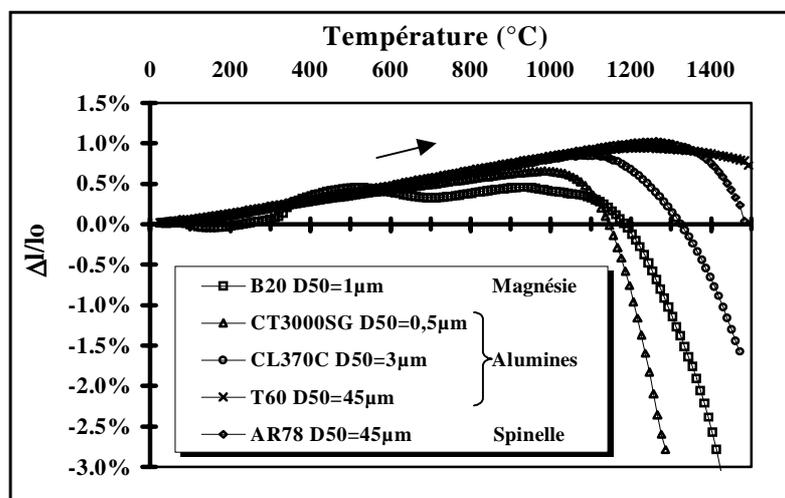
II. MISE EN EVIDENCE DU ROLE DES CONSTITUANTS DE LA PHASE LIANTE

En partie B, il a été observé que le béton réfractaire à base de spinelle préformé possède après cuisson de meilleures propriétés élastiques que ses homologues alumineux et magnésien. Afin de mieux comprendre cette différence, le comportement dilatométrique et l'évolution des propriétés élastiques avec la température ont été étudiés séparément pour les constituants purs (magnésie, spinelle et alumine). D'autre part, des essais dilatométriques ont été effectués sur des compositions simplifiées de ciment et de spinelle préformé afin de mettre en évidence une éventuelle interaction chimique entre les phases cimentaires et le spinelle.

II.1. COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE INDIVIDUEL DES CONSTITUANTS

Les matériaux étudiés ici ont été obtenus par pressage des poudres à une pression de 30 MPa. Les évolutions dilatométriques des ces matériaux, pour une vitesse de montée en température de 5°C/min, sont présentées sur la figure 12.

Figure 12 : Comportements dilatométriques des matières premières utilisées dans les compositions des bétons étudiés.



Pour les matières premières alumineuses CT3000SG, CL370C et T60, la température du début du retrait de frittage est d'autant plus faible que la taille moyenne des grains est petite. L'alumine réactive CT3000SG est la première à fritter à partir de 1000°C. Il est vraisemblable que les réactions de formation des phases cimentaires (CA , CA_2 , CA_6) et du spinelle in-situ soient favorisées par la forte réactivité de cette alumine.

A partir de 1300°C, le spinelle préformé AR78 fritte mieux que l'alumine T60 alors qu'ils possèdent tous deux la même granulométrie. Ce comportement peut expliquer la meilleure rigidité après cuisson des bétons à spinelle préformé par rapport aux autres types de

bétons. La présence éventuelle d'une phase liquide, apportée par les impuretés (cf. annexe 1), favoriserait la densification du spinelle AR78. Quant à la magnésie, son frittage intervient à partir de 1100°C. Il n'est pas exclu, là encore, que la formation d'une phase fusible à haute température apportée par les impuretés de la magnésie favorise le frittage [15].

Les évolutions des modules d'élasticité des matières premières T60_45µm, AR78_45µm et de la magnésie B20 ont été suivies au cours d'un cycle thermique de 0,5°C/min jusqu'à 1500°C avec un palier de 2 heures à cette température (cf. figures 13 à 15). Afin de s'affranchir des effets liés au frittage, les échantillons étudiés ont préalablement subi une cuisson à 1500°C pendant 2 heures. Leurs modules d'Young en fonction de la température ont été mesurés lors de deux cycles thermiques successifs. L'objectif de ces essais de module n'était évidemment pas l'obtention des valeurs intrinsèques, mais la mise en évidence à partir du comportement élastique à haute température d'une éventuelle phase fusible. En effet, dans le cas d'un verre, il est observé un ralentissement de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore à travers le matériau lorsqu'il a atteint son point de transition vitreuse [16].

Dans le cas présent, l'analyse des courbes de module (cf. figures 13 à 15) met en évidence deux principaux effets :

- ✓ une rigidification maximale des matériaux atteinte à l'issue du premier cycle de température (correspondant au deuxième traitement thermique du matériau) attribuable à l'achèvement du processus de frittage
- ✓ une rupture de pente observée à haute température traduisant le passage d'un comportement élastique à un comportement visco-élastique lors du second cycle de température, dû au ramollissement d'une phase fusible intergranulaire. La petite boucle d'hystérésis, observée au point de transition, est caractéristique de la fusion de cette phase à la montée en température et de son aptitude à la surfusion lors du refroidissement [7].

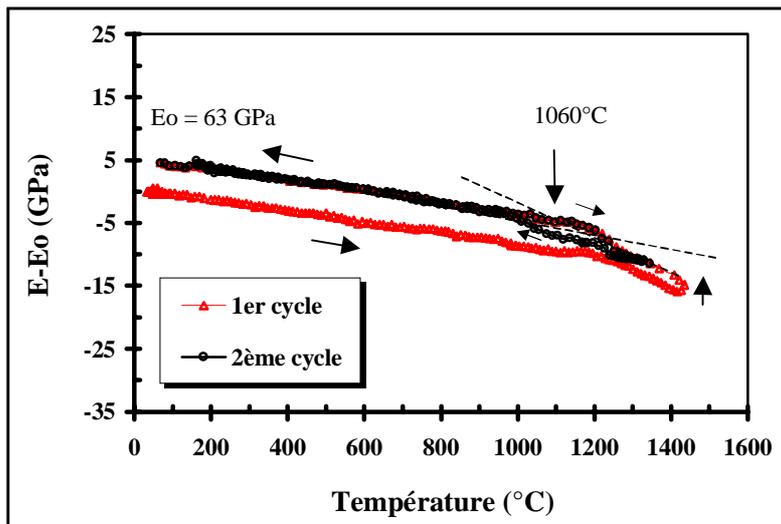


Figure 13 : Evolution du module d'Young de l'alumine T60 45µm (prétraitée à 1500°C/2h) en fonction de la température.

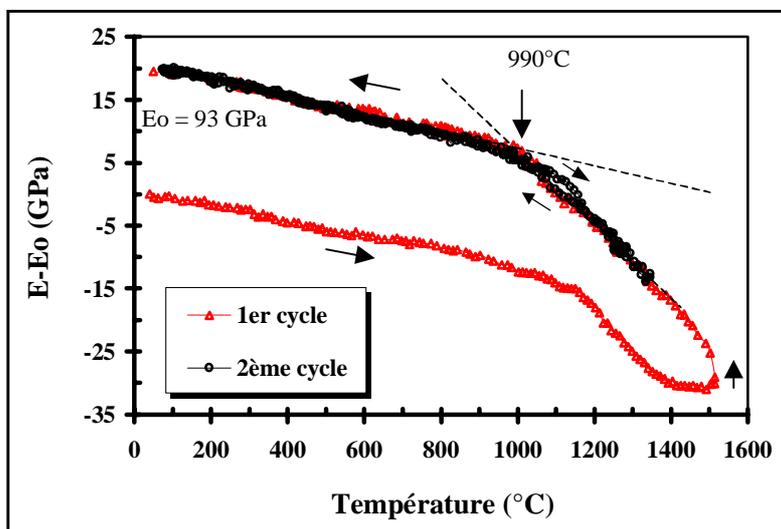


Figure 14 : Evolution du module d'Young du spinelle AR78 45µm (prétraité à 1500°C/2h) en fonction de la température.

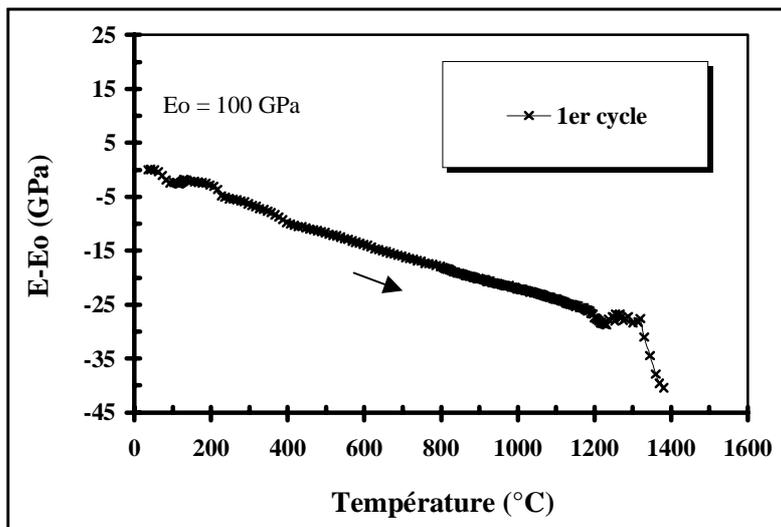


Figure 15 : Evolution du module d'Young de la magnésie Ankermag B20 (prétraitée à 1500°C/2h) en fonction de la température.

Pour l'alumine T60 45 μ m, la rupture de pente intervient vers 1060°C et de façon modérée, au contraire du spinelle AR78 45 μ m pour lequel elle apparaît dès 990°C et de manière plus marquée (cf. figures 13 et 14). Cette observation traduirait l'aptitude au frittage du spinelle, améliorant ainsi les performances mécaniques des bétons à base de spinelle préformé, en comparaison à leurs homologues alumineux.

Pour la magnésie, la chute de module intervient de façon très brutale à partir de 1300°C. Très rapidement, l'atténuation du signal ultrasonore à travers le matériau, ajoutée au fluage de ce dernier, rend impossible les mesures de module, ce qui dénote la présence d'une phase fusible à cette température en quantité significative.

Les comportements relatifs au frittage intrinsèque des matières premières peuvent expliquer en partie les évolutions des modules d'élasticité des trois types de bétons étudiés. Les surfaces spécifiques élevées de l'alumine CT3000SG et de la magnésie B20 favorisent les réactions à l'état solide de formation des phases cimentaires et du spinelle. Les meilleures propriétés élastiques du béton à spinelle préformé après traitement thermique, comparées à celles de son homologue alumineux (cf. annexe 3), peuvent s'expliquer par la plus forte aptitude au frittage à partir de 1300°C du spinelle AR78 par rapport à l'alumine T60.

L'apparition à haute température de phases fusibles, mises en évidence lors du traitement thermique des matières premières, est susceptible de modifier les propriétés élastiques des bétons au cours de la montée en température : dans un cas, elle aura tendance à favoriser le frittage, qui sera le mécanisme prépondérant ; il en résultera alors une augmentation de module caractéristique d'un accroissement de la rigidité du matériau. Dans l'autre cas, elle sera responsable du passage d'un comportement élastique à un comportement visco-élastique, caractérisé par une rupture de pente de la courbe de module. Ainsi, au vu de ces résultats sur matières premières, la présence du spinelle préformé au sein du béton R14T66S12, améliorant le frittage, est responsable d'une meilleure rigidification de ce matériau comparée à son homologue alumineux. Dans le cas du béton magnésien, la présence d'une quantité significative d'impuretés, apportées par la magnésie au sein du béton magnésien R11T80M3, ralentit la rigidification, à partir de 1300°C, de sa phase liante.

II.2. MISE EN EVIDENCE DE L'INTERACTION CIMENT-SPINELLE

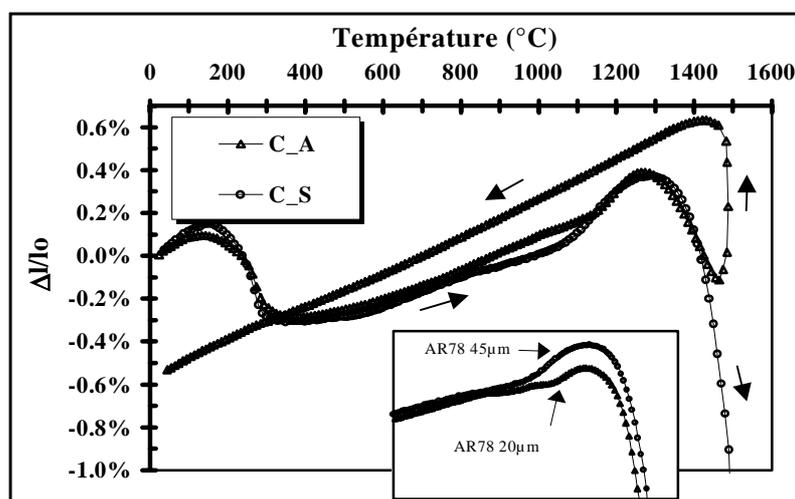
L'étude précédente sur les matières premières a permis de visualiser leur aptitude au frittage en corrélation avec l'apparition d'une phase vitreuse à haute température. L'éventualité d'une interaction chimique entre les phases cimentaires et le spinelle, souvent mentionnée dans la littérature [10][12][15], est étudiée dans ce chapitre en comparant les propriétés d'une composition de ciment et de spinelle notée C_S, à celles du matériau C_A, constitué de la même quantité de ciment mais dont le spinelle a été remplacé par de l'alumine tabulaire (cf. tableau 9). Afin de s'affranchir des effets dilatométriques liés à la taille des grains, nous avons choisi volontairement l'alumine T60_45 μ m et le spinelle AR78_45 μ m, dont les distributions granulométriques sont très voisines (cf. partie A).

Matériau	Ciment (%)	Alumine (%)	Spinelle (%)	Eau* (%)
C-A	27,75	72,25	0	31
C-S	27,75	0	72,25	31

Tableau 9 : Compositions massiques des matériaux C_A et C_S (* sur masse totale de matière sèche).

Les évolutions dilatométriques des deux matériaux, pour une vitesse de montée en température de 5°C/min, sont présentées sur la figure 16.

Figure 16 : Evolutions dilatométriques des matériaux C_A et C_S et effets de la taille des grains du spinelle sur le comportement dilatométrique de la composition C_S.



Le tableau 10 donne les proportions massiques des phases attendues au sein des matériaux à différentes températures. Le matériau C_A possède suffisamment d'alumine pour former complètement les phases CA₂ et CA₆ à haute température. A l'issue du traitement thermique, il est supposé ne contenir essentiellement que du CA₆. En théorie, la quantité

d'alumine au sein du matériau C_S n'étant pas suffisante, la phase CA₂ ne serait formée qu'en faible quantité, et le CA₆ pas du tout.

Matériau	Proportions des phases (%)					ΔV/V (%)	
	A	CA	CA ₂	CA ₆	S	Formations CA ₂ et CA ₆	
						Théorique	Expérimental
C_A							
1000°C	74	20	6				
1300°C	61,1	0	38,9			+ 4,95	+ 0,33 (1270°C)
1550°C	0,1	0	0	99,9		+ 3,00	> 3,3
C_S							
1000°C	1,75	20	6		72,25		
1300°C	0	17,3	10,45		72,25	+ 0,63	+ 0,6 (1290°C)
1550°C	0	17,3	10,45	0	72,25		

Tableau 10 : Proportions massiques des phases attendues pour les matériaux aux différentes températures. Variations volumiques théoriques et expérimentales après formations de CA₂ (1300°C) et de CA₆ (1550°C).

A haute température (>1000°C), la formation du CA₂ entraîne pour chaque matériau une expansion volumique (cf. figure 16). Dans le cas du matériau C_A, l'écart entre la valeur expérimentale obtenue en dilatométrie et celle prévue par la théorie est important, du même ordre de grandeur cependant que celui observé jusqu'à présent pour les matériaux de même type (cf. par exemple phase liante C21A79, partie B). Pour le matériau C_S, cette différence est très faible (cf. tableau 10).

Le tableau 11 résume les différents phénomènes intervenant lors de la montée en température des deux matériaux C_A et C_S, comparés à ceux observés pour les matières premières seules : ciment CA14M_0,33 (cf. partie B), T60 et AR78.

Phénomènes observés expérimentalement				
	Dilatation réversible	Expansion volumique liée au CA ₂	Frittage	
Informations	Coefficients de dilatation (450-900°C)	Température d'apparition	Température d'achèvement	Température du début de retrait
Alumine T60	9.10 ⁻⁶ K ⁻¹	-	-	1160°C
Spinnelle AR78	9.10 ⁻⁶ K ⁻¹	-	-	1260°C
CA14M_0,33	3.10 ⁻⁶ K ⁻¹	1090°C	1150°C	1150°C

C_A	7.10^{-6} K^{-1}	1150°C	1270°C	1270°C
C_S	6.10^{-6} K^{-1}	1070°C	1290°C	1290°C

Tableau 11 : Phénomènes intervenant dans les effets dilatométriques pour les matériaux CA14M_0,33, T60, AR78, C_A et C_S et températures caractéristiques.

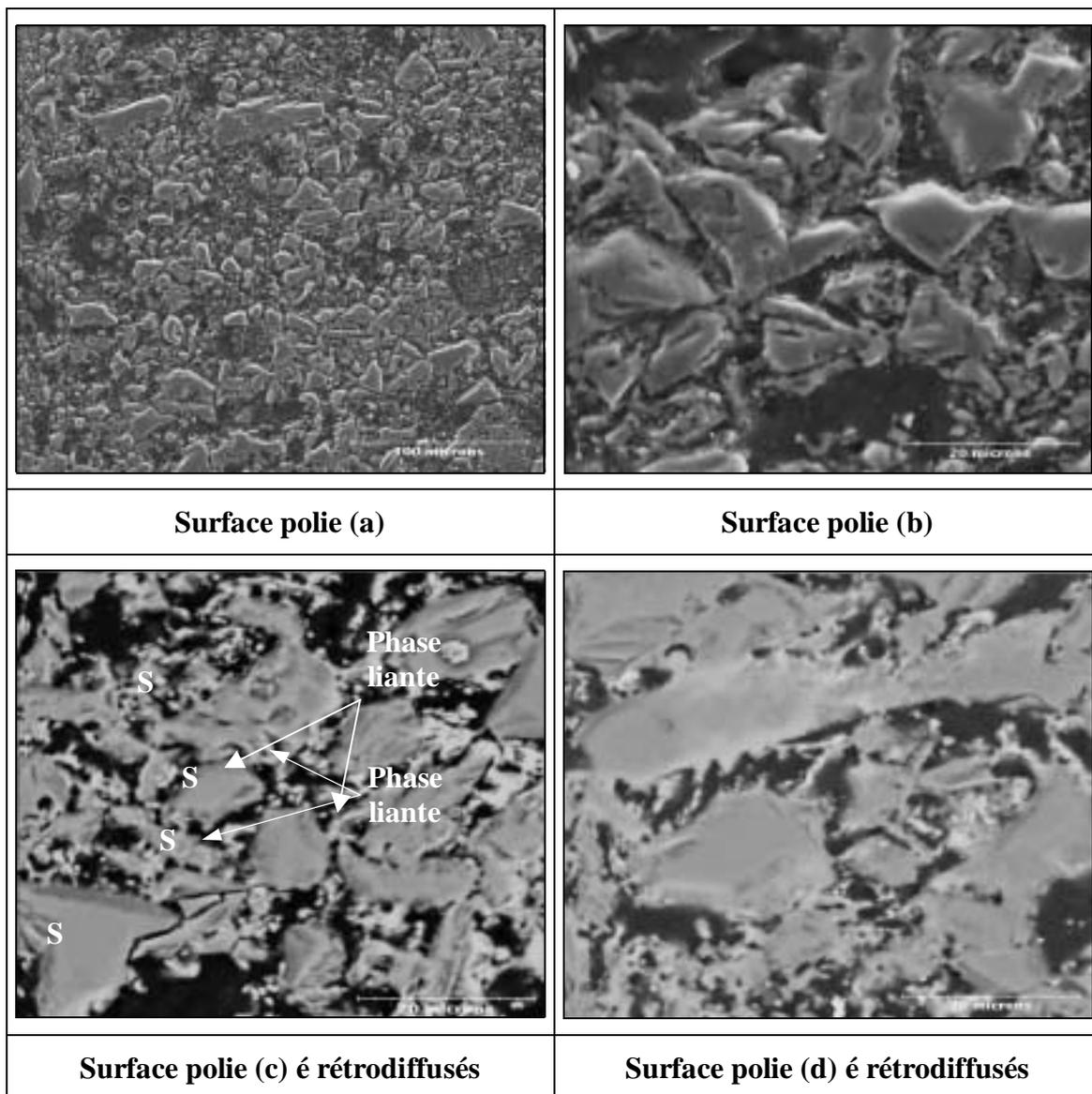
D'une manière générale, les évolutions dilatométriques des matériaux C_A et C_S s'expliquent par la superposition de deux principaux phénomènes dont les domaines d'existence en température dépendent de la nature des constituants : la dilatation des éléments et le frittage. En confrontant, d'une part, les comportements dilatométriques de ces deux matériaux à celui du ciment seul (cf. figure 16, partie B), et les températures caractéristiques associées aux différents phénomènes d'autre part (cf. tableau 11), il ressort que :

- dans le cas de C_A, un début de frittage réactif a vraisemblablement déjà commencé entre l'alumine et le ciment, expliquant le décalage vers les hautes températures de l'apparition de l'expansion volumique relative à la formation du CA₂
- dans le cas de C_S, on retrouve l'évolution du comportement dilatométrique suivie par le ciment seul (cf. figure 16, partie B), mais atténuée ici par la dilatation intrinsèque du spinelle AR78. Cet effet est d'ailleurs moins important lorsque la taille des particules de spinelle passe de 45 µm à 20 µm, (cf. figure 16, en incrustation) [17].

Compte tenu de la composition attendue pour le matériau C_S à 1300°C (cf. tableau 10), la phase CA₆ n'est pas formée et le frittage est le mécanisme prépondérant entre 1300°C et 1500°C, sans doute favorisé par la présence d'une phase fusible. Pour le matériau C_A, la croissance expansive de la phase CA₆, très peu contrariée par le frittage de l'alumine tabulaire T60 (cf. figure 12), induit une expansion volumique importante. Cette observation rend compte de l'intérêt d'incorporer dans les matériaux une poudre d'alumine très fine afin de contrarier cette expansion en permettant la densification de la structure par frittage à haute température [18].

Les figures 17 et 18 présentent les observations au microscope électronique à balayage des deux matériaux traités à 1550°C pendant 2 heures. Les micrographies a et b montrent la microstructure du matériau C_S formée par les grains de spinelle enchâssés dans la phase cimentaire. Sur les observations en électrons rétrodiffusés (c et d), les cristaux de la phase liante (qui apparaissent en clair) forment des liaisons intergranulaires avec les grains du

spinelle (en gris). Il est effectivement fait mention dans la littérature d'une interaction chimique entre le grain de spinelle et la phase cimentaire, en particulier avec la phase CA_6 [12][19][20]. L'interdiffusion entre l'alumine du spinelle et la chaux du ciment est nécessaire à la réaction de formation du CA_6 . Des essais réalisés sur le spinelle AR78 traité à 1550°C pendant 2 heures ont montré que sa teneur en alumine passe de 78% à 75% en masse. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Ko [21]. Les faciès de rupture font effectivement apparaître de petits cristaux hexagonaux de CA_6 (e). L'aspect de la microstructure observé sur la micrographie f est caractéristique d'une phase fusible qui a pu favoriser ces interactions chimiques.



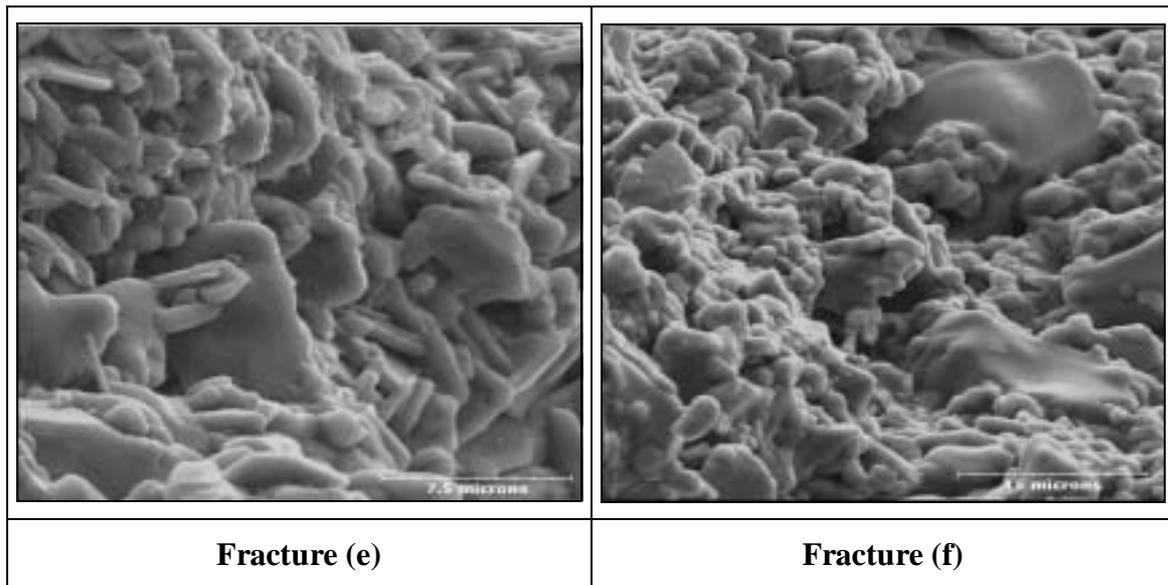
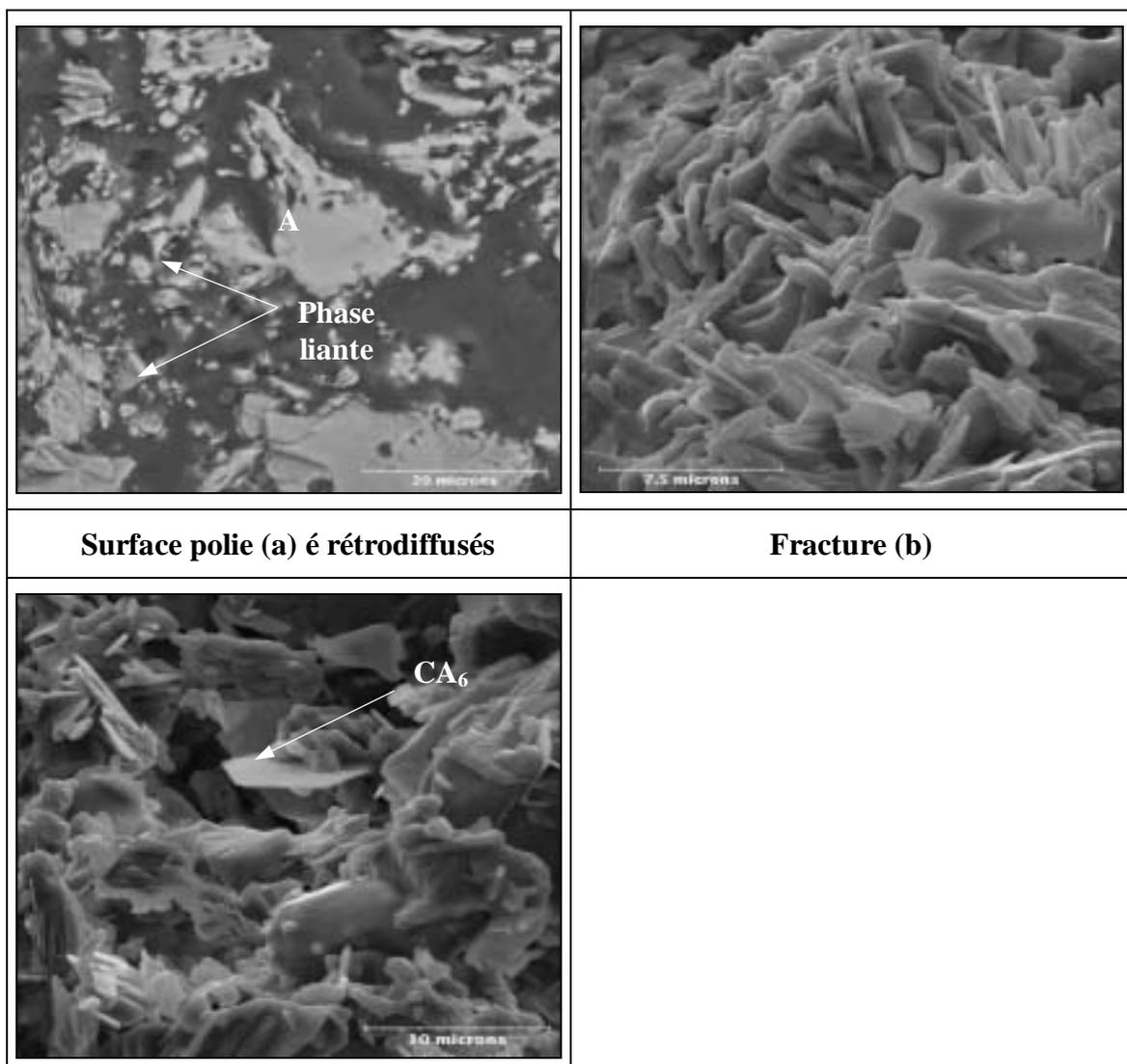


Figure 17 : Observations au microscope électronique à balayage du matériau C_S cuit à 1550°C pendant 2h.



Fracture (c)

Figure 18 : Observations au microscope électronique à balayage du matériau C_A cuit à 1550°C pendant 2h.

La microstructure du matériau C_A traité à 1550°C/2h apparaît moins dense que celle observée dans le cas précédent (cf. figure 18). Elle est caractérisée par un enchevêtrement aléatoire de cristaux hexagonaux de CA_6 sans trace visible de l'existence d'une phase fusible à haute température (micrographies b et c). Ces observations rendent compte de l'importante réorganisation microstructurale engendrée par la croissance anisotrope des cristaux de CA_6 .

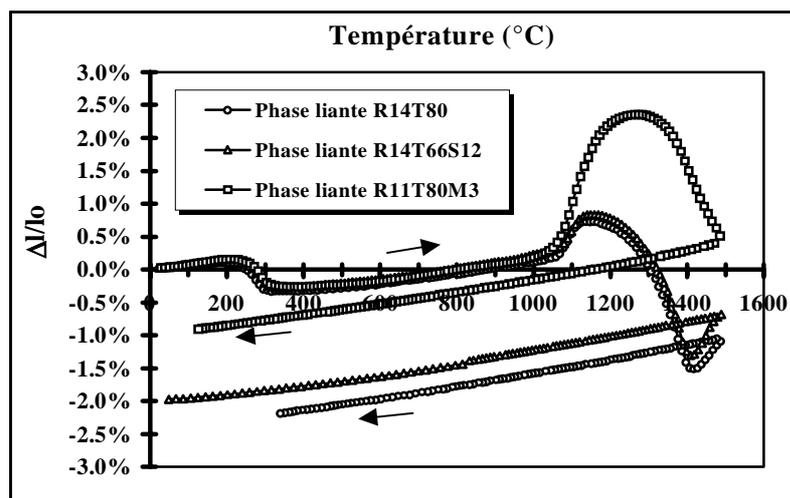
II.3. INCIDENCES SUR LE COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE

Dans les chapitres précédents, nous avons mis en évidence le rôle des constituants sur les évolutions dilatométriques et les propriétés élastiques des matériaux. L'étude dilatométrique sur les matières premières seules, couplée à celle réalisée sur les matériaux C_A et C_S, a précisé le rôle particulier du spinelle sur les propriétés thermomécaniques des matériaux. Nous nous proposons dans ce chapitre d'utiliser ces résultats pour expliquer les évolutions dilatométriques et les propriétés élastiques des trois types de bétons étudiés.

La présence du spinelle synthétique au sein du matériau R14T66S12 semble effectivement avoir, à partir de 1400°C, une influence sur sa rigidification (cf. annexe 3). En effet, alors que dans les autres cas, on observe dans cette gamme de température une faible diminution des modules élastiques, celui du matériau à spinelle préformé reste stable. Lors du palier thermique à 1550°C, le béton continue même à se rigidifier. Dans le cas du béton magnésien, le ralentissement de la croissance de module à partir de 1300°C peut s'expliquer par la présence d'une quantité significative de phase fusible, ralentissant ainsi la vitesse de propagation ultrasonore à travers ce matériau.

R14T66S12 et R11T80M3 suivies à 0,5°C/min.

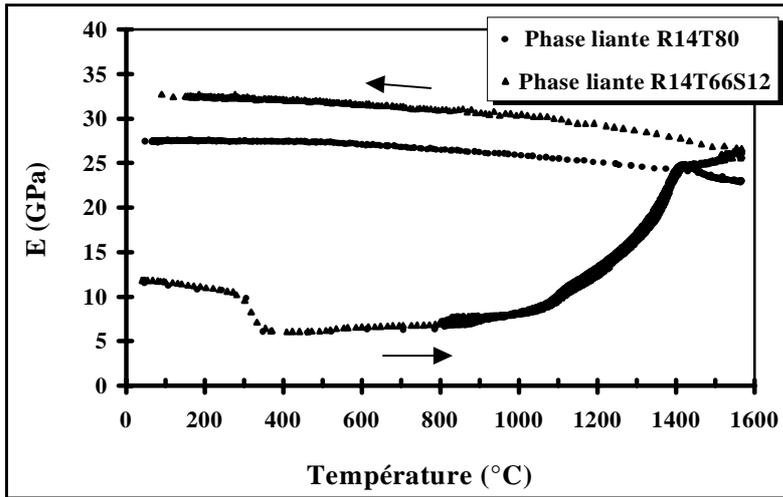
Figure 19 : Evolutions dilatométriques des phases liantes des bétons R14T80,



Afin de faciliter l'interprétation des résultats sur bétons, nous avons étudié les variations dilatométriques et les évolutions des modules d'élasticité de leurs phases liantes élaborées seules, au cours d'un cycle thermique à 0,5°C/min (cf. figures 19 et 20). On s'intéressera ici plus particulièrement aux effets à haute température (>1400°C). Si l'on compare entre elles les expansions volumiques associées à la formation du CA₆, on constate que, dans le cas du béton alumineux R14T80, elle tend à se poursuivre. Pour le matériau à spinelle préformé R14T66S12, l'augmentation de volume est ralentie vers 1450°C. Enfin, dans le cas du béton magnésien R11T80M3, le frittage en phase liquide est le mécanisme prépondérant, la formation du CA₆ ne se traduisant que par une très légère inflexion de la courbe [21][22].

L'observation des évolutions des propriétés élastiques de ces matériaux (cf. figure 20) confirme les résultats précédents. En effet, alors que la formation du CA₆ entraîne entre 1400°C et 1550°C une diminution du module d'Young de la phase liante R14T80, la croissance de module se poursuit lentement dans cette gamme de température dans le cas du matériau R14T66S12. La valeur de module atteinte par ce dernier après refroidissement est systématiquement supérieure à celle enregistrée pour le matériau alumineux. Les fortes liaisons céramiques entre le CA₆ et le spinelle seraient à l'origine de l'amélioration des propriétés mécaniques à haute température [12][15][20].

Figure 20 : Evolutions des modules d'élasticité des phases liantes des bétons R14T80 et R14T66S12 suivies à 0,5°C/min.



Il a été observé dans certains travaux qu'une augmentation de la teneur en spinelle au sein d'un béton réfractaire améliore les propriétés mécaniques lors d'une montée en température jusqu'à 1500°C [12][19]. Nous avons donc élaboré le béton R14T66S12 avec trois teneurs en spinelle, 12%, 16% et 20%. Les caractéristiques microstructurales de ces trois matériaux avant et après traitement thermique sont assez voisines. Les évolutions des comportements élastiques sont présentées sur la figure 21. L'analyse de ces courbes suggère qu'une augmentation de la teneur en spinelle n'est pas forcément favorable à une amélioration des propriétés élastiques du béton, en tout cas pour les teneurs considérées ici.

L'augmentation de la teneur en magnésie au sein d'un béton magnésien est quant à elle défavorable à une amélioration des propriétés élastiques à haute température (cf. figure 22). En effet, après la formation in-situ du spinelle et du CA_2 , la croissance de module à partir de 1250°C est moindre pour une teneur en magnésie élevée. Dans ce cas, une quantité significative de phase fusible à haute température, favorisée par un taux élevé d'impuretés, expliquerait la diminution des propriétés élastiques du béton [10][21][22].

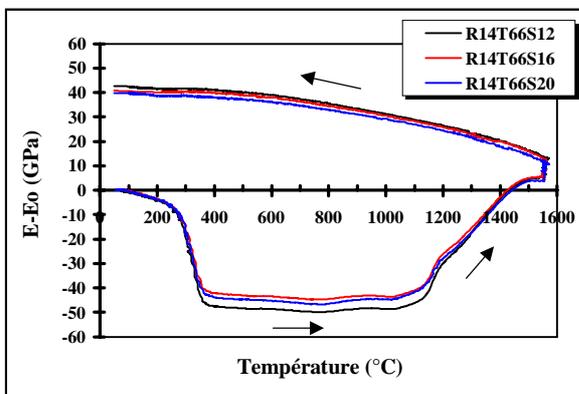


Figure 21 : Evolutions des modules d'élasticité de bétons à spinelle préformé élaborés avec 12, 16 et 20% de spinelle.

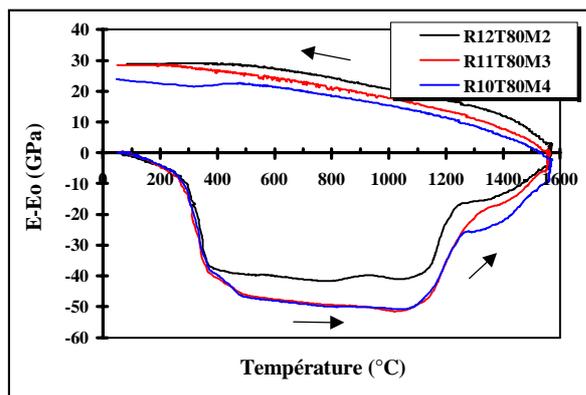


Figure 22 : Evolutions des modules d'élasticité de bétons magnésiens élaborés avec 2, 3 et 4% de magnésie.

II.4. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis d'identifier l'influence de chaque constituant sur l'évolution des propriétés thermomécaniques des bétons étudiés avec la température. La meilleure rigidification atteinte après traitement thermique par le matériau à spinelle préformé, comparée à celle de son homologue alumineux, est attribuable à un frittage important du spinelle favorisé par une phase fusible à haute température. Une interaction chimique à haute température peut avoir lieu entre le ciment et le spinelle lors de la formation des phases CA_2 et CA_6 . Dans le cas du béton magnésien, l'apparition à haute température d'une phase fusible peut favoriser la densification de la phase liante, ou au contraire favoriser le passage à un comportement viscoélastique lorsque la teneur en magnésie devient trop élevée.

III.INTERACTION PHASE LIANTE-GRANULATS : ROLE DE LA REPARTITION GRANULOMETRIQUE

Dans ce dernier chapitre, nous traiterons de l'influence de la distribution granulométrique d'un béton réfractaire sur l'évolution de ses propriétés thermomécaniques au cours d'une montée en température. Les transformations microstructurales intervenant tout au long du cycle thermique peuvent en effet être affectées par une modification de la

morphologie du squelette granulaire, en particulier celle des particules d'alumine de grande dimension. Pour ce travail, un béton réfractaire de type spinelle préformé a été élaboré. Les évolutions en fonction de la température de son module d'élasticité et de ses dimensions seront comparées à celles obtenues par des bétons analogues dont on aura fait varier la distribution granulométrique de la charge d'alumine tabulaire.

III.1. PRESENTATION DES BETONS A DIFFERENTES GRANULOMETRIES

Un béton réfractaire qui servira de référence a été élaboré (cf. tableau 12) à partir d'une composition proche de celle du béton R14T66S12 étudié en partie B (cf. tableau 8, partie A). Sa distribution granulométrique en volume est présentée sur la figure 23.

Constituant		Proportion massique (%)
Phase liante	Ciment	5,40
	CT3000SG	5,20
	CL370C	10,35
	T60 45µm	5,15
Charge	0-1mm	10,80
	0-3mm	10,30
	T60 0-5mm	32,60
	1-2mm	8,80
	AR78 0-0,5mm	11,40
	Eau / Adjuvant*	5 / 0,05

Tableau 12 : Composition massique du béton de référence (* sur masse totale de matière sèche).

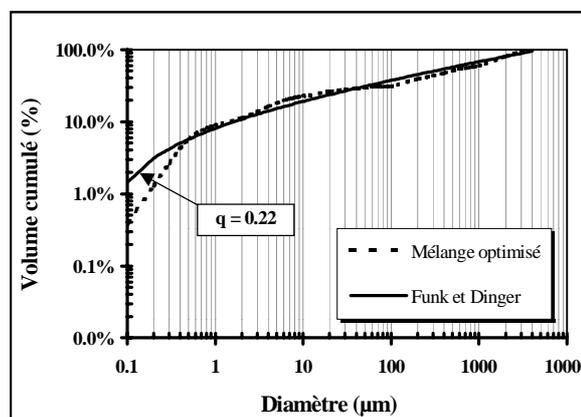
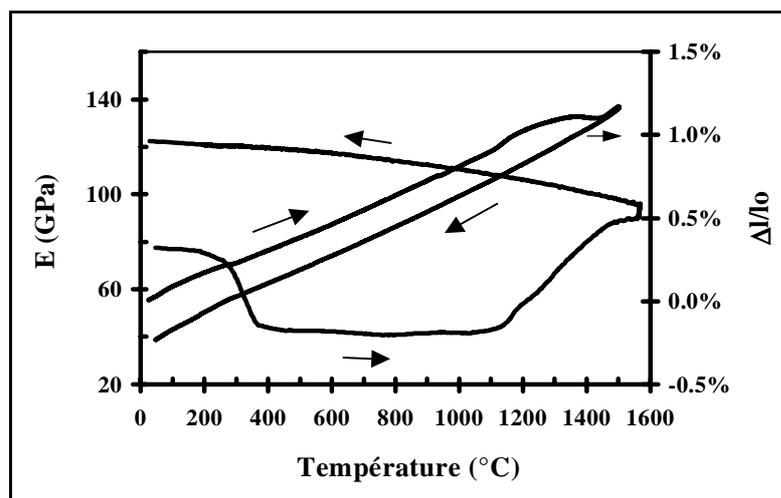


Figure 23 : Distribution granulométrique en volume du béton de référence.

La figure 24 présente les évolutions du module d'Young et les variations de longueur du béton de référence (Réf.) au cours d'une montée en température à 5°C/min. Les allures de ces courbes sont très proches de celles obtenues pour le béton R14T66S12 (cf. figure 35, partie B). Les commentaires qui ont été faits au chapitre IV de la partie B peuvent donc être repris ici pour expliquer les comportements élastique et dilatométrique de ce béton.

Figure 24 : Evolution du module d'Young et variations dilatométriques du béton de référence (5°C/min).



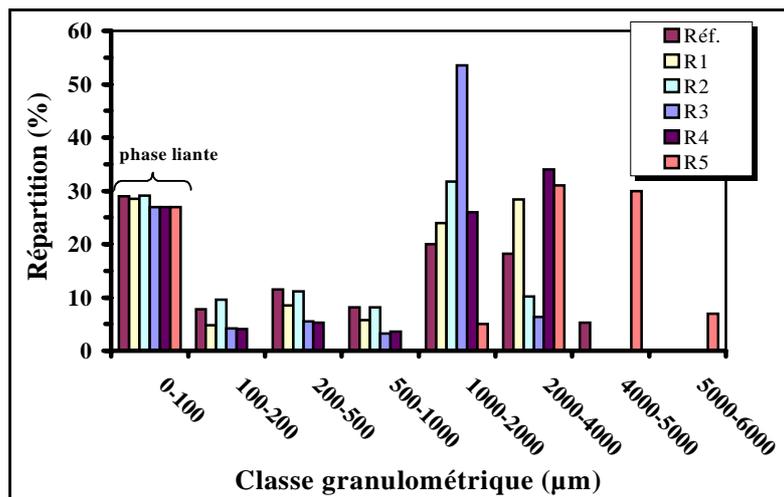
Présentation des bétons :

Afin d'étudier l'influence de la répartition granulométrique sur les propriétés des bétons, cinq compositions ont été élaborées, notées R1, R2, R3, R4 et R5 (cf. tableau 13). A partir de 100 µm, les répartitions granulométriques des charges d'alumine sont toutes différentes (cf. figure 25). Le béton **R1** a été élaboré en ne considérant qu'un seul grade d'alumine tabulaire, 0-3mm. Il s'agit ici de mettre en évidence **l'influence du degré de compacité** des bétons, autrement dit l'influence de l'optimisation de l'empilement granulaire. Dans le béton **R2**, le grade d'alumine tabulaire 0-5mm a été supprimé. Sa distribution granulométrique est alors très voisine de celle du béton de référence jusqu'à environ 2mm. Ce béton va nous permettre de visualiser **l'effet de l'absence des plus gros granulats**. Et enfin, les bétons **R3, R4 et R5** ont été élaborés en ne considérant que des classes granulométriques discrètes, 1-2mm, 1-3mm et 3-6mm, afin d'observer **l'effet de la taille moyenne des granulats**.

Bétons	Grade des granulats						AR78 0,5mm
	0-1mm	0-3mm	0-5mm	1-2mm	1-3mm	3-6mm	
Réf.	10,80	10,30	32,60	8,80			11,40%
R1		62,50%					11,40%
R2	19,10%	16,30%		27,10%			11,40%
R3				62,50%			11,40%
R4					62,50%		11,40%
R5						62,50%	11,40%

Tableau 13 : Compositions massiques en granulats pour les bétons étudiés.

Figure 25 : Répartitions granulométriques des bétons Réf., R1, R2, R3, R4 et R5.



III.2. INCIDENCES DE LA REPARTITION GRANULOMETRIQUE SUR LES COMPORTEMENTS THERMOMECHANIQUES DES BETONS

Le tableau 14 donne les caractéristiques microstructurales des matériaux étudiés et leurs modules d'élasticité mesurés à différentes températures de traitement.

Béton	Densité / Porosité ouverte (%)		Module d'Young (GPa)		
	Avant traitement	Après traitement	Avant traitement	A 600°C	Après traitement
Réf.	3,10/13,52	3,07/17,81	85	38,7 (-46,3)	118
R1	3,12/13,65	3,09/18,50	85	37,5 (-47,5)	123
R2	3,10/13,50	3,05/18,21	77	30,0 (-47)	120
R3	3,10/13,23	3,08/17,56	93,5	44,6 (-49)	139
R4	3,16/12,00	3,15/15,50	99	50,7 (-48,3)	144
R5	3,23/10,40	3,18/14,20	95,3	46,5 (-48,8)	134

Tableau 14 : Caractéristiques microstructurales des matériaux et modules d'Young à différentes températures.

Les évolutions des modules d'élasticité des bétons en fonction de la température sont présentées sur les figures 26 et 27. Afin de faciliter la comparaison de ces courbes, nous avons volontairement représenté l'évolution de la différence de module (E-E₀) par rapport au module initial mesuré à température ambiante. Les variations dilatométriques des bétons sont présentées sur la figure 28. Le béton R5 n'a pu être étudié ici à cause de la taille des granulats trop importante pour les dimensions des éprouvettes employées (cf. partie A).

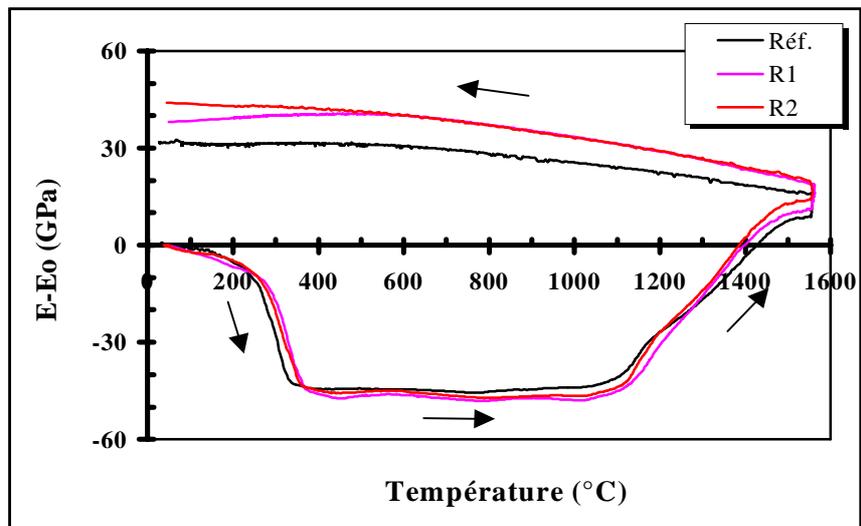


Figure 26 : Evolutions des modules d'élasticité des bétons Réf., R1 et R2 (5°C/min).

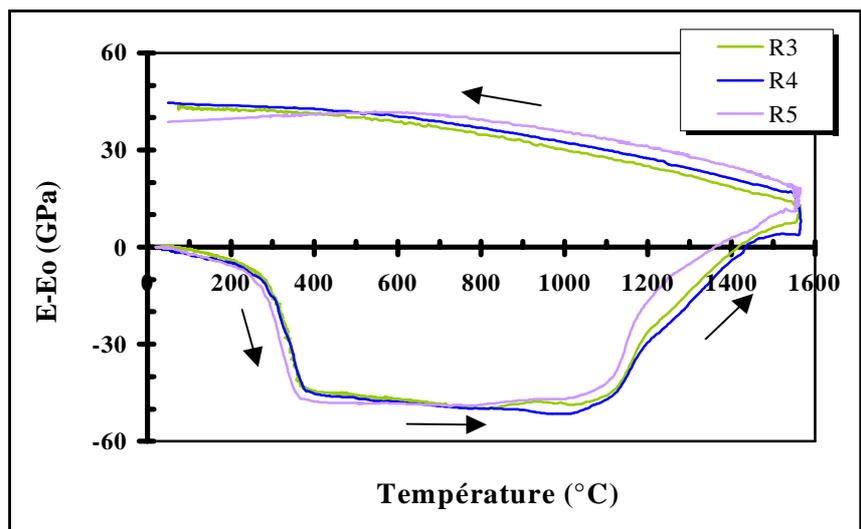


Figure 27 : Evolutions des modules d'élasticité des bétons R3, R4 et R5 (5°C/min).

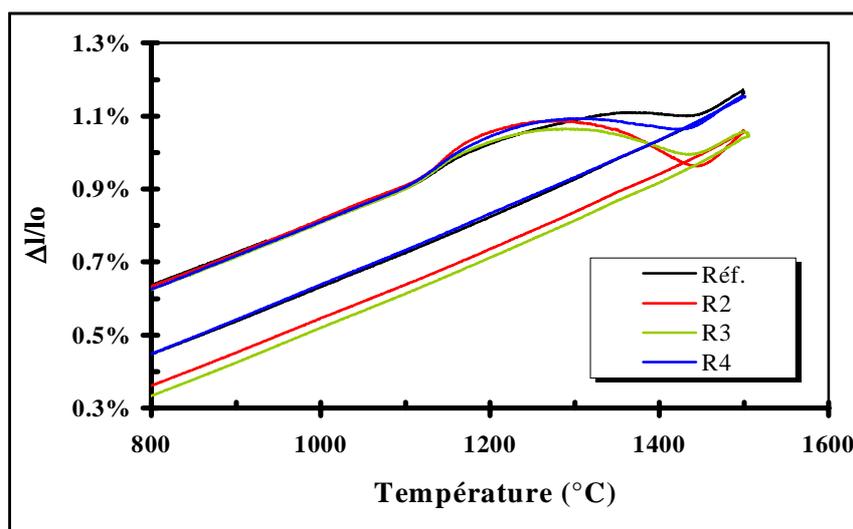


Figure 28 : Variations dilatométriques des bétons Réf., R2, R3 et R4 (5°C/min).

III.2.1. Propriétés après étuvage (110°C)

Les comportements rhéologiques voisins obtenus lors de l'élaboration des bétons Réf., R1 et R2 conduisent à des microstructures et à des propriétés élastiques assez similaires (cf. tableau 14).

Le béton R2 possède néanmoins un module inférieur de 8 GPa par rapport aux deux autres, ce qui peut être attribué à une moindre proportion de gros granulats (>2mm). Dans le cas des bétons de type discret R3, R4 et R5, les modules mesurés à température ambiante ont des valeurs systématiquement supérieures à celles mesurées dans les cas précédents (cf. tableau 14). Cette observation peut être corrélée à l'amélioration des caractéristiques microstructurales de ces bétons, et en particulier à la diminution du taux de porosité après étuvage. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus dans des travaux analogues réalisés par Bradt et al. [23] et Lankard et al. [24]. Pour ce type de béton coulé vibré, le placement nécessite une grande mobilité des particules. Au contraire des bétons Réf, R1 et R2, une fluidité importante des mélanges R3, R4 et R5 est obtenue grâce à la présence seule de particules fines (< 100µm) de la phase liante, ce qui n'est pas le cas des autres bétons pour lesquels les charges continues apportent des particules de diamètre moyen qui ralentissent la mobilité des fines.

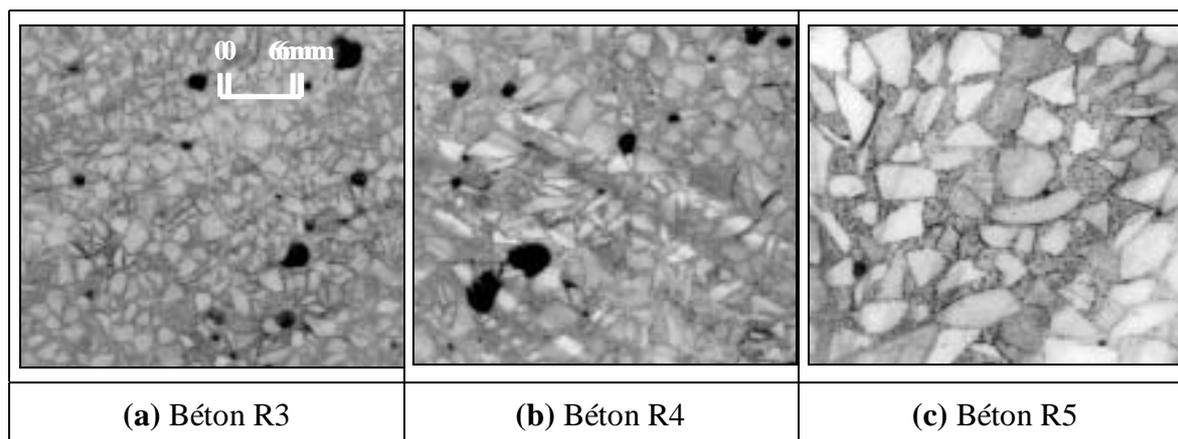


Figure 29 : Observations de sections polies des bétons R3, R4 et R5 après étuvage (110°C).

La figure 29 présente les sections des matériaux R3, R4 et R5 après étuvage. On observe des cavités dans la structure des matériaux R3 et R4. En revanche, elles semblent avoir été éliminées au sein du béton R5. La raison est sans doute la grande mobilité de la phase liante au sein du béton, associée à une mise en place plus compacte des grosses particules d'alumine tabulaire (3-6mm), conduisant alors à un ensemble dense et relativement bien homogène.

III.2.2. Evolutions des propriétés thermomécaniques au cours du cycle thermique

Dans le domaine de température 200-400°C, quelle que soit la distribution granulométrique du béton, la déshydratation du ciment entraîne une chute de module d'environ 47 GPa (cf. figures 26 et 27). En effet, tous ces bétons possèdent la même proportion de ciment et de granulats (cf. tableau 13). Un calcul à partir du modèle de Reuss conduit alors à une variation de module identique pour tous les cas. Cependant, on peut penser que la diminution du nombre d'interfaces avec l'augmentation de la taille des granulats ($R3 < R4 < R5$), s'accompagne d'une limitation de l'endommagement du matériau lors de la déshydratation. Mais, en tout état de cause, même si le retrait de déshydratation de la phase liante conduit à une microfissuration de l'interface phase liante-granat, l'impact sur les propriétés élastiques en reste négligeable.

Entre 1100°C et 1200°C, la formation de la phase CA_2 entraîne, comme nous l'avons déjà vu, une augmentation brutale du module d'élasticité. Cet effet est sensiblement identique pour tous les bétons étudiés, à l'exception du béton R5 qui présente une augmentation plus marquée (cf. figure 27) qui s'explique par le renforcement de l'interface entre la phase liante et les granulats lors de la formation expansive de la phase CA_2 .

Entre 1250°C et 1550°C, la croissance régulière de module est à relier à la consolidation des matériaux par frittage. Dans le cas des bétons de type continu, la cinétique de frittage est plus rapide pour les bétons R1 et R2 comparée à celle du béton de référence (cf. figure 26). La croissance de module du béton R5 est plus lente dans ce domaine de température (cf. figure 27).

L'analyse des courbes dilatométriques (cf. figure 28) fait essentiellement ressortir l'effet de la taille des plus gros granulats sur les évolutions dilatométriques des matériaux. Les effets dilatométriques engendrés par la formation du CA_2 à 1100°C sont corrélés à la proportion de gros granulats dont le rôle est de limiter les déformations. L'étape de densification des matériaux conduit à des retraits d'autant plus importants que la proportion de gros granulats est faible.

Lors du refroidissement, une décroissance de module d'élasticité est observée pour le béton R5 à partir de 700°C (cf. figure 27). Cet effet est attribuable à l'apparition de décohésions aux interfaces phase liante-granulats, conséquence des contraintes dues aux désaccords dilatométriques dont l'intensité augmente avec la taille des granulats.

Lorsque l'on porte une seconde fois le matériau en température (cf. figure 30), les microfissures se referment et les contraintes d'origine thermique sont relaxées. On observe alors sur la courbe de module un cycle d'hystérésis caractéristique de la fermeture-réouverture des microfissures pour ce matériau à gros grains [25].

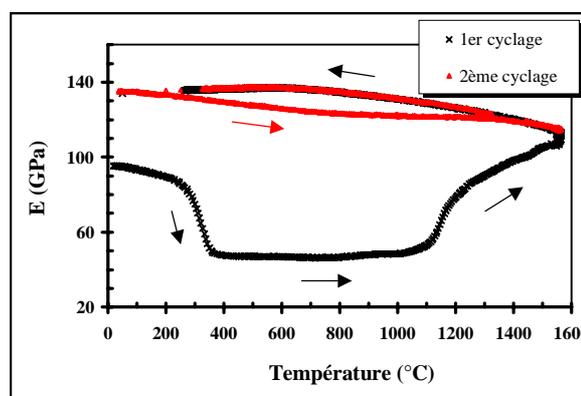


Figure 30 : Evolutions des comportements élastiques du béton R5 lors du premier cyclage thermique puis lors d'une remontée en température.

III.3. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que si la déshydratation du ciment au sein d'un béton provoque une diminution de ses propriétés élastiques induite par la formation de décohésions microstructurales, le type de distribution granulométrique ayant servi à élaborer le béton a un impact négligeable sur l'ampleur de cet accident.

En revanche, il n'en est pas de même à haute température, lors de la densification du béton par frittage, laquelle engendre des déformations qui dépendent à la fois de la taille et du nombre de granulats constituant le squelette granulaire du béton.

Conclusion de la partie C

Cette partie a permis de clarifier l'influence de certains paramètres sur les évolutions des propriétés thermomécaniques des bétons étudiés. Le premier paramètre étudié a été la vitesse de montée en température (annexe 3). Une rampe de 0,5°C/min permet de mieux discerner les mécanismes réactionnels intervenant lors de la montée en température du béton.

Parmi les paramètres constitutifs des bétons, les teneurs en eau et en ciment conditionnent de manière directe le comportement thermomécanique du béton, depuis son étuvage jusqu'à sa cuisson à haute température : l'impact des changements de volume, liés aux formations des phases anhydres puis de CA, CA₂ et CA₆, sur la dilatation macroscopique (retrait de déshydratation et expansions volumiques) du béton est d'autant plus important que la porosité est faible.

Le chapitre sur les matières premières seules a permis de mettre en évidence le rôle de chacune d'entre elles sur les différences de comportements thermomécaniques observées pour les trois types de bétons : l'apparition d'une quantité plus ou moins significative de phase fusible à haute température est responsable dans le cas du béton à spinelle préformé de la meilleure rigidification atteinte après traitement thermique. De plus, cette rigidification a pu être obtenue grâce à la présence de fortes liaisons céramiques entre les phases cimentaires (en particulier le CA_6) et le spinelle. Pour le béton magnésien, la présence d'une phase fusible apportée par les impuretés de la magnésie, peut dans un cas être favorable à la densification du béton par frittage, ou au contraire, provoquer le passage à un comportement viscoélastique à partir d'une certaine teneur en magnésie (>3% en masse).

Le chapitre traitant de l'influence de la distribution granulométrique du béton sur les évolutions de son comportement thermomécanique, a montré que la perte des propriétés élastiques lors de la déshydratation était peu liée à la taille des granulats, mais plus directement corrélée à la proportion de ciment contenu dans le béton. En revanche, à haute température, les variations dilatométriques dépendent du type de distribution granulométrique ayant servi à élaborer le béton. Ainsi, le choix des constituants et de leurs pondérations au sein du béton réfractaire doit alors tenir compte de ces effets à haute température afin d'obtenir les propriétés mécaniques souhaitées.

Les variations dilatométriques et les évolutions des propriétés élastiques en fonction de la température des trois types de bétons ayant été étudiées, il reste désormais à regarder dans une dernière partie, l'impact de ces évolutions sur le comportement mécanique. Il s'avère intéressant d'obtenir la loi de comportement en traction monotone pour les prévisions des propriétés mécaniques par les modèles numériques. Nous suivrons donc l'évolution du comportement mécanique en traction à température ambiante, des bétons étudiés traités préalablement à différentes températures. Dans un second chapitre, l'endommagement par chocs thermiques des bétons R3, R4 et R5

sera étudié en suivant les évolutions de leurs propriétés élastiques en fonction de la température.

Références bibliographiques de la partie C

[1] *B. Clavaud, J. P. Targe, P. Meunier*, "Les non-façonnés réfractaires à hautes performances en aciérie", *Industrie Céramique*, **847**, (1990) p.188-194.

[2] *J. Prasad, P. K. Giri, P. Nandi, B. D. Chattaraj*, "Effect of thermal treatment on physical properties and hot modulus of rupture of new generation castables", *Interceram*, **51**, 4 (2002) p.274-277.

[3] *A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli*, "High-alumina multifunctional refractory castables", *Ceram. Bull.*, **80**, 11 (2001) p.34-40.

[4] *J.E. Kopanda, G. MacZura*, "Production processes, properties, and applications for calcium aluminate cements", *Alumina, Science and Technology Handbook Chemicals*, L.D. Hart Ed., Westerville, Am. Cer. Soc., (1990) p.171-183.

- [5] **N. Schmitt, J. F. Hernandez, V. Lamour, Y. Berthaud, P. Meunier, J. Poirier**, "Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable", *Cement and Concrete Research*, **30**, (2000) p.1597-1607.
- [6] **M. D. M. Innocentini, C. Ribeiro, J. Yamamoto, A.E Paiva, V.C. Pandolfelli**, "Drying behavior of refractory castables", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **80**, 11 (2001) p.47-56.
- [7] **E. Nonnet, N. Lequeux, P. Boch**, "Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C", *J. Eur. Cer. Soc.*, **19**, (1999) p.1575-1583.
- [8] **Y. E. Pivinskii**, "New refractory concretes and bonding systems : Basic trends of development, production, and use of refractories in the 21st century. Part IV. Low-cement-free unshaped refractories", *Refractories and Industrial Ceramics*, **39**, 5-6 (1998) p.151-159.
- [9] **D.A. Jerebtsov, G. G. Mikhailov**, "Phase diagram of CaO-Al₂O₃ system", *Ceramics International*, **27**, (2001) p.25-28.
- [10] **Y. C. Ko**, "Effect of compositional variables on the properties of alumina-magnesia castables", *Interceram*, **49**, 5 (2000) p.316-325.
- [11] **C. F. Chan, F. J. Huang, Y. C. Ko**, "Refractoriness under load of alumina-spinel castables", *Interceram*, **46**, 2 (1997) p.86-89.
- [12] **Y. C. Ko, C. F. Chan**, "Effect of spinel content on hot strength of alumina-spinel castables in the temperature range 1000-1500°C", *J. Eur. Cer. Soc.*, **19** (1999) p.2633-2639.
- [13] **S. Jonas, F. Nadachowski, D. Szwagierczak**, "Low thermal expansion refractory composites based on CaAl₄O₇", *Ceramics International*, **25** (1999) p.77-84.
- [14] **I. Kapralik, L. Stevula, F. Hanic**, "Hydration and hydraulic properties of the Q phase in the system CaO-Al₂O₃-MgO-H₂O referred to high alumina cements", *Cement and Concrete Research*, **19**, 4 (1989) p.519-526.
- [15] **C. Xing, V. Kovac, M. Rigaud**, "Volume stability of various MgO-Al₂O₃ castable mixes", *J. Can. Cer. Soc.*, **66**, 3 (1997) p.217-222.
- [16] **H. Lemerrier, M. Sebai, T. Rouxel, P. Goursat, S. Hampshire, J. L. Besson**, "Yttrium SiAlON glasses : Ultrasonic study of crystallisation", *J. Eur. Cer. Soc.*, **17**, 15-16 (1997) p.1949-1953.

- [17] **R. Sarkar, G. Banerjee**, "Effect of compositional variation and fineness on the densification of MgO-Al₂O₃ compacts", J. Eur. Cer. Soc., **19** (1999) p.2893-2899.
- [18] **Y. C. Ko**, "Influence of the total fines content on the thermal shock damage resistance of Al₂O₃-spinel castables", Ceramics International, **27** (2001) p.501-507.
- [19] **C. F. Chan, Y. C. Ko**, "Effect of CaO content on the hot strength of alumina-spinel castables in the temperature range of 1000° to 1500°C", J. Am. Ceram. Soc., **81**, 11 (1998) p.2957-2960.
- [20] **M. Fuhrer, A. Hey, W. E. Lee**, "Microstructural evolution in self-forming spinel/calcium aluminate-bonded castable refractories", J. Eur. Cer. Soc., **18** (1998) p.813-820.
- [21] **Y. C. Ko**, "Influence of the characteristics of spinels on the slag resistance of Al₂O₃-MgO and Al₂O₃-spinel castables" J. Am. Cer. Soc., **83**, 9 (2000) p.2333-2335.
- [22] **Y. C. Ko, J. T. Lay**, "Thermal expansion characteristics of alumina-magnesia and alumina-spinel castables in the temperature range 800°-1650°C", J. Am. Cer. Soc., **83**, 11 (2000) p.2872-2874.
- [23] **J. Homeny, R. C. Bradt**, "Aggregate distribution effects on the mechanical properties and thermal shock behavior of model monolithic refractory systems", Advances in Ceramics, J. Am. Cer. Soc., **13**, (1985) p.110-130.
- [24] **D. R. Lankard, D. H. Lease**, "Refractory concrete for steelplant applications", Refractories Journal, (1986) p.6-13.
- [25] **E. D. Case, J. R. Smyth, O. Hunter JR**, "Microcracking in large grain Al₂O₃", Materials Science and Engineering, **51**, (1981) p.175-179.

Partie D

Conséquences des évolutions microstructurales sur le comportement mécanique des bétons

INTRODUCTION

Cette dernière partie est consacrée à une étude complémentaire des comportements mécaniques de nos matériaux. Parmi les techniques généralement utilisées dans l'industrie des réfractaires, l'essai de flexion tient une place importante en raison de sa relative simplicité de mise en œuvre (particulièrement en flexion 3 points). Cet essai ne permet que rarement d'obtenir la caractéristique réelle contrainte-déformation en traction d'un matériau hétérogène comme le béton. Or, la totalité de la courbe correspondant à la loi de comportement en traction est souvent nécessaire pour obtenir les paramètres d'élasticité et de résistance à la rupture requis dans la plupart des modèles numériques par éléments finis. C'est pourquoi, dans un premier chapitre, nous avons choisi d'effectuer quelques essais significatifs sur nos matériaux sollicités en traction uniaxiale à température ambiante. Cette partie apparaît plus comme un complément d'informations aux différents résultats obtenus dans les parties précédentes, plutôt que comme une caractérisation exhaustive des comportements thermomécaniques des bétons, qui aurait alors nécessité de réaliser des essais en température.

A la fin de cette partie, nous présenterons également quelques résultats montrant l'influence de la taille des granulats sur l'endommagement par chocs thermiques des bétons R3, R4 et R5, déjà étudiés dans la partie C.

I. INCIDENCES SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE EN TRACTION MONOTONE A TEMPERATURE AMBIANTE

D'une façon générale, les bétons réfractaires sont caractérisés par un comportement mécanique *élastique endommageable à basse température*, et par un comportement *visco-plastique à haute température* [1]. Simonin (2000) a montré lors d'essais réalisés à chaud, que pour des températures inférieures à 1000°C, le comportement mécanique du béton est similaire à celui obtenu à l'ambiante après traitement thermique aux mêmes températures [2]. Nous avons choisi ici de suivre les évolutions des comportements mécaniques des trois types de bétons étudiés lors d'essais de traction uniaxiale réalisés à température ambiante sur des échantillons préalablement traités à différentes températures. Le dispositif expérimental a été présenté en partie A.

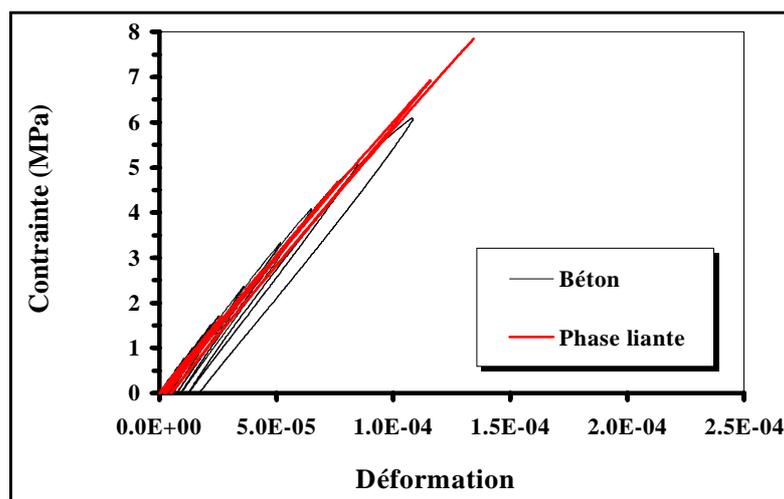
Dans un premier temps, nous nous attacherons à décrire le comportement mécanique en traction d'un béton réfractaire de type alumineux (R14T80) en fonction de la température de traitement thermique. Nous avons retenu ici trois températures significatives : 110°C, 600°C et 1550°C. Dans un second temps, les comportements mécaniques des autres matériaux contenant du spinelle ou de la magnésite seront comparés. Enfin, pour une meilleure identification du rôle joué par les granulats et le spinelle, des essais ont été réalisés sur les phases liantes traitées dans les mêmes conditions que les bétons correspondants.

L'endommagement du matériau sollicité en traction se traduit par une diminution de ses propriétés élastiques et par des déformations irréversibles dues à la non-refermeture des microfissures engendrées pendant l'essai. L'endommagement du matériau peut être observé sur des cycles charge-décharge. Nous avons choisi d'effectuer un incrément de charge valant 0,5 MPa. Compte tenu du caractère relativement fragile à température ambiante des matériaux, l'obtention de valeurs pertinentes de contraintes à rupture aurait nécessité un nombre significatif d'essais que nous n'avons pas réalisés. Nous nous focaliserons ici plus sur la loi de comportement en traction suivie par le matériau. Le domaine d'élasticité linéaire des matériaux étudiés étant très restreint, voire inexistant, nous avons considéré que ce dernier s'étendait conventionnellement jusqu'à 0,2 MPa. Les modules d'Young évalués en traction, notés E_t^0 , ont alors été obtenus par interpolation linéaire de la courbe contrainte-déformation entre 0 et 0,2 MPa.

I.1. COMPORTEMENT MECANIQUE EN TRACTION : **CAS DU BETON ALUMINEUX R14T80**

Matériau traité à 110°C : La figure 1 présente les caractéristiques contrainte-déformation en traction monotone obtenues pour le béton alumineux R14T80 et sa phase liante après étuvage à 110°C.

Figure 1 : Comportements mécaniques en traction uniaxiale du béton alumineux R14T80 et de sa phase liante après étuvage à 110°C.



Le comportement mécanique en traction uniaxiale pour ce type de matériau est souvent sujet à discussion. En effet, certains auteurs ont montré que la courbe contrainte-déformation était caractérisée par un comportement élastique linéaire jusqu'à rupture [3][4]. D'autres, au contraire, ont montré qu'elle faisait apparaître deux domaines : un domaine élastique linéaire suivi d'un domaine non-linéaire pendant lequel intervenait l'endommagement du matériau [5]. Dans notre cas, le domaine élastique linéaire n'est pratiquement pas observé pour le béton étuvé à 110°C (cf. figure 1). Dès la mise sous charge, la présence de contraintes internes engendre la formation d'une microfissuration qui vient s'ajouter à celle déjà créée lors de l'élaboration du béton. L'endommagement progressif du béton avec l'augmentation de la charge appliquée est alors caractérisé par une non-linéarité de la courbe contrainte-déformation. Simonin a montré par émission acoustique que la microfissuration du béton intervient avant que le début de la non-linéarité de la courbe contrainte-déformation en traction ne soit détecté [2]. Les cycles de charge-décharge montrent des boucles d'hystérésis caractéristiques du comportement anélastique d'un matériau hétérogène endommagé. Les déformations rémanentes qui subsistent lors du déchargement du matériau résultent de la non-fermeture des microfissures.

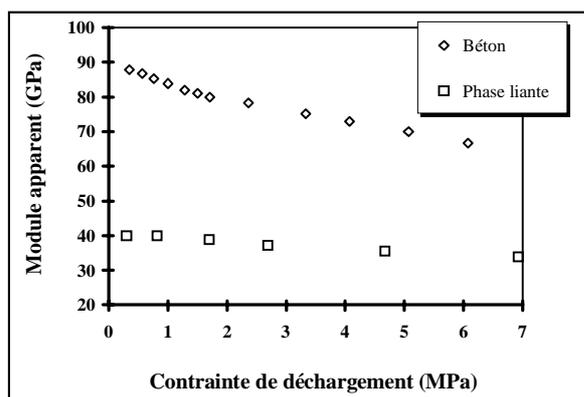


Figure 2 : Evolutions des modules d'élasticité apparents en fonction de la contrainte de déchargement pour le béton R14T80 et sa phase liante après étuvage.

Afin de suivre l'évolution de cet endommagement avec la déformation, le module d'élasticité E_{apparent} caractéristique de l'endommagement (cf. figure 22, partie A) est représenté sur la figure 2. On constate alors que le module d'élasticité commence à chuter pour de très faibles niveaux de contraintes. Au-delà, la chute devient plus lente avec l'augmentation de la contrainte appliquée.

Le comportement en traction de la phase liante étuvée à 110°C se rapproche plus de l'élasticité linéaire que celui du béton (cf. figure 1). Les cycles de charge-décharge font apparaître des boucles d'hystérésis beaucoup moins marquées et des déformations rémanentes plus faibles que dans le cas du béton. Même si une microfissuration est présente au sein de la phase liante, son développement pendant l'essai de traction conduit à un endommagement moins important, mais à une rupture plus fragile (cf. figure 2). **La présence de granulats au sein du béton réfractaire permet de développer un endommagement diffus plus important et de retarder ainsi la rupture qui intervient pour une déformation plus grande.**

Ce comportement peut s'expliquer par la superposition de plusieurs mécanismes au cours du chargement mécanique : développement de la microfissuration matricielle et des décohésions aux interfaces matrice-granulats, ou encore des phénomènes de glissements/frottements des granulats dans la matrice. Lors du chargement mécanique, l'endommagement est en premier lieu induit par des concentrations de contraintes locales (en traction), qui peuvent être générées par l'écart entre les modules d'élasticité de la phase liante (20 GPa) et des granulats (350 GPa), on parle alors "**d'effet composite**" [1][2][6]. La figure 3 illustre ce propos en faisant apparaître la distribution des zones de sur-contraintes dans un béton sollicité en traction uniaxiale, pour une simulation 2D par éléments finis en supposant les déformations continues et les contacts matrice-granulats parfaits.

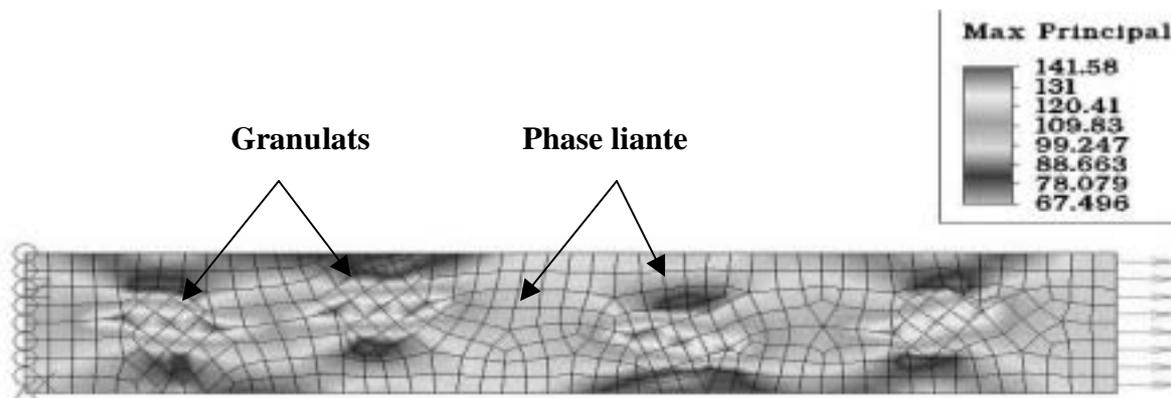


Figure 3 : Simulation 2D par éléments finis d'un essai de traction uniaxiale montrant la distribution des zones de sur-contraintes locales induites par les écarts de module d'élasticité entre la phase liante et les granulats.

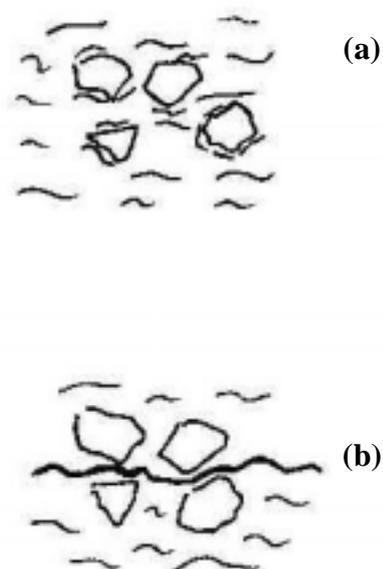


Figure 4 : Développement de l'endommagement du béton lors de l'essai de traction monotone.

Lors des cycles de charge-décharge, l'endommagement du béton est caractérisé d'abord par une microfissuration diffuse, au sein de la phase liante du béton et aux interfaces phase liante-granulats (cf. figure 4.a). Le développement des microfissures engendre une diminution du module d'élasticité apparent et une augmentation des déformations rémanentes.

Lorsque l'endommagement du matériau devient localisé, au niveau des zones où la contrainte est maximale, le réseau de microfissures se connecte et donne naissance à une macrofissure conduisant à la ruine (b).

Matériau traité à 600°C : Les cycles de charge-décharge, effectués sur le matériau déshydraté à 600°C, mettent en évidence des boucles d'hystérésis très marquées, caractéristiques de l'état d'endommagement important du matériau lors de la mise sous contrainte (cf. figure 5).

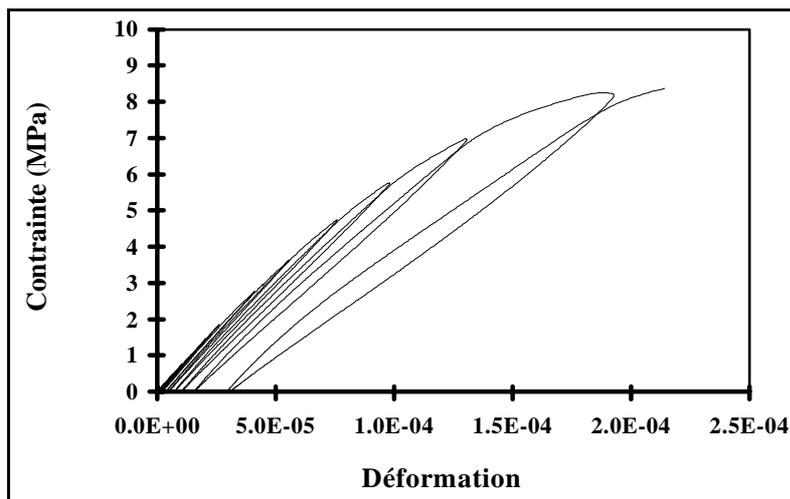


Figure 5 : Comportement mécanique en traction uniaxiale du béton alumineux R14T80 après déshydratation à 600°C.

L'endommagement du matériau déshydraté peut être attribué au désaccord de dilatation thermique entre la phase liante et les granulats. Lors de la déshydratation du matériau à 600°C, le retrait de la phase liante induit de fortes décohésions aux interfaces matrice-granulats (cf. partie B) responsables de l'endommagement du matériau. Il en résulte alors une plus grande tolérance aux déformations qui se caractérise par des cycles d'hystérésis très marqués et de fortes déformations résiduelles. Les effets sont identiques à ceux précédemment évoqués pour le béton étuvé mais beaucoup plus marqués dans ce cas-ci.

Matériau traité à 1550°C : Le béton cuit à 1550°C pendant 2 heures présente sensiblement un comportement élastique linéaire fragile qui résulte de la densification de la phase liante et de la guérison partielle des microfissures lors du traitement thermique (cf. figure 6). L'endommagement lors des cycles de charge-décharge apparaît alors beaucoup moins important qu'après traitement à plus basse température.

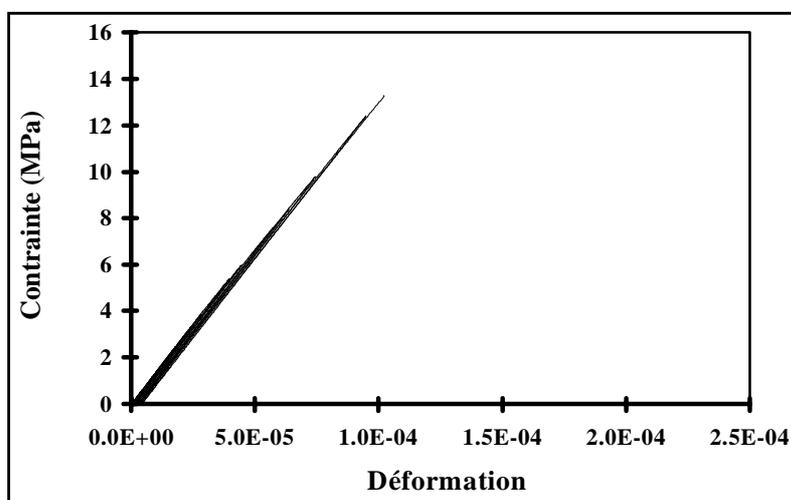


Figure 6 : Comportement mécanique en traction uniaxiale du béton alumineux R14T80 traité à 1550°C/2h.

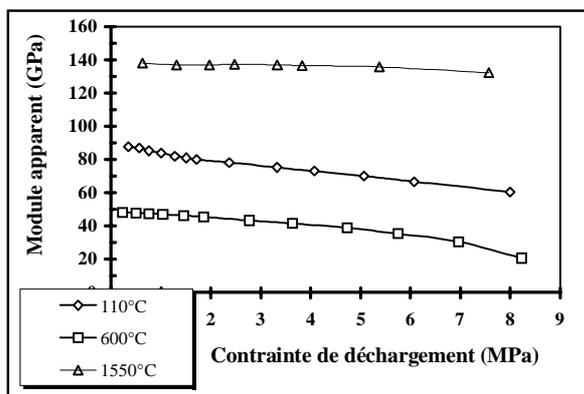


Figure 7 : Evolutions des modules d'élasticité apparents en fonction de la contrainte de déchargement pour le béton R14T80 traité à 110°C, 600°C et 1550°C.

La figure 7 permet de comparer les évolutions de module apparent du béton alumineux traité aux différentes températures. Dans les trois cas, la diminution progressive du module d'élasticité apparent s'explique par l'augmentation de l'endommagement avec la contrainte. Dans le cas du matériau déshydraté, pour un niveau de contrainte supérieur à 5 MPa, l'endommagement devient plus important et conduit très rapidement à la rupture de l'éprouvette.

I.2. INFLUENCE DU SPINELLE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE EN TRACTION

Matériaux traités à 110°C : Les comportements mécaniques en traction uniaxiale obtenus sur les trois bétons après étuvage sont sensiblement identiques (cf. figure 8). Les courbes contrainte-déformation sont caractérisées par une non-linéarité et par des cycles d'hystérésis traduisant l'endommagement progressif des matériaux. Les mécanismes d'endommagement sont du même type que ceux précédemment évoqués. La courbe contrainte-déformation du béton magnésien R11T80M3 semble représentative d'un comportement moins endommageable que pour les autres bétons. Ceci est vraisemblablement lié à la nature de sa phase liante, pour laquelle les liaisons hydrauliques impliquant le ciment et la magnésie, viennent renforcer la cohésion du matériau. Ce résultat est conforme à ceux obtenus dans la partie B (cf. figure 35) :

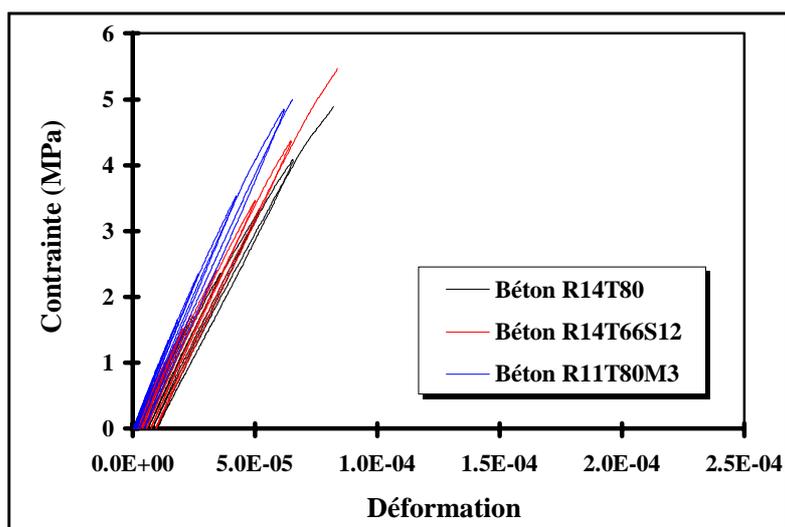


Figure 8 : Comportements mécaniques en traction uniaxiale des bétons alumineux R14T80, à spinelle préformé R14T66S12 et magnésien R11T80M3 après étuvage à 110°C.

Matériaux traités à 1550°C : La figure 9 présente les courbes contrainte-déformation obtenues en traction sur les bétons préalablement traités à 1550°C pendant 2 heures. Les matériaux sont caractérisés par un comportement quasi-élastique linéaire fragile. La rigidification des bétons par frittage et la guérison des microfissures limite alors l'endommagement lors du chargement. Etant donné les hétérogénéités de microstructure (défauts, porosité) et les précautions à prendre pour ces essais, l'interprétation des comportements des bétons R14T80 et R14T66S12 reste délicate quant au rôle du spinelle préformé. En revanche, dans le cas du béton à spinelle in-situ R11T80M3, la courbe contrainte-déformation fait apparaître un comportement moins rigide comparé aux autres types de bétons. La formation d'une porosité résiduelle et le changement de la répartition de la taille des pores (en particulier, une augmentation de la mésoporosité est observée pour ce type de béton [2]), accompagnant la formation expansive du spinelle, expliqueraient sans doute ce caractère moins rigide et plus endommageable. Cette observation est à rapprocher des résultats obtenus en partie B, qui font mention d'une altération des propriétés élastiques pour ce béton par rapport à ses homologues alumineux et spinelle.

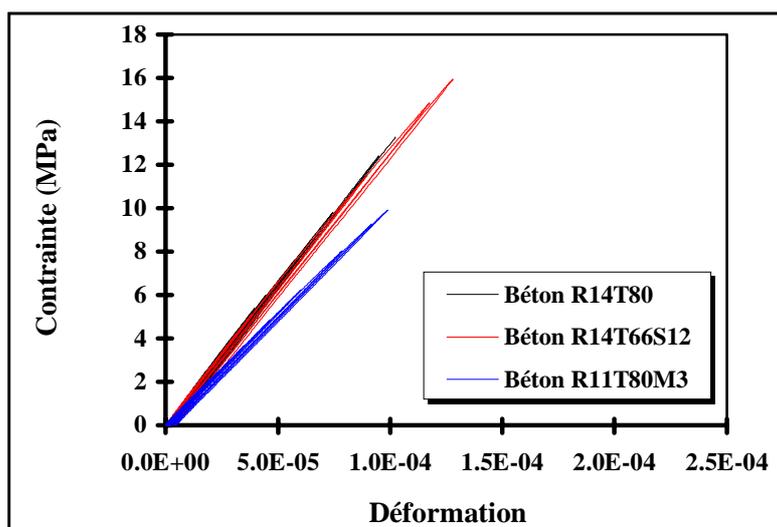


Figure 9 : Comportements mécaniques en traction uniaxiale des bétons alumineux R14T80, à spinelle préformé R14T66S12 et magnésien R11T80M3 traités à 1550°C/2h.

Phases liantes traitées à 1550°C : Afin de s'affranchir des effets liés à la présence des granulats et afin de mieux mettre en évidence l'influence du spinelle préformé ou formé in-situ, nous avons également étudié les comportements mécaniques en traction uniaxiale des phases liantes. La figure 10 présente les essais en traction réalisés sur les phases liantes des bétons étudiés ayant subi préalablement une cuisson à 1550°C/2h. L'analyse des courbes contrainte-déformation fait alors apparaître un comportement linéaire fragile pour les trois types de phases liantes. Le comportement du matériau magnésien se distingue des deux autres, ce qui confirme les résultats obtenus sur bétons : la formation in-situ du spinelle induit un comportement mécanique en traction moins rigide et plus endommageable (cf. figure 11).

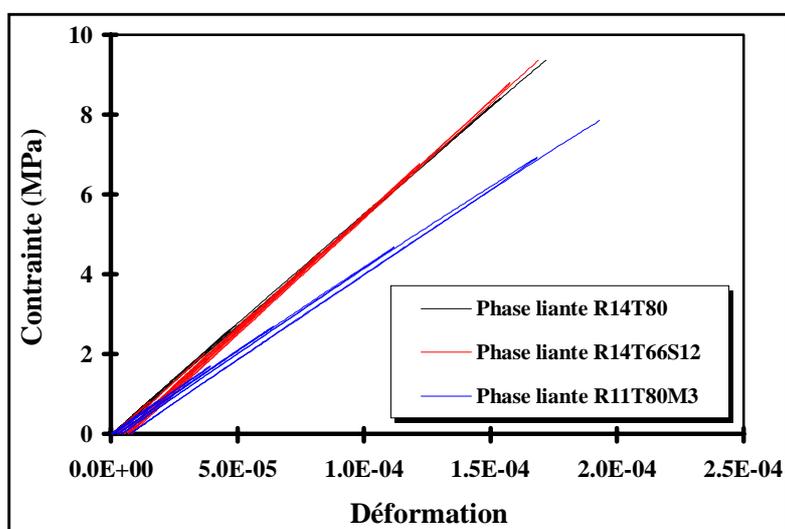


Figure 10 : Comportements mécaniques en traction uniaxiale des phases liantes R14T80, R14T66S12 et R11T80M3 traitées à 1550°C.

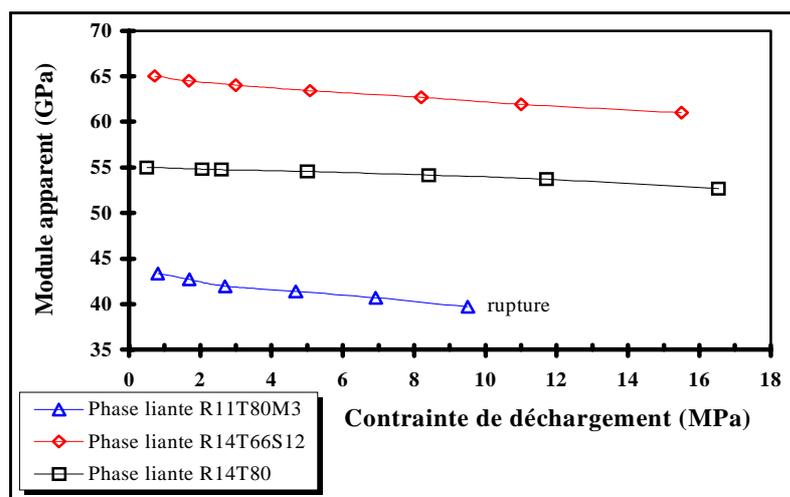


Figure 11 : Evolutions des modules d'élasticité apparents en fonction de la contrainte de déchargement pour les phases liantes des bétons R14T80, R14T66S12 et R11T80M3, traitées 1550°C/2h.

I.3. QUELQUES REMARQUES SUR LES VALEURS DE MODULES D'YOUNG MESUREES PAR ULTRASON ET EN TRACTION

Les mesures de module d'élasticité par techniques ultrasonores traduisent, même pour un matériau hétérogène endommageable, le comportement macroscopiquement élastique du matériau, puisque mettant en jeu de très faibles niveaux de déformation. Ce module "dynamique" est sensible à la microfissuration et à la porosité du matériau.

Une autre méthode, dite "statique", pour accéder au module d'Young du matériau consiste à déterminer la tangente à la courbe contrainte-déformation $\sigma = f(\epsilon)$ lors du chargement de l'éprouvette soumise à un essai de traction uniaxiale. L'obtention du module d'élasticité ne pose pas de problème particulier pour des matériaux dont le domaine linéaire est bien identifiable. C'est le cas par exemple, d'une éprouvette AU4G qui nous a permis de valider le protocole expérimental de l'essai de traction (cf. annexe 2). Les valeurs de module obtenues par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur, environ 78 GPa. La difficulté réside dans l'estimation du domaine élastique du matériau sollicité en traction. L'évaluation correcte du module statique nécessite une grande précision sur les acquisitions de la contrainte et de la déformation dans les premiers instants du chargement.

Néanmoins, malgré toutes nos précautions, il apparaît dans le cas des bétons réfractaires une dispersion des résultats de l'ordre de 10% entre les valeurs "statiques" et "dynamiques".

I.4. CONCLUSION

Pour des températures de pré-traitement thermique inférieures à 1000°C, le comportement **non-linéaire** du béton réfractaire est attribué au développement de la microfissuration lors du chargement mécanique : A 110°C, l'endommagement du matériau provient de la microfissuration préexistante puis de son développement. A 600°C, la déshydratation du ciment engendre un fort endommagement du matériau, caractérisé par une forte non-linéarité de la courbe contrainte-déformation. A 1550°C, la consolidation de la phase liante du béton par frittage procure au matériau un caractère quasi-linéaire fragile. L'endommagement, mis en évidence par une décroissance du module apparent, présente tout d'abord un caractère diffus avant de se localiser dans les zones de sur-contraintes pour enfin conduire à la rupture de l'échantillon.

Le comportement mécanique en traction du béton magnésien se distingue des autres types de bétons par un caractère plus rigide à basse température, et au contraire, moins rigide et plus endommageable après traitement thermique à 1550°C.

Malgré la dispersion des résultats dans les évaluations des modules "statiques" et "dynamiques", on constate que les valeurs de module se classent dans le même ordre que celles obtenues par la méthode ultrasonore (cf. partie B et C) :

Avant traitement thermique, $E_{R14T66S12} = E_{R14T80} < E_{R11T80M3}$

Après traitement thermique, $E_{R11T80M3} < E_{R14T80} < E_{R14T66S12}$.

II. COMPORTEMENT DES BETONS FACE A L'ENDOMMAGEMENT PAR CYCLAGE THERMIQUE

Un des principaux facteurs qui gouverne la durée de vie en service du béton réfractaire est son aptitude à résister à l'endommagement par fissuration. L'écaillage d'origine thermique ("thermal spalling") est le principal mécanisme d'usure du revêtement réfractaire d'une poche acier. Il est généré par des phénomènes de fissuration et de rupture causés par de forts gradients thermiques au sein de la structure. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les granulats jouent un rôle décisif dans les mécanismes d'endommagement d'un béton. La tenue mécanique du matériau face aux différentes sollicitations d'origine thermique est par conséquent très liée au choix de la répartition granulométrique de la charge du béton réfractaire.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux conséquences, sur les propriétés élastiques des bétons, de chocs thermiques répétés se rapprochant de ceux subis par le revêtement réfractaire d'une poche acier (choc ascendant lors du remplissage de la poche, et choc descendant lors de sa vidange, cf. partie A). Plus précisément, nous nous proposons ici d'étudier l'influence de la répartition granulométrique du béton dans les mécanismes de dégradation, en suivant les évolutions de module d'élasticité à l'issue des différents chocs thermiques. Les matériaux étudiés ici sont les bétons R3 (1-2mm), R4 (1-3mm) et R5 (3-6mm) dont les évolutions de module d'Young (déjà présentées en partie C) ont été suivies lors d'un cycle thermique "classique" (montée et descente en température à 5°C/min) appelé T_{m1} .

II.1. DEFINITION DES CYCLES THERMIQUES UTILISES

Nous avons défini pour ce travail deux types de cycles thermiques dont les sollicitations correspondent à des chocs thermiques :

- ✓ Un *choc thermique simple de type descendant* : les échantillons sont montés en température jusqu'à 1550°C (5°C/min), maintenus à cette température pendant 1 heure puis sortis rapidement du four et refroidis à température ambiante T_{c1} . Les évolutions de module d'Young sont ensuite mesurées lors du cycle thermique T_{m2} .
- ✓ Des *chocs thermiques multiples de type ascendant et descendant* : les échantillons issus du cycle T_{m2} sont repris pour subir une série de trois chocs thermiques descendants, séparés par deux chocs thermiques ascendants T_{c2} . Les matériaux sont dans un premier temps montés en température jusqu'à 1550°C

(5°C/min), laissés à cette température pendant 1 heure puis sortis rapidement du four et refroidis à l'air libre pendant 5 min, puis replacés rapidement dans le four pendant 1 heure encore. Cette opération est répétée 3 fois avant que les matériaux ne soient caractérisés par technique ultrasonore lors du cycle thermique classique T_{m3} . La figure 12 schématise les différentes sollicitations thermiques que subissent les matériaux.

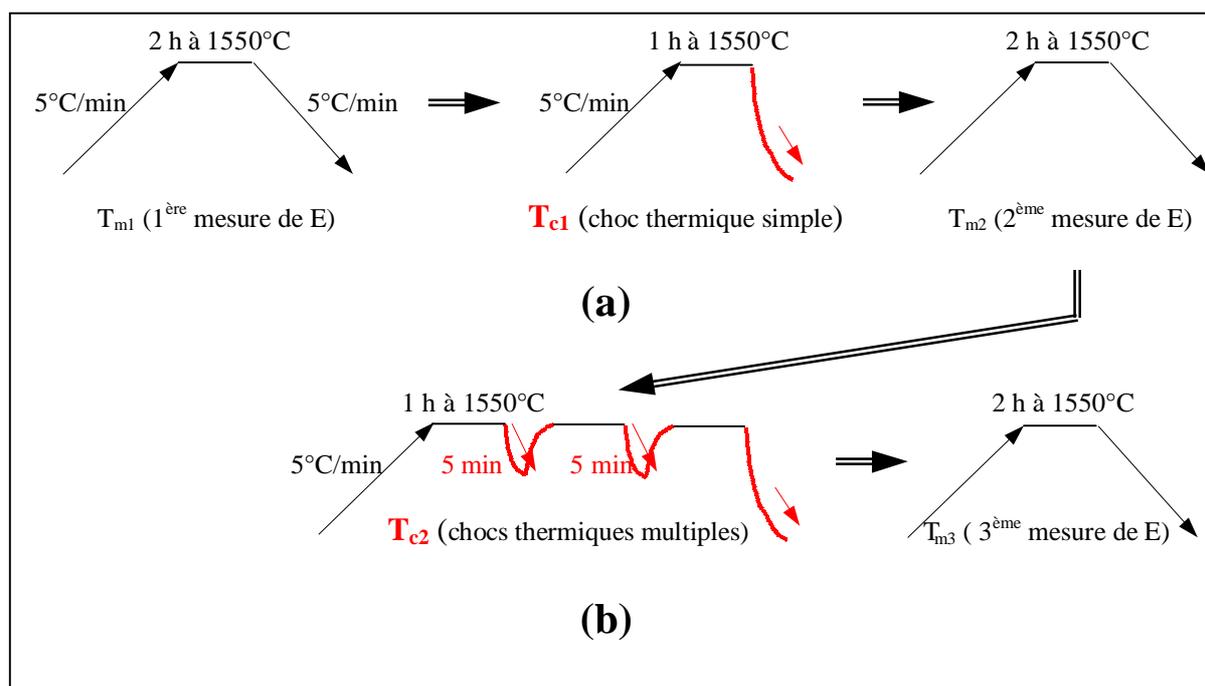


Figure 12 : Cycles thermiques utilisés pour les essais de chocs thermiques : (a) choc simple de type descendant (b) chocs multiples de type ascendant et descendant.

II.2. SUIVI DE L'ETAT D'ENDOMMAGEMENT DES MATERIAUX

II.2.a. Choc thermique simple

Les caractéristiques microstructurales des matériaux R3 (1-2mm), R4 (1-3mm) et R5 (3-6mm) après le cycle thermique T_{m1} sont rappelées dans le tableau 1 (cf. partie C).

Béton	Densité / Porosité (%)	Module d'Young (GPa)		
	T_{m1}	T_{m1}	T_{m2}	T_{m3}
R3 (1-2mm)	3,08 / 17,56	139	57 (-82*)	<20
R4 (1-3mm)	3,15 / 15,50	144	59 (-85*)	≈ 20 (-124*)
R5 (3-6mm)	3,18 / 14,20	134	83 (-51*)	50 (-84*)

Tableau 1 : Caractéristiques physiques et modules d'élasticité des matériaux issus des traitements thermiques T_{m1} , T_{m2} et T_{m3} (* par rapport à la valeur obtenue à l'issue du cycle thermique T_{m1}).

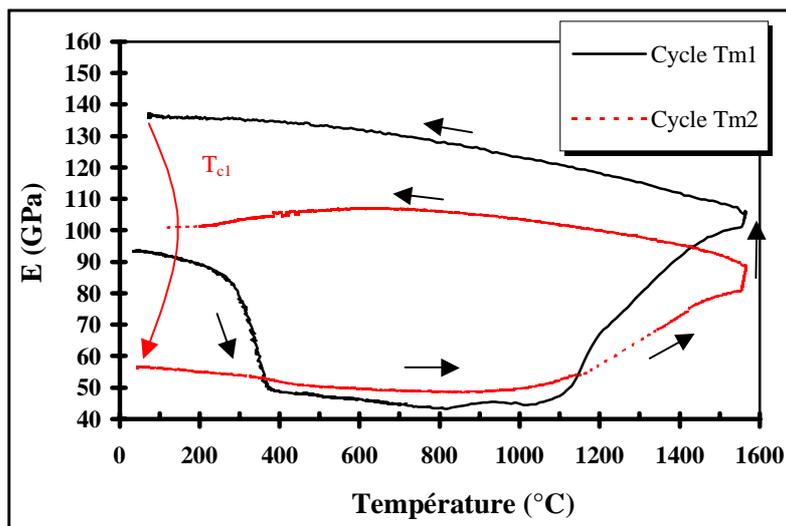


Figure 13 : Evolutions du module d'élasticité du béton R3 lors de sa première montée en température (T_{m1}) et après son endommagement par choc thermique (T_{m2}).

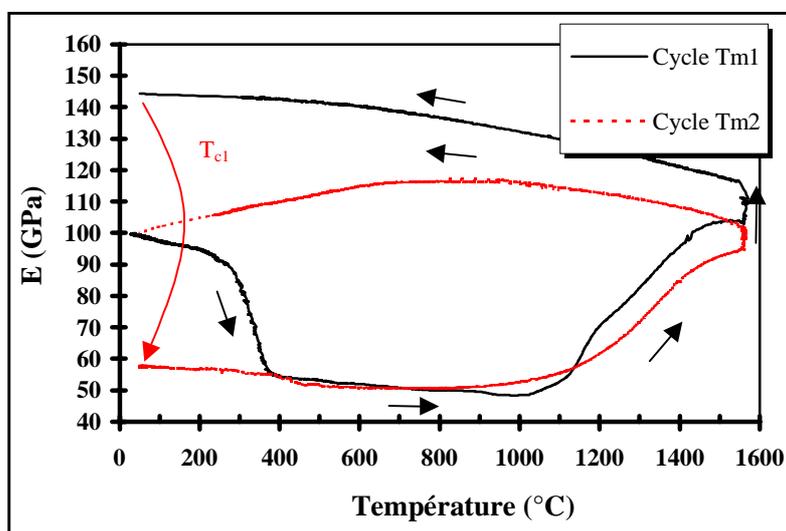


Figure 14 : Evolutions du module d'élasticité du béton R4 lors de sa première montée en température (T_{m1}) et après son endommagement par choc thermique (T_{m2}).

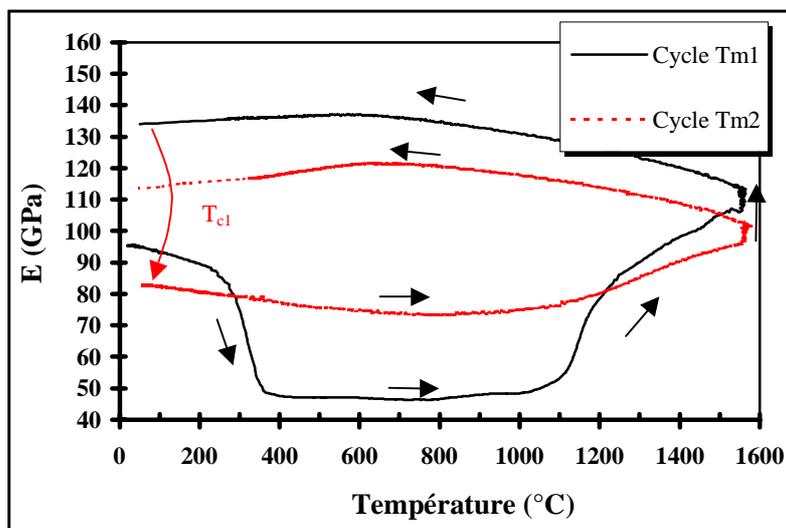


Figure 15 : Evolutions du module d'élasticité du béton R5 lors de sa première montée en température (T_{m1}) et après son endommagement par choc thermique (T_{m2}).

Aucune variation de ces caractéristiques (en particulier de la porosité ouverte) n'a été observée à l'issue des différents chocs thermiques T_{c1} et T_{c2} . Cependant, l'endommagement des matériaux par microfissuration, généré par les chocs thermiques, est décelable sur les courbes de module d'Young (cf. figures 13 à 15). En effet, à l'issue du premier choc thermique T_{c1} , l'endommagement des bétons se traduit par une chute importante du module d'élasticité, dont la valeur est fonction de la taille des granulats utilisés pour élaborer les bétons.

Afin de rendre compte de l'état d'endommagement des matériaux, nous introduisons le paramètre d'endommagement D (cf. équation 1), explicité en partie A.

$$D = 1 - \frac{\bar{E}}{E_0} \quad (\text{Éq. 1})$$

où E_0 et \bar{E} sont respectivement les modules d'Young du matériau sain et microfissuré.

On constate que le paramètre d'endommagement après le premier choc thermique T_{c1} est plus faible pour le matériau à gros grains R5 (3-6mm) (cf. figure 16). Ce résultat est conforme à ceux rencontrés dans des travaux qui font mention d'une augmentation de la résistance aux chocs thermiques avec l'augmentation de la taille des grains [7][8].

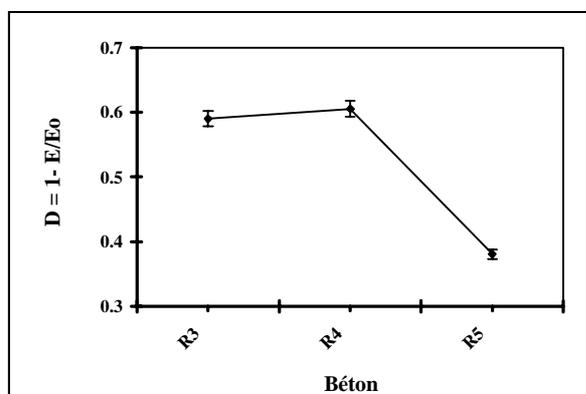


Figure 16 : Evolution de la variable d'endommagement D en fonction de la taille des granulats des bétons après choc thermique T_{c1} .

Les courbes des évolutions de module d'élasticité en fonction de la température sont toutes irréversibles (cf. figures 13 à 15). A partir de 1100°C , on observe une nette croissance du module d'élasticité pour les trois bétons. Avec la montée en température, l'augmentation régulière du module d'Young s'explique par la rigidification de la microstructure.

Deux mécanismes interviennent pendant cette étape : un processus irréversible de consolidation par frittage en phase vitreuse avec guérison des microfissures (rigidification qui se poursuit pendant le palier en température à 1550°C), et un processus réversible de fermeture des décohésions.

Lors du refroidissement, à partir de 800°C , la diminution de module observée jusqu'au retour à température ambiante s'explique par la réouverture des décohésions engendrée par le différentiel de dilatation entre phase liante et granulats. Au retour à la température ambiante, l'écart entre les valeurs de module avant et après le cycle thermique

T_{m2} est d'autant plus grand que l'endommagement du matériau issu du choc thermique T_{c1} est important (cf. tableau 1).

II.2.b. Chocs thermiques multiples

Les matériaux issus du cycle T_{m2} sont repris pour subir cette fois, une série de chocs thermiques successifs selon le descriptif de la figure 12.

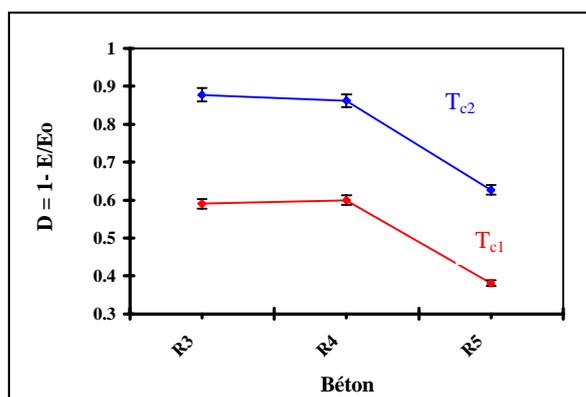


Figure 17 : Evolutions de la variable d'endommagement D en fonction de la taille des granulats des bétons après les chocs thermiques T_{c1} et T_{c2} .

L'endommagement des bétons après le traitement thermique T_{c2} est cette fois très important, caractérisé par des valeurs de module d'Young très faibles (cf. tableau 1 et figure 17). Dans le cas du béton R3, sans doute le plus endommagé, l'évolution avec la température du module d'Young n'a pu être réalisée en raison de l'importante atténuation du signal ultrasonore à travers ce matériau.

Pour les deux autres, les évolutions de module d'élasticité en fonction de la température (dans des conditions délicates dans le cas du béton R4) sont du même type que celles observées à l'issue du cycle thermique T_{m3} (cf. figures 18 et 19). Cependant, les écarts entre les valeurs de module avant et après le cycle thermique T_{m3} sont inférieurs à ceux observés à l'issue du cycle T_{m2} . La rigidification des matériaux par les mécanismes précédemment évoqués semble désormais être limitée. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus dans certains travaux [9][10][11], qui concluent que l'ultime dégradation d'un béton réfractaire par chocs thermiques intervient au bout de 3 à 5 cycles.

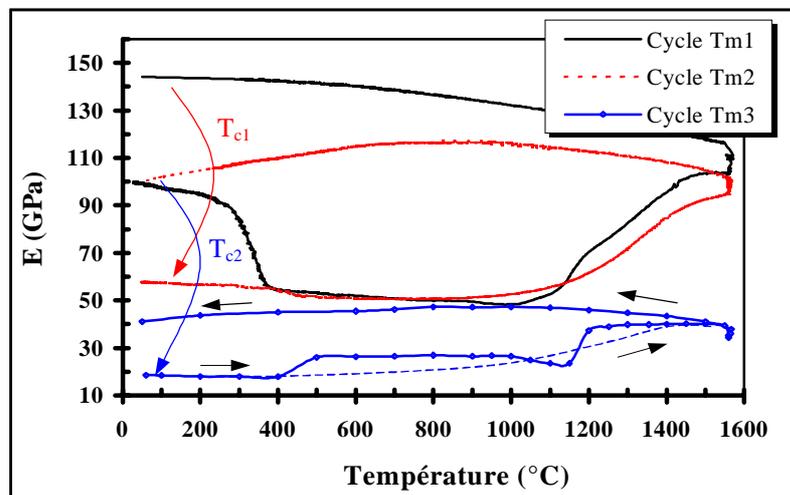
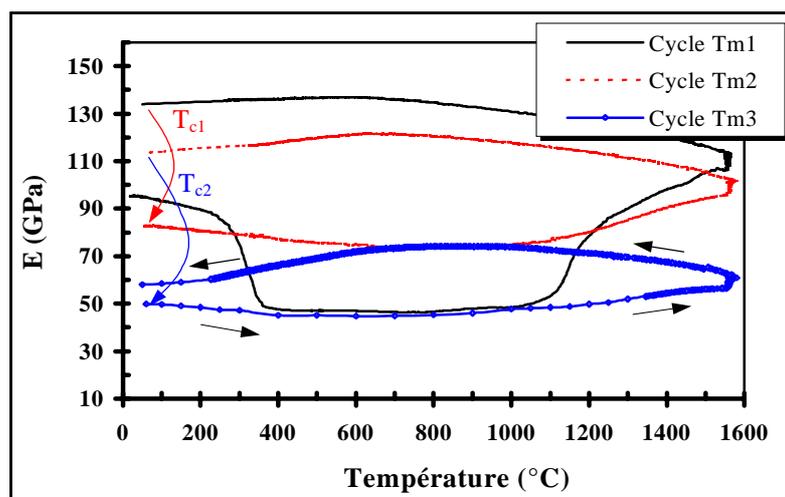


Figure 18 : Evolutions du module d'élasticité du béton R4 lors des cycles thermiques T_{m1} , T_{m2} et T_{m3} .

Figure 19 : Evolutions du module d'élasticité du béton R5 lors des cycles thermiques T_{m1} , T_{m2} et T_{m3} .



Les figures 20 à 22 montrent les sections des matériaux après le traitement thermique T_{c2} . Le contrôle de l'endommagement fait appel à une technique de ressuage qui permet de visualiser les fissures sur les échantillons. Dans le cas des matériaux R3 et R4, une large fissure est observée sur les vues 20.a et 21.a, dont le cheminement à travers les échantillons s'est fait de façon rectiligne. On constate que la fissure a parfois été déviée par les granulats ou au contraire a traversé les granulats (cf. figures 20.c et 21.c). Dans le cas du béton R5 (cf. figure 22.a), aucune fissure n'a été observée.

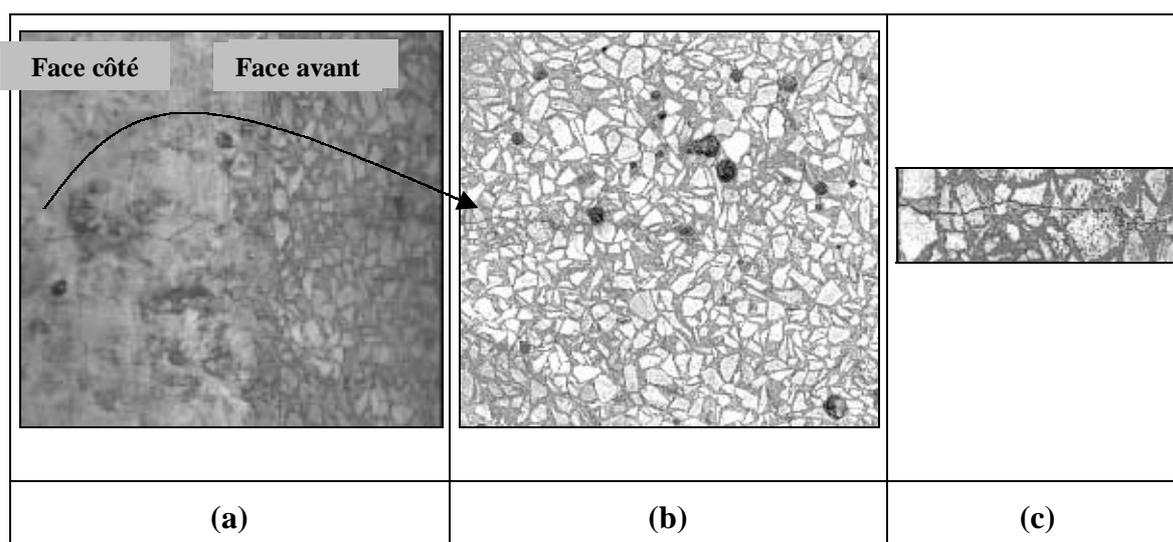


Figure 20 : Photographies de sections du béton R3 endommagé à l'issue du cyclage thermique T_{c2} .

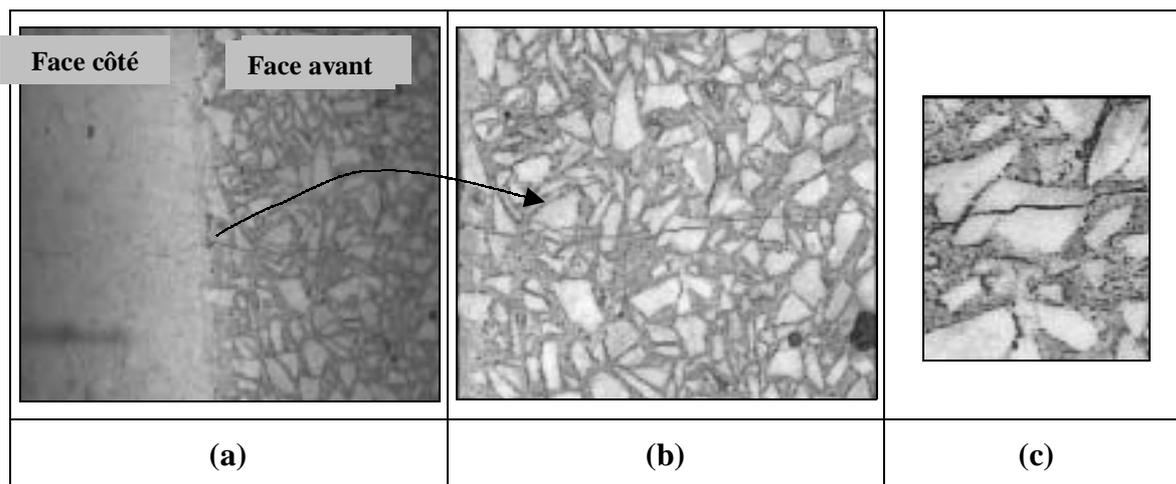


Figure 21 : Photographies de sections du béton R4 endommagé à l'issue du cyclage thermique T_{c2} .

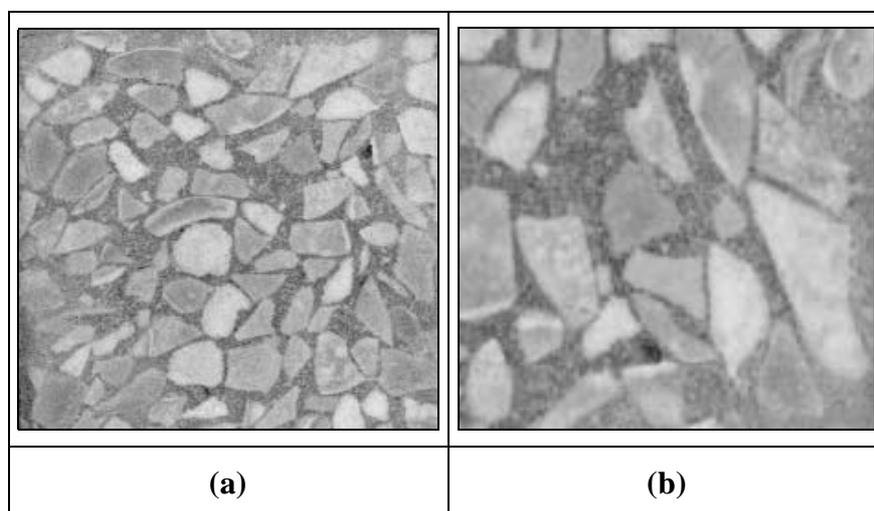


Figure 22 : Photographies de sections du béton R5 endommagé à l'issue du cyclage thermique T_{c2} .

Les chocs thermiques utilisés pour cette étude provoquent d'importants gradients de température qui sont responsables de la dégradation des propriétés élastiques des matériaux. Lors du choc thermique descendant, la périphérie de l'éprouvette se contracte sur le cœur : la surface est en tension et le centre est en compression. Lors du choc thermique ascendant, les états de contraintes sont inversés. Le béton réfractaire présentant une meilleure résistance à la compression qu'à la traction (cf. partie A), le choc descendant apparaît comme la sollicitation la plus sévère, responsable en majorité de l'endommagement du matériau par développement de la microfissuration. Cette dernière s'initie alors à la surface de l'échantillon (cf. figures 20 et 21). A l'échelle de l'échantillon, deux paramètres thermiques interviennent dans les processus d'endommagement du matériau : la dilatation et la conductivité thermique. En

outre, les désaccords dilatométriques entre la matrice et les granulats, accentués par les variations de température au sein du matériau, sont responsables de la génération de contraintes internes. Les gradients de température au sein du matériau sont par ailleurs d'autant plus importants que sa conductivité thermique est faible. Les décohésions initialement présentes aux interfaces entre la phase liante et les granulats peuvent également contribuer au développement de la microfissuration par une réduction de la diffusivité thermique au sein du matériau. Une augmentation de la taille des granulats est susceptible de limiter l'endommagement par simple effet sur la surface développée par les interfaces.

Une évaluation qualitative de la relation existant entre la taille des granulats du béton et l'endommagement peut être faite en s'appuyant sur le modèle développé par Hasselman (cf. partie A). Cette évaluation consiste à estimer le module d'Young macroscopique d'un matériau endommagé à partir de la surface d'interfaces disponibles. En effet, si l'on suppose que le réseau de microfissures est lié à la surface développée par les granulats, le nombre de microfissures par unité de volume devrait être proportionnel à la surface développée par unité de volume. Dans cette idée, nous avons donc évalué la surface développée par unité de volume par les granulats dans une éprouvette d'essai, en faisant l'hypothèse de grains sphériques de diamètre moyen d et de masse volumique constante ρ . En considérant le module du matériau non endommagé (de l'ordre de 140 GPa) d'une part, et en ajustant au mieux les paramètres de forme du modèle d'Hasselman d'autre part, les valeurs de module des matériaux endommagés montrent une excellente corrélation avec les valeurs expérimentales obtenues après le cycle T_{c2} (cf. tableau 2).

Béton	Nombre grains (.10 ⁸ /m ³)	Surface développée (.10 ² m ² /m ³)	Module d'Young après endommagement	
			E_{exp} (GPa)	E_{calcul} (GPa)
R3 (1-2 mm)	3,07	5,43	< 20	21,7
R4 (1-3 mm)	1,30	4,07	20-25	27,6
R5 (3-6 mm)	0,11	1,81	50	49,9

Tableau 2 : Nombre de granulats et surfaces développées par unité de volume dans une éprouvette d'essai. Modules d'Young obtenus expérimentalement et par le calcul pour le choc thermique T_{c2} .

Au vu de ces résultats, l'endommagement du matériau réfractaire pour ce type de sollicitations thermiques, est directement corrélé à la taille et au nombre de granulats incorporés dans le béton.

II.3. CONCLUSION

La taille des granulats ainsi que leur nombre sont des facteurs importants à prendre en compte dans la résistance à l'endommagement par cyclage thermique. Pour une même masse de granulats dans un béton, une diminution de la taille (donc une augmentation de leur nombre) a pour conséquence une altération plus rapide des propriétés mécaniques lors d'un choc thermique. La dilatation des constituants du béton (différentiel de dilatation entre la phase liante et les granulats) et la conductivité thermique (qui diminue avec la taille des granulats) sont les principaux facteurs responsables de l'état d'endommagement du matériau sollicité par choc thermique.

Conclusion de la partie D

La caractérisation en traction monotone, à température ambiante, des bétons réfractaires étudiés, a permis d'obtenir les comportements mécaniques en relation avec les évolutions microstructurales. Globalement, les comportements mécaniques pour les trois types de bétons sont assez similaires, et peuvent être décrits comme suit :

- à basse température, ils sont caractérisés par une non-linéarité et un endommagement progressif avec la contrainte
- après déshydratation, la présence de décohésions interfaciales importantes engendre une forte non-linéarité de la courbe contrainte-déformation, et de fortes déformations rémanentes dues à la non-refermeture des microfissures lors de la décharge de l'éprouvette
- après traitement thermique à 1550°C, les comportements sont quasi-élastiques linéaires, qui s'expliquent par la rigidification de la phase liante.

Néanmoins, le comportement mécanique du matériau magnésien semble se distinguer des deux autres. Il présente en effet un caractère moins rigide et plus endommageable après traitement thermique, qui peut s'expliquer par les évolutions de la microstructure de la phase liante lors de la formation in-situ du spinelle.

Les essais complémentaires de chocs thermiques, réalisés sur les bétons monodisperses, ont montré à l'aide de la technique ultrasonore, la forte corrélation entre la taille des granulats employés dans les bétons et l'endommagement.

Références bibliographiques de la partie D

- [1] **R. J. Henderson, H. W. Chandler**, "The non-linear mechanical behaviour of high performance refractories", *Key Eng. Mat.*, **132-136** (1997) p.504-507.
- [2] **F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi**, "Room temperature quasi-brittle behaviour of an aluminous refractory concrete after firing"; *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** (2002) p.165-172.
- [3] **V.S. Gopalaratnam, S. P. Shah**, "Softening response of plain concrete in direct tension", *Aci Journal*, **82** [3] (1985) p.310-323.
- [4] **R. Felicetti, P. G. Gambarova**, "On the residual tensile properties of high performance siliceous concrete exposed to high temperature", in *Mechanics of Quasi-Brittle Materials and Structures*, editeurs Pijaudier-Cabot G., Bittnar Z. et Gérard B., Paris : Hermès (1999), p.167-186.
- [5] **H. Marzouk, Z. W. Chen**, "Fracture energy and tension properties of high-strength concrete", *J. Mat. Civil Eng.*, **7**[2] (1995) p.108-116.
- [6] **A. G. Evans**, "Perspective on the development of high-toughness ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [2] (1990) p.187-206.
- [7] **Y.C. Ko**, "Influence of the total fines content on the thermal shock damage resistance of Al₂O₃-spinel castables", *Ceramics International*, **27** (2001) p.501-507.
- [8] **H. Kubota, M. Sugawara, M. Harada, Y. Urita, M. Kataoka, K. Yamaguchi**, "Effect of coarse aggregate on the thermal spalling resistance of castables for ladle linings (Part1-Size and amount of coarse aggregate)", *J. Tech. Ass. Ref., Japan*, **20** [2] (2000) p.93-98.
- [9] **J. Homeny, R.C. Brandt**, "Aggregate distribution effects on the mechanical properties and thermal shock behavior of model monolithic refractory systems" *Advances in Ceramics*, **13**, New developments in in monolithic refractories, Ed. by R. E. Fischer, American Ceramic Society, Westerville, OH (1985) p.110-130.
- [10] **A. C. Das, S. K. Niyogi**, "Effect of thermally induced cracks on stress-strain behavior of castable refractories", *Interceram*, **49** [1] (2000) p.12-18.
- [11] **D. R. Lankard, D. H. Lease**, "Refractory concretes for steelplant applications", *Refractories Journal* January/February (1986) p.6-13.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale :

Les principaux objectifs de ce travail étaient :

- d'élaborer des bétons réfractaires alumineux à base de spinelle préformé ou de magnésie
- de suivre les évolutions microstructurales de ces bétons en fonction de la température, et d'identifier les principaux mécanismes responsables de leurs comportements thermomécaniques
- de regarder l'impact de ces évolutions sur le comportement mécanique lors d'essais de traction monotone réalisés à température ambiante
- de tirer des conclusions quant aux potentialités de la solution monolithique utilisant des réfractaires à base de spinelle ou de magnésie.

La première étape du travail a concerné les matières premières dont il a fallu établir les distributions granulométriques. Les compositions des différents bétons étudiés ont ensuite été obtenues par optimisation de l'empilement granulaire sur la base du modèle de Funk et Dinger (avec un coefficient q allant de 0,22 à 0,25). L'obtention de caractéristiques microstructurales (densité/porosité) satisfaisantes, à l'échelle du laboratoire, par rapport à celles rencontrées pour des produits industriels, a permis de valider le protocole d'élaboration de nos matériaux. Enfin, nous avons suivi l'évolution de la microstructure en fonction de la température à l'aide d'outils de caractérisation classiques (MEB, RX, dilatométrie) et d'un outil original, adapté à nos matériaux et développé au laboratoire, permettant de suivre le module d'Young à haute température.

Afin d'identifier et de mieux comprendre les transformations microstructurales intervenant au sein des bétons réfractaires au cours de la première montée en température, nous avons, en premier lieu, étudié séparément les constituants des bétons, en suivant l'évolution des propriétés thermomécaniques de compositions simplifiées :

- ciment seul
- ciment + alumine réactive
- ciment + alumine réactive + magnésie

Dans les deux premiers cas, les évolutions des propriétés thermomécaniques de ces compositions s'expliquent principalement par les changements de phase intervenant au sein du ciment. Lors de la déshydratation, l'augmentation de porosité ouverte et la création de décohésions, qui accompagnent le retrait volumique des hydrates, sont les causes majeures de l'altération des propriétés mécaniques entre 200 et 400°C.

Entre 400 et 900°C, l'évolution des produits de déshydratation du ciment n'a pas ou très peu d'incidences sur les propriétés thermomécaniques des produits.

A haute température (> 900°C), les phases cimentaires s'enrichissent en alumine (CA en CA₂ puis CA₂ en CA₆) en provoquant des changements de volume qui induisent une modification des propriétés thermomécaniques du béton. Dans ce cas, la microstructure du matériau peut ou pas accommoder ces effets selon les teneurs en ciment et en eau de gâchage dans le mélange, qui sont les deux paramètres réglant l'état microstructural après étuvage.

- | | |
|------------------------------|---|
| formation du CA ₂ | - expansion volumique $\Delta V/V \nearrow$ |
| | - amélioration des propriétés élastiques E \nearrow |
| | - réduction de porosité $\Pi \searrow$ |
| formation du CA ₆ | - expansion volumique $\Delta V/V \nearrow$ |
| | - altération des propriétés élastiques E \searrow |
| | - augmentation de porosité $\Pi \nearrow$ |

Lorsque le mélange contient de la magnésie, la formation in-situ du spinelle, vers 1100°C, s'accompagne d'une forte expansion volumique, dont la valeur dépend du taux de magnésie incorporé, et d'une modification de la microstructure.

Dans le cas des bétons réfractaires étudiés, les évolutions de module d'élasticité, en fonction de la température, sont assez similaires. La plus grande valeur de module, après traitement thermique, obtenue pour le béton à spinelle préformé R14T66S12, est à relier à une meilleure rigidification de sa phase liante par frittage en phase liquide. Dans le cas du béton magnésien R11T80M3, la teneur des impuretés de la magnésie utilisée est responsable de phénomènes visco-élastiques intervenant vers 1300°C. La valeur de module atteinte après traitement thermique est systématiquement inférieure (pour n'importe quel taux de MgO incorporé dans le mélange) à celle des deux autres types de bétons. De plus, son comportement mécanique en traction monotone à température ambiante, présente un caractère moins rigide et plus endommagé.

La répartition granulométrique du béton réfractaire a peu d'incidences sur les propriétés élastiques à basse température. En revanche, lors du frittage de la phase liante, elle joue un rôle de renfort de la structure en limitant les effets à haute température. Le caractère très hétérogène du béton réfractaire et la présence de nombreux défauts microstructuraux (pores, microfissures...), lui confèrent un comportement mécanique très complexe caractérisé par une non-linéarité marquée et un endommagement progressif au cours du chargement. Ce type de comportement non-linéaire peut s'expliquer par la superposition de deux phénomènes : le désaccord dilatométrique entre la phase liante et les granulats, qui induit une microfissuration, et "l'effet composite" dû à la différence de module d'élasticité entre constituants, qui génère des zones de sur-contraintes locales. Enfin, les essais de chocs thermiques ont montré une réelle corrélation entre l'endommagement par microfissuration et la taille des granulats.

Pour conclure, du point de vue des propriétés microstructurales et élastiques, le béton à spinelle préformé présente les meilleures caractéristiques après cuisson (cf. tableau 1). Néanmoins, lorsque l'on maîtrise le procédé d'élaboration du béton magnésien, l'intérêt d'utiliser la magnésie pour former directement le spinelle est réel puisque, dans l'ensemble, ses propriétés thermomécaniques ne sont pas si éloignées de celles des autres types de bétons.

Béton	Microstructure		Propriétés thermomécaniques		
	Densité / Porosité (%)		E (GPa)		Retrait (%)
	110°C	1550°C	110°C	1550°C	1550°C
R14T80	3,2 / 13	3,1 / 16,3	80 / 120		0,25
R14T66S12	3,2 / 13	3,1 / 16,3	80 / 135		0,25
R11T80M3	3,2 / 13	3,1 / 16	82 / 110		0

Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques microstructurales et mécaniques des bétons étudiés.

Perspectives :

Les renseignements, tirés des différents résultats obtenus dans ce travail, font apparaître la nécessité de prolonger les investigations sur le rôle joué par le spinelle préformé ou formé in-situ sur l'évolution des propriétés thermomécaniques du béton. En aval de ce travail, le champ des interactions entre les différents constituants du béton convient d'être exploré plus attentivement. Par exemple, on pourrait faire varier la stœchiométrie du spinelle (riche en alumine ou riche en magnésie), la taille des grains du spinelle ou enfin, utiliser un mélange de spinelle préformé et de magnésie. Quelques résultats, non présentés dans ce rapport, ont été obtenus sur ces derniers points, mais dont l'interprétation demande encore à être approfondie.

Pour les essais mécaniques, il aurait été souhaitable de réaliser des mesures à chaud afin de rendre compte des phénomènes de visco-plasticité intervenant pour les hautes températures en raison de la présence de phase vitreuse.

Annexe 1

Validation de l'essai de traction uniaxiale :

Des essais de traction ont été réalisés afin d'effectuer la mise au point du montage expérimental et de valider les mesures des déformations obtenues par les jauges d'extensométrie.

Les systèmes d'alignement des éprouvettes ont permis de réduire le taux de dispersion des mesures de déformations à moins de 10%. Les trois jauges collées parallèlement à l'axe de traction, et à 120° les unes des autres, enregistrent des déformations identiques jusqu'à environ 1.10^{-5} (cf. figure 1). Par ailleurs, la figure 2 montre la reproductibilité d'un essai de traction réalisé sur 3 échantillons du même béton.

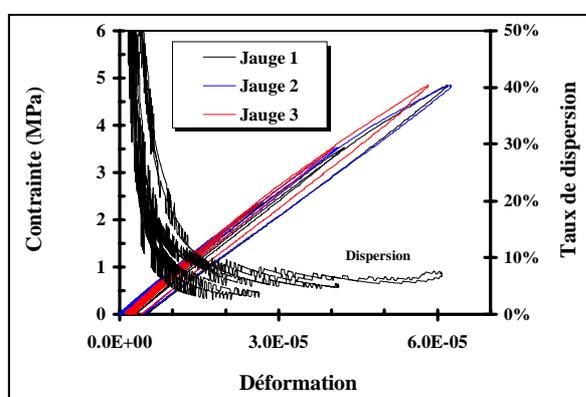


Figure 1 : Ensemble des courbes contrainte-déformation données pour chacune des jauges d'extensométrie au cours d'un essai de traction sur béton étuvé à 110°C.

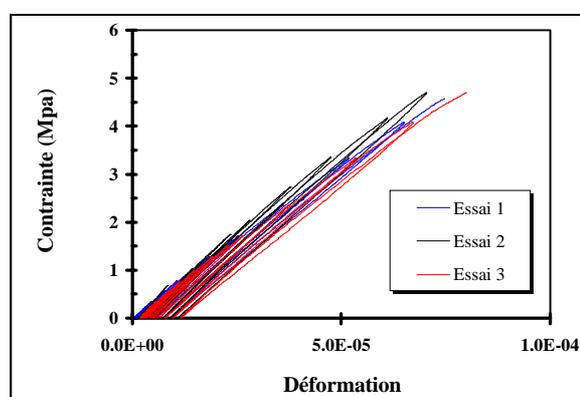


Figure 2 : Ensemble des courbes contrainte-déformation obtenues sur trois échantillons d'un même béton.

Des essais de traction réalisés sur le duralumin (cf. figure 3) ont permis de valider la mesure du module d'élasticité à partir de l'interpolation linéaire de la courbe contrainte-déformation. Dans ce cas, la valeur obtenue de 78 GPa est très proche de la valeur de module obtenue à partir de la technique ultrasonore (77 GPa).

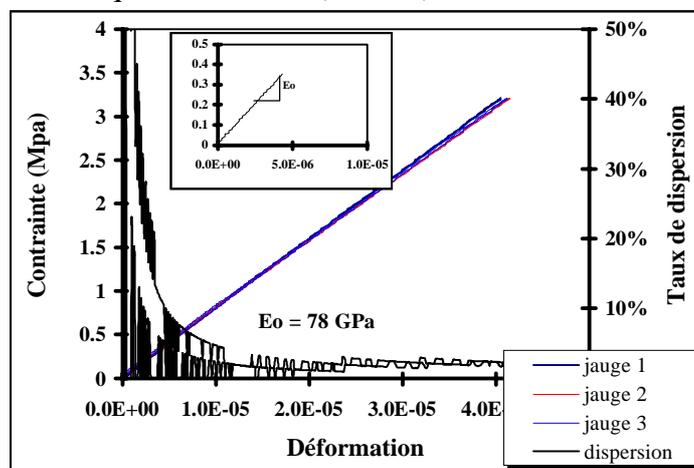


Figure 3 : Courbes contrainte-déformation obtenue à partir d'un essai de traction sur duralumin. Obtention de la valeur du module d'élasticité.

Annexe 2

Compositions chimiques des matières premières :

Ciment CA14 :

Product		CA-14 W*			CA-14 M*			CA-14 S*			CA-270*		
		Typical Range	min.	max.	Typical Range	min.	max.	Typical Range	min.	max.	Typical Range	min.	max.
Cement Properties as Pure Cement													
Chemical Composition													
CaO	[%]	26-28	25	29	26-28	25	29	26-28	25	29	25-27	24	28
Al ₂ O ₃	[%]	71-73	70		71-73	70		71-73	70		71.5-73.5	70	
Na ₂ O	[%]			0.25			0.25			0.25			0.25
SiO ₂	[%]			0.30			0.30			0.30			0.30
Fe ₂ O ₃	[%]			0.15			0.15			0.15			0.20
MgO	[%]			0.20			0.20			0.20			0.20
Fineness (Cilas)													
-45 µm	[%]	80-83	79		80-83	79		80-83	79		85-90	85	
d50	µm	12-15			12-15			12-15			4-7		
Cement Properties in NORTAB Mortar													
Water addition	[%]						10%						9%
Vicat Setting Time													
Initial Setting	[min]			150			230			320			310
Final Setting	[min]	190-240	170	250	270-330	250	350	370-450	350	480	330-420		480
Exothermic Reaction Time													
EXO+5	[min]	220-290			290-360			370-450			360-440		
EXO max	[min]	310-370			370-430			470-550			440-480		
Vibration Flow													
F10	[cm]	16-18	15		16-18	15		16-18	15		16-19	15	
F30	[cm]	15-18	>13		15-18	14		15-18	14		16-19	15	
F60	[cm]	14-17	>12		14-17	13		14-17	13		>15	14	
Cold Flexural Strength (CMOR)													
24 hr Cured 20°C	[MPa]	7-10	6		7-10	6		7-10	6		7.5-11	5	
24 hr Dried 105°C	[MPa]	10-14	8		10-14	8		10-14	8		10.0-15.5	9	
5 hr Fired 1000°C	[MPa]	4-8	3		4-8	3		4-8	3		5.5-8.5	5	
Cold Crushing Strength (CCS)													
24 hr Cured 20°C	[MPa]	35-50	35		35-50	35		35-50	35		42-62	35	
24 hr Dried 105°C	[MPa]	55-70	55		55-70	55		55-70	55		62-73	55	
5 hr Fired 1000°C	[MPa]	25-40	25		25-40	25		25-40	25		44-56	35	

superground		CT 3000 SG		
Specific Surface Area / BET	[m ² /g]	7.0	6.5	8.5
Particle Size / D50 Cilas	[µm]	0.7	0.5	0.8
Particle Size / D90 Cilas	[µm]	2.0		
Chemical Analysis				
Na ₂ O	[%]	0.08	≤ 0.10	
Fe ₂ O ₃	[%]	0.02	≤ 0.03	
SiO ₂	[%]	0.03	≤ 0.07	
CaO	[%]	0.02	≤ 0.03	
MgO	[%]	0.09	0.06	0.12
Ceramic Properties				
Press Density / 90 MPa	[g/cm ³]	2.25		
Feed Density	[g/cm ³]	3.90	≥ 3.88	
Firing Temperature / 1h soak time	[°C]		at 1540	
Shrinkage	[%]	16.8		

CT3000SG

AR 78 :

Chemical Composition [%]	Typical Range	Min.	Max.
MgO	22.0 - 23.0	20.5	24.0
CaO	0.22 - 0.26		0.30
SiO ₂	0.08 - 0.12		0.15
Na ₂ O	0.06 - 0.12		0.15
Fe ₂ O ₃	0.06 - 0.09		0.10
Fe ₂ O ₃ sol.	0.005 - 0.02		0.035
Physical Properties			
Bulk Specific Gravity [g/cm ³]	3.25 - 3.29	3.22	
Apparent Porosity [%]	1.50 - 2.0		2.50
Water Absorption [%]	0.4 - 0.6		0.78

T-60 :

Chemical Composition [%]	All Sizes ¹⁾	0.045 mm LI	0.045 mm STD	-20µm B
Al ₂ O ₃	≥ 99.4	≥ 99.3	≥ 98.6	≥ 99.25
Na ₂ O	≤ 0.4	≤ 0.4	≤ 0.5	≤ 0.4
CaO	≤ 0.08	≤ 0.08	≤ 0.15	≤ 0.10
SiO ₂	≤ 0.06	≤ 0.06	≤ 0.06	≤ 0.12
Fe ₂ O ₃ sol.	≤ 0.031	≤ 0.036	≤ 0.50	≤ 0.031
Physical Properties				
Bulk Specific Gravity [g/cm ³]		≥ 3.50		
Apparent Porosity [%]		≤ 5.00		
Water Absorption [%]		≤ 1.43		

MgO :

Analyses	Specification	Actual values
LOI (1000° C) average [weight %]	≤ 2,50	1,79
MgO [weight %]	≥ 96,00	98,10
Si O2 [weight %]	≤ 0,10	0,00
Ca O [weight %]	≤ 0,80	0,40
Fe2 O3 + Al2 O3 [weight %]	≤ 0,100	0,027
MnO + Cr2 O3 + NiO [weight %]	≤ 0,100	0,012
SO4 2- [weight %]	≤ 0,20	0,02
Cl - [weight %]	≤ 2,00	1,23
Citric acid activity [sec]	0 - 0	405

Annexe 3

Evolution des modules d'élasticité et de dilatation des matériaux en fonction de la vitesse de montée en température

Bétons :

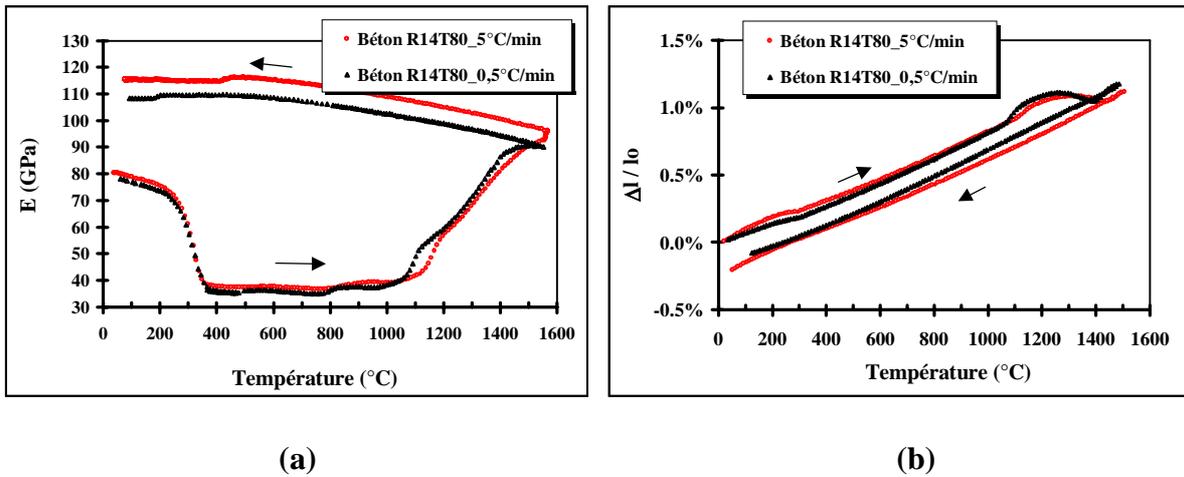


Figure 1 : Evolutions des modules d'élasticité (a) et variations dilatométriques (b) du béton R14T80 en fonction de la vitesse de montée en température.

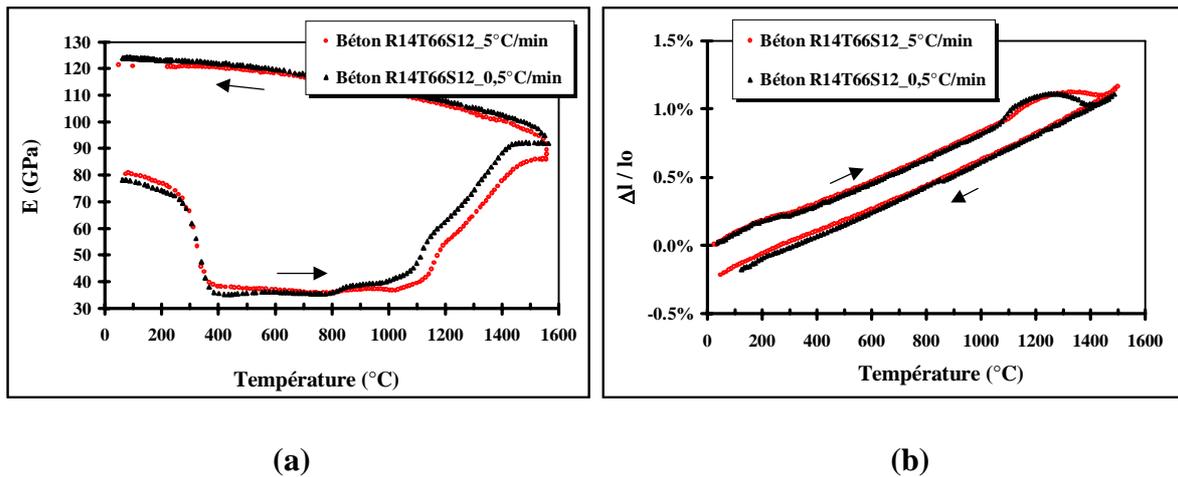


Figure 2 : Evolutions des modules d'élasticité (a) et variations dilatométriques (b) du béton R14T66S12 en fonction de la vitesse de montée en température.

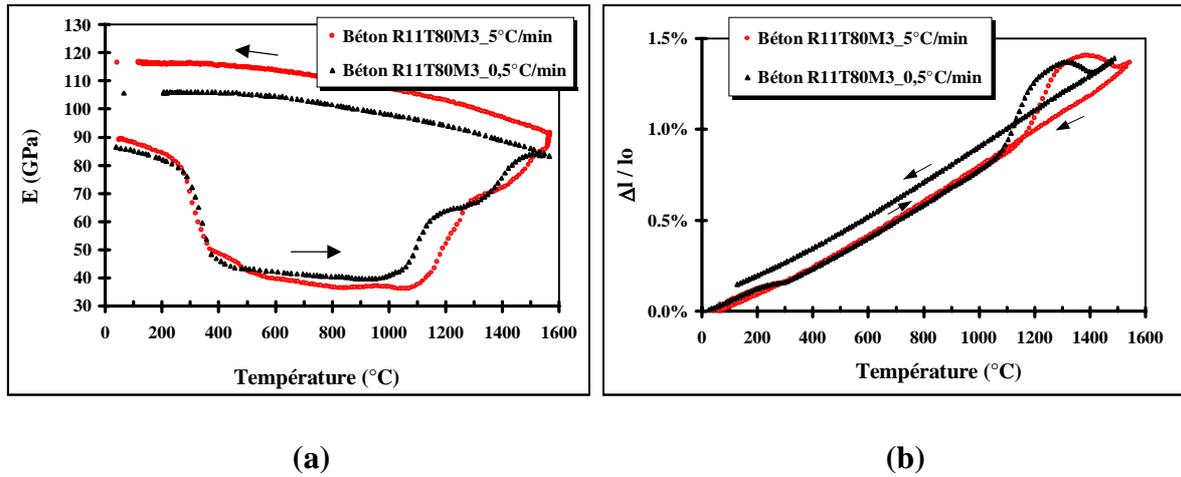


Figure 3 : Evolutions des modules d'élasticité (a) et variations dilatométriques (b) du béton R11T80M3 en fonction de la vitesse de montée en température.

Phases liantes :

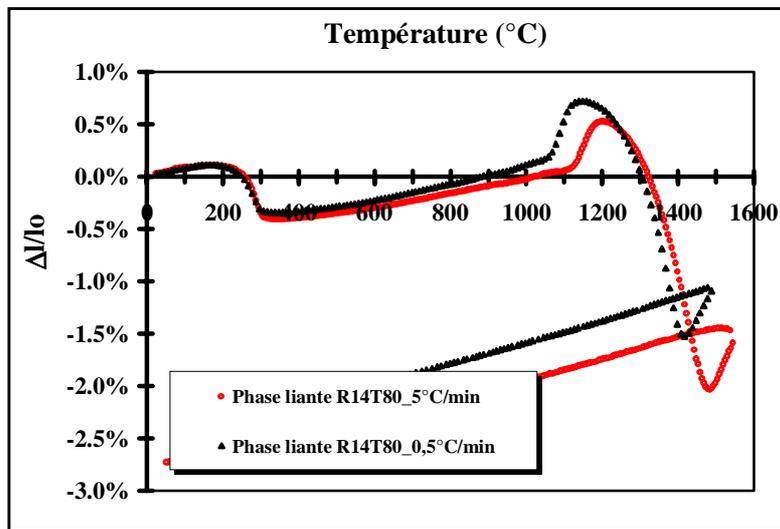


Figure 4 : Variations dilatométriques de la phase liante du béton R14T80 en fonction de la vitesse de montée en température.

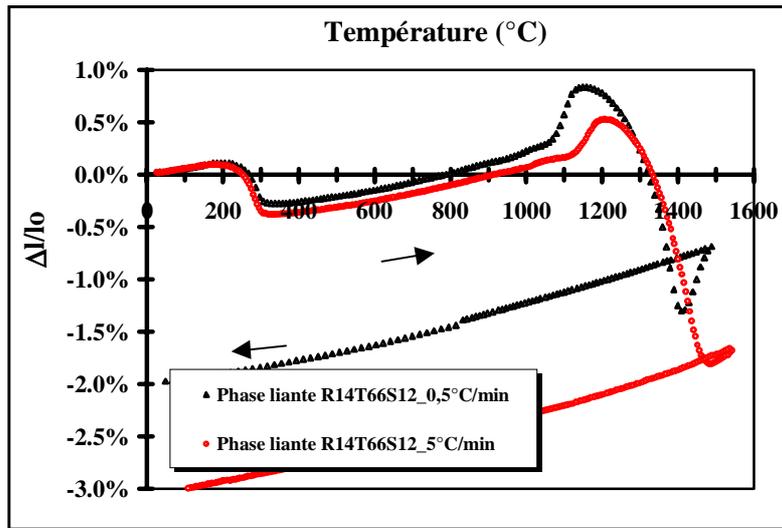


Figure 5 : Variations dilatométriques de la phase liante du béton R14T66S12 en fonction de la vitesse de montée en température.

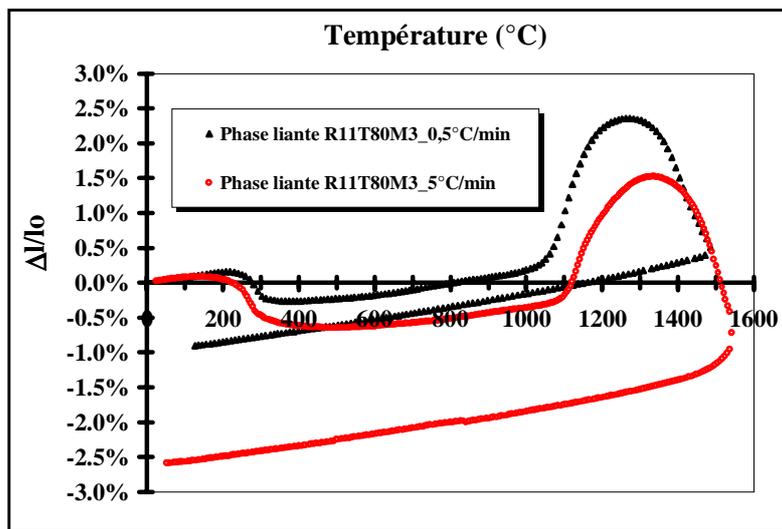


Figure 6 : Variations dilatométriques de la phase liante du béton R11T80M3 en fonction de la vitesse de montée en température.

Annexe 4

Compositions d'alumine et de magnésie élaborées avec des teneurs en eau différentes

Le matériau étudié ici est une phase liante de type RTM élaborée avec trois teneurs en eau (cf. tableau 1). Les caractéristiques microstructurales après étuvage à 110°C et après traitement thermique (5°C/min jusqu'à 1550°C/2h) sont données dans le tableau 2. Les évolutions dilatométriques des matériaux en fonction de la température sont présentées sur les figures 1 et 2.

Matériau	Ciment (%)	Alumine (%)	Magnésie (%)	Eau* (%)
Matrice 1	27,75	70,25	2	20
Matrice 2	27,75	70,25	2	25
Matrice 3	27,75	70,25	2	27

Tableau 1 : Composition massique du matériau élaboré avec trois teneurs en eau (* sur masse totale de matière sèche).

Matériau	Densité (110°C/1550°C)	Porosité (%) (110°C/1550°C)
Matrice 1	2,24/2,03	31,7/41,5 (+10)
Matrice 2	2,08/1,95	35,5/44 (+8,5)
Matrice 3	2,02/1,89	37,9/46 (+8)

Tableau 2 : Caractéristiques microstructurales des matériaux avant et après traitement thermique.

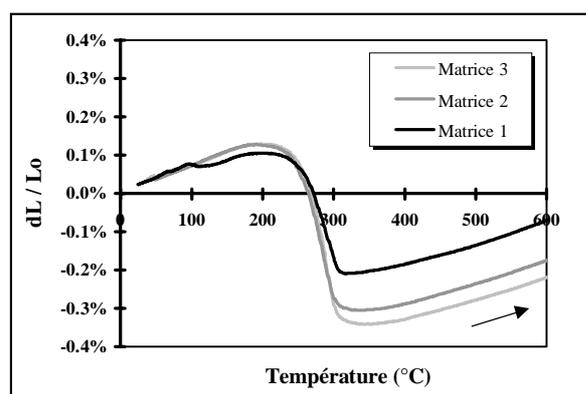


Figure 1 : Effet de la teneur en eau sur le retrait dilatométrique de déshydratation.

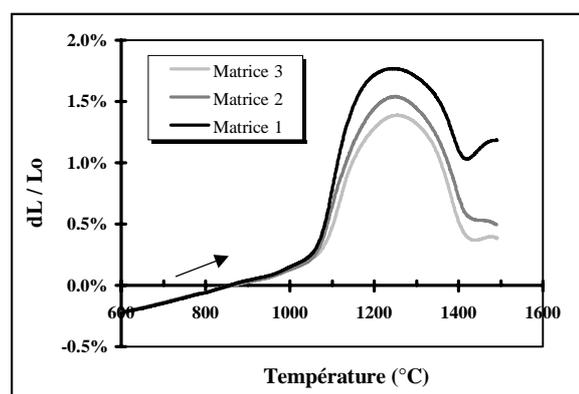


Figure 2 : Effet de la teneur en eau sur l'expansion dilatométrique liée à la formation du spinelle.

Annexe 5

Compositions de bétons magnésiens dans le cadre d'un plan d'expériences

Les résultats présentés dans les différentes parties font apparaître le rôle de chaque constituant. Parmi ces constituants, le ciment, la magnésie et l'alumine réactive ont fait l'objet d'une étude par plan d'expérience des comportements thermomécaniques de bétons de type magnésien. Ce travail a consisté à modéliser les différentes réponses (modules d'Young, expansions dilatométriques) à l'intérieur d'un domaine expérimental défini par les taux en constituants. Le plan d'expérience choisi est à surface de réponses de Box et Behnken (1960), qui utilise 3 niveaux par facteur et ne nécessite que 13 expériences (cf. figure 1).

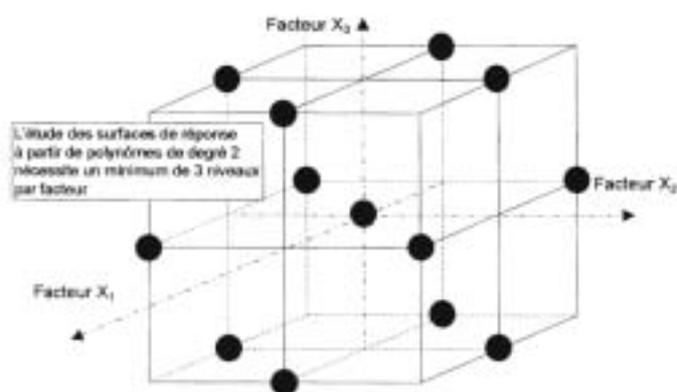


Figure 1 : Domaine expérimental du plan de Box et Behnken.

Treize bétons magnésiens de type RTM ont donc été élaborés (cf. tableau 1) en faisant varier les teneurs en magnésie, en ciment et en alumine réactive, tout en respectant la même granulométrie de l'ensemble des poudres (cf. figure 2) :

- X₁** : Magnésie = 2; 3 et 4%
- X₂** : Ciment = 5,5; 6,5 et 7,5%
- X₃** : Alumine = 9; 10 et 11%

Les variations de ces paramètres nous ont contraint de réajuster les teneurs en eau afin de garder une rhéologie sensiblement constante pour tous les bétons.

N°	«Phase liante»					«Granulats»			
	CA14 (gr)	MgO (gr)	CT3000 (gr)	CL370C (gr)	T60 45μ (gr)	T60 0-1mm (gr)	T60 0-3mm (gr)	T60 0-5mm (gr)	T60 1-2mm (gr)
1	110	40	47.8	152.2	125.2	312.6	168.2	647.2	396.8
2	110	80	47.8	152.2	85.2	312.6	168.2	647.2	396.8
3	150	40	47.8	152.2	85.2	312.6	168.2	647.2	396.8
4	150	80	47.8	152.2	45.2	312.6	168.2	647.2	396.8
5	130	40	43	137	125.2	312.6	168.2	647.2	396.8
6	130	80	43	137	85.2	312.6	168.2	647.2	396.8
7	130	40	52.6	167.4	85.2	312.6	168.2	647.2	396.8
8	130	80	52.6	167.4	45.2	312.6	168.2	647.2	396.8
9	110	60	43	137	125.2	312.6	168.2	647.2	396.8
10	150	60	43	137	85.2	312.6	168.2	647.2	396.8
11	110	60	52.6	167.4	85.2	312.6	168.2	647.2	396.8
12	150	60	52.6	167.4	45.2	312.6	168.2	647.2	396.8
13	130	60	47.8	152.2	85.2	312.6	168.2	647.2	396.8

Tableau 1 : Compositions massiques des 13 bétons magnésiens élaborés pour le plan d'expérience.

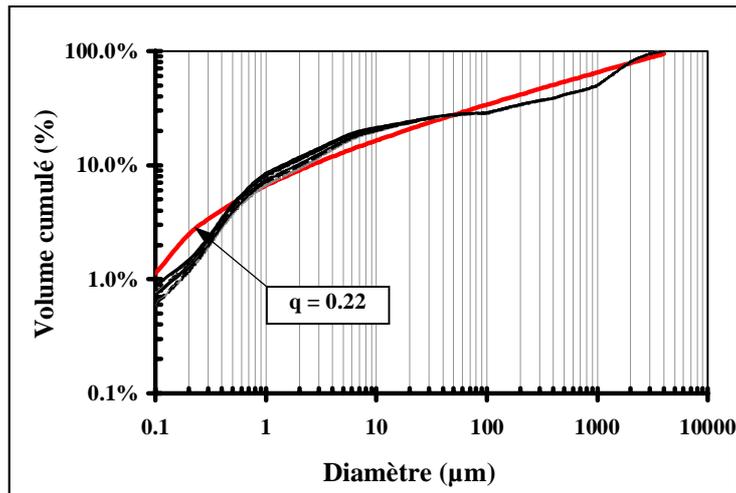


Figure 2 : Distributions granulométriques des 13 bétons magnésiens.

Densité-Porosité ouverte :

Les caractéristiques microstructurales des bétons magnésiens étuvés à 110°C et traités à 1550°C/2h sont données dans le tableau 2.

Bétons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
D/P(%)	3,11/	3,01/	3,10/	2,96/	3,15/	3,00/	3,08/	3,06/	3,11/	3,07/	3,09/	3,02/	3,05/
110°C	13,74	16,49	13,18	17,00	12,65	16,65	13,34	14,45	13,91	13,74	14,44	15,06	15,06
D/P(%)	3,07/	2,91/	3,00/	2,83/	3,04/	2,92/	3,04/	2,97/	3,02/	2,96/	3,01/	2,89/	2,98/
1550°C	18,13	21,65	19,85	23,46	18,72	21,22	18,65	20,06	19,02	20,25	19,19	22,23	19,56

Tableau 2 : Caractéristiques microstructurales des bétons magnésiens (D densité et P porosité).

Evolutions des modules d'élasticité :

Les évolutions de module d'élasticité en fonction de la température (5°C/min) des 13 bétons magnésiens sont présentées sur les figures 3, 4 et 5. Les valeurs de module d'Young sont données dans le tableau 3.

Bétons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
E_i	89,5	78,7	86,3	65,2	93,6	85,1	93,2	78,5	82,8	90,3	80,2	65,0	82,5
(GPa)													
E_f	117	103	112	86,5	121	99,1	124	89,7	111	109	109	89,5	108
(GPa)													

Tableau 3 : Modules d'Young des bétons magnésiens avant (E_i) et après (E_f) traitement.

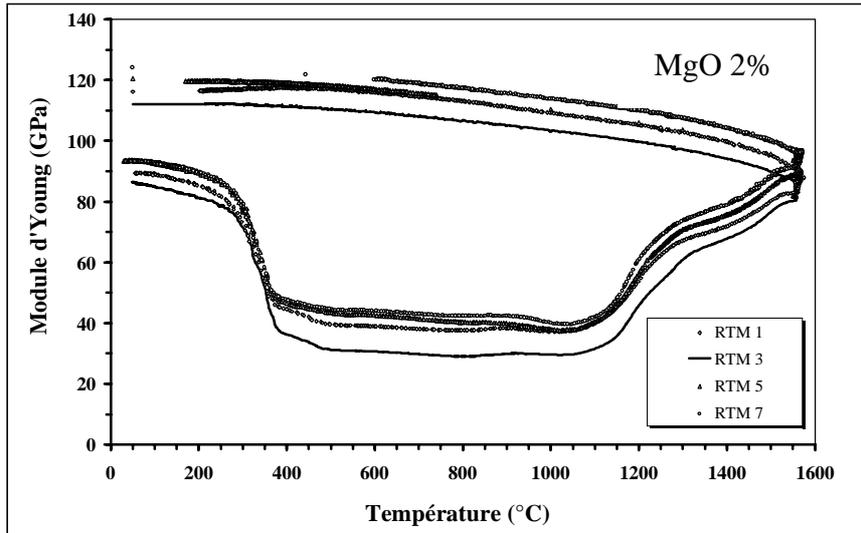


Figure 3 : Evolutions de module d'élasticité des bétons du plan élaborés avec 2% de magnésie.

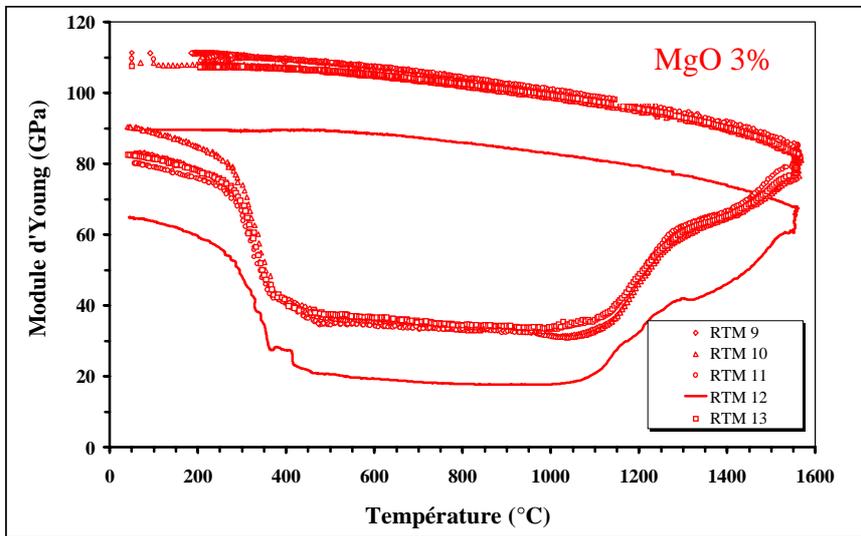


Figure 4 : Evolutions de module d'élasticité des bétons du plan élaborés avec 3% de magnésie.

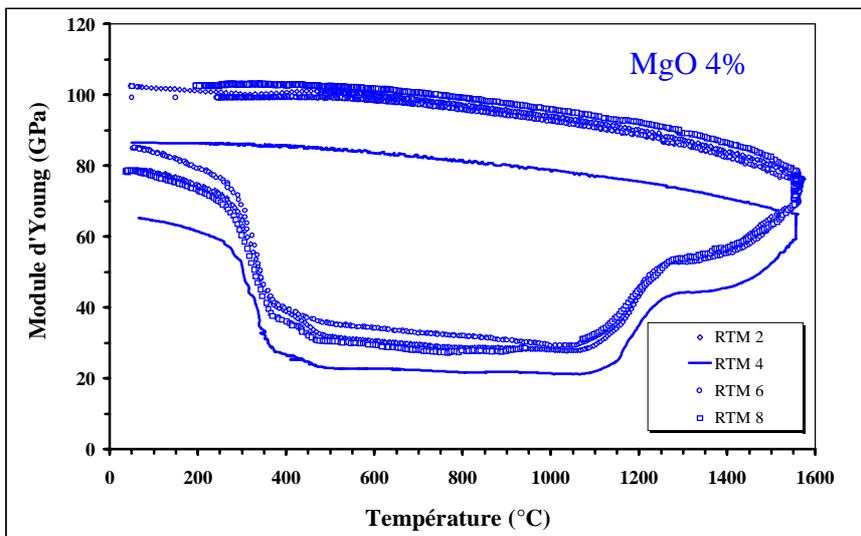


Figure 5 : Evolutions de module d'élasticité des bétons du plan élaborés avec 4% de magnésie.

A partir de ces résultats, il apparaît que les valeurs de module les plus hautes avant et après traitement thermique sont obtenues pour les réglages suivant : ciment=5,5%, magnésie=3% et alumine=9%. De même, les valeurs de module les plus basses sont obtenues pour les réglages : ciment=7,5%, magnésie=4% et alumine=11%. D'après les graphes des effets principaux (non présentés ici), l'ajout de magnésie, au-delà de 3%, présente un effet négatif sur les propriétés élastiques des bétons. L'effet du ciment est le plus directement corrélé aux propriétés mécaniques des bétons magnésiens. Associé à 4 % de magnésie pour une teneur en ciment supérieure à 6,5%, l'élaboration des bétons devient difficile.

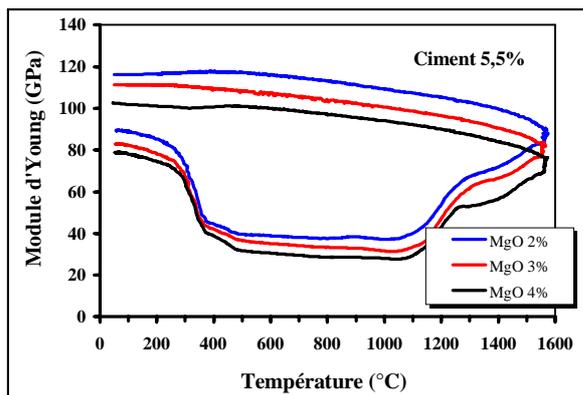


Figure 6 : Evolutions de module d'élasticité en fonction de la température pour des teneurs en magnésie de 2, 3 et 4% (C=5,5%).

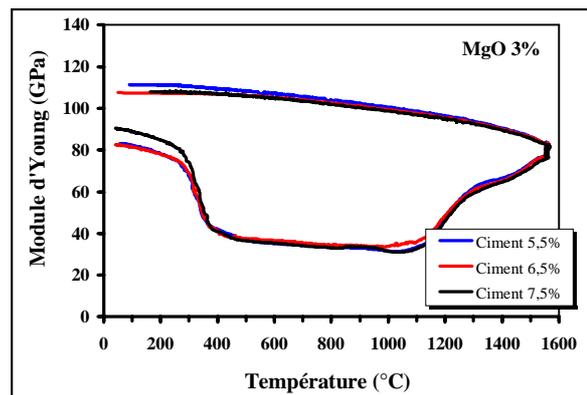


Figure 7 : Evolutions de module d'élasticité en fonction de la température pour des teneurs en ciment de 5,5; 6,5 et 7,5% (MgO=3%).

Evolution dilatométriques :

Les variations dilatométriques des 13 bétons magnésiens en fonction de la température (5°C/min) sont présentées sur la figure 8. Le tableau 4 donne les valeurs des expansions dilatométriques linéiques observées lors de la formation in-situ du spinelle.

Bétons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
dL/Lo (%)	0.127	0.529	0.158	0.328	0.155	0.506	0.174	0.435	0.318	0.267	0.317	0.239	0.339

Tableau 4 : Valeurs des expansions linéiques des bétons magnésiens relatifs à la formation du spinelle.

L'analyse des courbes dilatométriques des bétons met clairement en évidence l'influence du taux de magnésie incorporé dans le mélange. La plus forte valeur d'expansion est obtenue pour les réglages suivants : ciment=5,5%, magnésie=4% et alumine 9%. La plus faible valeur est obtenue pour les réglages : ciment=5,5%, magnésie=2% et alumine 9%.

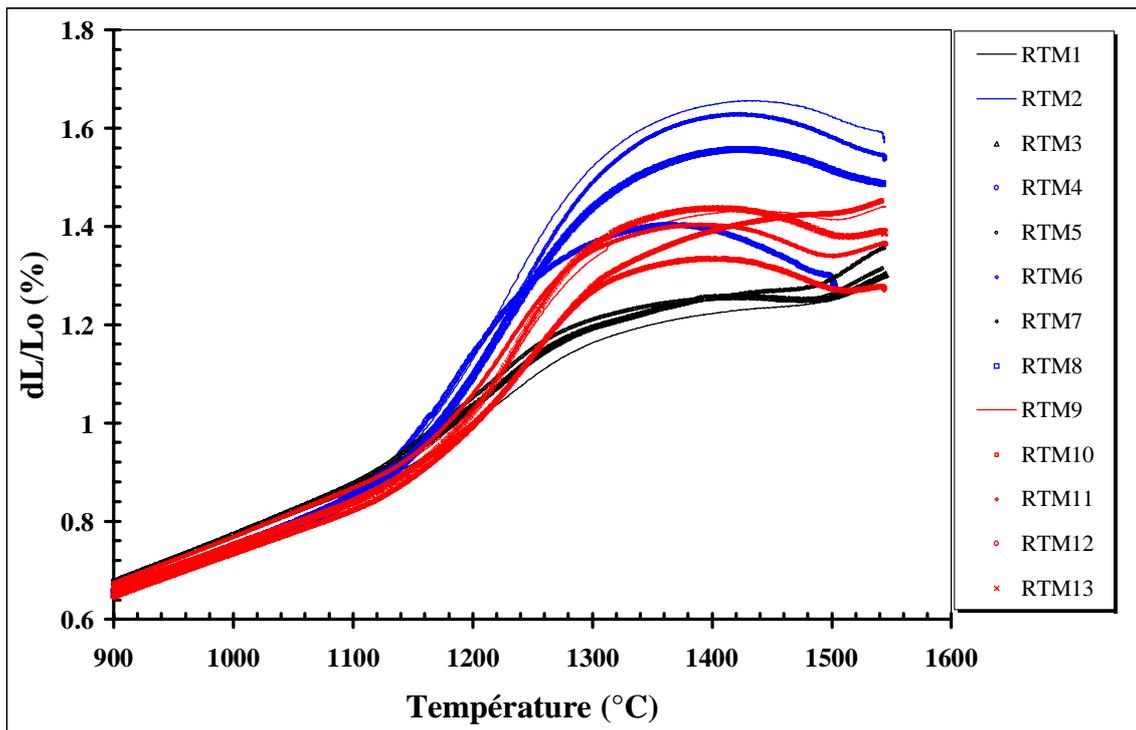


Figure 8 : Variations dilatométriques en fonction de la température des 13 bétons magnésiens.

Conclusions :

D'après ces différents résultats, il ressort de cette étude les points suivants :

- **La teneur en ciment** présente la plupart du temps un effet quasi-linéaire (sauf sur le dosage en eau, où son effet ne se fait sentir qu'à partir de 6,5% d'ajout). Son effet est plus marqué sur les valeurs de densité et de module d'Young.
- **La teneur en magnésie** est le facteur le plus influant sur le dosage en eau et sur la valeur de l'expansion dilatométrique liée à la formation du spinelle à haute température. Pour les autres réponses, son effet ne se fait sentir qu'au-delà de 3% d'ajout.
- **La teneur en alumine réactive** n'a pas montré d'effets très prononcés dans ce domaine expérimental, du moins pour les réponses qui ont pu être modélisées.