

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences - Technologie - Santé  
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N° 6 / 2005

**THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

**Julien SORO**

Le 10 février 2005

---

Elaboration par coulage en bande et caractérisation de  
composites fibreux à matrice à base de ciment alumineux

---

Directeurs de Thèse : Christian GAULT

Agnès SMITH

**Jury**

**Rapporteurs :** Jean-Marc HEINTZ      Professeur d'Université, ICMCB Bordeaux  
Jacques POIRIER      Professeur d'Université, Polytech' Orléans

**Examineurs :**

Jean-Pierre BONNET      Professeur d'Université, GEMH, ENSCI Limoges  
Dominique FARGEOT      Maître de conférence, HDR, IUT du Limousin  
Christian GAULT      Professeur d'Université, GEMH, ENSCI Limoges  
Dominique GUINOT      Directeur centre de recherche Lafarge Aluminate  
Agnès SMITH      Professeur d'Université, GEMH, ENSCI Limoges

## REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée à l'université de Limoges au sein du Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes (GEMH) E.A. 3278, dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI).

Je prie Madame Agnès Smith et Monsieur Christian GAULT, Professeurs à l'ENSCI, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle ils ont guidé mes travaux, pour leur soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués.

Je remercie Monsieur Jean-Pierre BONNET pour m'avoir non seulement accueilli dans son laboratoire mais aussi de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Monsieur Jean-Marc HEINTZ, Professeur à l'ICMCB de Bordeaux et Monsieur Jacques POIRIER, Professeur à Polytech' Orléans, ont accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs Dominique FARGEOT, Maître de conférence, HDR, IUT du Limousin de Limoges et Dominique GUINOT, Directeur du centre de recherche Lafarge Aluminates qui ont participé 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.

Je suis reconnaissant envers Monsieur David EMERUWA, Professeur à l'université de Cocody d'Abidjan pour son aide et son soutien.

Enfin j'adresse un très grand merci à mes amis, compagnons de laboratoire et voisins de bureau pour avoir apporté de la bonne humeur dans le travail. Je retiens tout spécialement leur disponibilité.

Cette dernière pensée s'adresse à Liliane Marie-Ange JEAN qui m'a apporté le soutien affectif et morale dont j'avais besoin pour conclure ce travail.

## RÉSUMÉ

Pour des applications « grand public », correspondant à des besoins en matériaux susceptibles de présenter des performances thermomécaniques intéressantes à des températures de l'ordre de 1200°C, un programme de recherche a été entrepris pour appliquer la technique de coulage en bande à des matériaux de grande diffusion : les ciments alumineux (SECAR 71 – Lafarge-Alumitnates). L'objectif est de fabriquer des matériaux composites à matrice minérale de faible coût, renforcée avec des fibres en configuration 1D ou 2D à plis croisés, pouvant être utilisés en atmosphère oxydante. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de réaliser, par la technique de coulage en bande, des composites à matrice à liaison hydraulique renforcée par des fibres céramiques, présentant un comportement non fragile et conservant un bon niveau de résistance à la rupture après déshydratation.

## MOTS CLÉS

Coulage en bande, ciments alumineux, matrice, viscosité, composites réfractaires, fibre d'alumine, fibre de verre, comportement thermomécanique

## ABSTRACT

For "large public" utilisation, corresponding to materials with good thermo-mechanical properties at temperatures about 1200°C, a research program was undertaken to apply the tape casting method in to great diffusion materials such as aluminous cements (SECAR 71 – Lafarge-Alumitnates). The object is to manufacture composite materials with low cost mineral matrix reinforced with fibres in 1D or 2D configuration, which can be used in oxidizing atmosphere. The results we have obtained, show that it is possible to make by tape casting, composites with hydraulic binder matrix reinforced by ceramic fibres, presenting a non-fragile behaviour and preserving a good level of rupture strength after dehydration.

## KEY WORDS

Tape casting, aluminous cements, matrix, viscosity, refractory composites, alumina fibre, glass fibres, thermo mechanical behaviour

## GLOSSAIRE

$\tau$	contrainte de cisaillement
$\eta$	viscosité dynamique
$\dot{\gamma}$	gradient de vitesse de cisaillement
$\gamma$	déformation de cisaillement
$\varepsilon^*(\omega)$	permittivité diélectrique complexe
$\varepsilon_0$	permittivité du vide
$\rho$	masse volumique
$\tau_s$	seuil d'écoulement (ou seuil de plasticité)
$\sigma_R$	résistance mécanique à la rupture
$\alpha$	coefficient de dilatation thermique
$\omega_0$	vitesse angulaire
A	alumine (selon la notation cimentière)
AH <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
ATD	analyse thermique différentielle
ATG	analyse thermogravimétrique
b x h	section d'une éprouvette pour un essai mécanique de flexion en quatre points
C	chaux (selon la notation cimentière)
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .8H <sub>2</sub> O
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub>
CA	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : aluminat monocalcique (selon la notation cimentière)
CA <sub>2</sub>	CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (selon la notation cimentière)
CAH <sub>10</sub>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O
c <sub>p</sub>	chaleur spécifique
d <sub>50</sub>	diamètre moyen des particules
DBP	dibutylphthalate
d <sub>hkl</sub>	distance inter-réticulaire
DRX	diffraction des rayons X
E/C	rapport massique Eau/Ciment
F	oxydes de fer (selon la notation cimentière)
F <sub>R</sub>	charge appliquée à la rupture pendant un essai mécanique

$F_a$	charge appliquée pendant un essai mécanique
H	eau (selon la notation cimentière)
$h_a$	hauteur des deux cylindres de rhéomètre
$h_c$	hauteur du couteau du sabot
HOAc	acide acétique
ICP	Inductively Coupled Plasma
K	indice de la consistance
L/C	rapport massique Liquide/Ciment
MEB	microscope électronique à balayage
n	indice d'écoulement
P	pourcentage de sable par rapport à la masse de ciment et de sable
PEG 300	polyéthylèneglycol 300
PVA	alcools polyvinyliques
PVB	polyvinylbutyral
$R_1$ et $R_2$	rayons des deux cylindres de rhéomètre
S	silice (selon la notation cimentière)
$T_g$	température de transition vitreuse
Z	impédance

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>9</b>
<b>I ETAT DE L'ART</b> .....	<b>12</b>
<b>I.1 Les composites</b> .....	<b>12</b>
I.1.1 Généralités .....	12
I.1.2 Elaboration des composites à matrice céramique .....	12
I.1.2.1 Les techniques faisant appel à un mélange ou à une infiltration de barbotine .	12
I.1.2.2 Les procédés de synthèse par voie chimique utilisant les techniques sol-gel ou la pyrolyse de précurseurs organométalliques .....	13
I.1.2.3 Les procédés d'imprégnation à l'état liquide .....	13
I.1.2.4 Les procédés basés sur les réactions chimiques in situ.....	13
I.1.3 Propriétés mécaniques des composites fibreux : comportement en traction .....	13
<b>I.2 Le coulage en bande</b> .....	<b>14</b>
I.2.1 Généralités .....	14
I.2.2 Suspension de coulage .....	15
I.2.2.1 La poudre .....	15
I.2.2.2 Les constituants de la suspension .....	16
I.2.3 Préparation des suspensions.....	18
<b>I.3 Coulage en bande des composites</b> .....	<b>19</b>
I.3.1 Coulage en bande de composites lamellaires.....	19
I.3.2 Coulage en bande de composites à fibres .....	20
<b>I.4 Objectifs du coulage en bande de composites à matrice à base de ciment</b> .....	<b>20</b>
<b>I.5 Références bibliographiques</b> .....	<b>22</b>
<b>II TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>24</b>
<b>II.1 Technique d'élaboration</b> .....	<b>24</b>
II.1.1 Le banc de coulage .....	24
II.1.2 Réalisation de suspensions à base de ciment.....	24
<b>II.2 Caractérisation rhéologique des suspensions de coulage</b> .....	<b>25</b>
II.2.1 Généralités sur la rhéologie des suspensions.....	25
II.2.1.1 Les fluides newtoniens .....	26
II.2.1.2 Les fluides non newtoniens .....	27
II.2.1.2.1 Les fluides non newtoniens sans contrainte seuil.....	27

II.2.1.2.2 Les fluides non newtoniens avec contrainte seuil.....	28
II.2.2 Variation du comportement rhéologique avec le temps .....	28
II.2.2.1 La thixotropie .....	29
II.2.2.2 L'antithixotropie .....	29
II.2.3 Mesure des paramètres rhéologiques.....	29
<b>II.3 Caractérisation des propriétés mécaniques .....</b>	<b>31</b>
II.3.1 Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore en fonction de la température.....	31
II.3.2 Caractérisation mécanique en flexion 4 points.....	33
<b>II.4 Autres techniques de caractérisation .....</b>	<b>35</b>
<b>II.5 Références bibliographiques .....</b>	<b>37</b>
<b>III MATRICE SABLE-CIMENT .....</b>	<b>38</b>
<b>III.1 Les matières premières .....</b>	<b>38</b>
III.1.1 Le ciment.....	38
III.1.1.1 Le SECAR 71 .....	39
III.1.1.2 Caractéristiques physico-chimiques du SECAR 71 .....	41
III.1.2 Le sable .....	42
<b>III.2 Généralités sur l'hydratation et la conversion des aluminates de calcium .....</b>	<b>43</b>
III.2.1 Hydratation des aluminates de calcium.....	43
III.2.1.1 Réactions d'hydratation.....	43
III.2.1.2 Mécanisme d'hydratation .....	45
III.2.2 Conversion des hydrates.....	46
<b>III.3 Elaboration de suspensions sable-ciment pour le coulage en bande.....</b>	<b>47</b>
<b>III.4 Consolidation des bandes à base de ciment alumineux et de sable.....</b>	<b>51</b>
III.4.1 Influence du milieu d'hydratation sur la structure et la résistance mécanique des bandes.....	51
III.4.2 Influence de la température d'hydratation .....	53
III.4.3 Homogénéité de l'hydratation .....	54
III.4.4 Optimisation de la teneur en sable .....	55
<b>III.5 Evolution microstructurales et propriétés mécaniques de la matrice en fonction de la température .....</b>	<b>58</b>
III.5.1 Domaine A "basse température" entre 20°C et 400°C.....	62
III.5.2 Domaine B "moyenne température" entre 400 °C et 900°C .....	65

III.5.3	Domaine C "haute température" entre 900°C et 1400°C .....	66
III.5.4	Evolution de E au cours du refroidissement.....	68
<b>III.6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>70</b>
<b>III.7</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>71</b>
<b>IV</b>	<b>COMPOSITES FIBREUX A MATRICE CIMENTAIRE.....</b>	<b>74</b>
<b>IV.1</b>	<b>Composite basse température : composite à fibres de verre.....</b>	<b>74</b>
IV.1.1	Les fibres de verres .....	74
IV.1.1.1	Propriétés des fibres à température ambiante.....	74
IV.1.1.2	Evolution des propriétés des fibres en fonction de la température .....	75
IV.1.2	Elaboration des composites.....	77
IV.1.2.1	Alignement des fibres .....	77
IV.1.2.2	Traitements chimiques des fibres.....	78
IV.1.2.2.1	Désensimage .....	78
IV.1.2.2.2	Utilisation d'agent mouillant .....	79
IV.1.2.3	Imprégnation des fibres avec la suspension par coulage en bande .....	79
IV.1.2.4	Hydratation et empilement de prépregs .....	83
IV.1.3	Caractérisation thermomécanique des composites unidirectionnels.....	83
IV.1.3.1	Influence de la fraction volumique de fibres sur les propriétés mécaniques des prépregs .....	83
IV.1.3.2	Comportement mécanique des composites élaborés à partir des prépregs ....	87
IV.1.3.3	Evolution des propriétés mécaniques des composites 1D bi-couches au cours d'un traitement thermique de déshydratation.....	90
IV.1.3.3.1	Evolution du module d'Young.....	90
IV.1.3.3.2	Evolution de la résistance mécanique à la rupture de prépregs en fonction de la température de traitement thermique.....	91
IV.1.4	Evolution de l'interface fibre-matrice après déshydratation.....	92
IV.1.5	Conclusion .....	93
<b>IV.2</b>	<b>Composite haute température : composite à fibres d'alumine .....</b>	<b>94</b>
IV.2.1	Les fibres.....	94
IV.2.2	Viscosité des suspensions sable-ciment utilisées pour la réalisation de la matrice .....	96
IV.2.3	Elaboration des composites à fibres d'alumine .....	96
IV.2.3.1	L'alignement des fibres.....	96



IV.2.3.2 Traitement chimique des fibres .....	97
IV.2.3.3 Imprégnation des fibres par coulage en bande.....	98
IV.2.3.4 Hydratation et empilement des prépregs.....	98
IV.2.4 Caractérisations thermomécaniques des composites fibres d'alumine.....	99
IV.2.4.1 Evolution du module d'Young en fonction de la température.....	99
IV.2.4.1.1 Evolution du module d'Young au cours de la montée en température. 101	
IV.2.4.1.2 Evolution du module d'Young au cours du refroidissement .....	102
IV.2.4.2 Comportement mécanique après traitements thermiques .....	104
IV.2.5 Conclusion .....	106
<b>IV.3 Références bibliographiques .....</b>	<b>107</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>108</b>

# INTRODUCTION

Le coulage en bande est une technique de mise en forme par voie liquide qui consiste à déposer une suspension de poudre et de constituants organiques sur un support plan. Le dépôt de la suspension est obtenu par le mouvement relatif du réservoir sur un support. La suspension est ainsi laminée par son passage entre la lame du réservoir et le support, ce qui confère à la bande déposée une épaisseur uniforme et un état de surface régulier sur toute sa longueur. La hauteur du couteau du réservoir par rapport au support détermine l'épaisseur de la bande. Cette méthode est la plus adéquate pour le façonnage de feuilles céramiques de faible épaisseur (25 à 1500  $\mu\text{m}$ ) et de grande surface, dont l'homogénéité, l'état de surface et la résistance mécanique sont satisfaisants pour les applications électroniques comme les substrats et condensateurs multicouches ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) [1]. Ce concept est également utilisé pour réaliser des matériaux de structure dans l'industrie spatiale ou en aéronautique. Citons les composites thermostructuraux dont la fabrication par coulage en bande a déjà été expérimentée avec succès dans le cas de matrices d'oxydes renforcées par des fibres longues de carbure de silicium. Ces composites peuvent être réalisés par empilement en plis croisés de monocouches unidirectionnelles (prépregs) par thermo-compression. Des traitements thermiques de déliantage, de densification et de cristallisation conduisent ensuite à des composites céramique-céramique qui peuvent être utilisés pour des usages mécaniques jusqu'à environ 1100°C [2][3]. Cependant, leur coût élevé, dû à la fois à la fibre et aux matières premières utilisées pour la matrice, et leur possible dégradation en environnement oxydant, peuvent limiter leur emploi.

Un programme de recherche a donc été entrepris dans le Groupe d'Etude de Matériaux Hétérogènes (GEMH), pour appliquer la technique de coulage en bande à des matériaux de grande diffusion, tels que les ciments alumineux, afin de fabriquer des matériaux ayant des propriétés (physiques et chimiques) similaires ou proches de celles obtenues avec des bandes à base de céramiques dites "techniques" [4]. Les résultats de ces travaux ont montré que les bandes de ciment possèdent des propriétés intéressantes qui leur permettraient d'être utilisées comme substrat dans la microélectronique. Toutefois, une amélioration des propriétés mécaniques est souhaitable. Une solution est de renforcer ces bandes par des fibres en particulier pour supprimer leur caractère fragile.

Notre objectif est de fabriquer des matériaux composites à matrice réfractaire minérale à faible coût, pouvant être utilisés non seulement à température ambiante mais aussi dans des gammes plus élevées de température et, bien entendu, en atmosphère oxydante.

Par rapport à ce contexte, le présent manuscrit se décline en quatre chapitres :

- le premier est consacré à l'état de l'art sur les matériaux composites et le procédé de coulage en bande ;
- le second chapitre décrit plus précisément les notions rhéologiques nécessaires à la bonne marche du coulage ainsi que les caractérisations physiques, et plus particulièrement mécaniques, mises en œuvre ;
- le troisième chapitre aborde, dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques des composants de la matrice réfractaire, à savoir le sable et le ciment alumineux, les phénomènes régissant l'hydratation des ciments alumineux, le choix des paramètres et des teneurs des matières nécessaires à la réalisation de la matrice sable-ciment par coulage en bande. Dans un deuxième temps sont décrites et analysées les transformations physico-chimiques qui interviennent au cours du traitement thermique de la matrice, ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques qu'elles induisent ;
- le quatrième chapitre est dédié à la fabrication et la caractérisation de matériaux composites fibreux par coulage en bande. Dans la première partie, il s'agira de l'élaboration de composites à fibres de verre. Après une description des propriétés physico-chimiques des fibres de verre entrant dans l'élaboration du matériau composite, la technique de fabrication des composites est présentée, en particulier, le choix des paramètres qui permettent d'optimiser le taux d'imprégnation des fibres est discuté. Le chapitre se poursuit par la caractérisation des propriétés thermomécaniques en s'attachant particulièrement au domaine de température correspondant à la déshydratation. La seconde partie de ce dernier chapitre expose l'application du coulage en bande à l'élaboration d'un composite à fibres réfractaires d'alumine pouvant servir à des applications à haute température.

Le manuscrit se termine par la synthèse des résultats de ce travail et des études complémentaires à envisager.

- [1] **T. Chartier**, "Tape casting", in Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon press, pp. 2763-2768, 1994.
  
- [2] **T. Chartier, C. Gault, J. C. Fauchere, G. Larnac**, "Procédé et dispositif pour la fabrication d'un semi-produit en bande utilisable dans la fabrication de matériaux ou produits composites à matrice céramique renforcée par des fibres", *brevet AEROSPATIALE N°EP0612597*, 1994.
  
- [3] **L. Lostec**, "Elaboration par coulage en bande et caractérisation microstructurale et mécanique de composite SiC/MAS-L", Thèse de l'université de Limoges, 1997.
  
- [4] **Y. El Hafiane**, "Coulage en bande de ciment alumineux", Thèse de l'université de Limoges, 2002 (Thèse confidentielle jusqu'en 2007).

# **I Etat de l'art**

## **I.1 Les composites**

### **I.1.1 Généralités**

Les matériaux composites sont des systèmes dans lesquels au moins deux constituants sont assemblés selon une architecture particulière. Un des constituants a la fonction de matrice tandis que l'autre, immergé dans le premier, joue un rôle de renfort. La matrice peut être organique (résines) ou inorganique (métaux ou matériaux céramiques), alors que le renfort se trouve soit sous forme de fibres très résistantes plus ou moins longues, soit sous d'autres formes (particules, monocristaux...) et peut être également organique ou inorganique [1][2].

### **I.1.2 Elaboration des composites à matrice céramique**

Les différents procédés utilisés pour l'élaboration d'une matrice céramique de matériau composite peuvent être classés en quatre grandes familles [3][4][5] :

#### **I.1.2.1 Les techniques faisant appel à un mélange ou à une infiltration de barbotine**

Elles comprennent les techniques classiques de fabrication des céramiques. Ces techniques sont surtout utilisées pour l'élaboration des composites à fibres courtes et se déroulent généralement en 3 étapes :

- mélange intime fibres-poudre de matrice,
- mise en forme (extrusion, coulage dans un moule, pressage...),
- frittage haute température (sous charge).

Pour les fibres longues, l'imprégnation est réalisée par passage des mèches ou des tissus dans la barbotine avant la mise en forme de la pièce et son frittage [6][7][8].

### **I.1.2.2 Les procédés de synthèse par voie chimique utilisant les techniques sol-gel ou la pyrolyse de précurseurs organométalliques**

La facilité d'imprégnation et les basses températures d'élaboration rendent ces procédés intéressants, mais le retrait important de la matrice pendant le traitement thermique constitue un inconvénient et nécessite de multiplier les étapes d'imprégnation pour obtenir une densité convenable [9].

### **I.1.2.3 Les procédés d'imprégnation à l'état liquide**

Ces procédés regroupent toutes les techniques d'imprégnation directe d'une préforme fibreuse par une matrice liquide. Ces procédés s'utilisent pour des céramiques à bas point de fusion (matrice vitreuse), les infiltrations de barbotine sous pression de gaz, le coulage en bande de barbotine sur des préformes fibreuses [5].

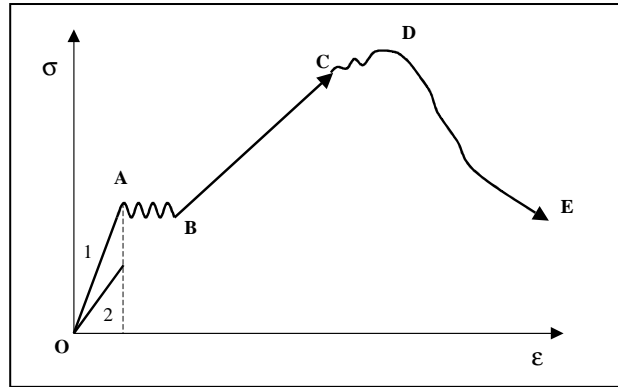
### **I.1.2.4 Les procédés basés sur les réactions chimiques in situ**

Ce sont les procédés de matriçage utilisant des précurseurs chimiques (organique, métallo-organique...). Par exemple, l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) permet l'élaboration de matrices non oxydes (SiC, C) et autorise un matriçage homogène pour des préformes de géométrie complexe sans endommager les fibres [3]. Cependant, les produits mis en œuvre sont souvent toxiques et ce procédé est d'un coût important en raison des faibles vitesses de dépôt.

## **I.1.3 Propriétés mécaniques des composites fibreux : comportement en traction**

Le comportement mécanique des composites à matrice céramique est fortement dépendant de la nature de l'interface fibre-matrice. En particulier, l'existence d'une interphase complaisante (de décohésions) fibre-matrice peut faciliter le déchaussement des fibres responsables du caractère non fragile de la rupture dans les composites [4][5].

La **Figure I-1** schématise le comportement typique d'un composite unidirectionnel à matrice céramique sollicité en traction dans le sens des fibres.



**Figure I-1 (1) :** *Courbe du comportement typique d'un composite céramique-céramique 1D sollicité en traction, (2) comportement de la matrice céramique*

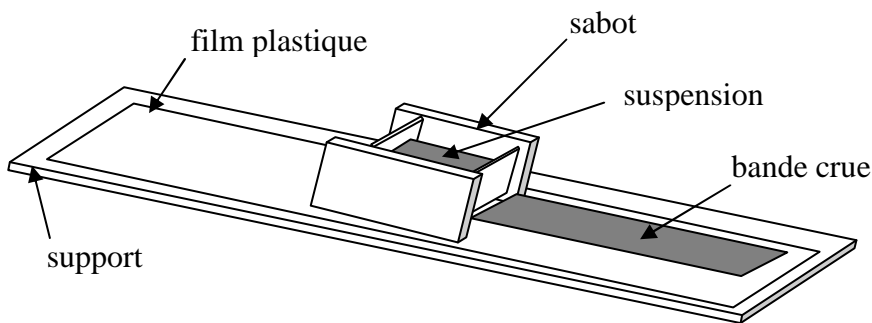
Après déformation élastique du composite (OA) et multifissuration matricielle (AB), la charge est progressivement transférée sur les fibres (BC). Ce transfert est observé si l'adhérence fibre-matrice est suffisamment faible pour permettre le glissement des fibres dans la matrice et absorber ainsi une partie de l'énergie disponible pour la propagation des fissures matricielles. Après déformation et début de rupture des fibres (CD) se produit une rupture contrôlée du matériau (DE) correspondant à la destruction progressive des fibres.

## I.2 Le coulage en bande

### I.2.1 Généralités

Le coulage en bande est une technique de mise en forme par voie liquide qui consiste à étaler une suspension de poudre et de constituants organiques sur une surface plane. L'étalement de la bande est obtenu par le mouvement relatif d'un réservoir ou sabot contenant la suspension et d'un support. La suspension est ainsi laminée par son passage entre la lame du réservoir et le support, ce qui confère à la bande déposée une épaisseur uniforme sur toute sa longueur. La hauteur du couteau du réservoir par rapport au support détermine l'épaisseur de la bande [5]. Deux types de configuration existent pour les montages servant au coulage en bande :

- le coulage continu : le support est mobile et le sabot est fixe. Ce type de configuration est généralement utilisé en fabrication industrielle ;
- le coulage discontinu : le sabot se déplace sur le support fixe. Ce type de banc est approprié à l'étude des paramètres de coulage : vitesse de déplacement, hauteur du couteau, atmosphère de séchage. C'est le cas de l'équipement utilisé au laboratoire (**Figure I-2**).



**Figure I-2** : Schéma de principe du montage utilisé pour le coulage en bande

## I.2.2 Suspension de coulage

La suspension de coulage ou barbotine contient plusieurs constituants : poudre, solvants, liants, plastifiants et additifs, tels que les homogénéisateurs ou agents de décollement. La nature de la poudre, d'une part, et celle des auxiliaires organiques, d'autre part, conditionnent les caractéristiques rhéologiques de la suspension et donc la microstructure de la bande crue ainsi que les propriétés finales du matériau durci [5][10].

### I.2.2.1 La poudre

Son choix dépend évidemment de l'application désirée. Toutefois, elle doit présenter des caractéristiques adaptées au procédé telles que la faible taille des particules et l'absence d'agglomérats. La surface spécifique ne doit pas être trop élevée pour limiter la quantité de polymères à introduire, polymères qui devront ensuite être éliminés. Une répartition multimodale est préférée à une répartition monomodale car elle conduit à un comportement pseudo-plastique et nécessite une teneur plus faible en constituants organiques.



### I.2.2.2 Les constituants de la suspension

L'élément majeur est le solvant. Il assure la solubilité des différents constituants organiques et participe à la dispersion de la poudre afin d'obtenir une suspension homogène. Il doit être inerte vis à vis de la poudre. Les systèmes aqueux présentent de faibles vitesses d'évaporation par rapport aux solvants organiques, qui sont par ailleurs les plus utilisés industriellement. Une autre caractéristique du solvant est sa constante diélectrique. Une constante diélectrique faible favorisera le développement d'une double couche autour des particules par ionisation d'espèces en solution, condition nécessaire à la stabilisation électrostatique de la suspension. La tension superficielle à l'interface liquide vapeur,  $\gamma_{lv}$ , du solvant est également un paramètre important. Les solvants organiques ont en général une tension superficielle plus faible que celle de l'eau et assurent un meilleur mouillage des poudres. Le **Tableau I.1** rassemble quelques caractéristiques des solvants et les mélanges azéotropiques les plus utilisés [5].

Solvant	Tensions superficielle ( $10^{-3}N \cdot m^{-1}$ )	Constante diélectrique	Viscosité (mPa.s) à 20°C	Point d'ébullition (°C)	Mélange azéotrope avec EtOH	
					Proportion % vol	Point d'ébullition(°C)
<b>Ethanol (EtOH)</b>	22,75	24	1,2	78,4		
<b>Butanone-2 (MEK)</b>	24,6	18	0,4	80	66/34	74,8
<b>Trichloréthylène (TCE)</b>		3	3	87	73/27	70,9
<b>Toluène</b>	28,5	2,4	0,6	110,6	32/68	76,6
<b>Eau</b>	72,75	78,5	1	100		

**Tableau I.1** : *Propriétés physiques de quelques solvants et mélanges de solvants en proportions azéotropiques*

Le second constituant d'importance est le dispersant. La dispersion, ou défloculation des poudres, est fondamentale dans le procédé de coulage en bande. Les phénomènes mis en jeu dépendent à la fois de la poudre et du solvant [11].

Deux modèles sont proposés pour expliquer l'action du dispersant [12][13][14][15] :

- **le modèle de répulsion électrostatique**, appliqué au cas des suspensions de faible teneur en poudre. Les forces électrostatiques sont des forces répulsives qui résultent de l'interaction des doubles couches électriques. Lorsque deux particules se rapprochent, les parties diffuses des doubles couches se repoussent et la suspension est stable ;
- **le modèle de répulsion stérique**, utilisé pour les fortes teneurs en poudre dans une suspension de faible constante diélectrique. La stabilisation stérique résulte d'une adsorption de macromolécules à la surface des particules céramiques. Les chaînes se déploient dans le solvant et chaque particule s'entoure d'un réseau de macromolécules qui joue le rôle d'écran.

En fonction de la polarité du solvant et de la longueur de chaîne de l'adsorbât, la dispersion stérique peut être associée à des phénomènes électrostatiques et on parle alors de **stabilisation électrostérique**. Cette combinaison des deux mécanismes semble être le meilleur type de dispersion. L'effet stérique empêche le contact entre les particules et, à plus grande distance, l'effet électrostatique repousse les particules par la présence d'une double couche électrique.

Le troisième constituant contenu dans une suspension est le liant. Son rôle est de conférer à la bande une bonne résistance mécanique en cru afin de faciliter les opérations de manipulation et de stockage. Le liant s'adsorbe à la surface des particules entre lesquelles il crée des ponts qui permettent l'édification d'un squelette rigide. Un liant idéal doit satisfaire les critères suivants : une compatibilité chimique avec le système, une pyrolyse complète, ne laissant pas de résidus carbonés, et une efficacité à faibles concentrations. Le liant contribue à conférer un comportement rhéologique rhéofluidifiant aux suspensions. La viscosité diminue avec le gradient de vitesse. Elle est plus élevée au repos, ce qui évite la sédimentation des particules durant le stockage et dans l'épaisseur de la bande, juste après le coulage.

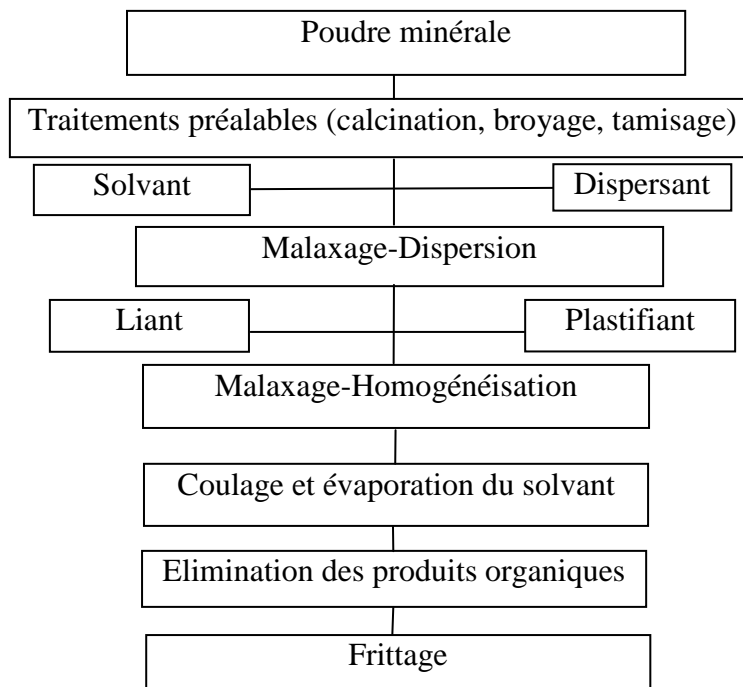
Un constituant qui va de pair avec le liant est le plastifiant qui donne à la bande crue une flexibilité nécessaire à sa manipulation. L'ajout de plastifiant fait chuter la résistance mécanique de la bande crue car certaines liaisons fortes entre particules sont rompues. Les plastifiants utilisés sont les glycols, comme le polyéthylène glycol (PEG) de faible masse molaire (typiquement  $300 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et les phthalates, comme le dibutylphthalate (DBP). En milieu aqueux, les latex acryliques de température de transition vitreuse,  $T_g$ , élevée, assurant la cohésion, peuvent être mélangés avec des latex de faible  $T_g$  qui apportent la flexibilité [12].

### I.2.3 Préparation des suspensions

La préparation d'une suspension de coulage est réalisée en deux étapes [10]. La première (broyage) consiste à désagglomérer la poudre dans le solvant en présence du dispersant. La seconde permet la solubilisation et l'homogénéisation de la suspension contenant la totalité des constituants (**Figure I-3**). La désagglomération préalable de la poudre en présence du dispersant est nécessaire pour [10][11][12] :

- éviter les compétitions ultérieures d'adsorption du dispersant et du liant à la surface des particules, ce qui conduit à un état de dispersion et à une évolution des propriétés rhéologiques de la suspension dans le temps (vieillessement) ;
- ne pas détériorer les longues chaînes de liant lors du broyage ;
- effectuer un broyage efficace dans un milieu peu visqueux en l'absence de produits organiques.

La suspension est ensuite stabilisée pendant un à deux jours puis désaérée avant coulage. Une fois que la bande est coulée, l'élimination des produits organiques est assurée par un traitement thermique à basse température ou un déliantage par un fluide supercritique. L'étape ultime est un traitement thermique à haute température, dès lors qu'il s'agit de densifier des céramiques techniques (**Figure I-3**).



**Figure I-3 :** *Présentation du procédé de fabrication de bandes de céramiques techniques*

## **I.3 Coulage en bande des composites**

Le coulage en bande peut être utilisé dans la fabrication de matériaux composites lamellaires et / ou de composites avec fibres.

### **I.3.1 Coulage en bande de composites lamellaires**

Des couches de propriétés (physiques, chimiques, électriques...) différentes peuvent être élaborées par coulage en bande. Le matériau composite est obtenu par empilement alterné de ces bandes par thermo-compression. Ce procédé a été utilisé, par exemple, pour élaborer des composites où alternent des couches denses et des couches poreuses en carbure de bore. La même technique a été appliquée pour fabriquer des matériaux aux propriétés électriques variables [16][17][18][19].

### **I.3.2 Coulage en bande de composites à fibres**

Deux types de composites à fibres peuvent être élaborés par coulage en bande : les composites à fibres courtes et les composites à fibres longues. Ces deux familles se distinguent comme suit :

- pour les composites à fibres courtes, les fibres sont mélangées à la barbotine et les bandes sont coulées et empilées par thermo-compression [20] ;
- pour les composites à fibres longues, les fibres sont préalablement alignées, tendues entre deux peignes et imprégnées par la suspension. Les pré-imprégnés ou prépregs sont ensuite empilés par thermo-compression en plis d'orientation souhaitée (plis unidirectionnels ou croisés) [5].

### **I.4 Objectifs du coulage en bande de composites à matrice à base de ciment**

Le coulage, tel qu'il vient d'être décrit, convient pour la fabrication de produits céramiques à base de matières premières de synthèse (alumine, carbure de silicium, zircone, poudre obtenue par un procédé sol-gel). Le coût élevé de ces matières premières constitue souvent une limitation aux applications industrielles. Un programme de recherche a donc été entrepris au laboratoire pour appliquer la technique de coulage en bande à des matériaux de grande diffusion tels que les ciments alumineux pour fabriquer des matériaux de faible coût ayant des propriétés (physiques, électriques, chimiques...) similaires ou proches de celles des céramiques dites "techniques". Un précédent travail [21] a permis d'optimiser les paramètres de coulage (nature et teneurs d'ajouts) pour obtenir un comportement rhéologique de la suspension de ciment compatible avec la méthode de coulage en bande. Enfin, les bandes élaborées ont été caractérisées mécaniquement et d'un point de vue électrique. Le coulage de bandes de ciment présente deux avantages essentiels par rapport au coulage de céramiques techniques : le coulage se fait uniquement en milieu aqueux et la consolidation s'opère à froid, en absence de tout traitement thermique.

Dans ce travail de thèse, nous avons souhaité profiter du savoir-faire acquis pour l'étendre à l'élaboration de bandes dont la matrice, mélange de sable et de ciment, est renforcée par des fibres. Dans un premier temps, nous avons voulu nous assurer de la

faisabilité de l'élaboration de la matrice (sable et ciment) par coulage en bande. Dans un second temps, nous avons souhaité optimiser le procédé pour arriver à renforcer les bandes de ciment et obtenir des matériaux composites à matrice minérale à base de ciment alumineux et de sable, pouvant être utilisés jusqu'à des températures proches de 1200°C en atmosphère oxydante.

## I.5 Références bibliographiques

- [1] **G. Aliprandi**, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques", édition SEPTIMA Paris, France, pp. 489-519, 1989.
- [2] **D. Gay**, "Matériaux composites", Edition Hermès, Paris, France, pp. 30-38, 1987.
- [3] **Y. M. Chiang, J. S. Haggerty, R. P. Messer, C. Demetry**, "Reaction-based processing methods for ceramic-matrix composite" Ceramic Bulletin, vol. 18, pp. 544, 1989.
- [4] **M. Huger**, "Oxydation et endommagement d'origine thermique, évaluation par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés", Thèse de l'université de Limoges, 1992.
- [5] **L. Lostec**, "Elaboration par coulage en bande et caractérisation microstructurale et mécanique de composite SiC/MAS-L", Thèse de l'université de Limoges, 1997.
- [6] **H. Soon, H. Kyung, H. Chung, H. Chi Lee**, "Effects of hot extrusion parameters on the tensile properties and microstructures of SiC<sub>w</sub>-2124Al composites", Material Science and Engineering, A 206, pp. 225-232, 1996.
- [7] **M. J. Tan, L. H. Koh, K. A. Khor, Y. Murakoshi, T. Sano**, "Heat treatments in aluminium-lithium composites extrusion", Journal of Materials Processing Technology, vol. 48, pp. 747-755, 1995.
- [8] **E. J. Minay, V. Desbois, A. R. Boccaccini**, "Innovative manufacturing technique for glass matrix composites : extrusion of recycled TV set screen glass reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelets", Journal of Materials Processing Technology, vol. 142, pp. 471-478, 2003.
- [9] **Y. Hao, J. Li, X. Yang, X. Wang, L. Lu**, "Preparation of ZrO<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes by sol-gel process and their characterization", Material Science and Engineering, A 367, pp. 243-247, 2004.
- [10] **T. Chartier**, "Tape casting", in Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon press, pp. 2763-2768, 1994.

- [11] **A. Kristofferson, E. Carlstrom**, "Tape casting of alumina in water with and acrylic latex binder", *Journal of European Ceramic Society*, vol. 7, pp. 289-297, 1997.
- [12] **T. Chartier**, "Procédé de mise en forme des céramiques", *Matériaux et Processus Céramiques*, Edition HERMES Science Europe, pp. 141-217, 2001.
- [13] **L. Braun, J. R. Morris, W. R. Cannon**, "Viscosity of tape casting slips", *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 64, pp. 727-729, 1985.
- [14] **H. A. Van Der Schee, J. Lyklema**, "A lattice of polyelectrolyte adsorption", *Journal of Physical Chemistry*, 88, pp. 6661-6667, 1984.
- [15] **J. Papenhuizen, H. A. Van Der Schee, G. F. Fleeer**, "Polyelectrolyte adsorption I. A new lattice theory", *Journal of Colloidal Interface Sciences*, vol. 104, pp 540-561, 1985.
- [16] **G. J. Zhang, X. M. Yue, T. Watanabe**, " $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/(\text{Mo}_2\text{B}_5)$  multilayer composites prepared by tape casting", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 2111-2116, 1999.
- [17] **C. Galassi, G. Camporesi, G. Fabbri, A. L. Costa, E. Roncari**, " Processing of a multilayer bender type actuator", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 2011-2014, 2001.
- [18] **S. Schwarzer, A. Roosen**, "Tape casting of piezo ceramic/polymer composites", *Journal of the European Ceramic Society*, vol .19, pp. 1007-1010, 1999.
- [19] **A. W. Tavernor, H. P. S. Li, R. Stevens**, "Production and characterisation of composite relaxor ferroelectric multi-layer structures", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 1859-1863, 1999.
- [20] **J. S. Lee, T. Yano**, "Fabrication of short-fiber-reinforced SiC composites by polycarbosilane infiltration", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 25-31, 2004.
- [21] **Y. El Hafiane**, "Coulage en bande de ciment alumineux", Thèse de l'université de Limoges, 2002 (Thèse confidentielle jusqu'en 2007).



## II Techniques expérimentales

Ce chapitre décrit la technique de coulage en bande utilisée, les principes de base de caractérisation rhéologique des suspensions, les ensembles expérimentaux de caractérisation mécanique ainsi que les autres techniques mises en œuvre au cours de ce travail et dont les détails sont regroupés dans les annexes 1 à 5.

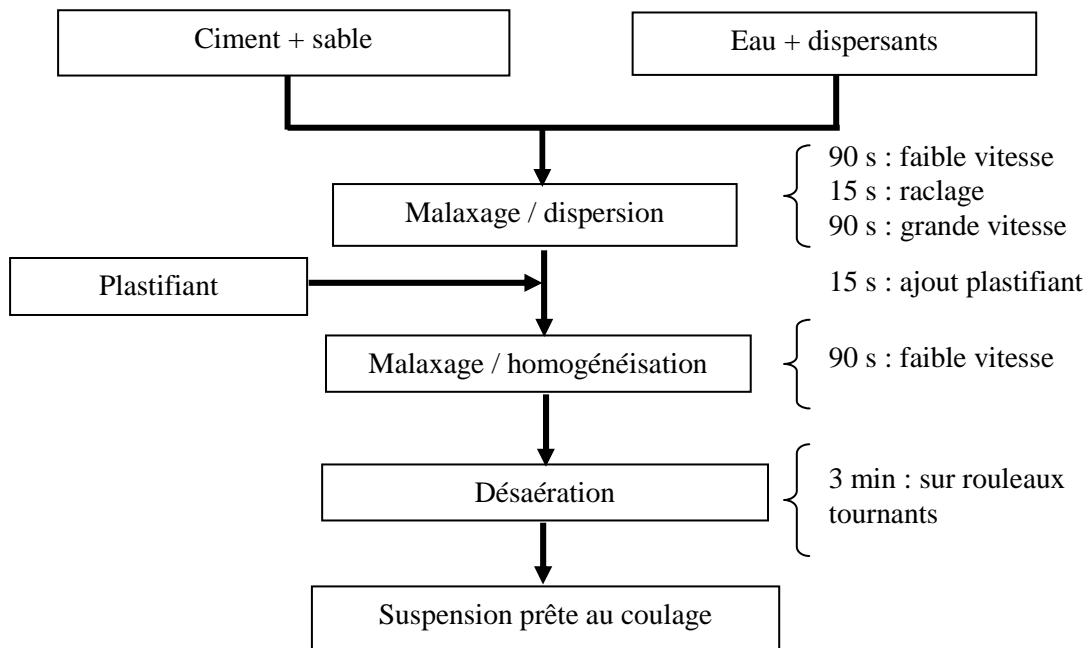
### II.1 Technique d'élaboration

#### II.1.1 Le banc de coulage

Le système de coulage utilisé est du type coulage non continu. Le support fixe est une plaque de marbre. Le réservoir ou le sabot en acier inox est entraîné par un moteur à vitesse variable. Il lamine avec ses couteaux (doctor blade) la suspension sur le support fixe. La hauteur entre le couteau du réservoir et le support, maintenue constante durant le coulage, permet de fixer l'épaisseur de la bande. Il est ainsi possible de réaliser des feuilles d'épaisseur comprise entre 25  $\mu\text{m}$  et 1500  $\mu\text{m}$  [1].

#### II.1.2 Réalisation de suspensions à base de ciment

Toutes les suspensions utilisées pour l'élaboration des bandes ont été réalisées avec un robot mixer de la marque KENWOOD electronic d'une capacité totale de 2,7 litres. La palle de malaxage est dotée de vitesses de rotation variables. Le protocole opératoire a été calqué sur celui de la norme NF EN 196-3 (norme destinée à la préparation de mortiers pour des tests de temps de prise à l'aiguille Vicat). La **Figure II-1** résume les étapes essentielles de préparation de la pâte.



**Figure II-1** : Organigramme de préparation des barbotines pour le coulage [2]

## II.2 Caractérisation rhéologique des suspensions de coulage

### II.2.1 Généralités sur la rhéologie des suspensions

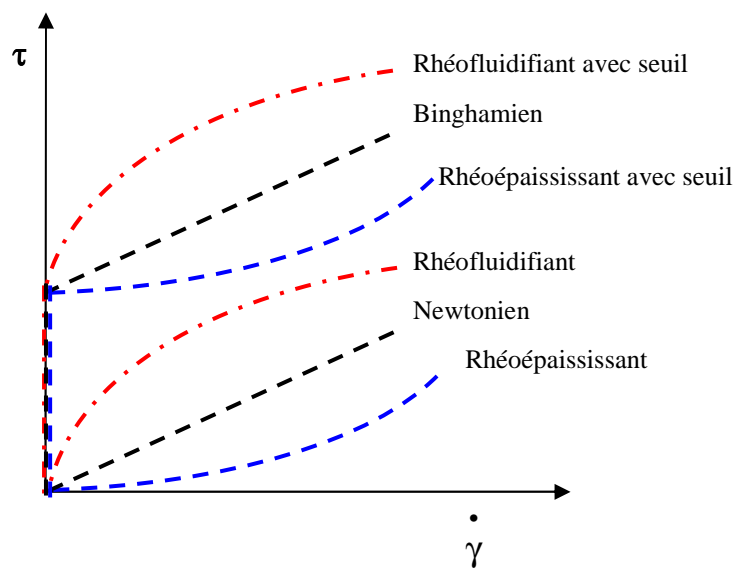
La rhéologie des suspensions est la science qui étudie leur déformation et leur écoulement sous l'action de contraintes extérieures. L'équation rhéologique d'état  $\tau = f(\dot{\gamma})$  reliant le gradient de vitesse de cisaillement,  $\dot{\gamma}$ , à la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , détermine les propriétés rhéologiques de la suspension. Les courbes qui traduisent graphiquement l'équation rhéologique d'état sont appelées rhéogrammes ou courbes d'écoulement. Les rhéogrammes les plus fréquemment utilisés sont les graphes  $(\tau, \dot{\gamma})$ , à pression et température constantes. La viscosité caractérise la résistance au glissement de deux couches de substance proches l'une de l'autre, sous l'effet d'une contrainte appliquée dans leur plan.

Il existe deux types de fluide : les fluides normaux ou newtoniens et les fluides anormaux ou non newtoniens (**Figure II-2**) [2][3][4][5][6].

La viscosité est définie, pour un fluide newtonien, comme le rapport de la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , sur le gradient de vitesse de cisaillement,  $\dot{\gamma}$  ; son unité est le Pa.s. Elle représente alors la résistance à l'écoulement d'un fluide. Pour les fluides non newtoniens, il peut être défini une viscosité, comme étant le rapport  $\tau / \dot{\gamma}$  ; il s'agit alors d'une viscosité apparente. Il est aussi d'usage de définir une viscosité dynamique représentant la résistance à l'écoulement du fluide pour un gradient de vitesse donnée, comme la dérivée en ce point de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$ .

### II.2.1.1 Les fluides newtoniens

Les fluides idéaux, normaux ou newtoniens, présentent une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement,  $\tau$ , et le gradient de vitesse,  $\dot{\gamma}$ . Le coefficient de proportionnalité,  $\eta$ , tel que  $\tau = \eta \dot{\gamma}$ , définit la viscosité absolue du fluide. Il est constant, indépendant de la contrainte de cisaillement et du gradient de vitesse. La courbe d'écoulement d'un liquide idéal est une droite passant par l'origine dont la pente est égale à la viscosité (**Figure II-2**).



**Figure II-2 :** Courbes d'écoulement correspondant aux différents comportements rhéologiques

### II.2.1.2 Les fluides non newtoniens

Il en existe quatre catégories principales qui peuvent être regroupées en deux grands groupes :

- les fluides sans contrainte seuil (les fluides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants et les fluides dilatants ou rhéoépaississants);
- les fluides à contrainte seuil (les fluides plastiques de type binghamien et les fluides plastiques de type Herschel-Bulkley).

#### II.2.1.2.1 Les fluides non newtoniens sans contrainte seuil

##### - Les fluides rhéofluidifiants

Le comportement rhéofluidifiant ou pseudo-plastique est caractérisé par une diminution de la viscosité dynamique lorsque le gradient de vitesse augmente. La courbe d'écoulement correspondant à ce comportement va s'incurver vers le bas. Ce comportement, fréquemment recherché dans les procédés céramiques, est, entre autres, dû à l'orientation des particules et des chaînes polymériques dans le sens de la contrainte, ce qui réduit la résistance à l'écoulement.

##### - Les fluides rhéoépaississants

Le comportement rhéoépaississant ou dilatant est caractérisé par une augmentation de la viscosité dynamique lorsque le gradient de vitesse augmente. La courbe d'écoulement correspondant à ce comportement va s'incurver vers le haut.

Ces fluides se modélisent à l'aide d'une loi en puissance appelée loi d'Ostwald :

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{II.1})$$

où K représente l'indice de consistance et n est l'indice d'écoulement traduisant l'écart par rapport au comportement newtonien. Si n est respectivement égal à 1, inférieur à 1 ou supérieur à 1, le comportement est respectivement newtonien, rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Dans cette loi, le coefficient de viscosité apparente  $\eta$  a pour expression :

$$\eta = \frac{nK}{\left(\dot{\gamma}\right)^{(1-n)}} \quad (\text{II.2})$$

### II.2.1.2.2 Les fluides non newtoniens avec contrainte seuil

Il peut exister au départ dans un fluide une certaine structure ou cohésion due aux forces interparticulaires dans la suspension. Ces forces peuvent être des forces de friction, des forces intermoléculaires de Van Der Waals (forces attractives), des forces d'interaction entre les doubles couches (forces répulsives) ; si le mélange est suffisamment concentré, il se forme un réseau d'interaction tridimensionnel dans tout le volume. Le fluide présente alors un seuil de contrainte minimum,  $\tau_s$ , appelé également seuil de plasticité qu'il est nécessaire d'appliquer pour briser le réseau et amorcer l'écoulement.

Le modèle de Herschel-Bulkley est fréquemment utilisé pour décrire le comportement les fluides à seuil. Il s'agit en fait d'une loi de puissance à laquelle on a ajouté le terme  $\tau_s$  :

$$\tau = \tau_s + K \dot{\gamma}^n \quad (\text{II.3})$$

Si  $n = 1$  le fluide a un comportement binghamien. Si  $n < 1$  (respectivement  $n > 1$ ), le fluide est dit rhéofluidifiant (respectivement rhéoépaississant) avec seuil.

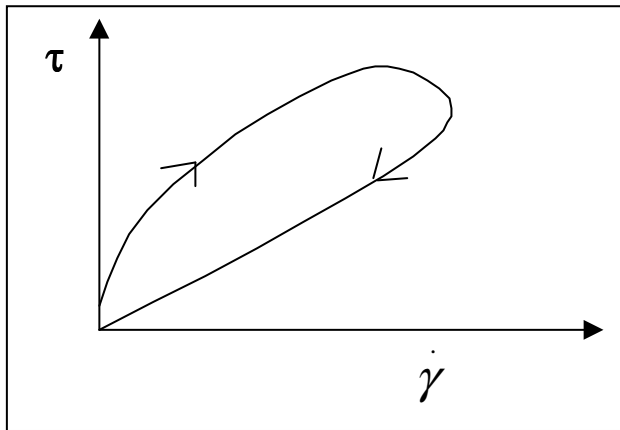
Dans le cas particulier des fluides rhéofluidifiants avec seuil d'écoulement, il est possible d'utiliser l'équation de Casson :

$$\left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_s}\right)^2 = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{II.4})$$

où  $\tau_s$  est le seuil de Casson et  $\eta$  la viscosité de Casson.

## II.2.2 Variation du comportement rhéologique avec le temps

Certains liquides peuvent avoir un écoulement dont les caractéristiques dépendent des traitements antérieurs. Dans ces conditions, la viscosité dynamique n'est plus fixée pour une valeur de contrainte ou de vitesse de déformation, mais dépend également d'un autre paramètre : le temps. Ainsi, lorsqu'on trace dans un même système d'axes les courbes d'écoulement pour un cisaillement croissant, puis pour un cisaillement décroissant, nous obtenons deux courbes. Il s'agit alors d'une boucle d'hystérésis (**Figure II-3**).



**Figure II-3** : *Comportement rhéologique présentant une boucle d'hystérésis*

### **II.2.2.1 La thixotropie**

Tout corps dont la viscosité dynamique a tendance à décroître dans le temps quand on lui applique une sollicitation à contrainte ou vitesse de cisaillement constante, est dit thixotrope, pourvu qu'après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, sa structure initiale se régénère.

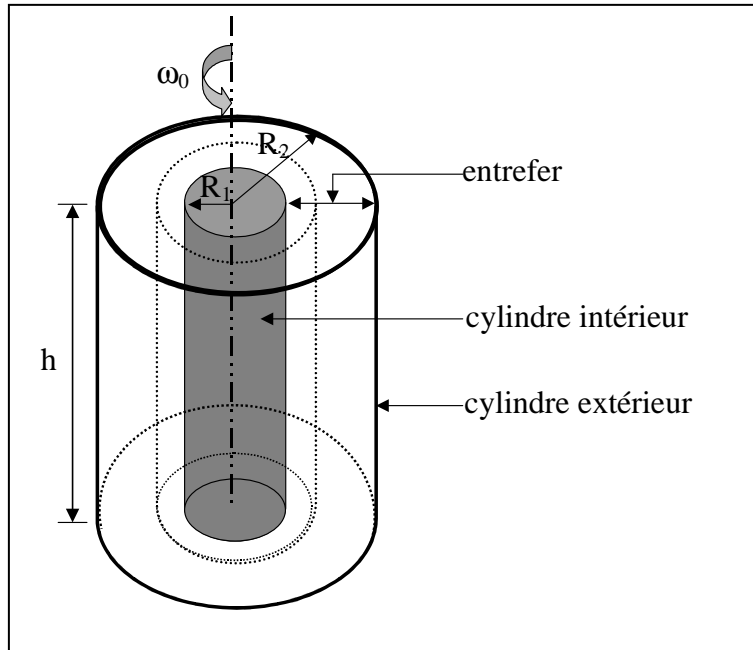
### **II.2.2.2 L'antithixotropie**

C'est le phénomène inverse, à savoir qu'à contrainte,  $\tau$ , ou à gradient de vitesse,  $\dot{\gamma}$ , donnés, la viscosité dynamique augmente avec le temps.

## **II.2.3 Mesure des paramètres rhéologiques**

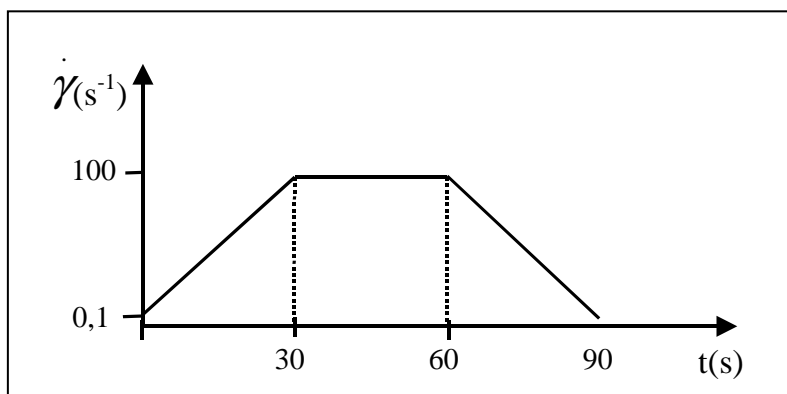
Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à cylindres rotatifs en régime permanent (HAAKE - Viscotester VT550 avec le dispositif de mesure MV II). C'est la classe de rhéomètres la plus fréquemment utilisée. Le principe consiste à cisailer le fluide entre une surface au repos et une surface mobile. Le fluide à analyser est placé entre deux cylindres de révolution coaxiaux.

Les mouvements laminaires de cisaillement sont obtenus en communiquant à l'un des cylindres (cylindre intérieur) un mouvement de rotation uniforme de vitesse angulaire  $\omega_0$ , l'autre cylindre restant immobile (**Figure II-4**).



**Figure II-4** : Représentation schématique du dispositif à cylindres coaxiaux utilisé pour les mesures rhéologiques

Le fluide se décompose en couches cylindriques coaxiales, animées de vitesses angulaires différentes, variant de manière continue de 0 (pour la couche en contact avec le cylindre extérieur fixe) à  $\omega_0$  (pour la couche en contact avec le cylindre intérieur mobile). Par suite du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon un gradient de vitesse,  $\dot{\gamma}$ , et une contrainte de cisaillement,  $\tau$ . Le protocole opératoire qui a été suivi pour caractériser les barbotines de ciment est le suivant (**Figure II-5**) [6] :



**Figure II-5** : Cycle de mesure rhéologique

- une montée de gradient de vitesse de 0,1 jusqu'à 100 s<sup>-1</sup>, pendant 30 secondes ;
- un palier à 100 s<sup>-1</sup> de 30 secondes ;
- une descente de 100 jusqu'à 0,1 s<sup>-1</sup> en 30 secondes.

Ce viscosimètre travaille à gradient de vitesse imposé. On mesure l'intensité de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse. Les courbes obtenues sont traitées selon le modèle de Herschel-Bulkley. La courbe de viscosité dynamique est déduite à partir de la dérivée de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . La viscosité dynamique pour  $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$  (gradient de vitesse utilisée pour coulage en bande) sera utilisée pour caractériser les suspensions.

## II.3 Caractérisation des propriétés mécaniques

Pour caractériser la rigidité des matériaux durcis et son évolution au cours de traitements thermiques, nous avons effectué des mesures de modules d'Young en fonction de la température par une technique d'échographie ultrasonore. Nous avons également mesuré la résistance mécanique par des essais de flexion quatre points à température ambiante.

### II.3.1 Mesure du module d'Young par échographie ultrasonore en fonction de la température

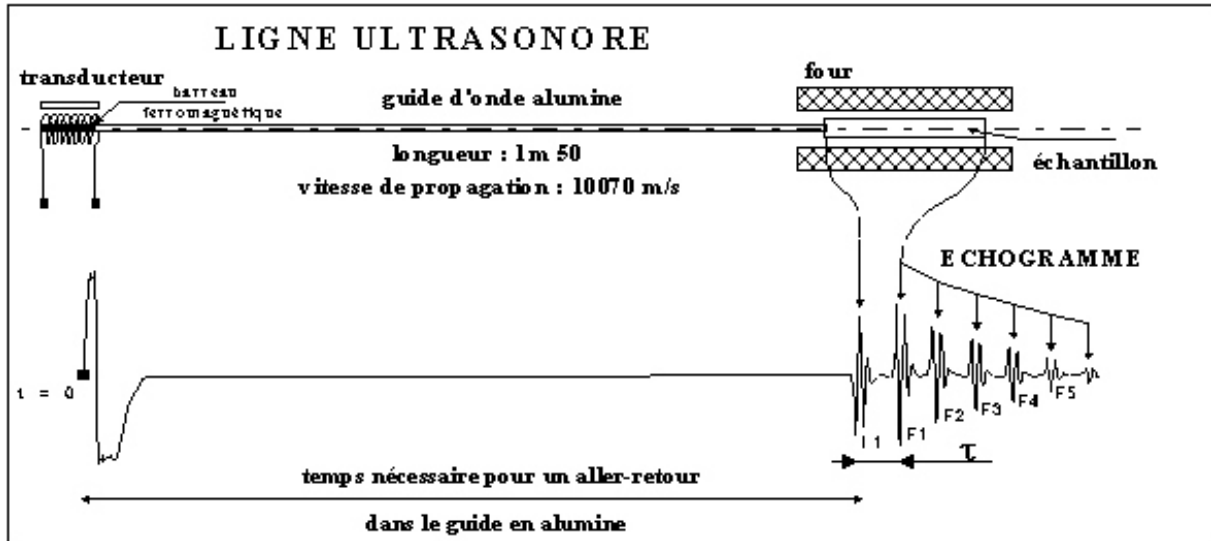
La technique développée au laboratoire utilise un mode de propagation d'onde longitudinale dit "barre longue", qui implique que les dimensions latérales,  $d$ , du milieu de propagation soient faibles devant la longueur d'onde ultrasonore,  $\lambda$  [7][8] :

$$\frac{d}{\lambda} \leq 0,2 \quad (\text{II.5})$$

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 (**Figure II-6**). Les différents éléments de la ligne ultrasonore sont assemblés entre eux par collage. La partie active du transducteur est un barreau ferromagnétique (diamètre 5 mm) collé sur le guide d'onde (diamètre 5 mm) à l'aide d'une colle cyanolite. Le couplage entre le guide d'alumine et l'échantillon est assuré par un ciment réfractaire à base d'alumine (Cotronics 903HP). Les sections du guide en alumine et de l'échantillon sont optimisées pour



ajuster au mieux les coefficients de réflexion et de transmission, et donc d'optimiser l'amplitude des différents échos entre lesquels s'effectue la mesure (adaptation des impédances, annexe 6).



**Figure II-6 :** Ligne ultrasonore du dispositif de mesure du module d'Young par ultrasons en mode "barre longue" à haute température

Après un premier écho à l'interface alumine/échantillon, chaque aller-retour dans l'échantillon se traduit par des échos de fonds ( $F_1, F_2, F_3, \dots$ ). La mesure du temps,  $\tau$ , séparant deux échos successifs, conduit à la détermination de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore dans l'échantillon,  $V_L$ , en mode barre longue selon la relation (II.6) :

$$V_L = \frac{2l}{\tau} \quad (\text{II.6})$$

où  $l$  représente la longueur de l'échantillon.

Le module d'Young du matériau constituant l'échantillon est alors exprimé par la relation (II.7) :

$$E = \rho V_L^2 \quad (\text{II.7})$$

où  $\rho$  est la masse volumique du matériau.

Un logiciel de traitement de signal (USANALYS), mis au point au laboratoire permet, la détermination du temps  $\tau$  [9].

Les équations précédentes montrent que la variation du module d'Young en fonction de la température doit prendre en compte d'éventuelles variations dimensionnelles ou massiques suivant la relation **(II.8)** :

$$\frac{E(T)}{E_0} = \left( \frac{\tau_0}{\tau} \right)^2 \cdot \left( 1 - \frac{\Delta l(T)}{l_0} \right) \cdot \left( 1 + \frac{\Delta m(T)}{m_0} \right) \quad \text{(II.8)}$$

où  $\Delta l(T)$  et  $\Delta m(T)$  sont respectivement déduits d'expériences de dilatométrie et d'analyse thermogravimétrique effectuées dans des conditions semblables à celles des essais d'échographie ultrasonore. Les indices zéro correspondent à l'éprouvette dans son état initial, à température ambiante.

Les échantillons sont en forme de parallélépipède de 120 mm de longueur, dans l'un des sens des fibres dans le cas d'un composite. La largeur et l'épaisseur de l'échantillon sont imposées par les dimensions du guide d'onde d'alumine disponible et par l'épaisseur de la bande réalisée.

### II.3.2 Caractérisation mécanique en flexion 4 points

Des essais en flexion quatre points ont été effectués sur des éprouvettes parallélépipédiques d'épaisseur imposée par l'épaisseur du matériau élaboré (bande de matrice ou composites) allant de 800  $\mu\text{m}$  pour les prépregs à 4 mm pour les composites multicouches, de largeur 20 mm, et de longueur supérieure à l'écartement des points d'appui inférieurs sur lesquels l'éprouvette repose (**Figure II-7**). Pour les composites, la longueur des échantillons correspond à l'un des sens d'alignement des fibres.

La flexion 4 points exige un montage soigneusement conçu ; une des difficultés, dans le cas des éprouvettes courtes, est de choisir des distances inter-appuis telles que la distance  $v$  soit la plus grande possible, sans toutefois que l'effort tranchant au droit des efforts ne conduise à la rupture par cisaillement. Elle présente par contre l'avantage d'une distribution uniforme des contraintes normales entre les points d'application de la charge et garantit, dans cet intervalle, une rupture gouvernée par le défaut le plus critique.

La machine utilisée est de marque JJ LLOYD (référence EZ20). L'éprouvette repose sur deux appuis simples, distants de  $u$ , et la charge,  $F_a$ , est appliquée en deux points, distants de  $v$ , symétriques par rapport au milieu de la travée. Si l'éprouvette est de section  $b \times h$ , la contrainte de traction sur la face tendue est donnée par l'équation **(II.9)** :

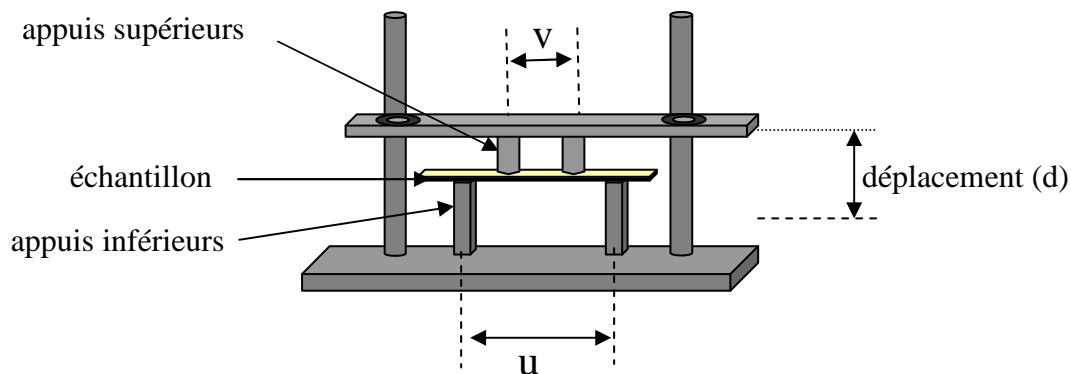
$$\sigma = \frac{3F_a(u-v)}{2bh^2} \quad (\text{II.9})$$

La contrainte à la rupture est donnée par :

$$\sigma_R = \frac{3F_R(u-v)}{2bh^2} \quad (\text{II.10})$$

où  $F_R$  est la charge à la rupture.

Compte tenu de la complexité de dépouillement de l'essai de flexion dans le cas d'un matériau inhomogène dans l'épaisseur (cas des éprouvettes composites réalisées par coulage en bande), nous n'avons pas cherché à évaluer la déformation,  $\epsilon$ , au niveau de la face tendue de l'éprouvette, mais nous nous sommes limités au tracé de la courbe  $\sigma = f(d)$ , où  $d$  est le déplacement de la traverse, qui permet de décrire qualitativement le comportement mécanique du matériau en flexion.



**Figure II-7** : Schéma de principe de la méthode de flexion 4 points

Les essais mécaniques sont réalisés à température ambiante sur des échantillons qui ont subi un traitement thermique allant de la température ambiante jusqu'à 1400°C selon le cycle thermique suivant : une rampe de montée de 5°C.min<sup>-1</sup>, 30 min de palier et une rampe de descente de 5° C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température ambiante.

Pour la détermination de la charge à la rupture, dix échantillons sont testés, la valeur de  $\sigma_R$  donnée correspond à la moyenne et l'écart-type est calculé.

## II.4 Autres techniques de caractérisation

Les autres méthodes utilisées sont présentées dans le **Tableau II.1**. Les détails les concernant sont rassemblés dans les annexes 1 à 5.

Type de caractérisation	Méthode	Type d'échantillon
<b>Détermination du temps de début de prise</b>	Prisomètre Vicat	Pâte de ciment (annexe 1)
<b>Analyse chimique</b>	- ICP (inductive coupled plasma) ; appareil de références Iris	Echantillons pulvérulents mis en solution (annexe 2)
<b>Analyses microstructurales</b>	- Surface spécifique BET ; appareil de type FlowSorb II 2300	Echantillons pulvérulents (annexe 3)
	- Distribution granulométrique ; granulomètre à absorption des rayons X (Sédigraph 5100 Micrométrics)  ou  granulomètre laser (MALVERN instrument)	Echantillons pulvérulents (annexe 3)
	- Masse volumique et porosimétrie, méthode d'imbibition sous vide  - Pycnomètre à hélium pour la détermination de la densité (micromeritics accupyc 1330)	Echantillons massifs et poudres (annexe 3)
	- Microscopie électronique à balayage (M E B de type HITACHI SC 2500)	Observation de l'interface fibre-matrice sur échantillons massifs  Observation de la morphologie des particules sur échantillons pulvérulents ou massifs (annexe 3)

<b>Type de caractérisation</b>	<b>Méthode</b>	<b>Type d'échantillon</b>
<b>Analyse structurale</b>	- Diffraction des rayons X. Configuration de type Debye-Sherrer à détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120°)	Echantillons pulvérulents (annexe 4)
<b>Analyses thermiques</b>	- Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (SETARAM Scientific & industrial equipment série Setsys 24)	Echantillons pulvérulents (annexe 5)
	- Dilatométrie (DI 24 Adamel Lhomargy)	Echantillons massifs cubiques de 5 mm d'arrête (annexe 5)

**Tableau II.1 : Techniques de caractérisation**

## II.5 Références bibliographiques

- [1] **T. Chartier**, "Tape casting", in Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon press, pp. 2763-2768, 1994.
- [2] **Y. El Hafiane**, "Coulage en bande de ciment alumineux", Thèse de l'université de Limoges, 2002, (Thèse confidentielle jusqu'en 2007).
- [3] **P. Coussot, C. Ancey**, "Rhéophysique des pâtes et des suspensions", EDP Sciences, France, pp. 1-37, 1999.
- [4] **P. Pernès**, "Mécanique des milieux continus déformables : application à la mécanique des liquides parfaits et des liquides newtoniens", Cemagrey Editions, pp. 300-385, 2003.
- [5] **G. Couarraze, J. L. Grossiord**, "Initiation à la rhéologie", Edition Lavoisier, Paris, France, 1983.
- [6] **N. Midoux**, "Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique", Tec et Doc–Lavoisier, Paris, France, 1993.
- [7] **M. Huger**, "Oxydation et endommagement d'origine thermique, évaluation par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés", Thèse université de Limoges, 1992.
- [8] **M. Huger, D. Fargeot, C. Gault**, "High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials", High Temperature-High Pressures, vol. 34, pp. 193-201, 2002.
- [9] **T Cutard, D. Fargeot, C. Gault, M. Hugger**, "Time delay and phase shift measurement for ultrasonic pulses using auto correlation methods", Journal of Applied Physics, vol. 75, pp. 1909-1913, 1994

# III Matrice sable-ciment

Ce chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques des matières premières sable et ciment, les phénomènes régissant l'hydratation des ciments alumineux, le choix des paramètres nécessaires à la réalisation de la matrice cimentaire par coulage en bande, les transformations physico-chimiques dans la matrice, ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques qu'elles induisent lors de traitements thermiques.

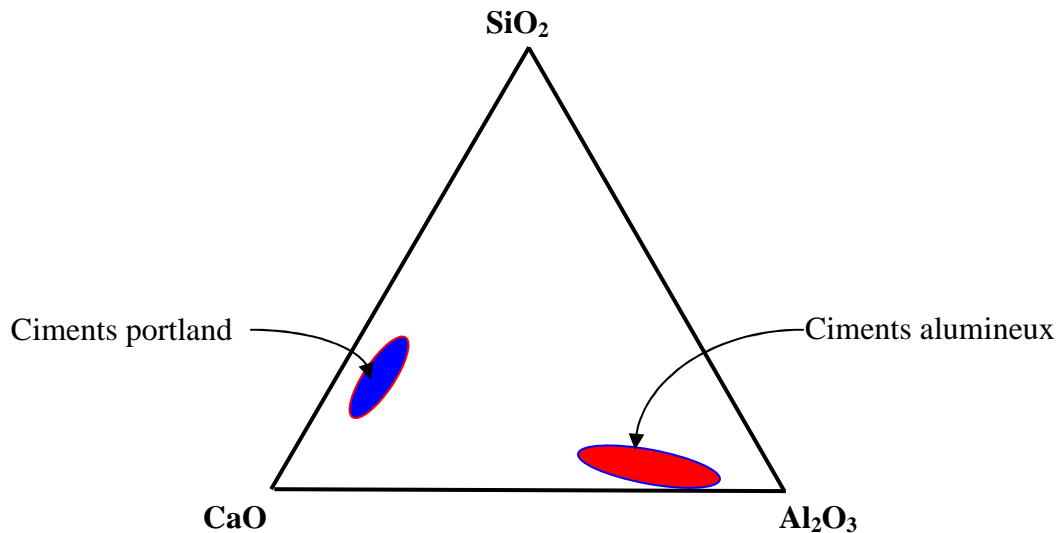
## III.1 Les matières premières

### III.1.1 Le ciment

Le ciment est un liant hydraulique. C'est un matériau anhydre finement broyé qui, par simple mélange ou gâchage avec l'eau, développe des hydrates dont l'imbrication rigidifie le matériau granulaire non cohésif de départ en un matériau cohésif présentant des propriétés mécaniques élevées [1]. D'un point de vue minéralogique, le ciment peut être défini comme un mélange d'un oxyde basique, CaO, noté C, et d'oxydes acides ou amphotères comme SiO<sub>2</sub>, noté S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, noté A, ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, noté F.

Il existe deux grandes familles de ciments (**Figure III-1**) :

- Les ciments Portland, constitués majoritairement de silice et de chaux et qui sont utilisés principalement dans les bétons de bâtiment et les ouvrages de génie civil.
- Les ciments alumineux qui se composent essentiellement d'alumine et de chaux. Ils ont été développés au début du 20<sup>ème</sup> siècle par Bied [2]. En raison de leur résistance aux attaques chimiques, de leur prise rapide ou de l'absence de chaux libre, ils sont utilisés en génie civil pour la confection de sols industriels, d'ouvrages d'assainissements ou des mises en service rapides, et dans la réalisation de réfractaires monolithiques utilisés dans l'industrie sidérurgique ou verrière.



**Figure III-1:** Diagramme de phases ternaire  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  et repérage des compositions de ciment Portland et de ciment alumineux [3]

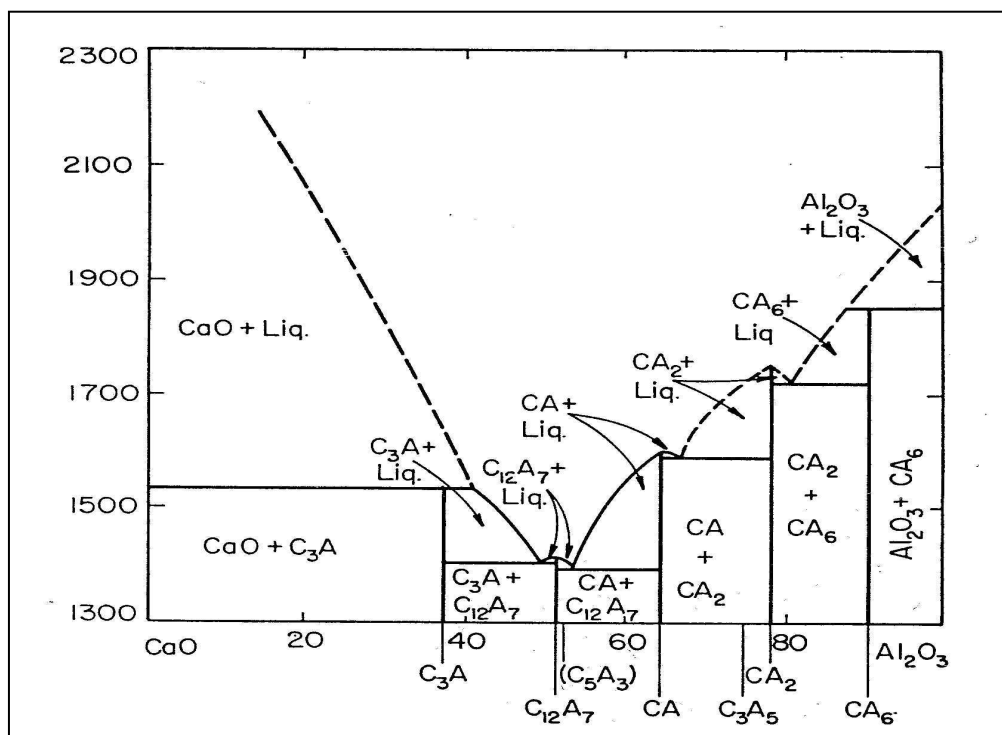
Il existe deux façons de produire le clinker des ciments alumineux : la fusion et le frittage. Les clinkers, commercialisés par Lafarge, nommés FONDU et SECAR, sont respectivement produits par fusion et par frittage. Les matières premières sont principalement la bauxite et le calcaire pour le FONDU, l'alumine et la chaux pour le SECAR. La phase cristalline principale du clinker pour le FONDU est CA, et les phases minoritaires sont F, C<sub>2</sub>AS et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Pour le clinker SECAR, les phases principales sont CA et CA<sub>2</sub>, les phases mineures sont C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et A. Le ciment est obtenu par broyage du clinker [1].

Il existe trois sous-classes de SECAR selon le pourcentage d'alumine entrant dans la composition du ciment : SECAR 51, SECAR 71 et SECAR 80 contenant respectivement 50%, 70% et 80% en masse d'alumine.

### III.1.1.1 Le SECAR 71

Le SECAR 71 est utilisé pour l'élaboration de nos matériaux. Il est obtenu par frittage d'alumine et de chaux vers 1200°C, le clinker étant ensuite co-broyé avec de l'alumine  $\alpha$  pour obtenir la composition voulue en oxydes élémentaires C et A [3]. Tout comme les autres ciments alumineux, sa composition s'inscrit essentiellement dans le diagramme binaire chaux-alumine (**Figure III-2**).





**Figure III-2 :** Diagramme binaire chaux-alumine

La nature des différents aluminates de calcium et leur proportion relative dépendent du rapport C/A utilisé lors de la fabrication du ciment. Dans le cas du SECAR 71, le procédé de fabrication conduit majoritairement aux phases CA, aluminate monocalcique, et CA<sub>2</sub>, dialuminate calcique, les autres phases minoritaires étant l'alumine, A, et la mayenite, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Les principales caractéristiques du SECAR 71 sont données dans le **Tableau III.1** [4][5].

Phase	% massique		Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Groupe d'espace	Système cristallin	Paramètre de maille				Référence structure
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	
C	100		56,08	3,30	I4̄3d	Cubique					
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	48,6	51,4	1386,7	2,69	P2 <sub>1</sub> /n	Cubique	11,983			90,28	Jeevatatnam [6]
CA	35,4	64,6	158,04	2,98	C2/c	Monocl.	8,7	8,092	12,191	106,83	Hörkner [7]
CA <sub>2</sub>	21,7	78,3	260	2,91		Monocl.	12,840	8,862	5,559		Goodwin [8]
CA <sub>6</sub>	8,4	91,6	667,84	3,38	P6 <sub>3</sub> /mmc	Hexagonal	5,559		21,893		Utsunomiya [9]
A		100	101,96	3,98	R3̄c	Trigonal	4,758		12,991		Swanson [10]

**Tableau III.1:** Caractéristiques des phases présentes dans le SECAR 71

### III.1.1.2 Caractéristiques physico-chimiques du SECAR 71

L'étape de broyage conduit à une morphologie anguleuse des grains de ciment. Du fait du procédé d'élaboration, les grains sont polyphasés, le diagramme obtenu par diffraction des rayons X sur une poudre de ciment SECAR 71 montre qu'il est essentiellement composé de CA et CA<sub>2</sub> (Tableau III.2, Figure III-3).

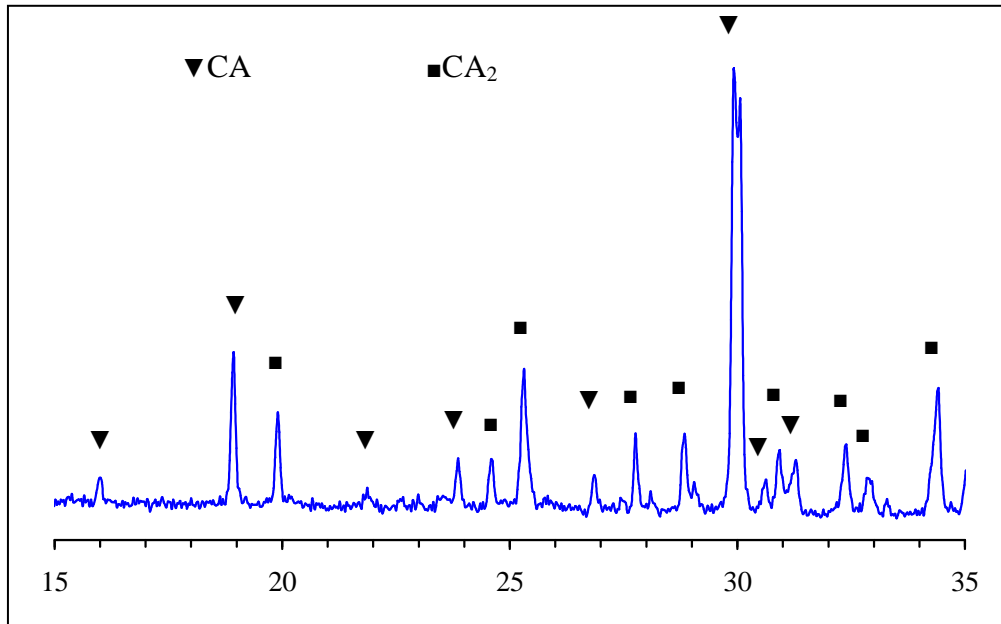


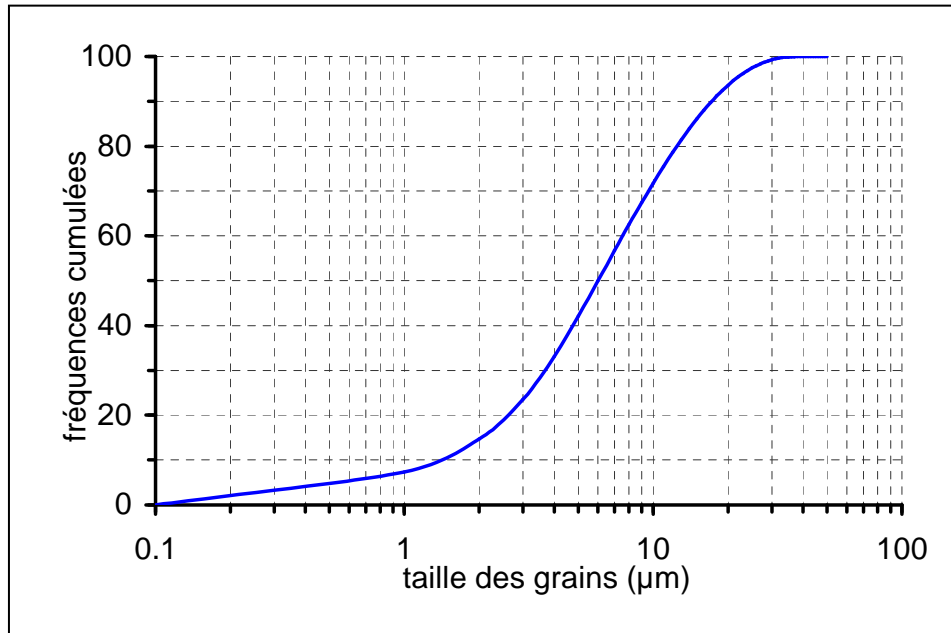
Figure III-3 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de ciment SECAR 71

	Phases				Oxydes			
Proportion	CA	CA <sub>2</sub>	A	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	C	A	S	F (fer III)
massique (%)	56	38	6	<1	28	72	0,5	0,1

Tableau III.2 : Composition massique du SECAR 71

La granulométrie du SECAR 71 s'étend de façon continue de quelques dixièmes de micromètres à environ 100  $\mu\text{m}$ . Le diamètre médian  $d_{50}$  est d'environ 12  $\mu\text{m}$ ,  $d_{10} = 2 \mu\text{m}$  et  $d_{90} = 60 \mu\text{m}$ .

Une étude précédente a montré que le coulage en bande des ciments alumineux nécessitait une granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$  [11]. Dans le cadre de nos travaux nous avons effectué une coupure par tamisage à 40  $\mu\text{m}$ . Le matériau final présente une granulométrie s'étendant de façon continue de quelques dixièmes de micromètres à environ 40  $\mu\text{m}$  avec un diamètre médian,  $d_{50} = 6 \mu\text{m}$  (Figure III-4).



**Figure III-4** : Répartition granulométrique du SECAR 71 tamisé à 40 µm

La masse volumique et la surface spécifique sont indiquées dans le **Tableau III.3**.

Matière première	Référence	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Ciment	SECAR 71	3	1,66

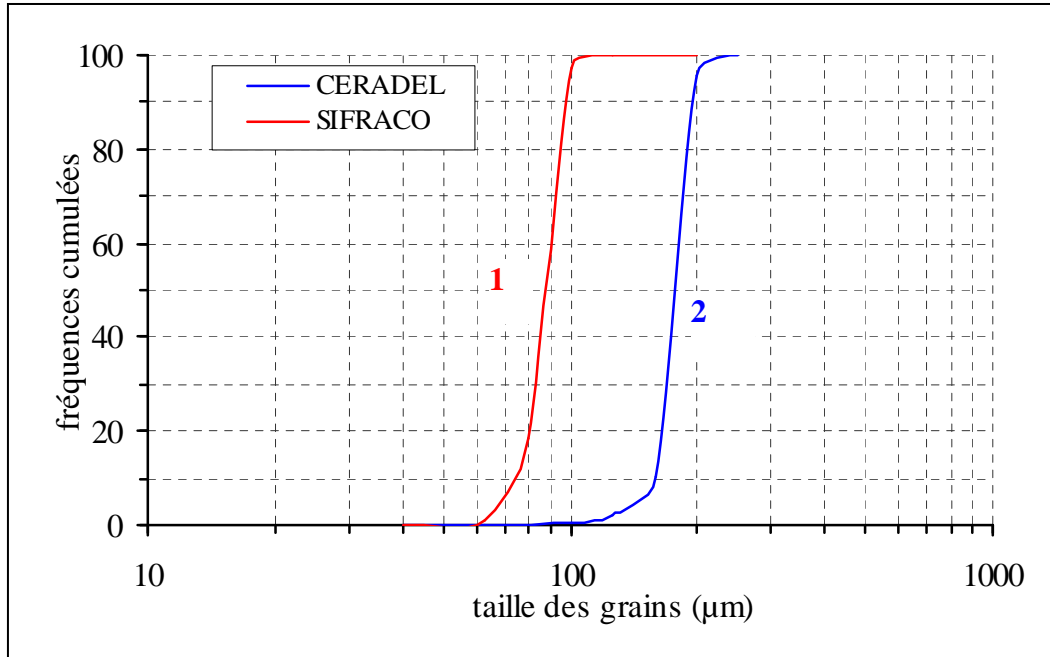
**Tableau III.3** : Masse volumique et surface spécifique du SECAR 71

### III.1.2 Le sable

Deux lots de sable de Fontainebleau de granulométries différentes et de composition similaire (essentiellement SiO<sub>2</sub>) ont été utilisés, l'un de particules inférieures à 125 µm avec d<sub>50</sub> = 90 µm et commercialisé par la société SIFRACO, l'autre de particules inférieures à 200 µm avec d<sub>50</sub> = 168 µm et commercialisé par la société CERADEL. La **Figure III-5** présente la répartition granulométrique des sables.

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Autres
Pourcentage massique	99,60	0,30	0,015	0,085

**Tableau III.4** : Composition chimique des sables SIFRACO et CERADEL déterminée par ICP



**Figure III-5 :** *Granulométrie des sables*

- (1) *SIFRACO*
- (2) *CERADEL*

## III.2 Généralités sur l'hydratation et la conversion des aluminates de calcium

### III.2.1 Hydratation des aluminates de calcium

Les différents aluminates de calcium sont susceptibles de s'hydrater en présence d'eau, en provoquant un durcissement du ciment qui varie selon sa composition initiale et les conditions d'hydratation.

#### III.2.1.1 Réactions d'hydratation

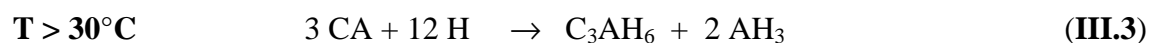
L'activité hydraulique d'un ciment alumineux dépend de la nature des différents aluminates de calcium qu'il contient et de leur proportion. Chaque aluminat de calcium possède sa propre réactivité vis-à-vis de l'eau, qui peut varier en présence d'une autre phase au sein du ciment. Des études ont montré que l'activité hydraulique d'un ciment alumineux dépend du rapport  $CA/CA_2$  [5][12][13]. En outre, le processus de prise hydraulique du ciment semble être accéléré par la présence d'une quantité importante de  $CA_2$ . Il est toutefois rapporté dans la littérature que  $CA_2$  ne possède une réactivité avec l'eau qu'à très long terme [5].  $C_{12}A_7$

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 [1]. Finalement, l'amélioration des propriétés mécaniques au cours de la prise hydraulique du ciment au jeune âge résulte essentiellement de l'hydratation de la phase CA. Nous nous intéresserons dans ce chapitre à l'hydratation de cette phase. Le **Tableau III.5** donne les principales caractéristiques des hydrates.

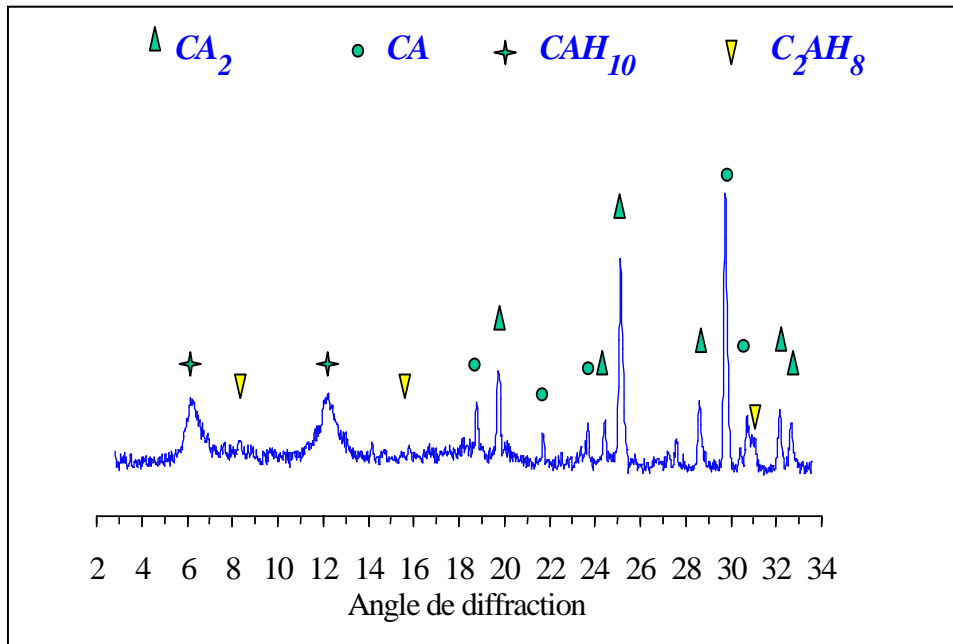
Phase	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Système cristallin
CAH <sub>10</sub>	338,04	1,72	Hexagonal
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	358,12	1,95	Hexagonal
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	378,20	2,52	Cubique
AH <sub>3</sub>	155,96	2,42	Monoclinique

**Tableau III.5** : *Caractéristiques physico-chimiques des principales phases hydratées*

La température est un paramètre important qui influe directement sur le degré d'hydratation des phases anhydres et sur la nature des produits obtenus [1][14][15][16]. Ainsi, à basse température (<15°C), CAH<sub>10</sub> est la principale phase obtenue. Entre 15°C et 30°C, CAH<sub>10</sub> est précipité avec les phases C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> et AH<sub>3</sub> sous forme amorphe. Au-dessus de 30°C, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> et AH<sub>3</sub> sont formés ensemble et sont rapidement convertis en C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> et en gibbsite cristallisée [17]. Les équations 1, 2 et 3 résument les différentes étapes de l'hydratation d'un ciment alumineux.



Néanmoins, les domaines d'existence des différents hydrates en fonction de la température peuvent être modifiés selon les vitesses des réactions. Par exemple, pour des temps d'hydratation courts, CAH<sub>10</sub> et C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> se forment conjointement (**Figure III-6**). Par ailleurs, après 24 heures, ces deux hydrates peuvent atteindre une cristallinité presque maximale qui n'évolue plus avec le temps [18].



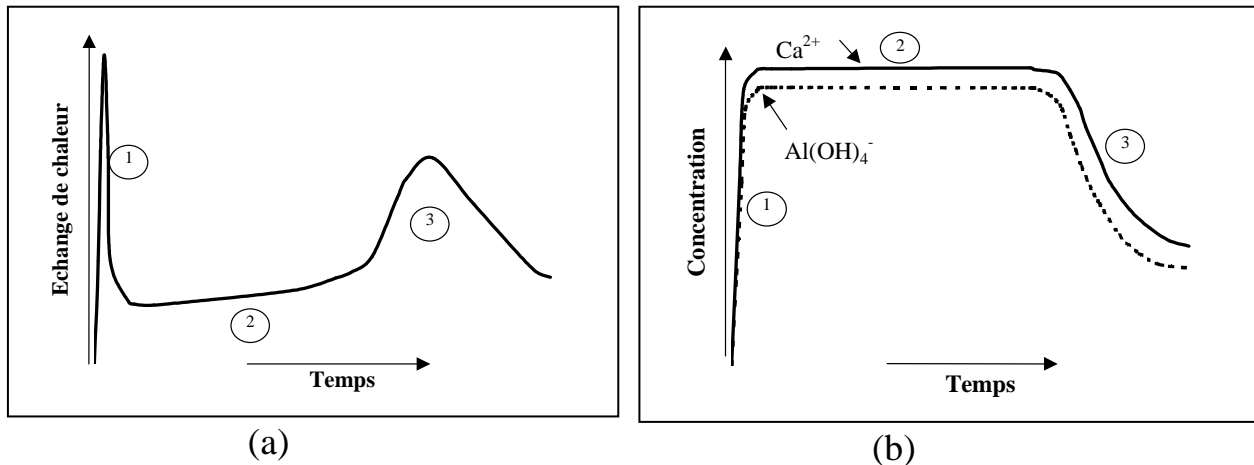
**Figure III-6** : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de ciment hydraté à 20°C

### III.2.1.2 Mécanisme d'hydratation

Le mécanisme d'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 [4][3][19][20]. Les techniques habituellement utilisées pour comprendre le mécanisme de l'hydratation sont la calorimétrie et l'analyse chimique de suspensions diluées. Cottin [21] 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. 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  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  devient importante.

La **Figure III-7 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). Quand ces germes coalescent suffisamment, se

produit la précipitation (zone 3) au cours de laquelle la solution s'appauvrit en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (Figure III-7 b).



**Figure III-7** : Courbes de calorimétrie (a) et de concentrations en espèces calcium et aluminium (b) d'un ciment hydraté à 20°C, d'après Cottin [21]

### III.2.2 Conversion des hydrates

Dans les conditions usuelles, l'hydratation débute par la formation d'hydrates métastables :  $\text{CAH}_{10}$  à basse température et  $\text{C}_2\text{AH}_8$  à température ambiante. Une fois formés, ces hydrates évoluent avec le temps et / ou avec la température en se transformant en  $\text{C}_3\text{AH}_6$  qui est la forme hydratée la plus stable [20][21][22]. C'est le phénomène de "**conversion**" des hydrates dont les réactions sont les suivantes :



Les travaux de Edmonds et de Majumdar [12], portant sur l'hydratation du SECAR 71 à 20°C, ont montré que  $\text{C}_3\text{AH}_6$  et  $\text{C}_2\text{AH}_8$  commencent seulement à apparaître par conversion du  $\text{CAH}_{10}$  au bout de 28 jours [5]. La conversion peut alors être accélérée par une augmentation de la température : à 90°C, la conversion des hydrates en  $\text{C}_3\text{AH}_6$  intervient en une dizaine de minutes. 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  $\text{C}_2\text{AH}_8$  ou  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . 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 [3][23]. Les auteurs de ces travaux proposent un mécanisme de diffusion à l'état solide de l'eau à travers la couche d'hydrates formée en surface des grains [24].

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. 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 en service d'une structure en ciment alumineux [25]. 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.

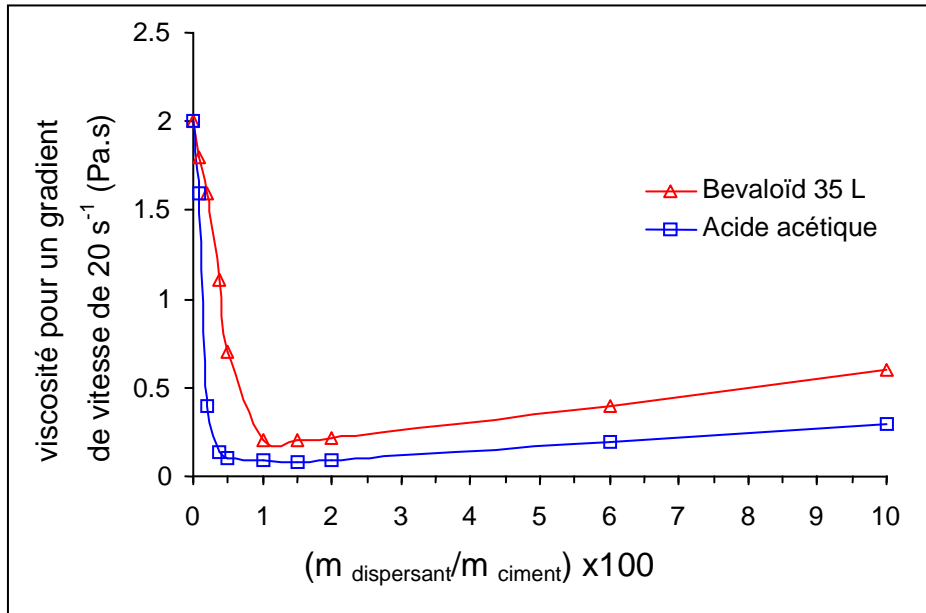
### III.3 Elaboration de suspensions sable-ciment pour le coulage en bande

La préparation de la barbotine à base de ciment et de sable suit l'organigramme présenté à la Figure 1 du chapitre II. La matière minérale est constituée d'un mélange de ciment alumineux et de sable. Le rapport massique de sable, P, est défini comme la masse de sable,  $m_{sable}$ , divisée par la masse totale de matière sèche, à savoir sable et ciment ( $m_{sable} + m_{ciment}$ ) :

$$P = \frac{100m_{sable}}{m_{ciment} + m_{sable}} \quad (III.7)$$

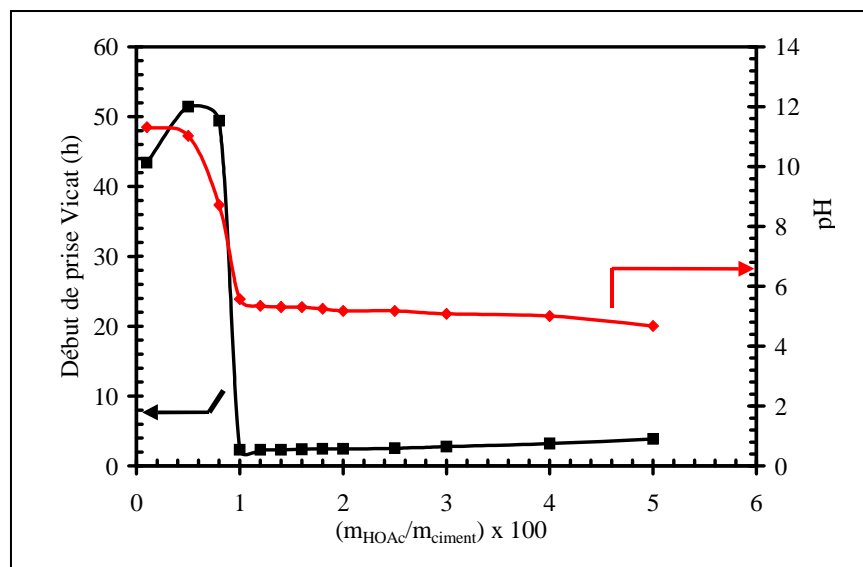
Des études antérieures, réalisées sur des suspensions de ciment alumineux [11], ont permis de déterminer les dispersants et les plastifiants les plus efficaces. Pour les dispersants, il s'agit de l'acide acétique et du Bevaloïd 35 L. Le plastifiant le plus efficace est le PEG 300. Dans le cas du mélange ciment-sable, une étude de l'action du Bevaloïd 35 L et de l'acide acétique sur la rhéologie a été réalisée (**Figure III-8**).





**Figure III-8 :** Variation de la viscosité pour un gradient de vitesse de  $20 \text{ s}^{-1}$  en fonction du pourcentage massique de dispersant par rapport au ciment et pour des mélanges ciment-sable à  $P=29\%$ .

La teneur en dispersant n'est pas le seul facteur à prendre en compte pour la détermination de la rhéologie de la suspension. El Hafiane [11] montre, en effet, que l'acide acétique peut retarder ou accélérer la prise des ciments alumineux pour des teneurs inférieures ou supérieures à 1% (**Figure III-9**). Il apparaît donc nécessaire que la teneur en acide acétique soit suffisante pour, à la fois accélérer la prise, tout en permettant une dispersion optimale de la suspension.



**Figure III-9 :** Variation du temps de début de prise et du pH en fonction de la teneur d'acide acétique[11]

L'ajout de plastifiant influe sur les propriétés rhéologiques des suspensions mais aussi sur les propriétés physiques des bandes en début de prise. Ainsi, pour de faibles ou de fortes teneurs en PEG 300, respectivement  $< 1\%$  et  $> 8\%$  en masse par rapport à la masse de ciment, nous avons constaté une fissuration des bandes. Ce phénomène pourrait être interprété comme suit : en l'absence ou pour de faibles teneurs en PEG, la formation et l'imbrication des hydrates peuvent générer des ponts entre les particules, donnant lieu à des contraintes suffisamment grandes que le matériau n'arrive plus à accommoder, compte tenu de sa faible épaisseur, ce qui entraîne sa fissuration en grandes plaques. L'incorporation des longues chaînes de polymère du PEG 300 diminue la formation et l'imbrication des hydrates et pourrait ainsi contribuer à abaisser les contraintes au sein du matériau. Pour de fortes teneurs en PEG, la quantité d'hydrates formés serait, cette fois-ci, insuffisante pour assurer la cohésion de la bande qui se fragmente.

Le **Tableau III.6** présente des intervalles de teneurs d'ajouts organiques pour obtenir des suspensions au comportement rhéofluidifiant. Le choix précis de la formule d'une suspension sera fonction de l'épaisseur de la couche à réaliser : des bandes de forte épaisseur, typiquement entre  $1000\ \mu\text{m}$  et  $1500\ \mu\text{m}$ , nécessiteront une viscosité plus importante que des bandes d'épaisseur inférieure à  $1000\ \mu\text{m}$ .

Fonction	Constituants	Pourcentage (%)
<b>Solvant</b>	<b>Eau</b>	<b>20 - 45</b>
<b>Dispersants</b>	<b>Acide acétique</b>	<b>0,1 - 2</b>
	<b>Bevaloïd 35 L</b>	<b>0,1 - 2</b>
<b>Plastifiant</b>	<b>Polyéthylène glycol 300</b>	<b>1 - 8</b>

**Tableau III.6** : *Pourcentage massique d'ajouts par rapport à la masse de ciment utilisé dans un mélange sable-ciment*

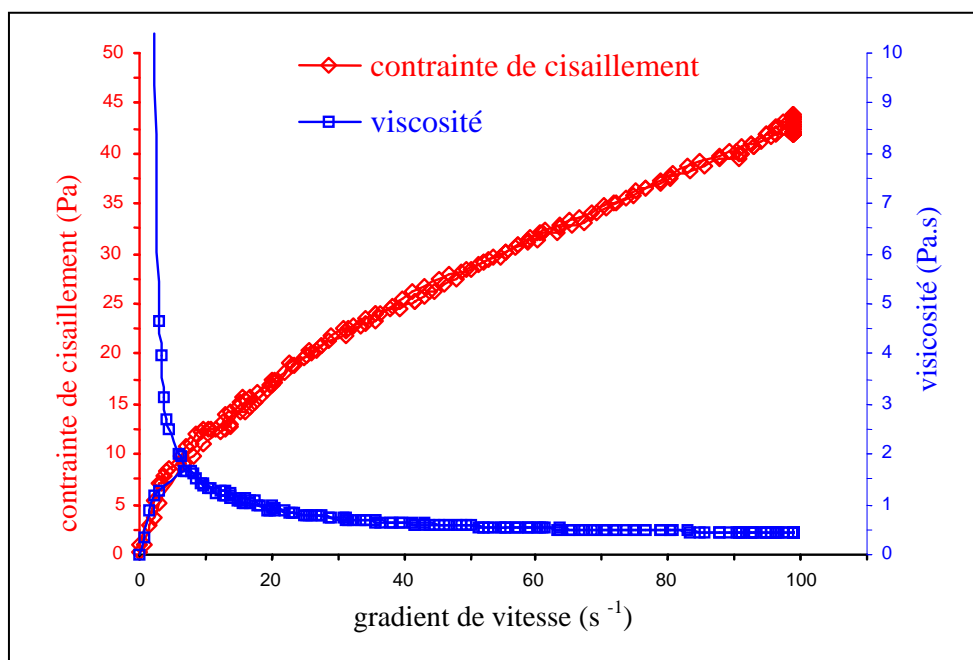
Connaissant le comportement rhéologique de la suspension et l'épaisseur de la bande désirée, les paramètres de coulage, à savoir la vitesse relative du réservoir par rapport à la surface de coulage, et la hauteur du couteau, doivent être ajustés afin d'obtenir le gradient de vitesse désiré.

En effet, dans l'approximation d'un gradient constant entre le couteau du réservoir et le support, la vitesse de coulage,  $V$ , est directement liée à la hauteur du couteau,  $h_c$ , et au gradient de vitesse,  $\dot{\gamma}$ , selon la relation :

$$V = h_c \dot{\gamma} \quad (\text{III.8})$$

La **Figure III-10** présente la viscosité d'une suspension de coulage en bande en fonction du gradient de vitesse. Pour obtenir une viscosité de 1 Pa.s, le gradient de vitesse doit être de  $20 \text{ s}^{-1}$ . Le réglage du couteau à  $h_c = 1000 \mu\text{m}$  impose donc d'appliquer une vitesse de  $1,2 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La gamme de viscosité pour laquelle les suspensions sont coulables est comprise entre 0,4 Pa.s et 3 Pa.s. Lorsque la viscosité est trop faible, les particules sont trop mobiles au sein de la bande coulée provoquant des variations d'épaisseurs, ce qui favorise l'évaporation de l'eau de gâchage au détriment de l'hydratation. Lorsque la viscosité est trop élevée, la bande coulée présente des irrégularités de surface.



**Figure III-10** : Viscosité d'une suspension de ciment alumineux et de sable ( $P = 29 \%$ ) apte au coulage en bande pour  $E/C = 0,3$

Une fois désaérée, la suspension est versée dans le réservoir dont la vitesse de déplacement et la hauteur des couteaux ont été préalablement fixées. Le coulage de la bande

est obtenu par le glissement du réservoir sur le support. La suspension est laminée par son passage entre le couteau du réservoir et le support, ce qui confère à la bande une épaisseur uniforme et un état de surface homogène sur toute sa longueur.

### **III.4 Consolidation des bandes à base de ciment alumineux et de sable**

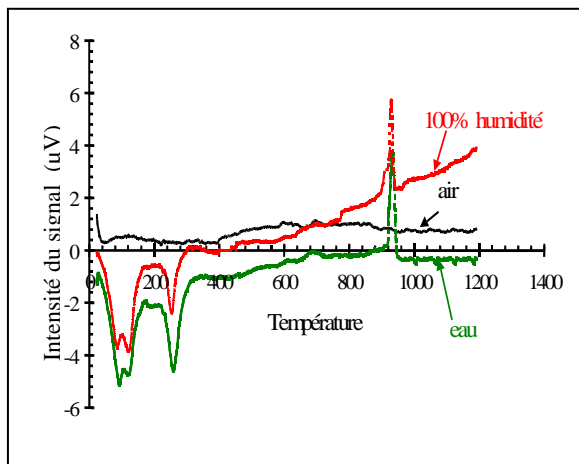
#### **III.4.1 Influence du milieu d'hydratation sur la structure et la résistance mécanique des bandes**

Les tests de consolidation présentés concernent des échantillons à  $P = 29 \%$ . Lorsque la prise est amorcée et que la bande possède une certaine tenue mécanique après le coulage, elle est placée dans trois conditions de prise différentes, à savoir :

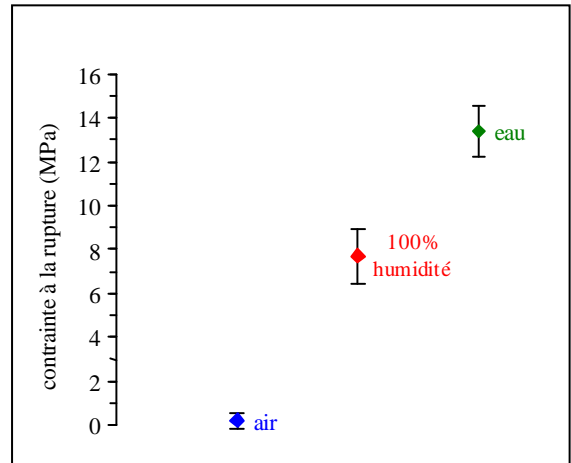
- l'air à  $20^{\circ}\text{C}$  ;
- un milieu saturé en humidité à  $20^{\circ}\text{C}$  (les échantillons sont placés dans un dessiccateur dont le fond est rempli d'eau) ;
- l'eau à  $20^{\circ}\text{C}$  ou  $70^{\circ}\text{C}$  (les échantillons sont placés dans un bac en plexiglas contenant l'eau).

L'analyse thermique différentielle (**Figure III-11**) réalisée sur des échantillons hydratés à  $20^{\circ}\text{C}$  pendant 96 heures dans ces trois milieux montre que :

- aucun phénomène n'est observé sur l'échantillon laissé à l'air, ce qui signifie qu'il y a peu ou pas d'hydrates formés dans ces conditions ;
- les échantillons placés dans une atmosphère saturée en eau et les échantillons immergés dans l'eau présentent deux phénomènes endothermiques dans les gammes de températures  $40^{\circ}\text{C}$  à  $180^{\circ}\text{C}$  et  $220^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$  ainsi qu'un phénomène exothermique vers  $900^{\circ}\text{C}$ , correspondant respectivement à la décomposition des hydrates  $\text{CAH}_{10}$  et  $\text{C}_2\text{AH}_8$  ( $40^{\circ}\text{C}$  à  $180^{\circ}\text{C}$ ), à la décomposition de la gibbsite  $\text{AH}_3$  ( $220^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$ ), et à la cristallisation de CA ( $900^{\circ}\text{C}$  à  $960^{\circ}\text{C}$ ).



**Figure III-11** : ATD réalisée sur des échantillons de ciment hydratés dans différents milieux



**Figure III-12** : Contrainte à la rupture en flexion en fonction du milieu d'hydratation

La **Figure III-12** représente la résistance à la rupture en flexion 4 points d'échantillons de bandes hydratés dans les trois milieux. Il apparaît que les échantillons hydratés à l'air présentent une tenue mécanique très faible. Les échantillons hydratés par immersion dans de l'eau possèdent les contraintes les plus élevées à la rupture. Au vu de ces résultats, nous choisirons donc l'hydratation par immersion en milieu aqueux.

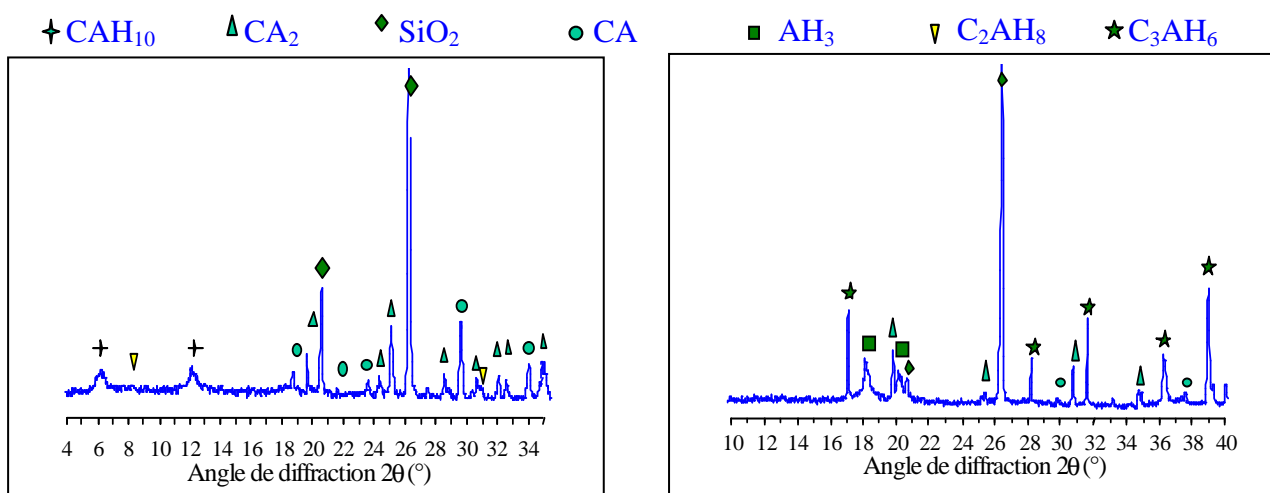
Ainsi au cours de l'immersion des bandes, deux phénomènes ont lieu :

- élimination des produits organiques (dispersant et plastifiant) nécessaires pour l'obtention d'une viscosité compatible avec la technique de coulage en bande. En effet, ils sont éliminés par dissolution dans l'eau. Ainsi, un traitement thermique de déliantage généralement, prévu dans le coulage en bande de céramiques techniques n'est pas nécessaire dans ce cas ;
- formation des hydrates  $CAH_{10}$ ,  $AH_3$  et  $C_2AH_8$  par hydratation des phases anhydres  $CA$  et  $CA_2$ . Ces hydrates sont responsables de la consolidation des bandes.

### III.4.2 Influence de la température d'hydratation

L'hydratation du ciment alumineux est fonction de la température [12][16][17]. L'hydratation sera réalisée à 20°C ou 70°C. La diffraction des rayons X montre qu'à 20°C et après 96 heures d'immersion, l'intensité des pics de diffraction reste constante, alors qu'à 70°C il suffira de 12 heures d'immersion pour observer le même phénomène (**Figure III-13**).

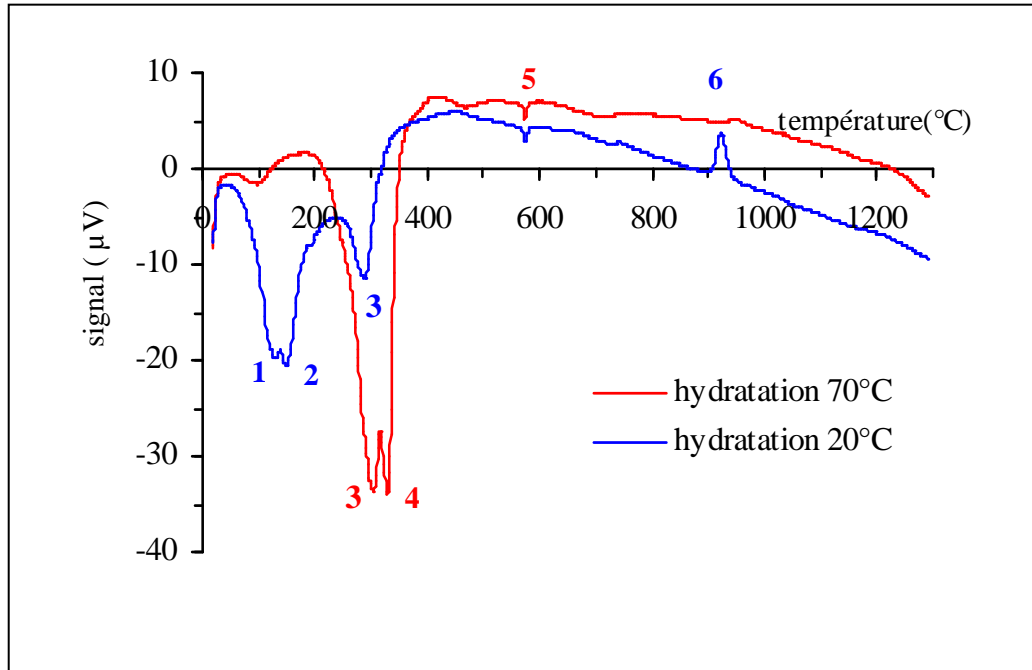
De plus, l'analyse des pics montre qu'à 20°C il se forme des hydrates métastables  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  (réactions III.1 et III.2, § III.2.1.1) qui, avec le temps et/ou la température, se transformeront en hydrates plus stables  $C_3AH_6$  (réactions III.4, III.5 et III.6, § III.2.2) par conversion. A 70°C, il se forme directement l'hydrate stable  $C_3AH_6$  (réactions III.3, § III.2.1.1).



**Figure III-13 a :** Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une matrice consolidée pendant 4 jours dans l'eau à 20°C ( $E/C = 0,26$  et  $P = 29\%$ )

**b :** Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une matrice consolidée 12 h dans de l'eau à 70°C ( $E/C = 0,26$  et  $P = 29\%$ ).

Les analyses thermiques différentielles réalisées sur les mêmes échantillons confirment ces résultats (**Figure III-14**). Pour l'échantillon hydraté à 20°C, 3 phénomènes endothermiques 1, 2 et 3 sont observés, qui correspondent respectivement à la déshydratation de  $CAH_{10}$ , de  $C_2AH_8$  et de  $AH_3$ . Pour les échantillons hydratés à 70°C, il apparaît deux pics endothermiques 3 et 4 attribués respectivement à la déshydratation de  $AH_3$  et de  $C_3AH_6$ .

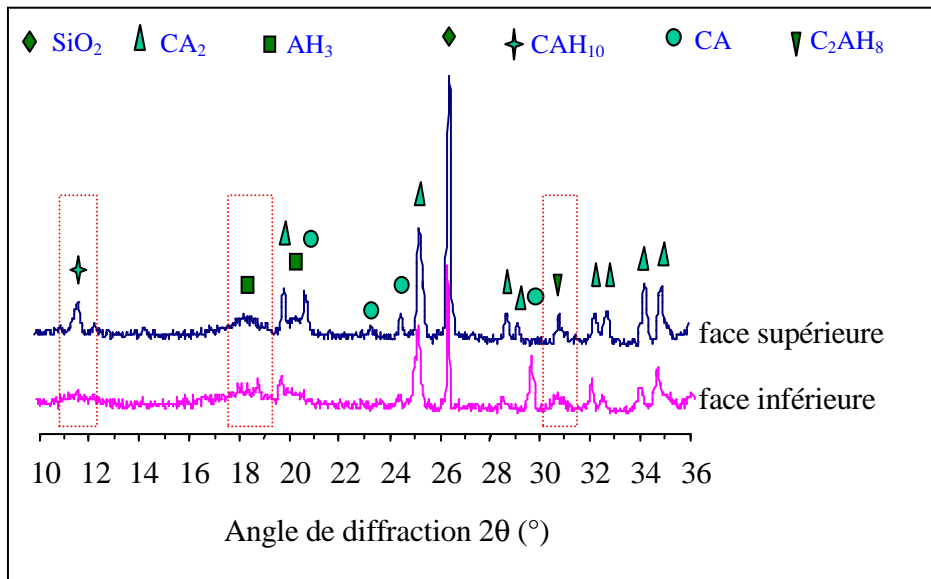


- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| 1. déshydratation de $CAH_{10}$ | 4. déshydratation de $C_3AH_6$                         |
| 2. déshydratation de $C_2AH_8$  | 4. transformation du quartz $\alpha$ en quartz $\beta$ |
| 3. déshydratations de $AH_3$    | 5. cristallisation de CA                               |

**Figure III-14** : Analyse thermique différentielle réalisée sur des échantillons hydratés à 20°C ou 70°C ( $E/C = 0,26$  et  $P = 29\%$ )

### III.4.3 Homogénéité de l'hydratation

Au cours de l'hydratation des bandes, les hydrates ne se forment pas de façon homogène selon que la face est en contact avec l'eau (face supérieure) ou en contact avec le support (face inférieure de l'échantillon). L'analyse par diffraction des rayons X de poudres prélevées sur la face supérieure et sur la face inférieure d'un échantillon en cours d'hydratation (**Figure III-15**) montre que l'intensité des pics représentant les hydrates formés est plus importante pour la face supérieure que pour la face inférieure. Ce phénomène est à l'origine d'un gradient de contraintes dans l'épaisseur de la bande. Ce gradient de contraintes conduit à la courbure des bandes à la sortie des bacs d'hydratation et à leur fissuration. Pour homogénéiser l'hydratation et ainsi éviter ce problème, il est nécessaire de retourner les bandes en cours d'hydratation dans les bacs toutes les douze heures, soit 8 fois en 96 heures.



**Figure III-15** : Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur la face inférieure et supérieure d'une bande en cours d'hydratation

### III.4.4 Optimisation de la teneur en sable

Des essais mécaniques ont été effectués sur des échantillons découpés dans des bandes de 1500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de réalisées avec des suspensions à teneur massique en sable, P, variable.

Une étude rhéologique préalable, destinée à déterminer la viscosité adaptée au coulage d'échantillons de cette épaisseur, a été menée. Le **Tableau III.7** présente quelques compositions de suspensions réalisées avec  $P = 29\%$ . Des tests de coulage qui ont suivi, il ressort que pour  $\dot{\gamma} = 20\text{ s}^{-1}$ , la viscosité doit être égale à 2,5 Pa.s pour obtenir une bande d'épaisseur souhaitée et présentant une bonne tenue mécanique.

Ajouts		E/C	0,25	0,26	0,27	0,28	0,30	0,35
		% Dispersant	Acide acétique	2	2	2	2	2
Bevaloid 35L	0,2		0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	
% Plastifiant	Polyéthylène glycol 300	6	6	6	6	4	4	
P = 100 x m <sub>sable</sub> / (m <sub>sable</sub> + m <sub>ciment</sub> )		29	29	29	29	29	29	
Viscosité ( $\eta$ ) mesurée (Pa.s) pour $\dot{\gamma} = 20\text{ s}^{-1}$		3	2,5	2	2	1,6	1	

**Tableau III.7** : Quelques exemples de compositions de barbotines étudiées avec  $P = 29\%$

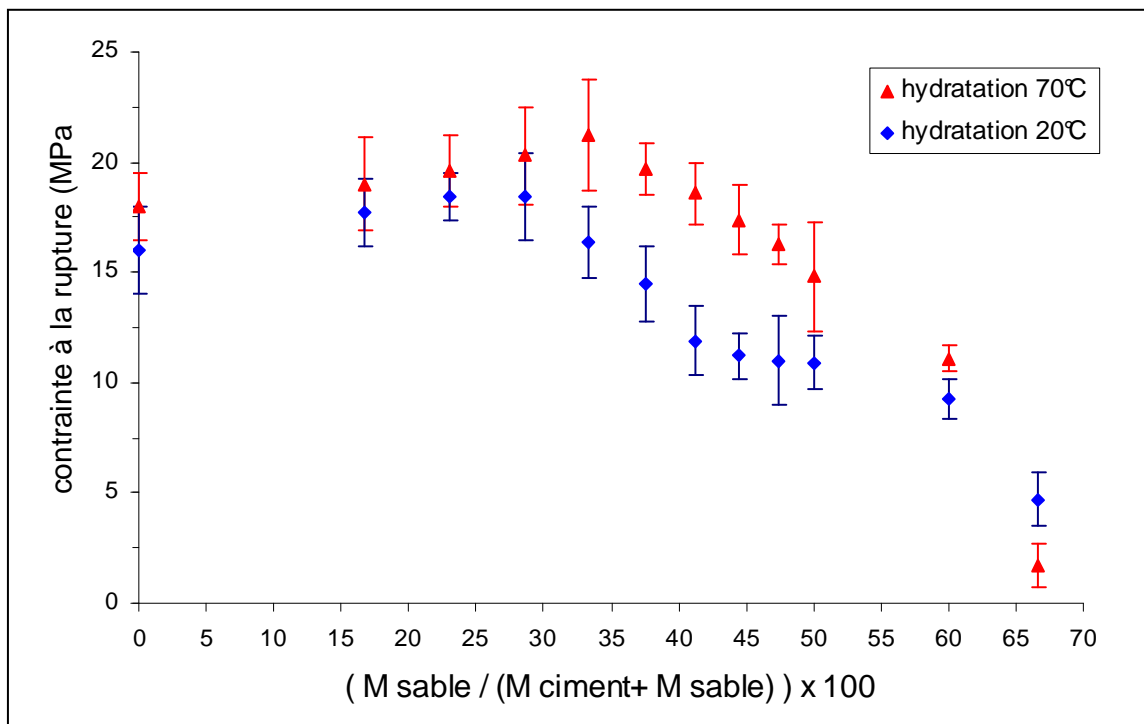


Cette viscosité étant déterminée (2,5 Pa.s), pour toute autre composition de rapport P différent, il suffira de faire varier le rapport E/C pour obtenir la viscosité souhaitée. Le **Tableau III.8** présente quelques-unes des compositions étudiées pour l'optimisation de la teneur en sable en vue d'obtenir la meilleure résistance mécanique.

	C <sub>0</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>38</sub>	C <sub>41</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>47</sub>	C <sub>50</sub>	C <sub>60</sub>	C <sub>66</sub>
P(%)	0	17	23	29	33	38	41	44	47	50	60	66
E/C	0,24	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28	0,29	0,3	0,34	0,39
$\sigma_R$ (MPa) 20°C	16	18	18,4	18,4	16	14	12	11,2	11	10,9	9,3	4,7
$\sigma_R$ (MPa) 70°C	18	19	19,6	20,3	21,2	19,7	18,6	16,4	14,3	13,8	11,1	1,7

**Tableau III.8** : Quelques compositions étudiées

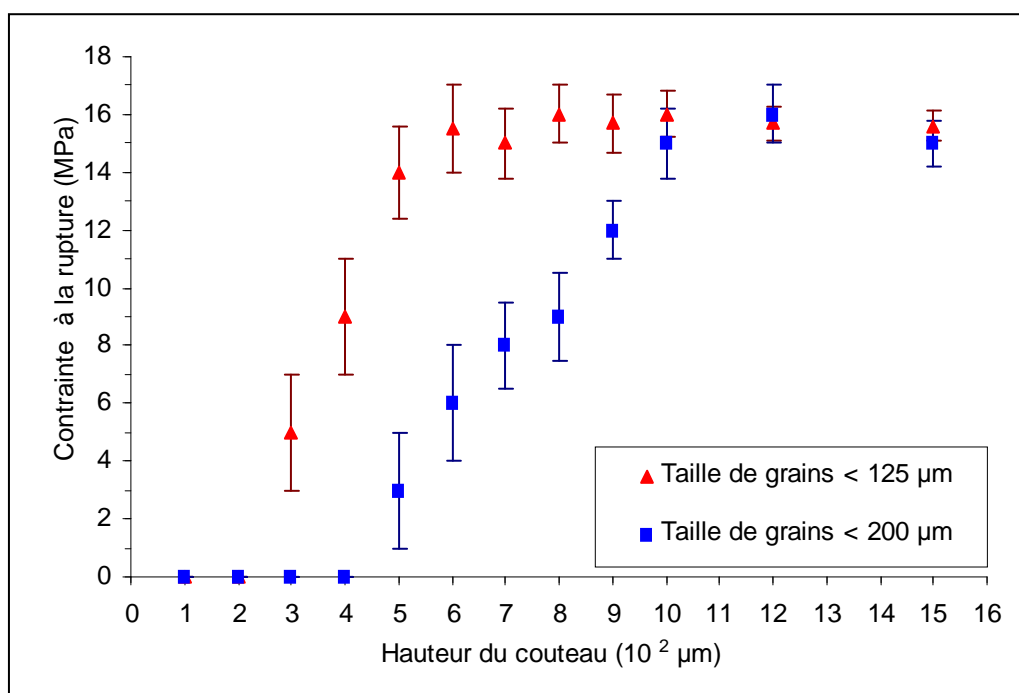
La **Figure III-16** indique l'évolution de la contrainte à la rupture en flexion 4 points en fonction de la teneur en sable pour des bandes hydratées dans de l'eau à 20°C et à 70°C. Il apparaît que la contrainte à la rupture augmente dans un premier temps avec la teneur en sable, puis décroît.



**Figure III-16** : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de P pour un sable de taille de grains < 125  $\mu$ m

La matrice cimentaire peut être considérée elle-même comme un composite particulière où les renforts sont les grains de sable. Il est probable que les particules de sable permettent de limiter la fissuration due au retrait provoqué par la prise hydraulique du ciment jusqu'à une valeur critique,  $P = 29 \%$  pour les bandes hydratées à  $20^{\circ}\text{C}$  et  $P = 38 \%$  pour les bandes hydratées à  $70^{\circ}\text{C}$ . Au-delà de ces valeurs, la quantité d'hydrates formés n'est plus suffisante pour assurer une bonne cohésion des particules, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques. Les bandes hydratées à  $70^{\circ}\text{C}$  présentent des propriétés mécaniques supérieures à celle du ciment pur sur une large gamme de valeurs de  $P$  allant de  $17 \%$  à  $38 \%$  alors que les bandes hydratées à  $20^{\circ}\text{C}$  présentent les contraintes les plus élevées pour des valeurs de  $P$  comprises entre  $17 \%$  et  $29 \%$ . Compte tenu de notre objectif d'élaborer des matériaux à moindre coût et vu la faible différence de résistance mécanique entre les bandes hydratées à  $70^{\circ}\text{C}$  et  $20^{\circ}\text{C}$ , nous avons choisi, pour l'élaboration des matrices, l'hydratation à  $20^{\circ}\text{C}$  et un pourcentage  $P = 29 \%$ .

Des essais de flexion 4 points réalisés sur des échantillons de matrice ont montré que la granulométrie du sable influe sur les propriétés mécaniques pour de faibles épaisseurs de bande que nous avons assimilées à la hauteur,  $h_c$ , du couteau du sabot lors du coulage (**Figure III-17**). Le sable de plus faible granulométrie ( $d < 125 \mu\text{m}$ ) conduit à la meilleure résistance mécanique pour  $h_c = 600 \mu\text{m}$ , alors que, pour le sable de plus grande granulométrie ( $d > 200 \mu\text{m}$ ), la meilleure résistance est atteinte avec  $h_c = 1200 \mu\text{m}$ . Notre objectif étant de réaliser des couches relativement minces, nous avons choisi de travailler avec le sable de granulométrie inférieure à  $125 \mu\text{m}$ .



**Figure III-17 :** Influence de la hauteur du couteau du réservoir sur la résistance à la rupture en flexion 4 points de la matrice ( $P = 29 \%$ )

### III.5 Evolution microstructurales et propriétés mécaniques de la matrice en fonction de la température

La connaissance des transformations physico-chimiques s’opérant dans la matrice au cours du traitement thermique, est un préalable indispensable au choix des matériaux de renfort. En effet, le matériau de renfort ne doit pas ou très peu réagir chimiquement avec la matrice. Cette condition est nécessaire pour la formation d’une interface présentant les propriétés nécessaires au transfert de charge matrice-renfort, évitant ainsi une rupture fragile. Les coefficients de dilatation de la matrice et du renfort doivent être relativement proches pour éviter la formation de contraintes résiduelles. Enfin, la matrice et le renfort ne doivent pas présenter une faiblesse de leurs propriétés dans les mêmes domaines de température.

Les études que nous avons effectuées pour caractériser les transformations physico-chimiques de la matrice au cours du traitement thermique sont les suivantes :

- évolution du module d’Young en fonction de la température ;
- variations dimensionnelles des échantillons via la dilatométrie ;

- analyses thermiques différentielles (ATD) et thermo-gravimétriques (ATG) couplées.

Par ailleurs, des analyses par diffraction des rayons X et des essais mécaniques en flexion 4 points ont été réalisés à 20°C sur des échantillons ayant subi un traitement thermique préalable.

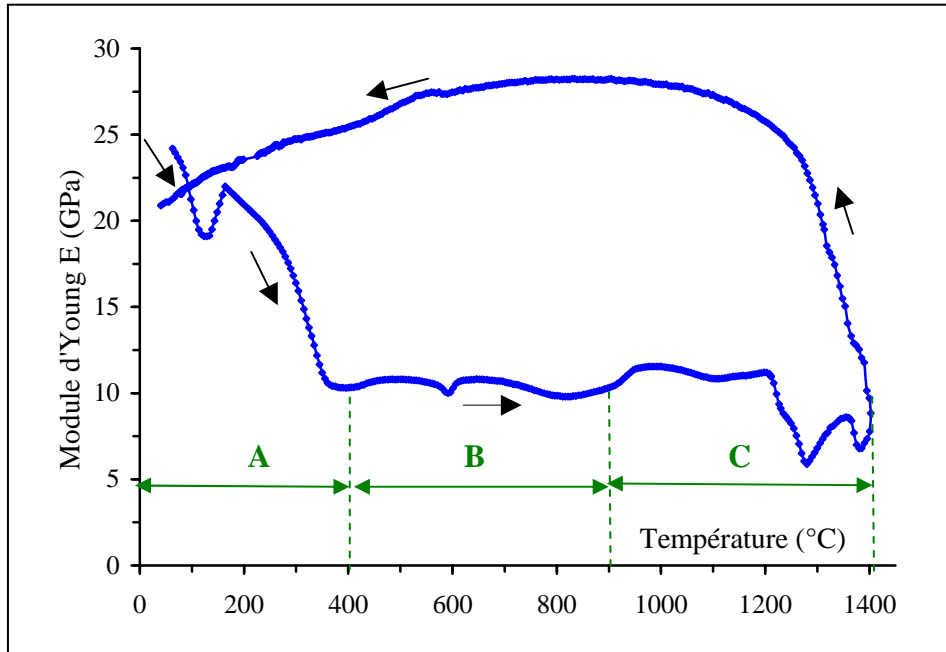
La **Figure III-18 a** représente l'évolution du module d'Young, E, en fonction de la température (vitesse de montée 5°C / min), avec correction des variations massiques et dimensionnelles effectuées à partir des courbes d'ATG (**Figure III-18 b**) et de dilatométrie (**Figure III-18 c**). Il s'agit d'un matériau où P= 29 %. On peut distinguer trois domaines au cours de la montée en température :

- domaine A "basse température" entre 20°C et 400°C ;
- domaine B "moyenne température" entre 400 °C et 900°C ;
- domaine C "haute température" entre 900°C et 1400°C.

Le module d'Young a également été suivi au cours de du refroidissement.

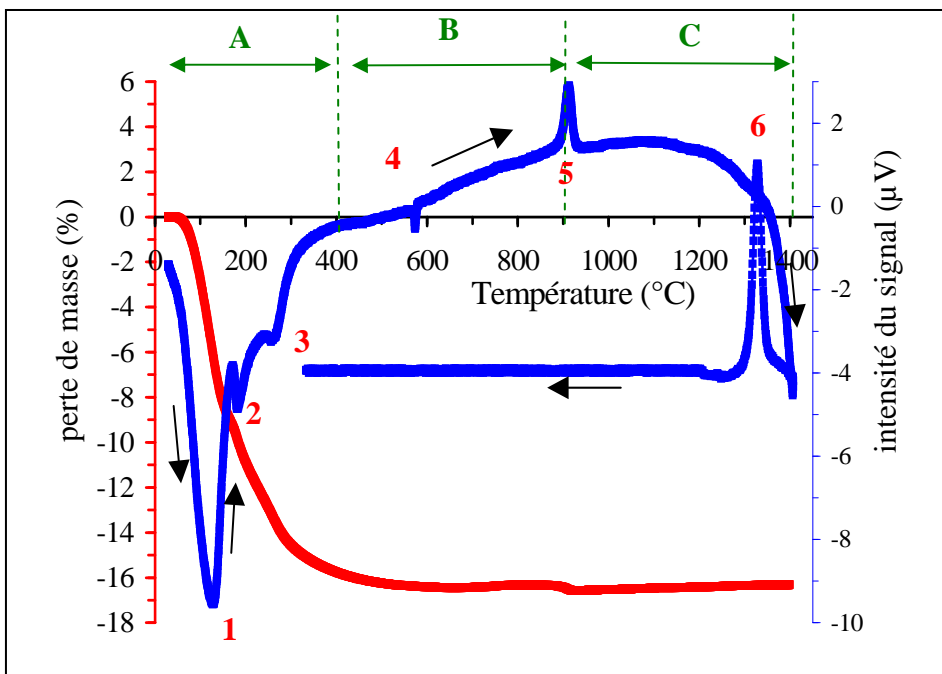
Enfin, la **Figure III-18 d** indique les valeurs de résistance en flexion 4 points mesurées à température ambiante sur des éprouvettes préalablement frittés entre 20°C et 1400°C.

Dans les paragraphes suivants nous allons corréler ces différents résultats expérimentaux aux évolutions microstructurales de la matrice en fonction de la température.



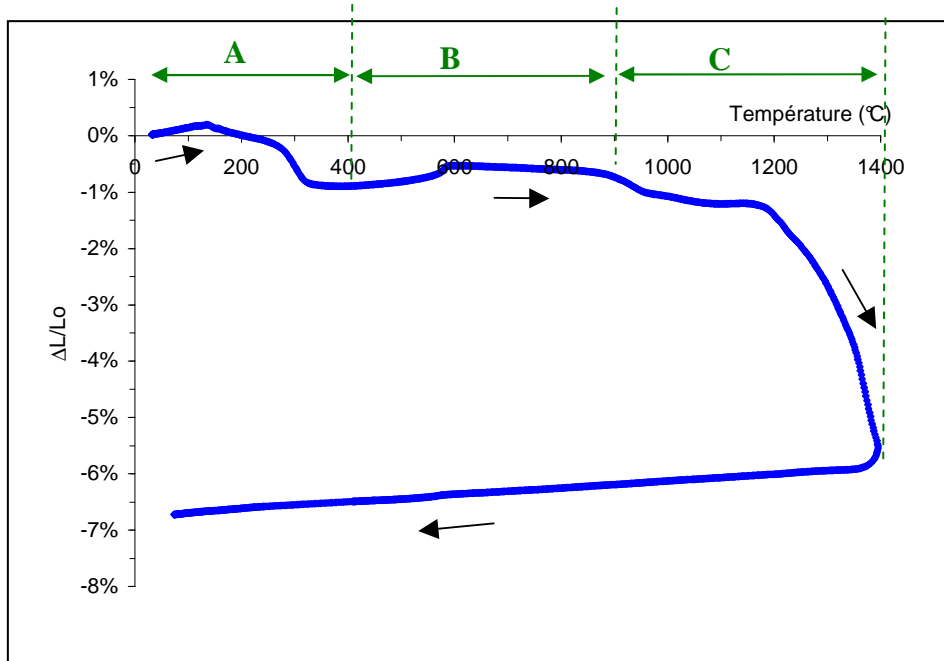
**Figure III-18 : a :** Variation du module d'Young en fonction de la température ( $P = 29\%$ )

- A : domaine "basse température"  $20^{\circ}\text{C} \longrightarrow 400^{\circ}\text{C}$   
 B : domaine "moyenne température"  $400^{\circ}\text{C} \longrightarrow 900^{\circ}\text{C}$   
 C : domaine "haute température"  $900^{\circ}\text{C} \longrightarrow 1400^{\circ}\text{C}$

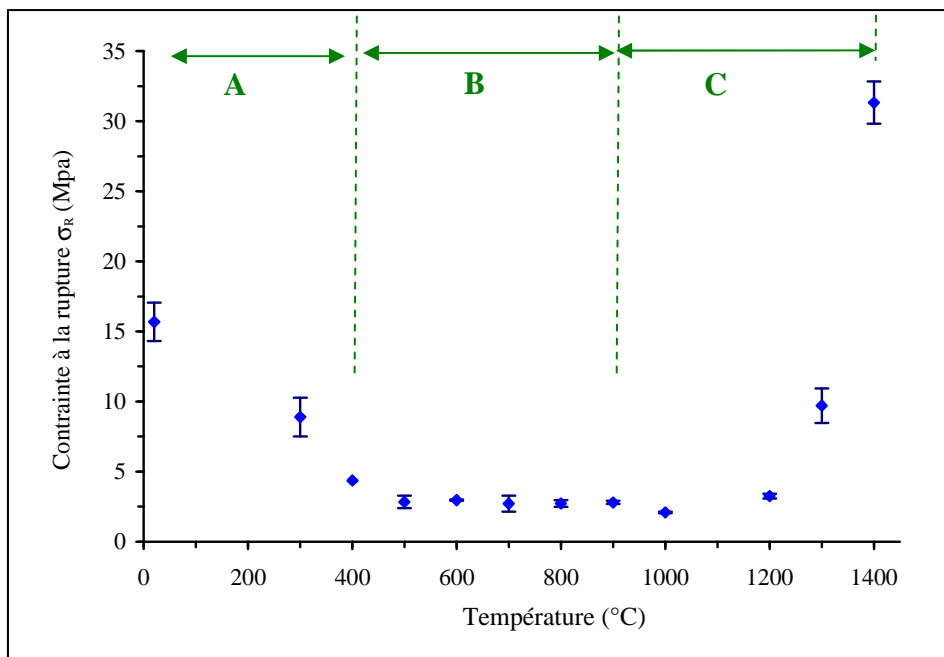


**b :** ATD (courbe bleue) et ATG (courbe rouge) sur un échantillon hydraté à  $20^{\circ}\text{C}$  ( $P = 29\%$ )

- (1) déshydratation  $\text{CAH}_{10}$   
 (2) déshydratation de  $\text{C}_2\text{AH}_8$   
 (3) déshydratation de  $\text{AH}_3$   
 (4) transformation quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$   
 (5) cristallisation de CA  
 (6) cristallisation de  $\text{C}_2\text{AS}$  et  $\text{CAS}_2$



**c :** Evolution dilatométrique de la matrice sable-ciment ( $P = 29\%$ )



**d :** Essais mécaniques à 20°C en flexion 4 points réalisés sur des échantillons frittés à différentes températures ( $P = 29\%$ )

### III.5.1 Domaine A "basse température" entre 20°C et 400°C

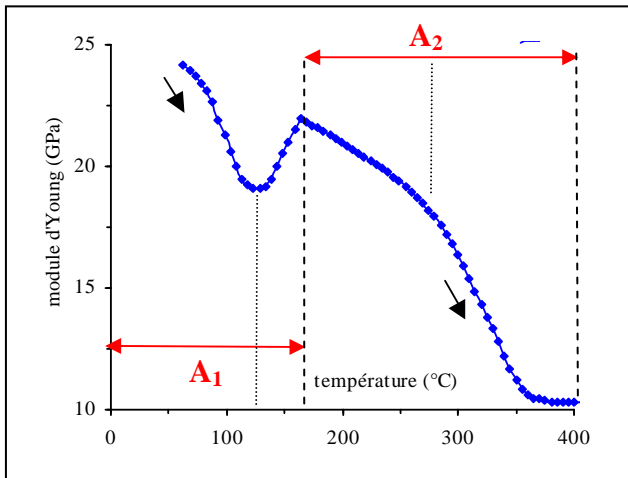
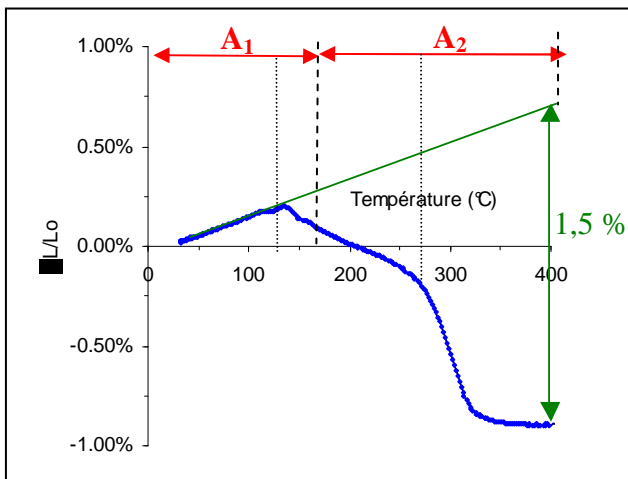
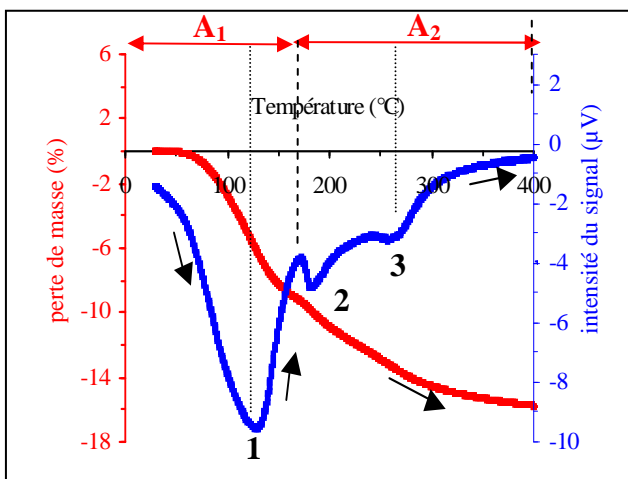


Figure III-19 :

a) Module d'Young en fonction de la température entre 20°C et 400°C



b) Evolution dilatométrique entre 20°C et 400°C



c) ATD (bleue) et ATG (rouge) entre 20°C et 400°C

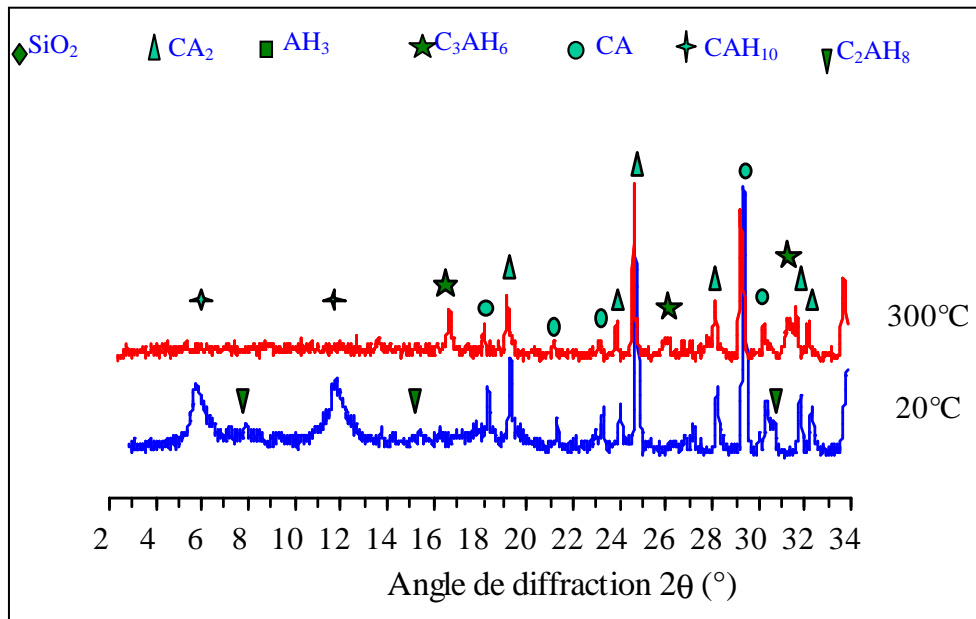
- 1 ) déshydratation de  $CAH_{10}$
- 2 ) déshydratation de  $C_2AH_8$
- 3 ) déshydratation de  $AH_3$

Le domaine A "basse température" se divise en deux parties A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> :

- **domaine entre 20°C et 175°C (A<sub>1</sub>)** qu'on peut subdiviser comme suit :

1. de 20°C à 125°C, on observe une chute prononcée du module d'Young correspondant à une dilatation du matériau de l'ordre 0,25%, accompagnée d'une perte de masse d'environ 6% (**Figure III-19**) Cette étape correspond à la déshydratation de CAH<sub>10</sub> avec une libération importante d'eau, créant ainsi une porosité qui peut être à l'origine de la baisse du module d'Young.
2. de 125°C à 175 °C, on observe une augmentation du module d'Young accompagnée d'un léger retrait et d'une perte de masse d'environ 4%. La fin de cette étape est marquée par la déshydratation de C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Les molécules d'eau libérées par la déshydratation de CAH<sub>10</sub> et de C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> vont ensuite hydrater la phase anhydre CA encore présente pour donner les hydrates stables C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> et AH<sub>3</sub>. A ces températures, ces deux phases hydratées se forment directement, ce qui contribue à une augmentation de la cohésion entre les particules et, par voie de conséquence, du module d'Young. La diffraction des rayons X réalisée sur des échantillons hydratés à 20°C et des échantillons hydratés à 20°C puis traités à 300°C montre l'apparition des phases C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> et AH<sub>3</sub> stables et la disparition des phases métastables CAH<sub>10</sub> et C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> à 300°C (**Figure III-20**).





**Figure III-20** : Diagramme de diffraction des rayons X sur un échantillon hydraté à 20 °C et sur un échantillon hydraté à 20 °C puis traité à 300 °C

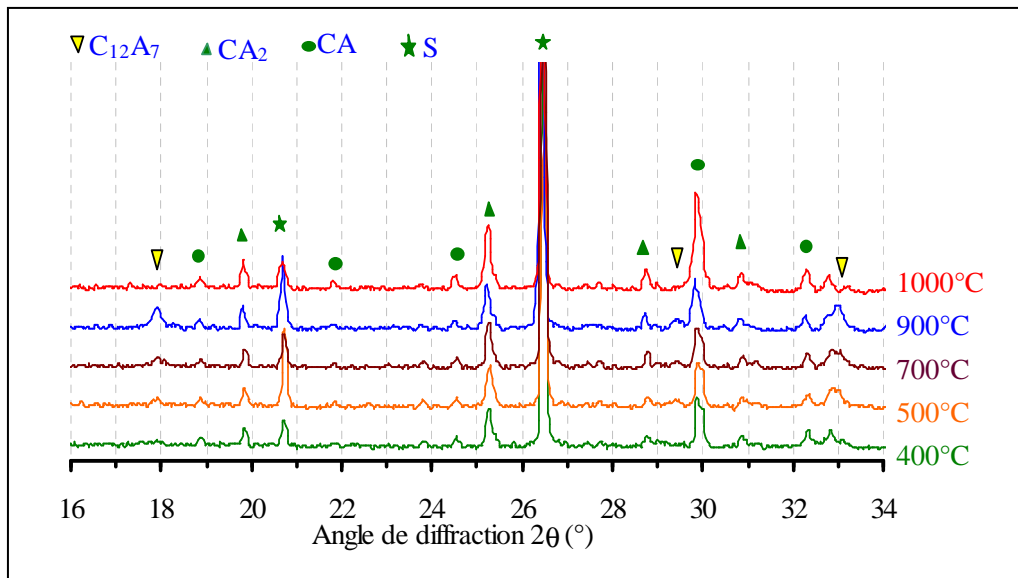
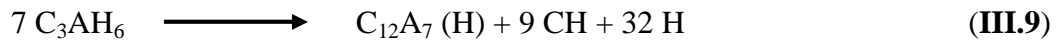
- domaine entre 175°C et 400°C (A<sub>2</sub>) où la baisse du module d'Young se produit en deux étapes :
  1. une baisse à pente modérée de 175°C à 275°C, caractérisée par un retrait ( $\approx 0,25\%$ ) qui correspond à la déshydratation de  $C_2AH_8$  et de la gibbsite  $AH_3$  pour donner de l'eau, de l'alumine et de la chaux ;
  2. une baisse brutale au-delà de 275°C, marquée par un important retrait dilatométrique d'environ 0,75 % correspondant à la déshydratation de  $AH_3$  et  $C_3AH_6$ .

La perte de masse globale dans la zone A est de l'ordre de 16 %.

Les valeurs de contraintes à la rupture sur les échantillons traités jusqu'à 400°C sont médiocres du fait des déshydratations successives (**Figure III-18 d**).

### III.5.2 Domaine B "moyenne température" entre 400 °C et 900°C

Le module d'Young est pratiquement constant et très bas (environ 10 GPa, **Figure III-18 a**). Le matériau connaît une légère dilatation de l'ordre de 0,25 % (**Figure III-18 c**). Au voisinage de 600°C, la conversion du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$  (événement n°4, **Figure III-18 b**) conduit à une légère chute de module (**Figure III-18 a**). Aucune perte de masse n'est à signaler, cependant les propriétés mécaniques à la rupture demeurent médiocres (**Figure III-18 d**). Le spectre de diffraction des rayons X (**Figure III-21**) révèle l'apparition d'une nouvelle phase  $C_{12}A_7$  entre 400°C et 500°C. Cette phase transitoire est issue de la déshydratation de  $C_3AH_6$  selon les réactions suivantes :



**Figure III-21** : Spectres de diffractions des rayons X sur des échantillons hydratés à 20 °C et frittés de 400°C à 1000°C

### III.5.3 Domaine C "haute température" entre 900°C et 1400°C

Le domaine "haute température" (zone C) se divise en deux parties :

- **domaine entre 900°C et 1200°C :**

On observe une légère augmentation transitoire du module d'Young (**Figure III-18 a**), accompagnée d'un léger retrait dilatométrique de l'ordre 0,25 % (**Figure III-18 c**). L'analyse thermique différentielle montre un pic exothermique vers 900°C caractéristique de la cristallisation de CA (événement n°5 **Figure III-18 b**). L'analyse DRX d'un échantillon traité à 1000°C met en évidence la disparition des pics  $C_{12}A_7$  et l'on assiste à une augmentation de l'intensité de CA (**Figure III-21**). La cristallisation de CA, accompagnée d'une contraction du matériau, donne lieu à une augmentation du module d'Young.

- **domaine entre 1200°C et 1400°C :**

Cette étape se caractérise par une chute du module d'Young de 11 à 6 GPa de 1200°C à 1280°C accompagnée par un important retrait de l'ordre de 7 % sans perte de masse, ce qui suggère un changement de phase dans le matériau. L'analyse du diagramme de phase C-A-S ( $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ) révèle en effet la présence d'eutectiques ternaires pour des compositions proches de la nôtre et dont les températures sont égales à 1170°C et 1265°C. Nous concluons à l'apparition d'une phase fusible qui entraîne la diminution du module d'Young. Cette phase favorise le frittage en phase liquide du matériau, ce qui conduit à un retrait dilatométrique important.

Au-delà de 1280°C, le matériau poursuit sa densification (**Figure III-18 c**), ce qui s'accompagne d'une légère augmentation du module d'Young. A partir de 1360°C, E chute à nouveau. Pour interpréter ce phénomène, intéressons-nous au diagramme pseudo-binaire  $CaO, Al_2O_3-SiO_2$  (CA-S) (**Figure III-22**) tracé à partir du diagramme ternaire C-A-S (**Figure III-23**). Sur ce diagramme apparaît un eutectique à 1359°C, ce qui explique la chute de E.

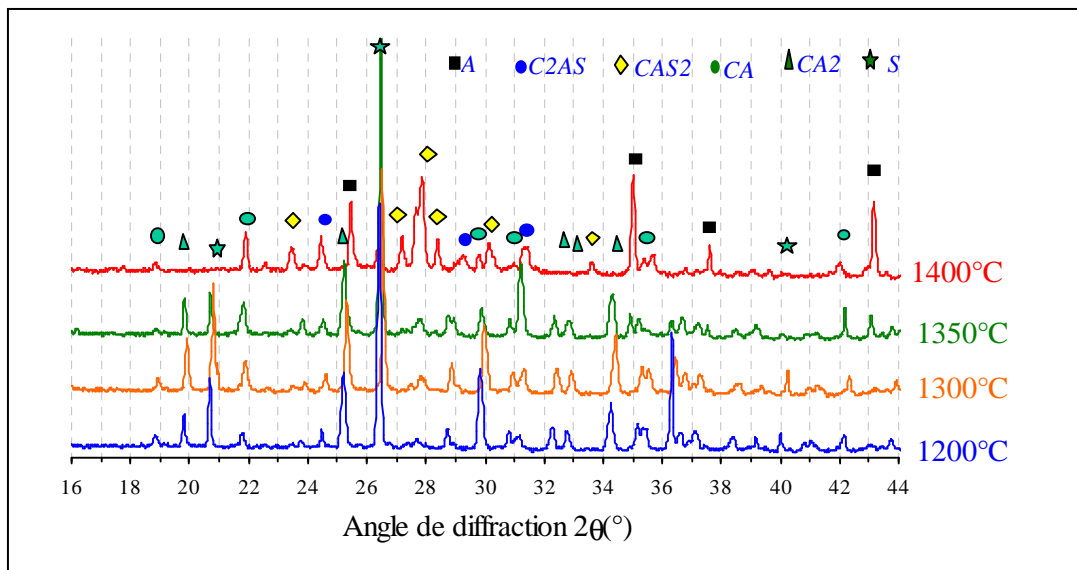


### III.5.4 Evolution de E au cours du refroidissement

L'évolution de E au cours du refroidissement peut être divisée en trois domaines en fonction de la température de 1400°C à 1100°C, de 1100°C à 800°C et 800°C à 20°C.

- **domaine de refroidissement allant de 1400°C à 1100°C**

Dans ce domaine, le module d'Young augmente fortement pour tendre vers une valeur maximale. Cela est dû au fait que, lors du refroidissement, la phase liquide infiltrée dans les fissures issues de la déshydratation du matériau voit sa viscosité augmenter. Par ailleurs, le liquide cristallise. En effet, l'analyse thermique différentielle (**Figure III-18 b**) révèle la présence d'un phénomène exothermique aux alentours de 1350°C correspondant à la cristallisation de la phase liquide. De plus, les spectres de DRX obtenus sur les échantillons frittés 1400°C puis refroidis à température ambiante montrent l'existence de phases cristallisées géhlénite  $C_2AS$  et anorthite  $CAS_2$  (**Figure III-24**). Selon le diagramme pseudo-binaire, pour toute température inférieure 1359°C, la phase liquide disparaît pour donner ces phases solides.



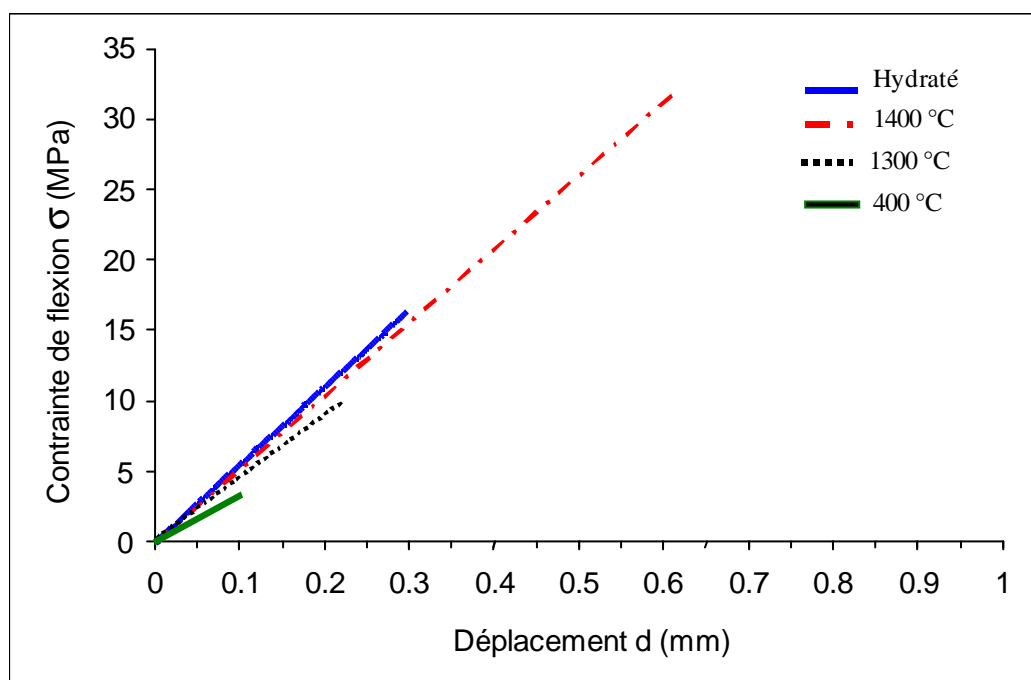
**Figure III-24** : Spectres de diffraction des rayons X réalisés à température ambiante sur des échantillons hydratés à 20 °C et frittés entre 1200°C et 1400°C

- **domaine de refroidissement allant de 1100°C à 800°C**

De 1100°C à 800°C, l'augmentation de la valeur du module est beaucoup plus modérée et évolue vers une valeur maximale aux alentours de 800°C ce qui correspondrait à la cristallisation totale de la phase liquide.

- **domaine de refroidissement allant de 800°C à 20°C**

On observe une chute du module de 28 GPa à 20 GPa due à la microfissuration de la bande accompagnée d'un retrait dilatométrique de l'ordre de 0,75 %. En effet, le refroidissement de la phase liquide qui cristallise vers 1360°C peut engendrer des contraintes importantes que le matériau n'arrive pas à accommoder à température ambiante, ce qui conduit à l'apparition d'une microfissuration et, par conséquent, à la baisse du module. Au cours du refroidissement, la courbe dilatométrique est celle d'un matériau fritté stable avec un coefficient de dilatation  $\alpha$  de l'ordre de  $6.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ . Le module d'Young du matériau fritté est égal à 20 GPa (température ambiante) tandis que le module du matériau hydraté de départ est de 25 GPa. Cependant, la résistance mécanique à la rupture est multipliée par deux pour le matériau fritté puisqu'elle est égale à 32 MPa au lieu de 16 MPa pour le matériau de départ.



**Figure III-25 :** Comportements mécaniques en flexion 4 points réalisés à 20°C sur des échantillons de matrice ayant subi des traitements thermiques différents ( $P = 29 \%$ )

Il faut cependant noter, que quel que soit le traitement thermique préalable, les échantillons de matrice sable-ciment présentent un comportement fragile (**Figure III-25**).

### III.6 Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible d'appliquer la technique de coulage en bande, jusque là utilisée pour les céramiques dites "techniques", à des mélanges sable-ciment à prise hydraulique, conduisant à des matériaux consolidés à température ambiante.

Il apparaît qu'entre 20°C et 400°C, les résistances mécaniques du matériau se dégradent à cause des différentes réactions de déshydratation responsables d'une microfissuration et d'une décohésion de la phase cimentaire autour des grains de sable. Cependant, un traitement thermique supérieur à 1200°C permet d'améliorer la tenue mécanique du matériau par frittage avec apparition de phase liquide. Ce liquide s'infiltré dans les fissures provoquées par la déshydratation. Pendant le refroidissement, le liquide cristallise en géhlénite ( $C_2AS$ ) et en anorthite ( $CAS_2$ ). Ce phénomène est d'abord bénéfique au niveau de l'augmentation du module d'Young, mais engendre au fur et à mesure du refroidissement des contraintes importantes que le matériau ne peut plus accommoder provoquant sa microfissuration et la chute de E observée à température ambiante. Cependant, la résistance mécanique à la rupture est multipliée par deux avec le traitement thermique, passant de 16 MPa pour le matériau hydraté à 32 MPa pour le matériau fritté même, si le matériau reste fragile quelle que soit la température de traitement thermique.

Notre prochain objectif est de pouvoir améliorer la résistance mécanique des bandes dans le domaine transitoire 200°C - 1000°C en réalisant des matériaux composites fibreux. Nous étudierons dans le chapitre IV la faisabilité d'un renfort fibreux de fibres de verre afin de confectionner un matériau composite basse température pour mettre en évidence l'amélioration des propriétés mécaniques entre 20°C et 600°C. Ensuite, nous réaliserons des composites avec des fibres réfractaires autorisant le traitement thermique à haute température de la matrice.

### III.7 Références bibliographies

- [1] **N. Richard**, "Structure et propriétés des phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium", Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 1996.
- [2] **J. Baron et J. P. Olivier**, "La durabilité des bétons", collection de l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques, pp. 431-453, 1992.
- [3] **K. L. Scrivener**, "Historical and present day applications of calcium aluminate cements", Calcium Aluminate Cements, Edited by R. J. Mangabhai and F. P. Glasser, pp. 3-23, 2001.
- [4] **E. Nonnet**, "Etude, de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques", Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 1999.
- [5] **J. M. Auvray**, "Elaboration et caractérisation à haute température de béton réfractaire à base d'alumine et de spinelle", Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2003.
- [6] **L. S. Jeevartatam, F. P. Glasseur, L. S. Dent Glasseur** "Anion substitution and structure of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Journal of the American Ceramic Society, vol. 47, pp. 105-106, 1964.
- [7] **W. Hörkner, H. K. Müller-Buschbaum**, "Zur kristallstruktur von  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ", J. Inorg. Nucl. Chem. vol. 38, pp. 983-984, 1976.
- [8] **D. W. Goodwin, A. J. Lindop**, "The crystal structure of  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Acta cryst., vol. B26, pp. 1230-1235, 1970.
- [9] **A. Utsunomiya, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo**, "Structure refinement of  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Journal of Solid State Chemistry, vol. 75, pp. 197-200, 1988.
- [10] **H. E. Swanson, M. L. Cook, T. Isaacs, E. H. Evans**, "Standard X-ray powder diffraction patterns", Natl. Bur. Stds. Circ., vol. 9, pp. 539, 1960.
- [11] **Y. El Hafiane**, "Coulage en bande de ciment alumineux", Thèse de l'université de Limoges, 2002 (Thèse confidentielle jusqu'en 2007).
- [12] **R. N. Edmonds, A. J. Majumdar**, "The hydration of SECAR 71 aluminous cement at different temperatures", Cement and Concrete Research, vol. 19, pp. 289-294, 1989.



- [13] **R. N. Edmonds , A. J. Majumdar**, "The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures", *Cement and Concrete Research*, vol. 18, pp. 311-320, 1988.
- [14] **S. M. Bushnell-Watson, J. H. Sharp**, "The effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements", *Cement and Concrete Research*, vol. 16, pp. 875-884, 1986.
- [15] **R. N. Edmonds , A. J. Majumdar**, "The hydration of  $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$  at different temperature", *Cement and Concrete Research*, vol. 18, pp. 473-478, 1988.
- [16] **B. Cottin**, "Etude au microscope électronique de pâte de ciment alumineux hydratée en  $\text{C}_2\text{AH}_8$  et en  $\text{CAH}_{10}$ ", *Cement and Concrete Research*, vol. 1, pp. 177-186, 1971.
- [17] **A. Rettel, W. Gessner, D. Müller, G. Scheller**, "On the hydration of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  at various temperatures", *British Ceramic Transsaction Journal*, vol. 84, pp. 25-28, 1985.
- [18] **M. Pérez, T. Vanzquez, F. Trivino**, "Hydration at elevated temperatures followed by carbonation", *Cement and Concrete Research*, vol. 12, pp. 759-770, 1983.
- [19] **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.
- [20] **P. K. Mehta, G. Lesnikoff**, "Conversion of  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  to  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, n°. 4, 1998.
- [21] **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, pp. 89-100, 1991.
- [22] **H. G. Midgley A. Midgley**, "The conversion of alumina cement" *Magazine of Concrte Research*, vol. 27, n°. 91, 1975.
- [23] **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.*, vol. 13, pp.1232-1234, 1994.
- [24] **R. J. Collins, W. Gutt**, "Research on long-term properties of high alumina", *Cement Concrete Research, Magasin Concrete research*, n° 40, pp. 195-208, 1988.

[25] **F .M. Lea, C. H. Desch**, "The chemistry of cement and concrete", 2th Ed. Edward Arnold, London, pp.52, 1956.

## IV Composites fibreux à matrice cimentaire

### IV.1 Composite basse température : composite à fibres de verre

Ce paragraphe est destiné à montrer la faisabilité par coulage en bande des composites fibreux à matrice cimentaire et l'amélioration des propriétés mécaniques par rapport à celles de la matrice sans fibres, en particulier après la déshydratation. Après une description des propriétés physico-chimiques des fibres de verre, nous présenterons la technique de fabrication des composites, puis l'influence de certains paramètres comme la viscosité et la mouillabilité sur l'imprégnation des fibres et nous terminerons par quelques propriétés mécaniques des composites.

#### IV.1.1 Les fibres de verres

Les fibres, Cem-Fil Roving de Vetrotex (Saint-Gobain), sont habituellement utilisées pour le renfort des mortiers. Notre choix s'est porté sur ces fibres car elles résistent à l'environnement que constitue le ciment.

##### IV.1.1.1 Propriétés des fibres à température ambiante

Ce sont des fibres longues unidirectionnelles de diamètre compris entre 9 et 14  $\mu\text{m}$ , regroupées en torons torsadés et cylindriques de diamètre égal à environ 500  $\mu\text{m}$ . Chaque toron est constitué de 1200 unités. Elles sont maintenues entre elles par un ensimage à base d'alcool polyvinylique (PVA). La température de transition vitreuse de ces fibres est d'environ 650°C et elles se décomposent au dessus de 850°C. Quelques caractéristiques physiques des fibres sont indiquées dans le **Tableau IV.1**.

<b>Contrainte de rupture en traction à 20°C</b>	<b>Module d'Young</b>	<b>Allongement à rupture</b>	<b>Absorption d'eau</b>
1700 MPa	72 GPa	2,4 %	< 0,1 %

**Tableau IV.1** : Caractéristiques physiques des fibres de verre Cem-fil Roving [1]

L'analyse chimique réalisée par ICP sur les fibres montre qu'elles sont majoritairement constituées de SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>O (**Tableau IV.2**).

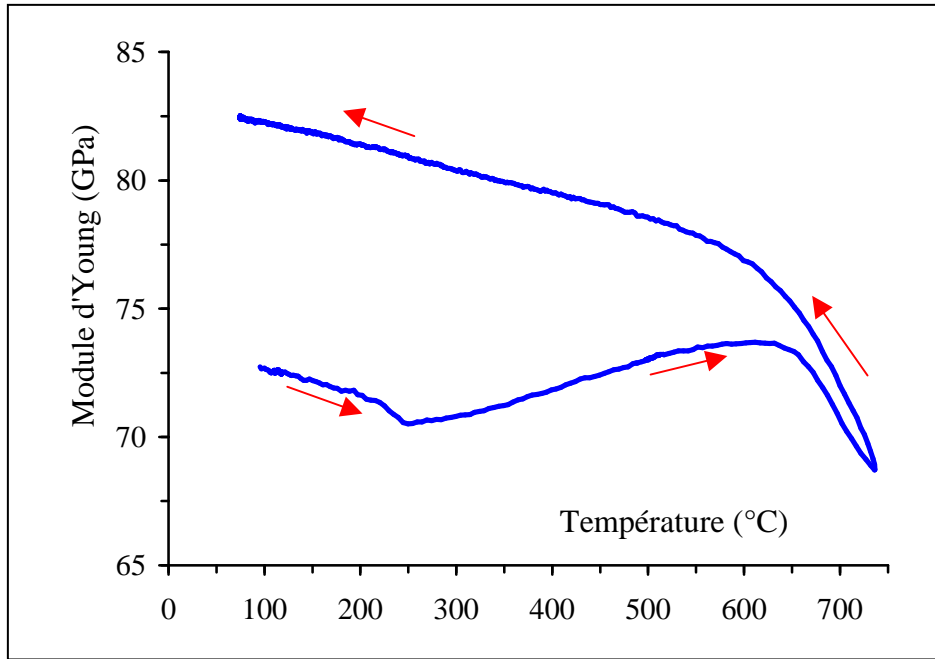
Oxydes	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	TiO <sub>2</sub>
% massique	64,62	14,65	13,70	3,26	1,59	1,54	1,24	0,19	0,12

**Tableau IV.2** : Analyse chimique des fibres de verre Cem-Fil Roving (ICP)

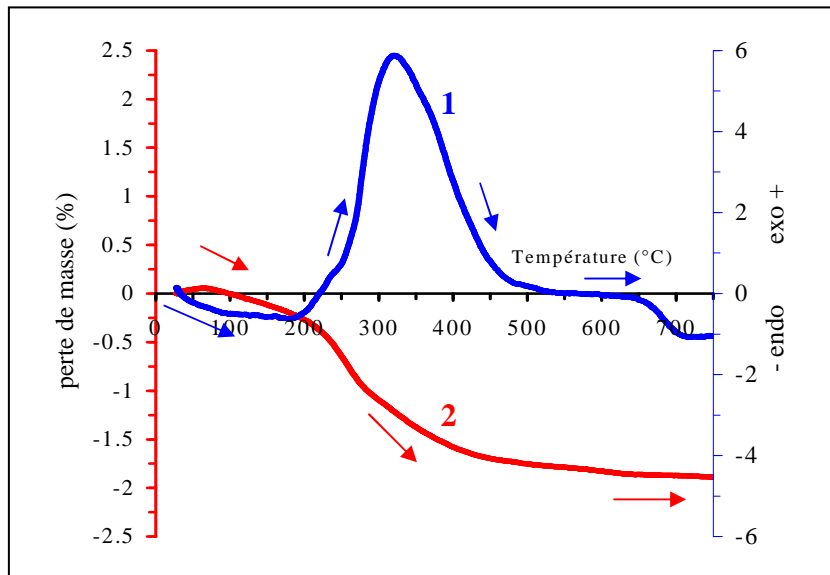
#### IV.1.1.2 Evolution des propriétés des fibres en fonction de la température

Afin de comprendre le comportement des fibres dans le composite au cours d'un traitement thermique, nous avons caractérisé l'évolution du module d'Young en fonction de la température complétée par des expériences d'ATD et d'ATG jusqu'à environ 750°C.

La **Figure IV-1** présente l'évolution du module d'Young au cours du traitement thermique jusqu'à 735°C. On observe une chute de module entre 20°C et 250°C, suivie d'une augmentation de 250°C à 650°C. L'explication de cette évolution réside dans le fait que le toron de fibres peut être considéré comme un matériau composite dans lequel un constituant de fort module, en l'occurrence la fibre, est enrobé par une matrice de module plus faible (l'ensimage). Ainsi, la chute de module entre 20°C et 250°C, accompagnée d'une très faible perte de masse (<0,5 % **Figure IV-2 courbe 2**), est liée au ramollissement de l'ensimage. L'augmentation de module observée entre 250°C et 650°C, accompagnée d'une perte de masse importante de l'ordre de 1,5 %, est liée à l'élimination de l'ensimage. En effet après le désensimage, le module d'élasticité mesuré par ultrasons est celui de la fibre seule. L'analyse thermique différentielle (**Figure IV-2 courbe 1**) révèle un évènement exothermique entre 200°C et 500°C correspondant à la décomposition des substances organiques d'enrobage des fibres. De 650°C à 750°C, le module chute à cause à la transition vitreuse des fibres de verre à 650°C. Enfin, au cours du refroidissement, on observe une augmentation de module correspondant à la variation de module d'Young intrinsèque des fibres de verre en fonction de la température. A 20°C, le module de la fibre désensimée est de 83 GPa.



**Figure IV-1:** Evolution du module d'Young au cours du traitement thermique jusqu'à 750°C des fibres de verre (Cem-fil Roving)

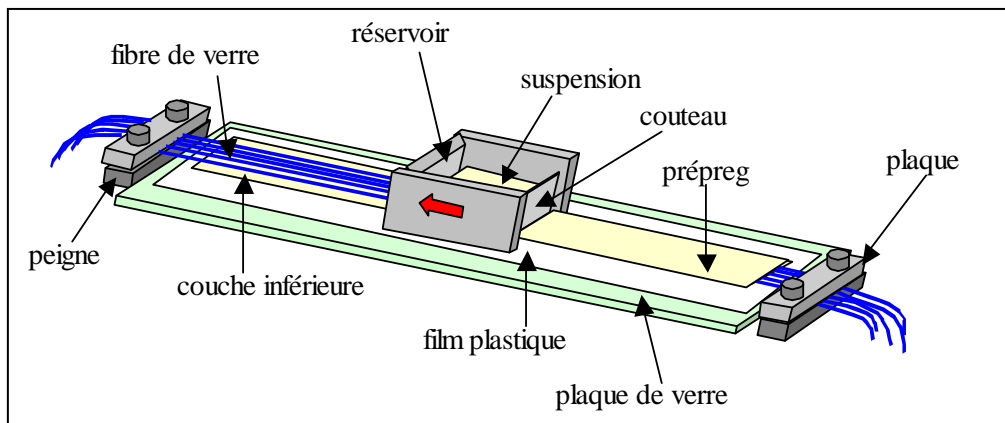


**Figure IV-2** ATD (courbe 1) et ATG (courbe 2) sur fibres de verre (Cem-fil Roving)

## IV.1.2 Elaboration des composites

La **Figure IV-3** présente le schéma du dispositif utilisé pour la fabrication des prépregs par la technique de coulage en bande. Cette fabrication se déroule en quatre étapes [2][3][4] :

- alignement des fibres ;
- traitements chimiques des fibres ;
- imprégnation des fibres avec la suspension par coulage en bande ;
- hydratation et empilement des prépregs.



**Figure IV-3** : Schéma de principe d'élaboration de composite par coulage en bande

### IV.1.2.1 Alignement des fibres

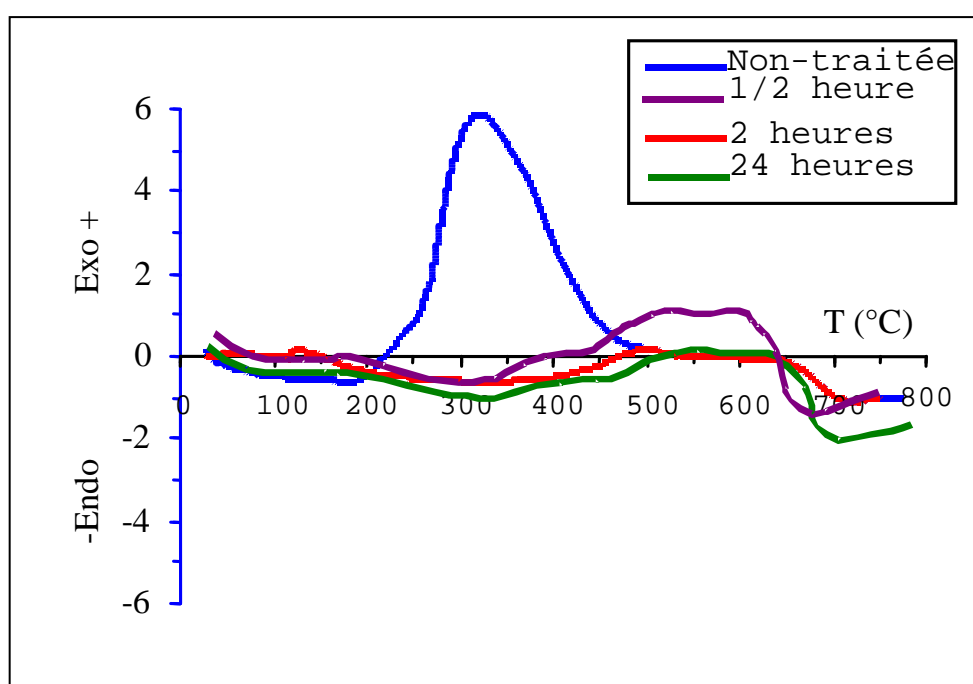
L'alignement des fibres s'effectue entre deux peignes dans lesquels ont été pratiquées des entailles de 0,5 mm de largeur destinées au passage des fibres. Le pas entre deux entailles successives sur le peigne est de 1 mm. Notons qu'il est possible de modifier cette distance pour faire varier la fraction volumique de fibres. Sur chaque peigne, une plaque permet de fixer les fibres après alignement. Enfin, un système de vis permet d'écarter un des peignes de la plaque de verre pour mettre les fibres en légère tension.

### IV.1.2.2 Traitements chimiques des fibres

Avant l'imprégnation par la suspension, les fibres de verre sont désensimées par un premier traitement chimique, étape destinée à éliminer l'ensimage qui les protège. C'est une opération importante dans l'élaboration d'un composite. En effet, la dégradation de l'ensimage par traitement thermique laisserait des résidus carbonés responsables d'une décohésion entre la fibre et la matrice, fragilisant ainsi le matériau. Un second traitement chimique est utilisé pour améliorer le mouillage des fibres par la suspension.

#### IV.1.2.2.1 Désensimage

Préalablement alignées, les fibres sont plongées dans un bac rempli d'un mélange de méthyléthyl cétone et d'éthanol (MEK/EtOH). L'analyse thermique différentielle montre qu'après une demi-heure de traitement dans le mélange MEK/EtOH, le phénomène exothermique correspondant à la dégradation de l'ensimage n'apparaît plus (**Figure IV-4**). Nous avons fixé la durée de traitement du désensimage à 2 heures.



**Figure IV-4 :** ATD sur fibres de verre (Cem-fil Roving) n'ayant pas subi de traitement chimique et sur des fibres traitées avec un mélange MEK/EtOH pendant différentes durées

#### **IV.1.2.2 Utilisation d'agent mouillant**

Le terme « mouillant » désigne ici un agent tensio-actif, c'est-à-dire un composé chimique capable d'abaisser la tension superficielle,  $\gamma_{lv}$ , du liquide dans lequel il est introduit. Il en résulte notamment une diminution de l'angle de mouillage et donc une amélioration du mouillage du solide par le liquide. Le produit retenu est le BYK-348 (**annexe 7**). Il a été choisi car il est soluble dans l'eau et n'influe pas sur la prise du ciment.

Après avoir été désensimées dans le mélange MEK/EtOH, les fibres sont rincées à l'eau et séchées. Les torons alignés sur la plaque de verre sont à nouveau placés dans un bac contenant une solution à 0,3 % massique de BYK-348 pendant deux heures. Après séchage à l'air libre, le dispositif est prêt pour le coulage.

#### **IV.1.2.3 Imprégnation des fibres avec la suspension par coulage en bande**

L'imprégnation des fibres par la suspension est réalisée en plusieurs étapes. Une première bande de 500  $\mu\text{m}$  est déposée par le glissement du sabot mobile, rempli de suspension, sur la plaque de verre. Sur cette première couche sont déposées les fibres préalablement alignées et tenues entre les peignes. L'ensemble est ensuite recouvert par une seconde couche de même épaisseur que la première bande. C'est ce que nous appelons un préimprégné ou prépreg. Le réglage de la hauteur de couteau du réservoir permet également de fixer la fraction volumique de fibres. La viscosité de la suspension influe énormément sur la qualité de l'imprégnation. Afin de rechercher la viscosité conduisant à une imprégnation optimale des torons de fibres, des essais avec trois suspensions différentes, A, B et C, ont été entrepris et le taux d'imprégnation surfacique du toron par la suspension a été déterminé et assimilé au taux d'imprégnation volumique. La détermination du taux d'imprégnation a été effectuée par microscopie électronique à balayage sur une section de prépreg, l'analyse EDS (energy disperse spectrometry) permettant de définir les zones imprégnées des zones non imprégnées du toron de fibres observé. En déterminant le nombre de pixels correspondant à chacune de ces zones, on détermine la proportion surfacique de chacune d'elles que nous considérerons par la suite comme étant le taux d'imprégnation du toron.

Ces trois suspensions se distinguent par la quantité de solvant utilisée, c'est-à-dire par la valeur du rapport E/C respectivement 0,27 ; 0,3 ; 0,35, pour les suspensions A, B, C. La

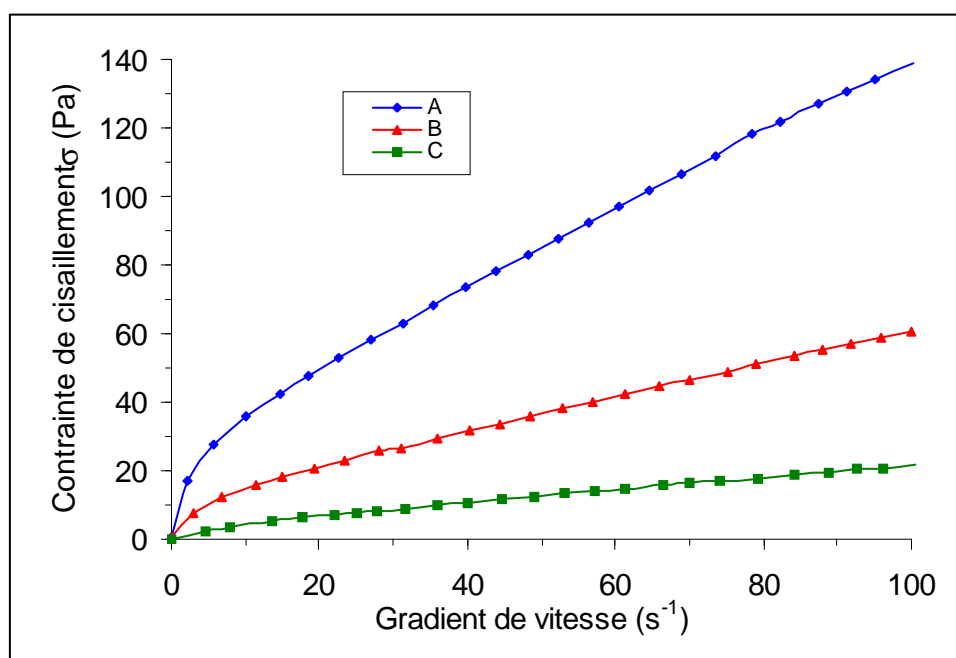


**Figure IV-5** présente les courbes rhéologiques correspondantes. Il s'agit d'un comportement rhéofluidifiant que nous pouvons analyser à partir du modèle de Herschel-Bulkley (**chap. II, § II.2.5, équation II.3**). Les valeurs de la contrainte seuil,  $\tau_0$ , de l'indice de consistance,  $K$ , et de l'indice d'écoulement,  $n$ , sont donnés dans le **Tableau IV.3**.

La suspension A est la plus visqueuse ( $\eta = 1,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  pour  $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ ) et elle présente un comportement rhéofluidifiant plus marqué que les suspensions B et C. La valeur calculée de l'exposant  $n$  du modèle de Herschel-Bulkley est égale à 0,65 et celles calculées pour les suspensions B et C sont égales à 0,72 et 0,82 (**Tableau IV.3**). Les suspensions B et C ont un comportement rhéologique qui se rapproche du comportement newtonien.

Suspension E/C	Contrainte seuil : $\tau_0$ (Pa)	Indice de consistance : $K$ (Pa.s)	Indice d'écoulement : $n$
A (0,27)	<b>2,5</b>	<b>5,5</b>	<b>0,65</b>
B (0,3)	<b>1</b>	<b>2,8</b>	<b>0,72</b>
C (0,35)	<b>0,37</b>	<b>0,54</b>	<b>0,83</b>

**Tableau IV.3** : Contrainte seuil,  $\tau_0$ , indice de consistance,  $K$  et indice d'écoulement,  $n$ , calculés d'après le modèle de Herschel-Bulkley pour les suspensions A, B et C

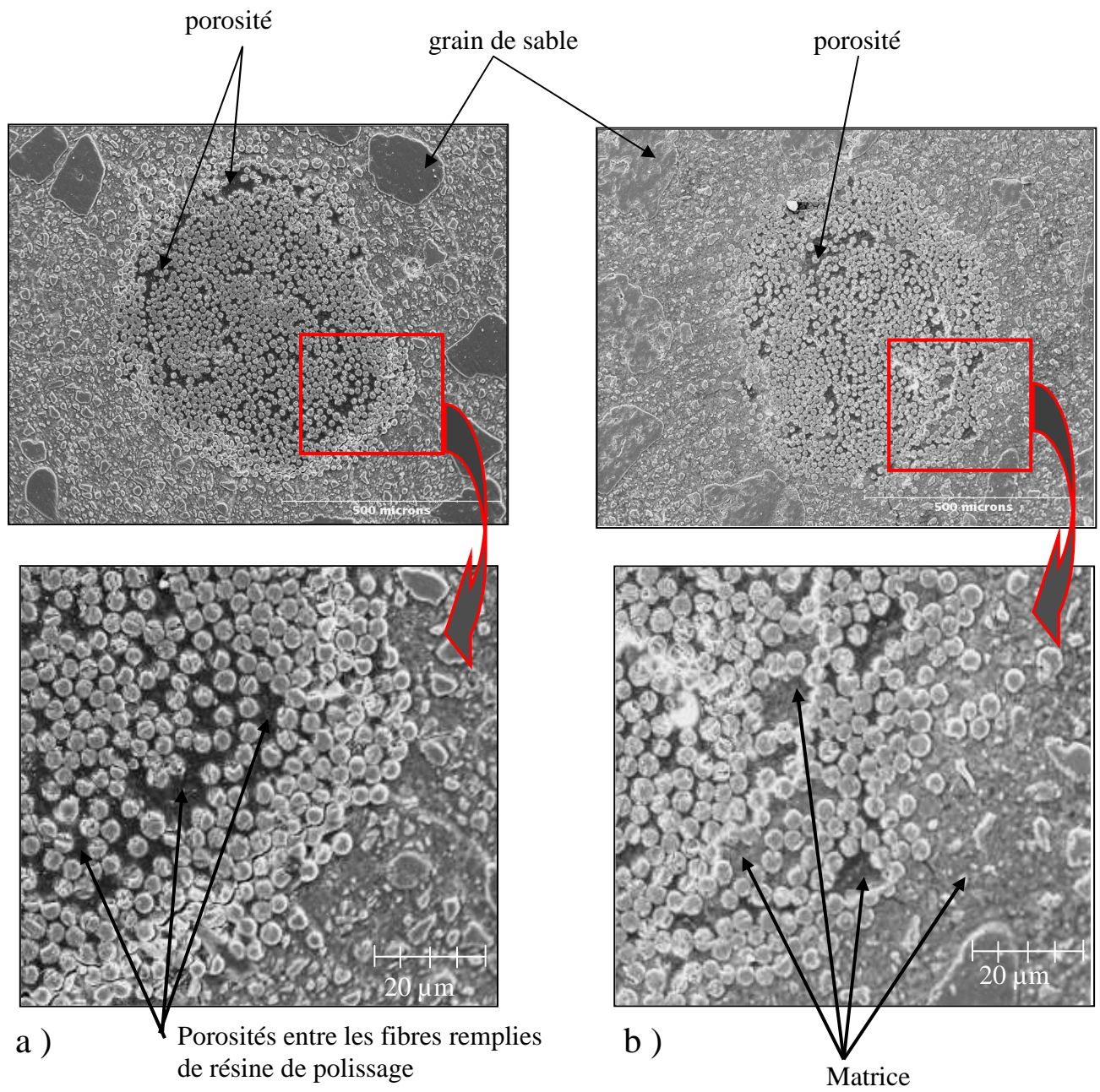


**Figure IV-5** : Comportement rhéologique des suspensions A, B et C

La **Figure IV-6** présente les micrographies d'une vue en coupe de ces prépregs. Seuls sont présentés les prépregs issus des suspensions A et B. En effet, dans le cas de la suspension C de plus faible viscosité, les particules de ciment et de sable sédimentent rapidement, l'eau s'évapore avant même le durcissement des bandes. Cette suspension a donc été abandonnée.

La suspension A ne conduit pas à une imprégnation satisfaisante car l'infiltration est localisée à la périphérie des torons. Ce résultat peut s'expliquer par la viscosité élevée et le comportement rhéologique fortement rhéofluidifiant de cette suspension (**Tableau IV.3**) : d'une part, le cisaillement entre le couteau du sabot de coulage et le toron de fibres permet seulement d'abaisser la viscosité de la suspension à 1,5 Pa.s, ce qui ne permet qu'un début d'imprégnation ; d'autre part, après le passage du sabot, la viscosité est trop élevée ( $> 3,5$  Pa.s) pour permettre à la suspension de s'infiltrer dans les torons avant la prise et le durcissement (**Figure IV-6.a**).

L'imprégnation des fibres avec la suspension B de viscosité égale à 0,5 Pa.s ( $\dot{\gamma}=20 \text{ s}^{-1}$ ) est la meilleure, malgré la présence de quelques zones de porosité à l'intérieur des torons de fibres (**Figure IV-6.b**). Cette porosité serait en partie due au fait que les torons de fibres sont légèrement torsadés ce qui ne facilite pas la pénétration de la suspension. En effet, la suspension B, coulée avec une vitesse de 1,2 m / min en une couche de 0,5 mm d'épaisseur, présente une viscosité de 0,5 Pa.s lors de son cisaillement entre le support et le couteau du sabot de coulage(cf **Chap III, équation III.8**). Cette viscosité permet une bonne pénétration à l'intérieur du toron, après le passage du couteau du sabot, la viscosité de la suspension est suffisamment faible pour que la pénétration à l'intérieur des torons se poursuive avant la prise hydraulique de la suspension [5][6]. La suspension B offre, par conséquent, un compromis intéressant pour remplir les torons de façon satisfaisante (viscosité faible au passage du sabot) et éviter une sédimentation trop importante et une évaporation de l'eau avant la prise hydraulique du ciment dans les bandes. Le taux d'imprégnation obtenu avec la suspension B est de 60 %.



**Figure IV-6** : Micrographies de préregs élaborés à partir des suspensions A (a) et B

(b)

#### **IV.1.2.4 Hydratation et empilement de prépregs**

Une heure après l'imprégnation des fibres, les prépregs sont placés dans les bacs d'hydratation remplis d'eau à 20°C pendant 96 heures et retournés de 180° toutes les douze heures afin d'obtenir une hydratation homogène. Une fois les prépregs ainsi hydratés, ceux-ci sont découpés à la scie, en plaque de 100 mm x 100 mm. Le composite final est obtenu par empilement des prépregs, liés entre eux par une couche de matrice, d'épaisseur égale à environ 200 µm, et hydratée pendant la même durée dans un bac à 20°C. Nous élaborons ainsi deux types de composites :

- des composites unidirectionnels 1D, où deux prépregs sont empilés avec les fibres alignées dans le même sens ;
- des composites à plis croisés bidirectionnels 2D, où trois prépregs sont empilés avec les fibres disposées à 90° les unes des autres, d'un prépreg à celui qui lui est immédiatement adjacent.

### **IV.1.3 Caractérisation thermomécanique des composites unidirectionnels**

Il s'agit du suivi du module d'Young en fonction de la température et d'essais mécaniques à 20°C sur des éprouvettes préalablement traitées thermiquement. L'objectif de cette partie est, d'une part, d'étudier la résistance mécanique des composites en fonction de la fraction volumique des fibres, d'autre part, de suivre le comportement mécanique des composites au cours de la déshydratation et d'établir des relations avec celui de la matrice seule vu au chapitre précédent.

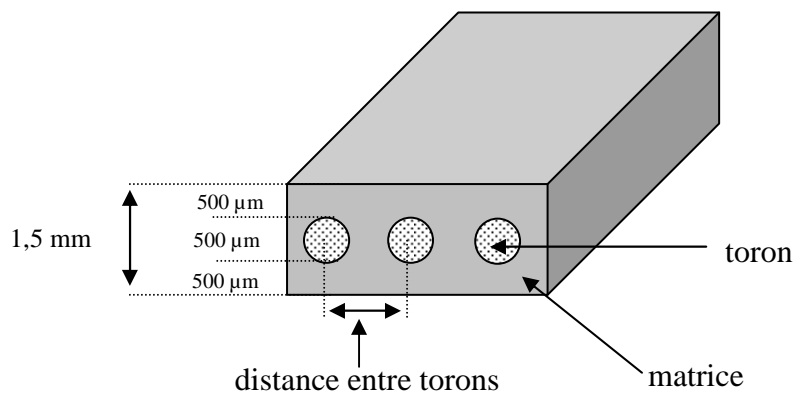
#### **IV.1.3.1 Influence de la fraction volumique de fibres sur les propriétés mécaniques des prépregs**

La taille des torons influe sur la résistance à la rupture et sur l'état de surface des prépregs de faible épaisseur. Lorsque les couches enrobant les fibres sont d'épaisseur inférieure à 500 µm, le prépreg se fissure au cours des manipulations le long des torons de fibres. Ainsi avec des torons d'environ 500 µm de diamètre et un sable de granulométrie inférieure à 125 µm, la hauteur du couteau, permettant d'avoir un prépreg manipulable, doit être au minimum égale à 600 µm.

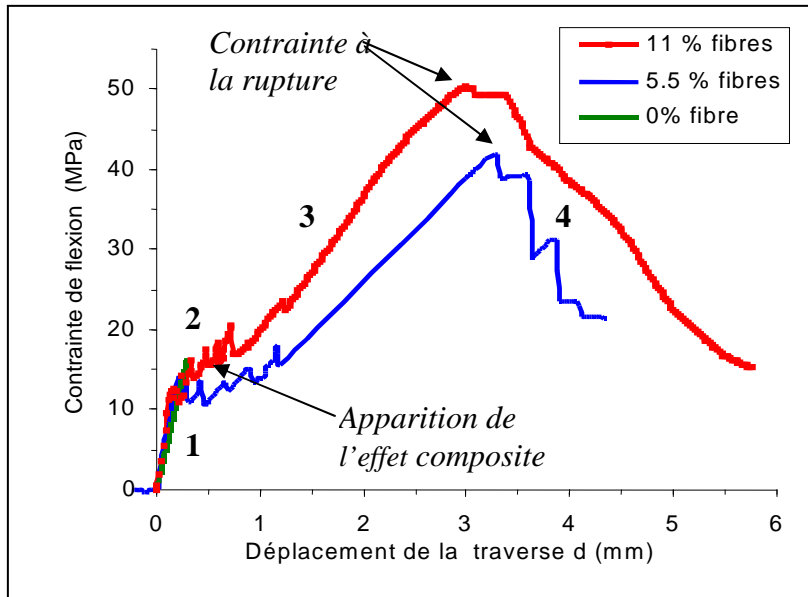
L'épaisseur des prépregs (la hauteur du couteau du réservoir) étant fixée pour assurer une tenue mécanique suffisante, il est possible de faire varier la fraction volumique des fibres en jouant sur l'intervalle entre deux torons successifs au cours de l'alignement des fibres sur les peignes (**Figure IV-7**). Afin de déterminer la fraction volumique optimale de fibres d'un point de vue résistance à la rupture, des essais mécaniques en flexion 4 points en fonction de la fraction volumique de fibres dans les prépregs ont été réalisés. Il est à noter que le terme fraction volumique de fibres,  $v_f$ , indique la fraction volumique de torons de fibres dans la prépreg (**Tableau IV.4**).

Fraction volumique (%)	Distance entre torons (mm)	Epaisseur du prépreg (mm)
0		1,5
1,4	7	1,5
2,8	5	1,5
5,5	3	1,5
11	1	1,5
15	0,9	1,5

**Tableau IV.4** : Paramètres des différents prépregs réalisés



**Figure IV-7** : Schéma d'un prépreg



**Figure IV-8:** Comportement mécanique de prépregs hydratés à 20°C en flexion 4 points en fonction de la fraction volumique de fibres

La fraction volumique maximum permettant une infiltration convenable de la matrice à travers les fibres est de 11 %. En effet le diamètre du toron de fibre étant d'environ 500  $\mu\text{m}$ , lorsque l'intervalle entre deux torons successifs est inférieur à 1 mm, l'infiltration de la suspension entre les torons n'est plus possible ou se produit difficilement. C'est le cas des fraction volumiques de fibres supérieures 11 % (**Tableau IV.4, Figure IV-7**). Les essais mécaniques ont été effectués sur des échantillons de fraction volumique de fibres comprise entre 0 et 11 %. Le comportement mécanique de prépregs hydratés à 20°C en flexion 4 points présente plusieurs domaines (**Figure IV-8**) correspondant un comportement composite classique [7]:

1. déformation élastique du composite,
2. multifissuration de la matrice,
3. transfert progressif de la charge sur les fibres et saturation de la fissuration,
4. rupture contrôlée du matériau correspondant à la destruction progressive des fibres.

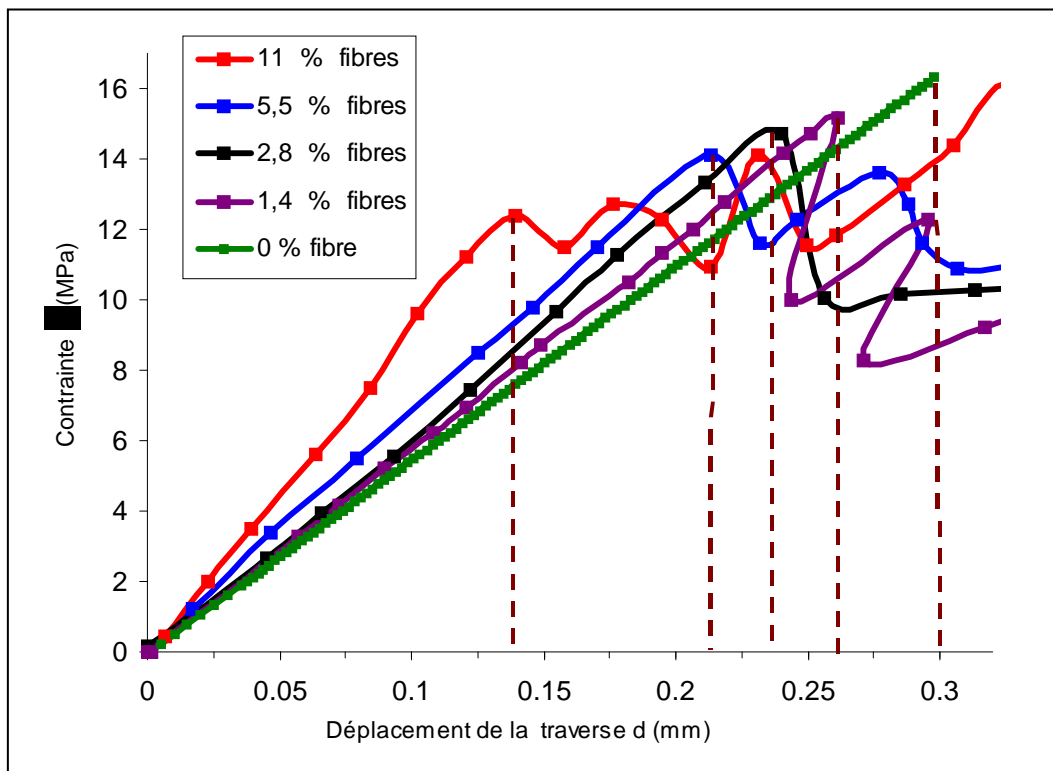
La contrainte maximale à la rupture pour chaque échantillon est d'autant plus importante que la fraction volumique de fibres est élevée. Bien que les courbes contrainte-déplacement ne permettent pas de calculer le module d'Young, l'observation du domaine élastique pour des

fractions volumiques croissantes de fibres (**Figure IV-9**) montre que, le module de la matrice sable-ciment étant inférieur à celui des fibres, la pente des courbes dans le domaine élastique linéaire augmente avec la fraction volumique de fibres. Dans ce domaine, la pente est proportionnelle au module d'Young donnée par une loi de mélange (hypothèse de Voigt, valable pour un composites unidirectionnel) :

$$E_c = E_m v_m + E_f v_f \quad (\text{IV.1})$$

où  $E_f$  et  $E_m$  sont respectivement les modules d'Young des fibres et de la matrice,  $v_f$  et  $v_m$  les fractions volumiques correspondantes.

Nous notons aussi que, plus la fraction volumique des fibres augmente, plus le déplacement de la traverse donc la déformation de l'éprouvette en flexion est faible à l'apparition de "l'effet composite" et plus la contrainte seuil à laquelle apparaît cet effet est faible (**Tableau IV.5**). En outre, dans la zone 3 de la **Figure IV-8**, où la loi de comportement tend vers  $E_f v_f$ , la pente de la courbe expérimentale augmente logiquement avec le taux de fibres.



**Figure IV-9** : Domaine élastique du comportement mécanique de prépregs hydratés 20°C en flexion 4 points en fonction de la fraction volumique de fibres

Fraction volumique(%)	Contrainte à la rupture du prépreg (MPa)	Contrainte d'apparition de l'effet composite (MPa)	Déplacement à l'apparition de l'effet composite (mm)
0	16,3	16,3	0,29
1,4	15,5	14,4	0,26
2,8	27,0	14,1	0,23
5,5	41,9	12,6	0,21
11	50,2	12,4	0,14

**Tableau IV.5 :** *Contrainte et déplacement de la traverse à l'apparition de l'effet composite (données extraites de la Figure IV-9 ) et contrainte à la rupture du prépreg (données extraites de la Figure IV-8) en fonction de la fraction volumique de fibres*

Ces résultats montrent que le meilleur renforcement correspond aux les fractions volumiques les plus élevées, dans la limite des possibilités expérimentales. C'est donc la valeur maximale, 11 %, qui a été retenue par la suite.

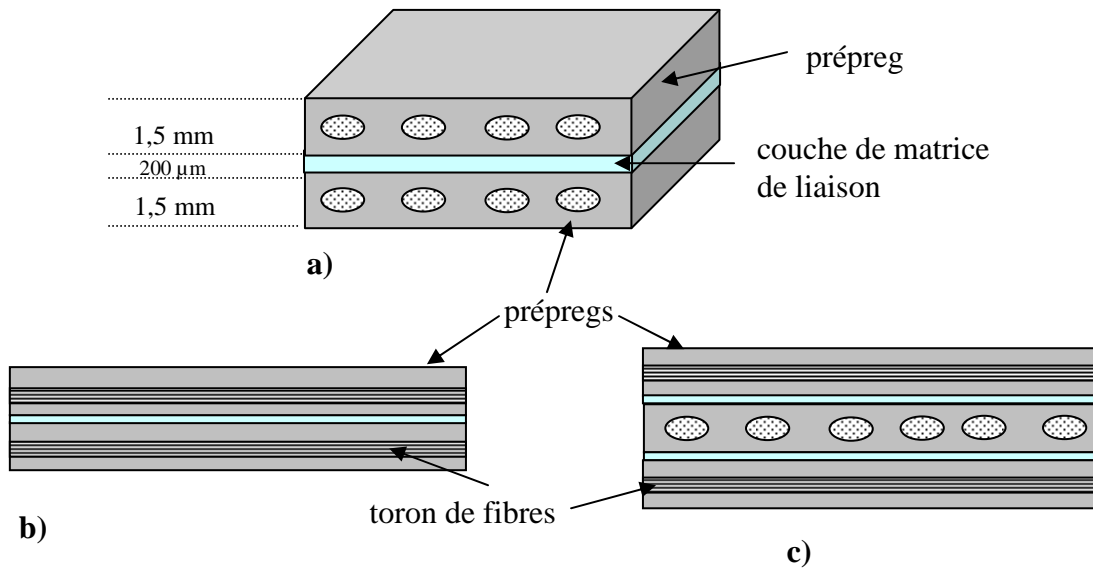
#### **IV.1.3.2 Comportement mécanique des composites élaborés à partir des prépregs**

La **Figure IV-11** présente le comportement mécanique d'un prépreg comparé au comportement d'un composite formé par l'empilement de deux prépregs en configuration 1D et de trois prépregs en configuration 2D conformément à la procédure décrite au § **IV.1.2.3**. Pour une fraction volumique de fibres de 11 % par prépreg, ces configurations conduisent à une fraction volumique de fibres de 10 % pour un composite bi-couches 1D et de 9 % pour un composite tri-couches 2D.

L'analyse de ces courbes permet de voir que la pente dans le domaine élastique de la déformation est pratiquement la même pour le prépreg et pour le composite 1D, ce qui est logique compte tenu de la faible différence de fraction volumique. Comme dans le cas des prépregs, les essais de flexion sur les composites 1D et 2D font apparaître une non linéarité de la courbe  $\sigma = f(d)$  (effet composite), qui ne peut cependant être comparée directement avec les résultats des prépregs. En effet, l'essai conduit à mettre en traction la couche inférieure et en compression la couche supérieure qui ont des constitutions différentes suivant qu'il s'agit d'un prépregs ou composite 1D ou d'un composite 2D. Le résultat est une augmentation apparente



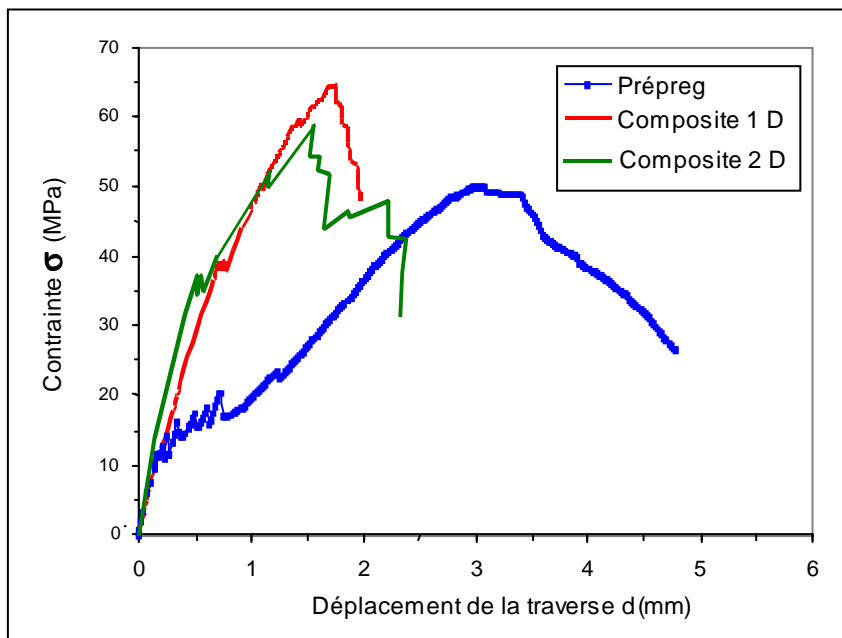
de la résistance et une diminution de la déformation à la rupture en flexion pour les composites.



**Figure IV-10** : Schéma de composites

*a, b* : composite bi-couches 1D

*c* : composite tri-couches 2D



**Figure IV-11** : Comportement mécanique d'un préreg, d'un composite bi-couches 1D et tri-couches 2D

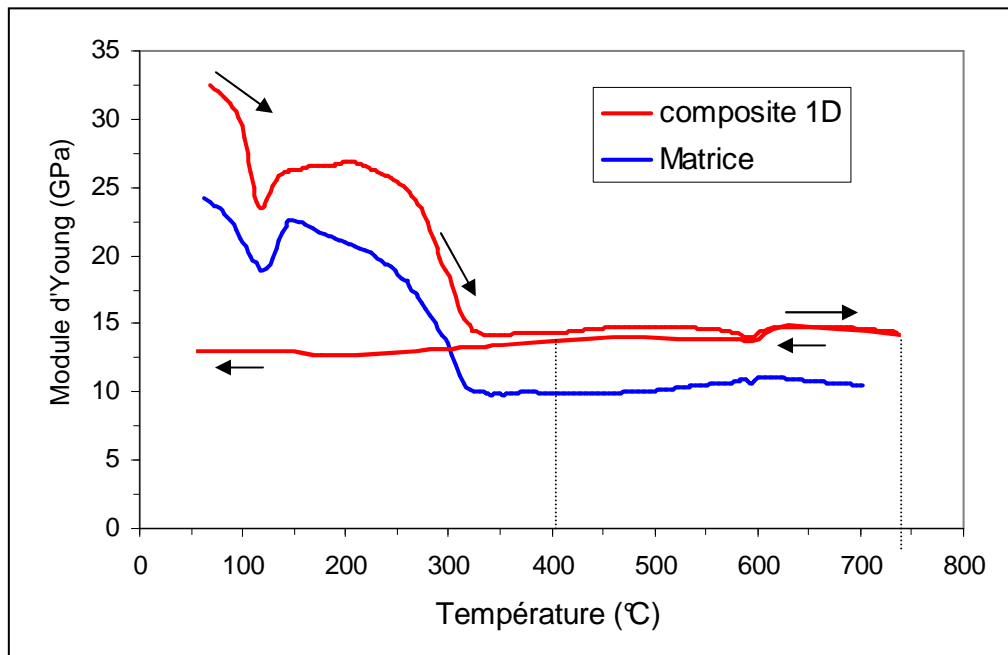


### IV.1.3.3 Evolution des propriétés mécaniques des composites 1D bi-couches au cours d'un traitement thermique de déshydratation

#### IV.1.3.3.1 Evolution du module d'Young

La **Figure IV-12** présente l'évolution du module d'Young en fonction de la température jusqu'à 735°C, température maximum supportable pour les fibres. Il apparaît qu'entre 20 et 400°C, le module d'Young du composite 1D présente une évolution similaire à celle du module de la matrice sans fibre dans le domaine "basse température", décrite dans le **Chap. III, § III.5.1**. Cependant, les valeurs du module restent toujours supérieures compte tenu du module plus élevé des fibres. Les phénomènes à l'origine des variations observés sont les mêmes que dans la matrice : déshydratation des hydrates métastables, conversion d'hydrates métastables en hydrates stables et formation d'hydrates stables à partir des phases anhydres, puis déshydratation des hydrates stables.

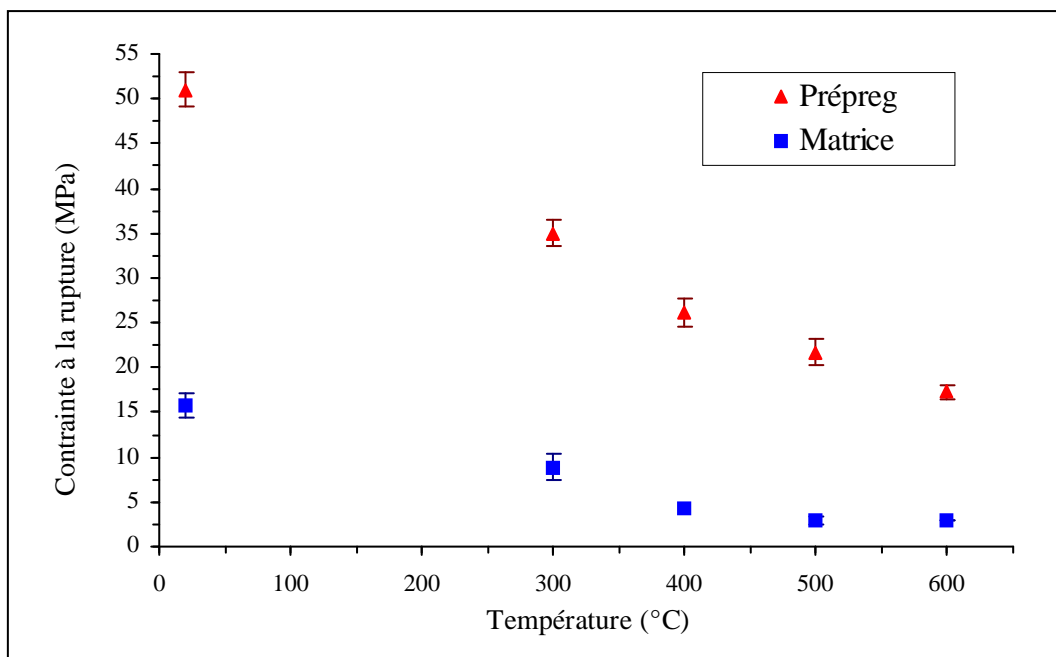
Entre 400°C et 700°C, une constance des valeurs de module est observée, à l'exception d'un léger effet au voisinage de la température de transformation allotropique du quartz (~600°C). Un refroidissement à partir de 735 °C montre que le matériau à l'état déshydraté présente un faible module d'élasticité (13 GPa) par rapport à celui de l'état hydraté (33 GPa).



**Figure IV-12** : Evolution du module d'Young d'un composite bi-couches 1D comparée à celle de la matrice (Cf. Figure III.20)

#### IV.1.3.3.2 Evolution de la résistance mécanique à la rupture de prépregs en fonction de la température de traitement thermique.

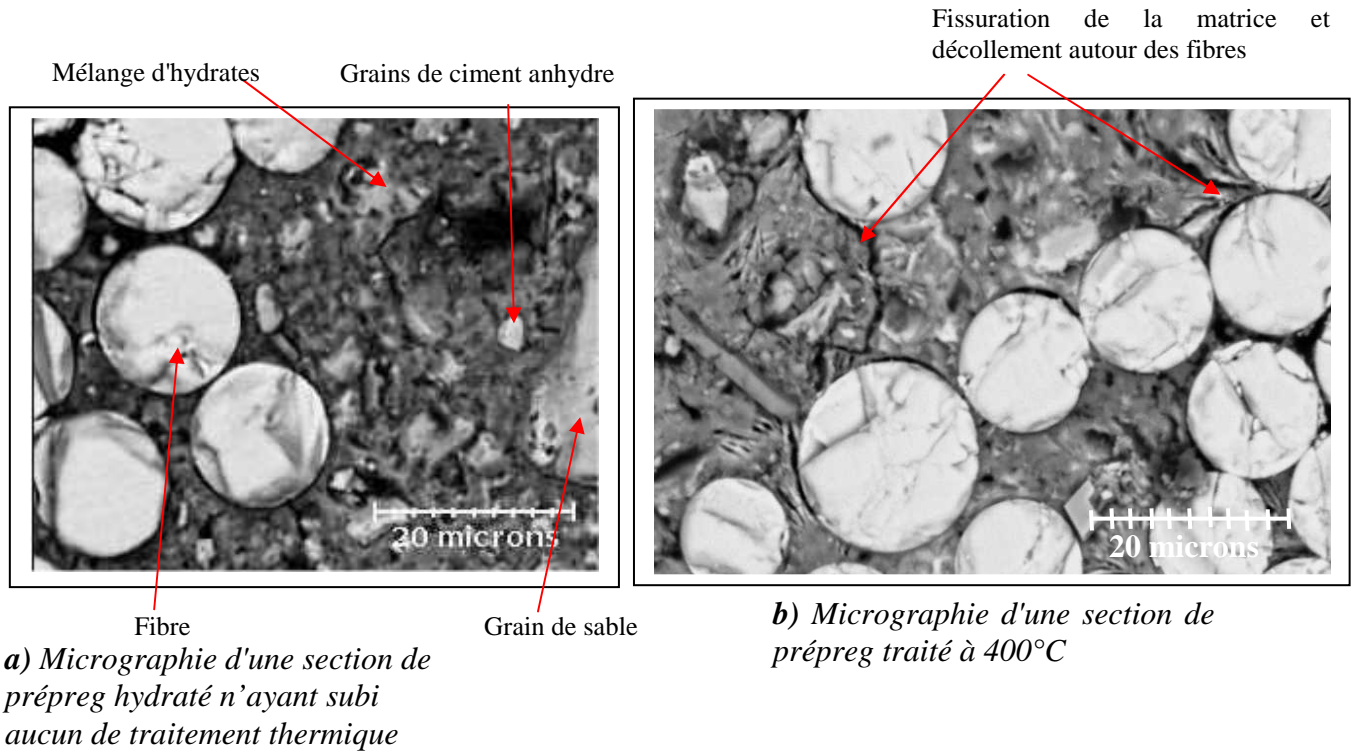
Des essais mécaniques réalisés à 20°C sur des prépregs traités à différentes températures permettent de suivre l'évolution de la contrainte à la rupture après déshydratation (**Figure IV-13**). Comme pour la matrice sable-ciment, les transformations physico-chimiques intervenant dans le matériau au cours du traitement (déshydratation, conversion et destruction des hydrates) influent sur les propriétés mécaniques des composites. Cependant, les éprouvettes traitées entre 20 et 600°C, ont une contrainte à la rupture toujours plus grande pour le prépreg que pour la matrice et, dans tous les cas, elles présentent un comportement mécanique typique d'un matériau composite. Si nous nous intéressons plus particulièrement à la gamme de température 400-600°C (après déshydratation), la résistance du composite conserve un niveau convenable (22 GPa à 500°C), alors que la matrice n'a plus aucune tenu mécanique (3 GPa à 500°C).



**Figure IV-13 :** Contraintes à la rupture en flexion 4 points mesurées à 20°C sur des échantillons ayant subi différents traitements thermiques

#### IV.1.4 Evolution de l'interface fibre-matrice après déshydratation

L'évolution de l'interface entre la fibre de verre et la matrice en fonction de la température de traitement thermique, est suivie à l'aide d'observations faites au microscope électronique à balayage sur des sections de prépregs préalablement frittées à différentes températures.



**Figure IV-14 :** Micrographies de prépregs traités à différentes températures

Une micrographie réalisée sur une section de prépreg hydraté n'ayant subi aucun traitement thermique (**Figure IV-14 a**) montre des fibres bien enserrées dans la matrice non

fissurée (**Figure IV-6**). La cartographie chimique ne révèle pas de diffusion d'éléments chimiques contenus dans les fibres vers la matrice et vice versa.

Sur une section de prépreg ayant subi un traitement thermique de déshydratation à 400°C (**Figure IV-14 b**), nous remarquons un décollement de la matrice autour des fibres à cause de la décomposition des hydrates. Pour des températures de traitement supérieures à 500°C, la cartographie chimique indique une légère diffusion de silicium et de sodium dans la matrice au voisinage des fibres, provenant d'un début de décomposition des fibres. Pour des températures supérieures à 650°C, le décollement fibre-matrice s'accroît à cause de la rétraction des fibres, suivie de leur destruction (**Figure IV-14 c**).

### **IV.1.5 Conclusion**

L'objectif de cette première partie de notre travail d'élaboration de composites était de déterminer les paramètres expérimentaux nécessaires à l'élaboration d'un prépreg et d'un composite basse température à fibre de verre dont la matrice est un mélange de ciment alumineux et de sable, dans le but d'étudier plus spécifiquement le comportement lors de la déshydratation. Nous avons également caractérisé le comportement mécanique de ce composite à basse température.

Il apparaît que l'état de surface des fibres et la viscosité de la suspension sont les paramètres essentiels pour une bonne imprégnation des fibres par la suspension. En effet, la suspension doit être suffisamment fluide pour s'infiltrer rapidement dans les torons et la surface des fibres doit permettre son mouillage avec la suspension. Cela nécessite le traitement chimique préalable de désensimage et l'utilisation d'un agent mouillant.

Les essais mécaniques réalisés sur les prépregs et composites révèlent, d'une part, que le comportement de ce matériau diffère du comportement fragile de la matrice seule et que, d'autre part, la résistance à la rupture est améliorée. Les essais mécaniques effectués sur des prépregs ayant subi un traitement thermique jusqu'à 600°C montrent que la résistance à la rupture reste supérieure à celle de la matrice sans fibres et que le renforcement par les fibres après déshydratation de la matrice est efficace pour l'obtention d'une bonne tenue mécanique. Par la suite, nous allons présenter des résultats concernant un composite contenant des fibres réfractaires, permettant d'effectuer des traitements thermiques de consolidation à haute température.

## IV.2 Composite haute température : composite à fibres d'alumine

Le paragraphe précédent ayant permis de définir et de fixer les paramètres essentiels pour l'obtention de composites à fibres longues à matrice cimentaire par coulage en bande, nous allons dans celui-ci aborder un exemple d'application à la réalisation d'un composite à fibres réfractaires d'alumine pour des applications hautes températures.

### IV.2.1 Les fibres

Notre choix s'est porté sur les fibres d'alumine NEXTEL 610 commercialisées par 3M en raison du caractère réfractaire de ces fibres. Elles sont fournies sous forme de filaments regroupés en torons de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. Chaque toron contient 750 unités de 10 à 12  $\mu\text{m}$  ensimées avec de l'alcool polyvinylique. Quelques propriétés communiquées par le fabricant à température ambiante et 1200°C sont regroupées dans les **Tableau IV.6** et **Tableau IV.7**.

Résistance en traction à 20°C du filament	Module d'élasticité	Composition chimique	Masse volumique	Température de décomposition
3100 MPa	380 GPa	> 99 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	3,9 $\text{g.cm}^{-3}$	2000°C

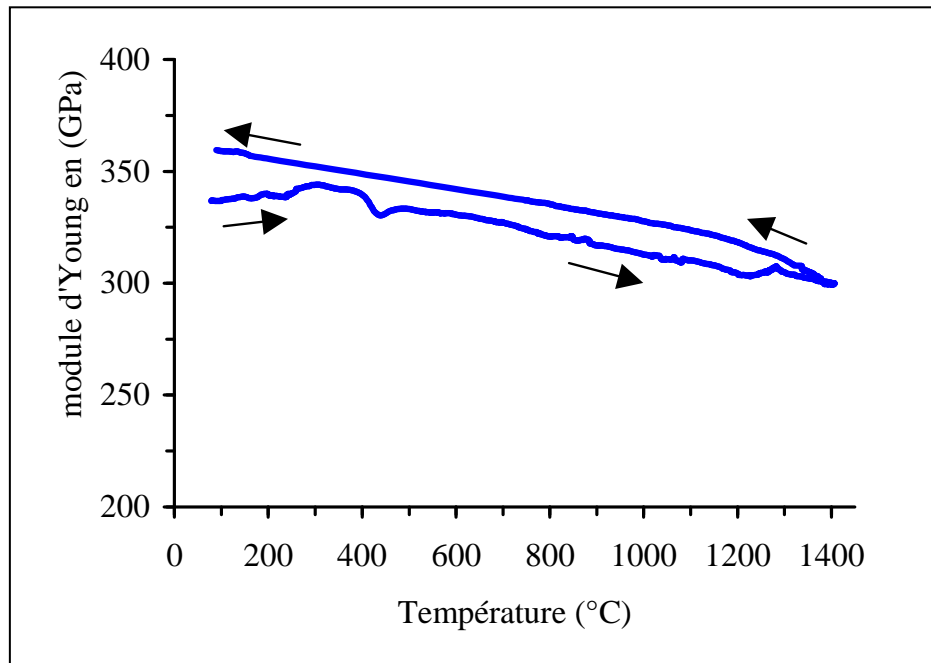
**Tableau IV.6** : Quelques propriétés des fibres d'alumine NEXTEL 610 à température ambiante [8]

	Perte de résistance	Résistance en traction	Retrait
Filament	40 %	1860 MPa	
Toron 400 filaments	2 %		0,75 %

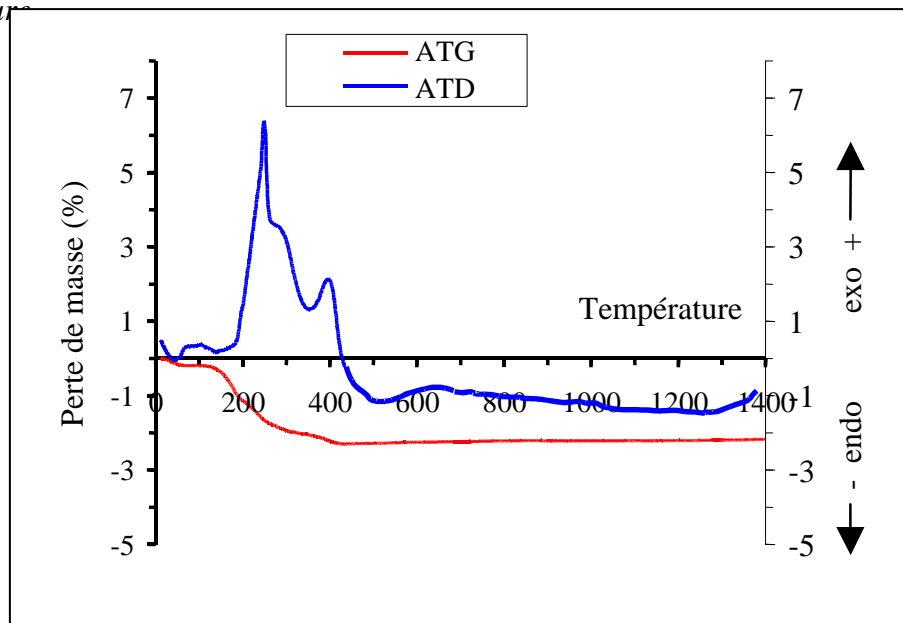
**Tableau IV.7**: Propriétés des fibres NEXTEL 610 à 1200°C [8]

Des mesures de module d'Young ont été effectuées par ultrasons (cf. **chap. II, § II.3**) au cours d'un cycle thermique entre 20°C et 1400°C. Le résultat porté sur la **Figure IV-15** montre une décroissance régulière lorsque la température augmente, sauf entre 20°C et 400° où des effets dus au ramollissement et au départ de l'ensimage sont observés. Lors de la descente en température, la courbe est conforme à la variation du module mesurée dans une alumine massive [12].

L'analyse thermo-gravimétrique confirme qu'après l'élimination de l'enrobage organique, aucun phénomène entraînant une variation de masse n'est détecté (**Figure IV-16**).



**Figure IV-15:** Evolution du module d'Young de fibres d'alumine NEXTEL 610 en fonction de la température.



**Figure IV-16 :** Analyse thermo-gravimétrique des fibres d'alumine NEXTEL 610



## IV.2.2 Viscosité des suspensions sable-ciment utilisées pour la réalisation de la matrice

La viscosité de la suspension de coulage a été optimisée en fonction des critères déjà définis par l'élaboration des composites à fibres de verre (cf. **Chap. IV, § IV.2.2.1**). Cependant, pour maximiser l'infiltration de la suspension dans les torons de fibres, deux suspensions avec  $E/C = 0,3$  et  $E/C = 0,33$  ont été utilisées pour l'élaboration des prépregs. Les paramètres des suspensions, déterminés avec le modèle de Herschel-Bulkley (**équation II.3, Chap II, § II.2.1.2.2**), sont donnés dans le **Tableau IV.8**.

Suspension E/C	Contrainte seuil $\tau_0$ (Pa)	Indice de consistance K (Pa.s)	Indice d'écoulement n
<b>0,33</b>	<b>0,4</b>	<b>1,5</b>	<b>0,8</b>
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2,8</b>	<b>0,72</b>

**Tableau IV.8** : Contrainte seuil,  $\tau_0$ , indice de consistance,  $K$  et indice d'écoulement,  $n$ , calculés d'après le modèle de Herschel-Bulkley pour les suspensions  $E/C = 0,3$  et  $E/C = 0,33$

## IV.2.3 Elaboration des composites à fibres d'alumine

Le protocole d'élaboration des composites à fibres d'alumine reste le même que celui des composites à fibres de verres. Il comprend 4 étapes :

### IV.2.3.1 L'alignement des fibres

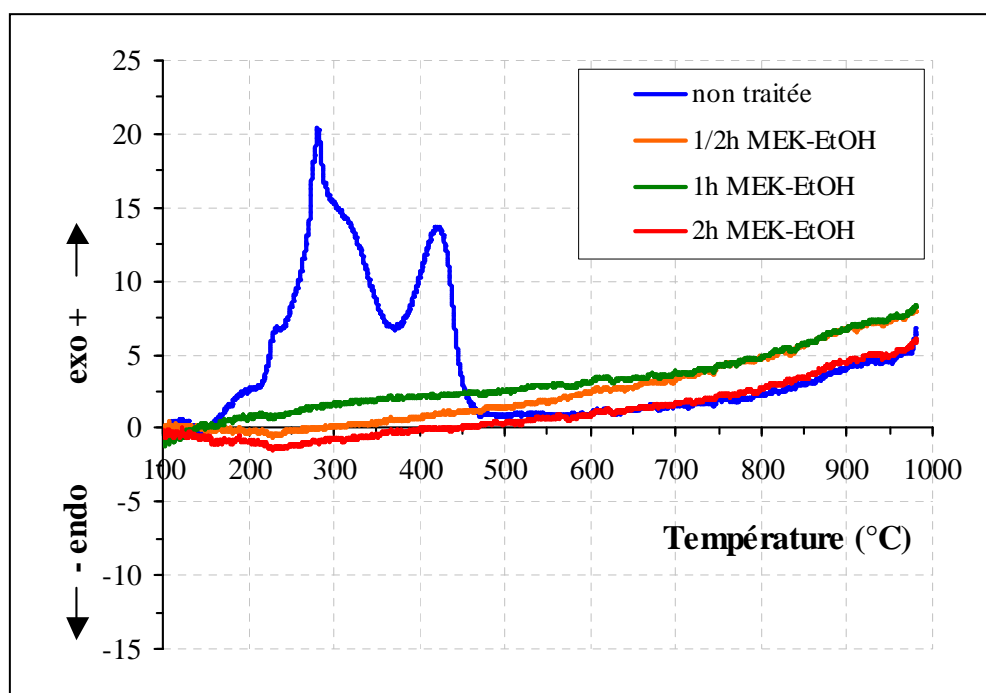
Les torons de fibres étant plus petits (200 $\mu$ m de diamètre), il est donc possible de réduire le pas entre deux torons successifs à 0,9 mm et ainsi d'augmenter la fraction volumique de fibres dans le composite. Les torons de fibres sont alignés et maintenus en légère tension entre deux peignes.

### IV.2.3.2 Traitement chimique des fibres

Le traitement chimique se fait en deux étapes, comme dans le cas des fibres de verres (cf. § IV.2.1.2).

#### - Désensimage par voie chimique.

Les fibres alignées sont immergées dans le même bain que les fibres de verres (MEK/EtOH). La **Figure IV-17** montre que l'ensimage est totalement éliminé après une demi-heure. Cependant nous choisirons, comme dans le cas des fibres de verre, 2 heures d'immersion.



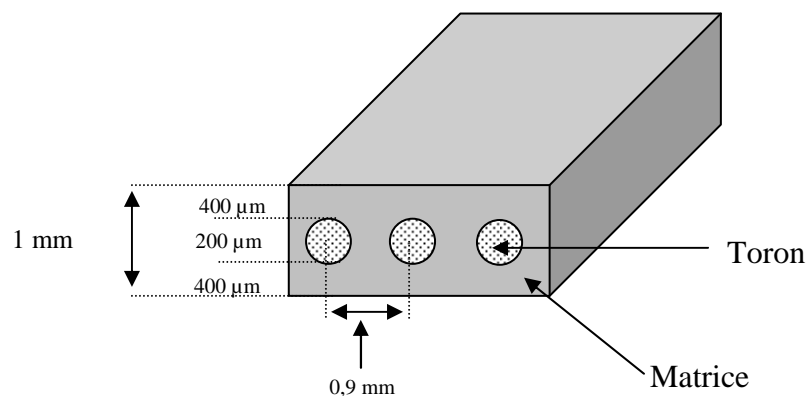
**Figure IV-17** : Analyse thermique différentielle sur fibres d'alumine (NEXTEL 610) n'ayant pas subi de traitement et sur des fibres après différentes durées de traitement au MEK/EtOH

#### - Utilisation d'agent mouillant

Après désensimage, les fibres rincées à l'eau et séchées à l'air sont imprégnées par immersion dans une solution contenant du BYK 348, afin d'abaisser la tension superficielle de l'eau et d'améliorer le mouillage et donc l'imprégnation des fibres ce qui permet de réduire la porosité au sein des torons.

### IV.2.3.3 Imprégnation des fibres par coulage en bande

Le protocole est identique à celui utilisé par les fibres de verres. Cependant, compte tenu de la faible épaisseur de torons, l'épaisseur des prépregs a pu être abaissée à 1 mm.



**Figure IV-18** : Schéma d'un prépregs à fibres d'alumine

Une première bande d'épaisseur 400 µm est déposée par le glissement du sabot mobile rempli de la suspension sur la plaque de verre. Sur cette première couche sont déposées les fibres préalablement alignées et tenues entre les peignes. L'ensemble première couche et fibres est recouvert par une seconde couche de même épaisseur (cf. **Figure IV-3**). La suspension à E/C = 0,3, légèrement plus visqueuse, est utilisée pour l'élaboration de la couche inférieure sur laquelle seront déposées les fibres, car elle doit pouvoir en supporter le poids. La suspension à E/C = 0,33, plus fluide, est utilisée pour la seconde couche, qui recouvre et infiltre les torons de fibres. On obtient un prépreg d'épaisseur comprise entre 900 µm et 1000 µm, avec une fraction volumique d'environ 15 % et un taux d'imprégnation des torons de fibres compris entre 60 % et 70 %.

### IV.2.3.4 Hydratation et empilement des prépregs

La procédure est la même que celle utilisée pour l'élaboration des composites à fibres de verre (cf. § **IV.1.2.4**).

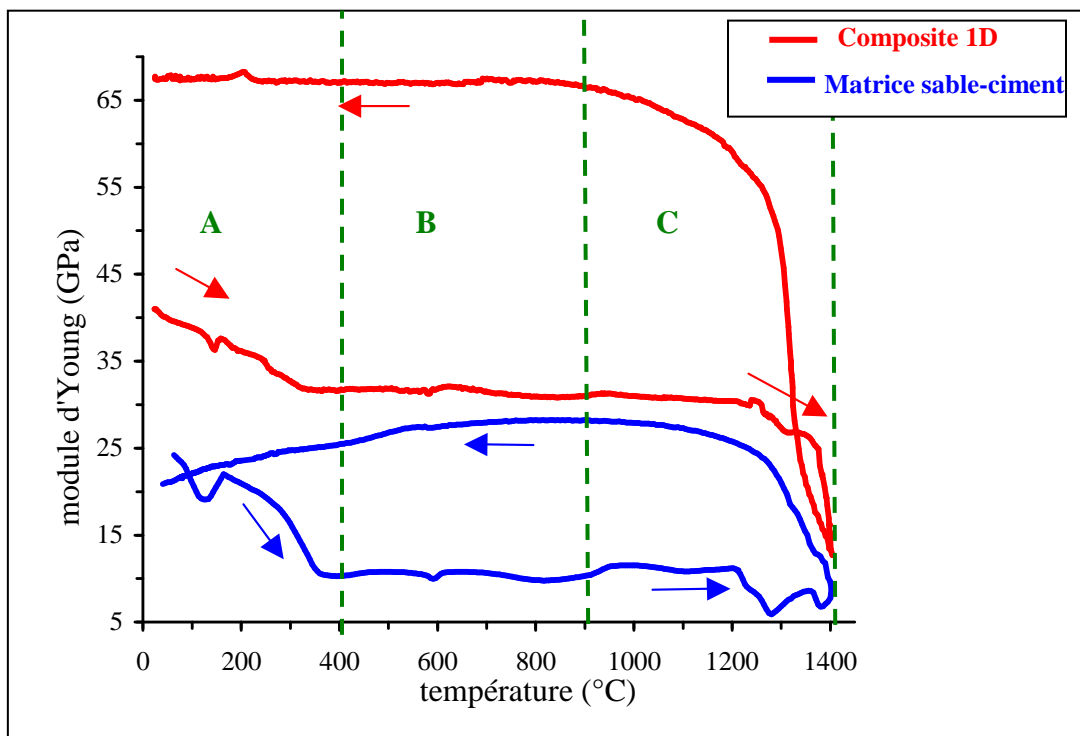
La configuration 1D (composite bi-couches) conduit à une fraction volumique de fibres de 13,6 % et la configuration 2D pour les composites tri-couches à 12,2 %.

## IV.2.4 Caractérisations thermomécaniques des composites fibres d'alumine

Le comportement du composite à l'état hydraté a été suivi via l'évolution de son module Young au cours d'un traitement thermique jusqu'à 1400°C et par essais mécaniques en flexion 4 points réalisés à 20°C sur des échantillons ayant subi un traitement thermique préalable.

### IV.2.4.1 Evolution du module d'Young en fonction de la température

L'évolution du module d'Young en fonction de la température pour un composite 1D à fibres d'alumine (**Figure IV-19**) fait apparaître 3 domaines au cours de la montée en température, A, B et C, comme la courbe d'évolution du module de la matrice (cf. **Chap. III, Figure III.20**).



**Figure IV-19** : Evolution du module d'Young d'un composite 1D bi-couches à fibres d'alumine comparée à celle du module de la matrice sable ciment en fonction de la température

La comparaison de l'évolution du module d'Young du composite 1D et de la matrice sable-ciment (cf. **Chap. III, Figure III.20**) révèle des analogies dans les mêmes domaines de températures (**Figure IV-19**). Cependant, à toutes températures, le module d'Young du composite est très supérieur à celui de la matrice, ce qui est justifié par le module plus élevé des fibres d'alumine (360 GPa cf. **Figure IV-15**).

En effet, dans le cas d'un composite 1D en traction dans le sens des fibres, l'hypothèse de Voigt de continuité des déformations permet d'appliquer la loi de mélange (**Equation IV.1**) pour évaluer le module d'Young :

A l'état hydraté :

$$E_m = 25 \text{ GPa} \quad v_m = 87 \% \quad E_f = 360 \text{ GPa} \quad v_f \sim 13 \%$$

$$E_c = 25 \times 0,864 + 360 \times 0,13 = 68,55 \text{ GPa}$$

Après frittage

$$E_m = 20 \text{ GPa} \quad v_m = 87 \% \quad E_f = 360 \text{ GPa} \quad v_f \sim 13 \%$$

$$E_c = 20 \times 0,87 + 360 \times 0,13 = 64,2 \text{ GPa}$$

Le module pour l'état hydraté calculé (68,55 GPa) est supérieur au module expérimental (41 GPa), Cette différence peut être attribuée à la porosité et aux décohésions dans la matrice. Cependant, après traitement à 1400°C, le frittage parvient à combler la porosité et minimiser les décohésions car le module calculé (64,2 GPa) est sensiblement égal au module mesuré (68 GPa) (**Figure IV-19**).

#### IV.2.4.1.1 Evolution du module d'Young au cours de la montée en température

- **domaine A "basse température" et domaine B "moyenne température"**

La courbe du module présente des phénomènes analogues à ceux observés dans la matrice à savoir :

- pour le domaine A, la déshydratation des hydrates métastables, la conversion d'hydrates métastables en hydrates stables, la formation d'hydrates stables à partir des phases anhydres et enfin la déshydratation des hydrates stables.
- Pour le domaine B, l'apparition de la mayenite  $C_{12}A_7$ , la transformation allotropique du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$  et la cristallisation du CA.

Ces transformations physico-chimiques entraînent une multifissuration de la phase cimentaire, des décohésions autour des particules de sable et autour des fibres ce qui conduit à la diminution du module d'Young (E). Cependant, cet effet est atténué pour le composite 1D en raison de la présence des fibres qui permet au matériau de conserver une rigidité très supérieure à celle de la matrice.

- **domaine C "haute température" 900°C à 1400°C**

Là encore, certains phénomènes observés proviennent de la matrice (cf. **Chap III § III.5.3**) : cristallisation de CA, disparition de  $C_{12}A_7$ , apparition d'une phase fusible. Cependant, de 1280°C à 1360 °C, la densification produite par le frittage ne masque plus l'effet de la phase fusible bien qu'il se produise un ralentissement de la chute de module. De 1360°C à 1400°C, on observe une chute plus importante du module qui peut traduire l'apparition d'une phase liquide en quantité plus importante. En effet, la présence d'alumine contenue dans les fibres favoriserait l'apparition de l'eutectique à 1380°C dans le diagramme de phase pseudo-binaire CA-S (cf **Chap. III, figure III.22**).

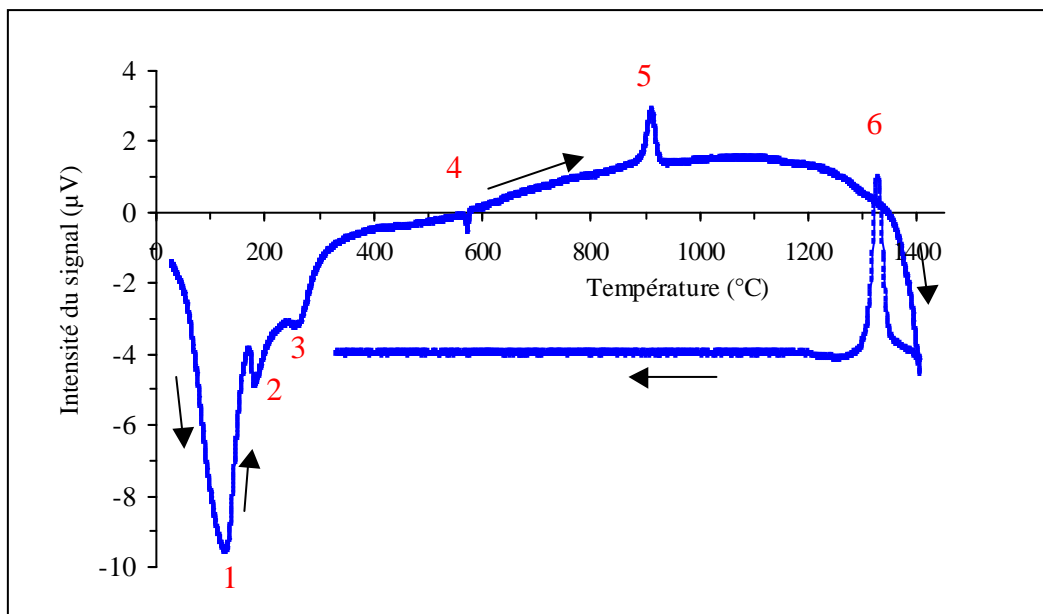
#### IV.2.4.1.2 Evolution du module d'Young au cours du refroidissement

##### - de 1400°C à 1000°C

On assiste à une augmentation très importante du module en deux étapes :

De 1400 °C à 1320°C, l'augmentation provient de l'augmentation de viscosité de la phase liquide infiltrée dans les fissures créées lors de la déshydratation du matériau, colmatant et guérissant celles-ci.

De 1320°C à 1260°C, on assiste à une amplification de la croissance du module due à la cristallisation de la phase liquide comme le révèle la courbe d'ATD de la **Figure IV-20**. Les diagrammes de phases dans ce domaine de température indiquent la disparition de la phase liquide au profit des phases solides  $C_2AS$ ,  $CA_2S$  et  $A$  à rigidité élevée, dans un domaine allant de 1380°C à 1350°C. L'augmentation du module se stabilise ensuite à partir de 1000°C.



(1) Déshydratation de  $CAH_{10}$

(2) Déshydratation de  $C_2AH_8$

(3) Déshydratation de  $AH_3$

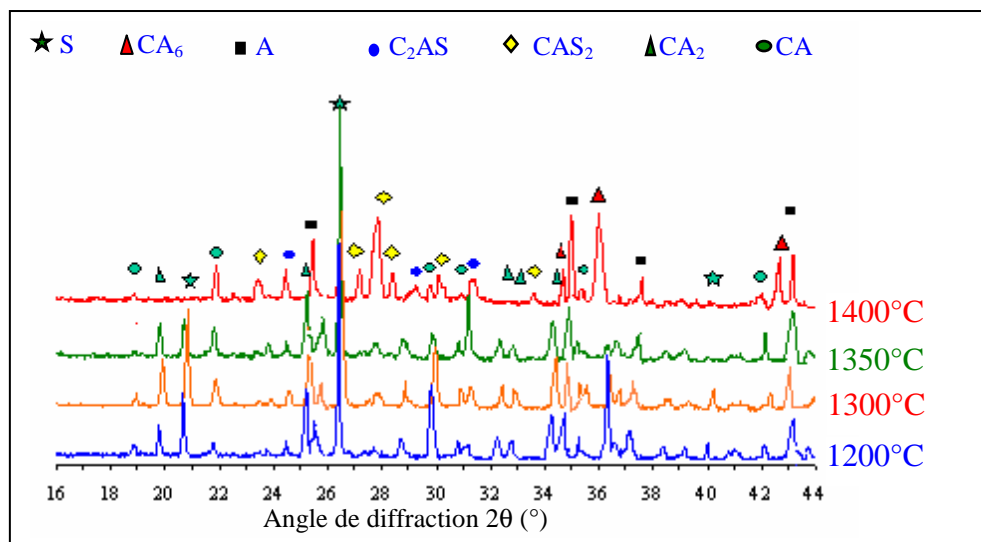
(4) Transformation quartz  $\alpha$  en quartz

(5) Cristallisation de  $CA$

(6) Cristallisation de  $C_2AS$ ,  $CAS_2$ ,  $A$

**Figure IV-20** : Analyse thermique différentielle sur un échantillon hydraté à 20 °C

Cette augmentation rapide du module d'Young au cours du refroidissement se retrouve aussi dans le cas de la matrice seule, mais il est moins important qu'avec le composite à fibres d'alumine. En effet, pour la matrice sable-ciment, le module varie de 7 GPa à 28 GPa entre 1400°C et 1000°C tandis que celui du composite 1D fibres d'alumine passe de 12 GPa à 62 GPa. Les spectres de diffraction des rayons X réalisés à 20°C sur des échantillons de composites à fibres d'alumine préalablement frittés à 1200°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C sont présentés à la **Figure IV-21**. Il apparaît qu'en plus des CA, CA<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>AS, CAS<sub>2</sub> et A, une nouvelle phase CA<sub>6</sub> fait son apparition après un traitement thermique à 1400°C. En effet, à haute température, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des fibres diffuse dans la matrice et réagit avec CaO de la matrice pour former cette nouvelle phase qui contribue par sa rigidité élevée à augmentation des valeurs de module d'Young des composites au refroidissement.



**Figure IV-21** : Spectre de diffraction des rayons X à 20 °C sur échantillons frittés de 1200°C à 1400°C

Les mesures de résistance à la rupture en flexion 4 points effectuées après traitement thermique confirment la consolidation du matériau au-delà de 1200°C (**Figure IV-22 § IV.2.4.2**)

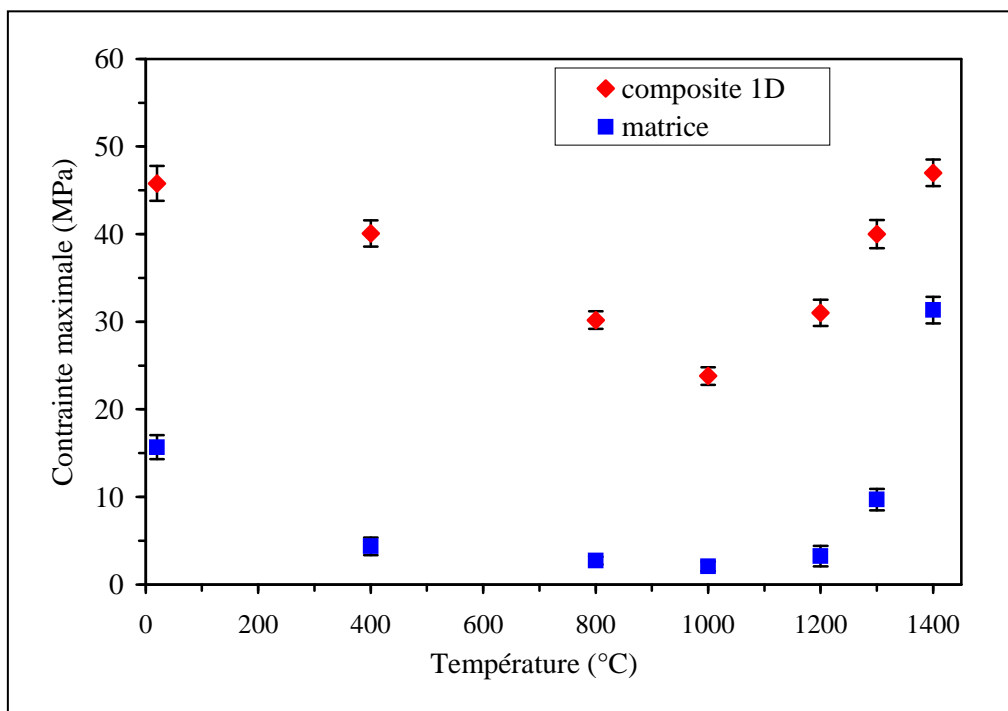
- **refroidissement de 1000°C à 20°C**

De 1000°C à 20°C les valeurs du module restent quasiment constantes à 62 GPa alors que, dans le cas de la matrice sable-ciment, on assiste à une légère baisse du module à partir



de 700°C, de 28 GPa à 20 GPa, qui provient d'un endommagement lié au désaccord dilatométrique entre les constituants au sein du matériau rigidifié par la cristallisation de la phase liquide au refroidissement. Dans le cas du composite, la présence des fibres semble limiter cet effet, peut-être grâce à la mise en compression axiale de la matrice par les fibres au cours du refroidissement à cause du coefficient de dilatation des fibres ( $\alpha \sim 8.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ) supérieur à celui de la matrice ( $\alpha \sim 6.10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ). Cependant, les échantillons de composites frittés à 1400°C présentent de la fissuration visible en surface.

#### IV.2.4.2 Comportement mécanique après traitements thermiques



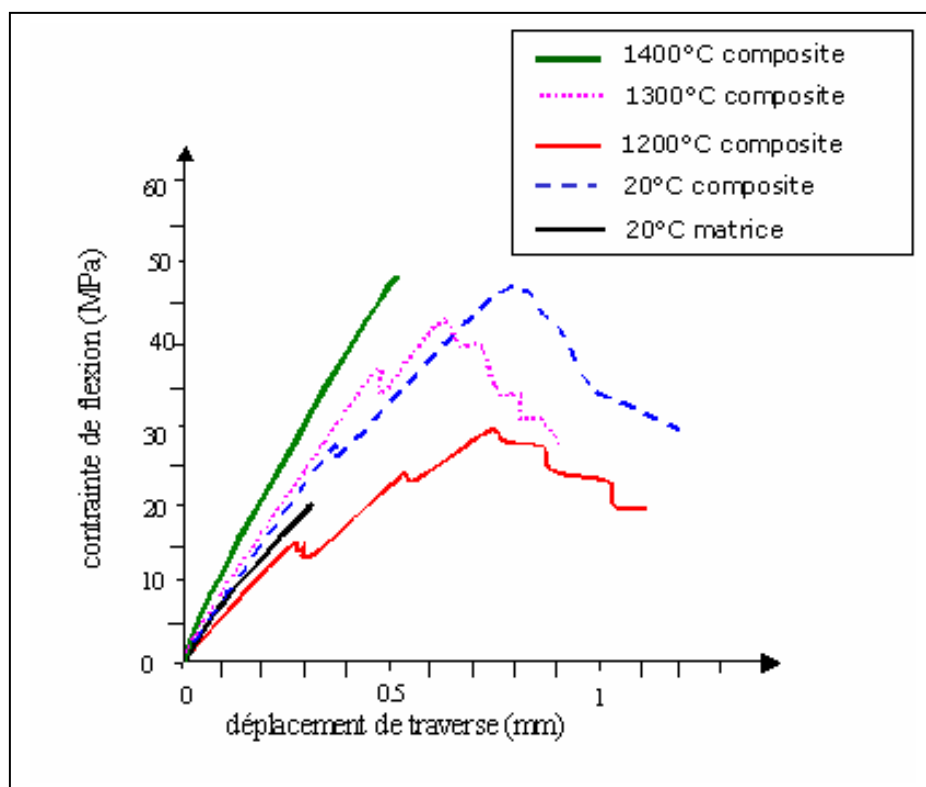
**Figure IV-22 :** Contraintes à la rupture en flexion 4 points issues d'essais réalisés à 20°C sur des échantillons ayant subi différents traitements thermiques

La **Figure IV-22** présente la contrainte maximale à la rupture en flexion 4 points de la matrice et du composite 1D après traitements thermiques à différentes températures. Il apparaît qu'à la différence de la matrice sable-ciment qui voit ses propriétés mécaniques s'effondrer avec la déshydratation, les propriétés mécaniques des composites 1D conservent un niveau convenable. Après traitement à 1000°C, la contrainte de rupture du composite est 10 fois supérieure à celle de la matrice seule. Néanmoins, cet écart se réduit lorsque les matériaux sont frittés à 1400°C.

La **Figure IV-23** présente des courbes de comportements mécaniques en flexion 4 points à 20°C de la matrice, du composite hydraté et de composites après traitements thermiques à 1200°C, 1300°C et 1400°C.

La matrice reste fragile quelle que soit la température de traitement thermique (cf. **Chap. III, figure III.25**). Pour toutes températures inférieures à 1400°C, le matériau composite 1D présente un comportement type composite.

Fritté à 1400°C, le matériau composite présente une contrainte à la rupture élevée (46 MPa) à la faveur de la consolidation liée à l'apparition des phases  $C_2AS$   $CAS_2$  et  $CA_6$ . Cependant, il perd le comportement mécanique type composite et redevient fragile. En effet, l'alumine des fibres réagissant avec la chaux de la matrice, il se forme  $CA_6$  qui rigidifie l'interface entre les fibres et la matrice ce qui ne permet plus le transfert de charge fibre-matrice, d'où l'apparition du comportement fragile.



**Figure IV-23 :** Comportement mécanique de la matrice sable-ciment hydratée et du composites bi-couches 1D hydraté, fritté à 1200°C, 1300°C et 1400°C

## IV.2.5 Conclusion

Il apparaît tout à fait possible de réaliser des composites à fibre réfractaire d'alumine par le procédé de coulage en bande. On obtient des prépregs d'épaisseurs comprises entre 900  $\mu\text{m}$  et 1000  $\mu\text{m}$  qui sont empilés, soit en plis croisés  $0^\circ/90^\circ/0^\circ$  (composites 2D), soit unidirectionnel (composites 1D). Les suspensions à base de sable et de ciment servant à la fabrication de ces prépregs doivent présenter un comportement rhéofluidifiant à tendance newtonienne. La viscosité de la suspension servant à l'élaboration de la bande inférieure sur laquelle reposent les fibres lors la fabrication du composite doit être suffisante à la fois pour en supporter le poids et pour infiltrer les torons. La viscosité de la suspension pour la couche supérieure recouvrant et infiltrant les fibres doit être plus faible. Cela permet l'obtention de taux d'imprégnation supérieur à 60% pour une fraction volumique de fibres de 15 %.

D'après caractérisations thermomécaniques, il ressort qu'à basse ou à haute température la présence des fibres au sein du matériau permet de renforcer ces propriétés mécaniques à la rupture. Ainsi, l'effet de la déshydratation, qui a pour conséquence l'effondrement des propriétés mécaniques de la matrice seule, apparaît bien limité sur la résistance à la rupture du composite 1D.

Après traitements thermiques à des températures inférieures à  $1400^\circ\text{C}$ , le matériau présente un comportement composite. Pour des températures de traitement supérieures ou égales à  $1400^\circ\text{C}$ , bien que la résistance soit renforcée, le matériau présente un comportement fragile à cause de la formation de  $\text{CA}_6$  qui rigidifie l'interface fibre-matrice, ne permettant plus le transfert de charge entre la fibre et la matrice.

Les composites à fibres d'alumine ainsi réalisés apparaissent donc potentiellement intéressants pour des usages thermo-structuraux. Néanmoins, ceci devrait être étudié directement par des mesures de résistance mécanique in situ jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$  afin de voir si le comportement de type composite est conservé à haute température.

### IV.3 Références bibliographiques

- [1] **Notice technique : Cem-Fil Roving Vetrotex Saint-Gobain.**
  
- [2] **T. Chartier, C. Gault, J. C. Fauchère, G. Larnac,** "Procédé et dispositif pour la fabrication d'un semi-produit en bande utilisable dans la fabrication de matériaux ou produits composites à matrice céramique renforcée par des fibres", brevet européen n°94400138.7.
  
- [3] **T. Chartier,** "Tape casting", in Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon press, pp. 2763-2768, 1994.
  
- [4] **L. Lostec,** "Elaboration par coulage en bande et caractérisation microstructurale et mécanique de composite SiC/MAS-L", Thèse de l'université de Limoges, 1997.
  
- [5] **R. C. Lamet, J. L. Kardos,** "The permeability of aligned and cross-plyed fiber beds during processing of continuous fiber composites", ASC ann. Tech. Conf., vol. 5, pp. 356-360, 1988.
  
- [6] **B. T. Astrom, R. B. Pipes, S. G. Advani,** "On flow through aligned fiber beds and its application to composites processing", Journal of Composites Material, vol. 26, pp. 1351-1373, 1992.
  
- [7] **M. Huger,** "Oxydation et endommagement d'origine thermique, évaluation par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés", Thèse de l'université de Limoges, 1992.
  
- [8] **3M Nextel Ceramic Textiles Technical Notebook,** "Notice Technique".

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'étudier la possibilité de réaliser des composites réfractaires thermostructuraux de faible épaisseur, utilisables jusqu'à des températures voisines de 1200°C et en atmosphère oxydante et à coût.

Pour la matrice, notre choix s'est porté sur des matériaux de grande diffusion, le sable et un ciment alumineux, et sur un procédé, le coulage en bande.

Nous avons démontré dans la première partie de cette étude qu'il est possible d'appliquer la technique de coulage en bande avec un double intérêt environnemental : le solvant est l'eau et la consolidation ou densification s'opère en l'absence de tout traitement thermique à moyenne ou haute température.

L'analyse thermomécanique réalisée sur cette matrice révèle qu'entre 20°C et 400°C, les résistances mécaniques du matériau se dégradent à cause des différentes réactions de déshydratation des hydrates responsables par ailleurs de la consolidation. Un traitement à une température minimale de 1200°C sera nécessaire pour commencer à retrouver une bonne tenue mécanique de l'ensemble, tenue qui est liée à la cristallisation de géhlénite ( $\text{CAS}_2$ ) et d'anorthite ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) à partir de la phase liquide issue de CA et S.

La seconde partie de notre travail concerne la détermination des paramètres expérimentaux nécessaires à l'élaboration d'un prépreg pour la fabrication d'un composite à fibre de verre, dont la matrice est un mélange de ciment alumineux et de sable. Nous avons également caractérisé le comportement mécanique de ce composite.

Il apparaît que l'état de surface des fibres d'une part, et la viscosité de la suspension d'autre part, sont les paramètres essentiels pour une bonne imprégnation des fibres par la suspension. Concernant les fibres, leur surface doit permettre son mouillage avec la suspension. Cela nécessite un traitement chimique préalable de désensimage et l'utilisation d'un agent mouillant. Les suspensions à base de sable et de ciment servant quant à elle à la fabrication des prépregs doivent présenter un comportement rhéofluidifiant à tendance newtonienne. Une fois ces conditions remplies, des taux d'imprégnation de l'ordre de 60 % pour une fraction volumique de fibres de 11 % sont obtenus avec des composites à fibres de

verre. Les essais mécaniques réalisés ces prépregs et composites révèlent, d'une part, que le comportement mécanique de ce matériau diffère du comportement fragile de la matrice et d'autre part, que la résistance à la rupture est améliorée. Les essais mécaniques effectués sur des prépregs ayant subi un traitement thermique jusqu'à 600°C montrent que la résistance à la rupture reste supérieure à celle de la matrice. Au-delà de 600°C (température de transition vitreuse des fibres), le composite présente un comportement fragile et une résistance à la rupture plus faible que la matrice sans fibres.

Dans un troisième temps, nous avons montré qu'il est possible de réaliser des composites réfractaires à fibres d'alumine par le procédé de coulage en bande. On obtient des prépregs d'épaisseurs comprises entre 900 µm et 1000 µm qui sont empilés soit en plis croisés 0°/90°/0° (composites 2D), soit unidirectionnel (composites 1D). L'examen des caractéristiques thermomécaniques montre qu'à basse ou à haute température la présence des fibres au sein du matériau permet de renforcer les propriétés mécaniques à la rupture. Ainsi, l'effet de la déshydratation, qui a pour conséquence l'effondrement des propriétés mécaniques de la matrice seule, apparaît bien limité sur la résistance à la rupture du composite 1D.

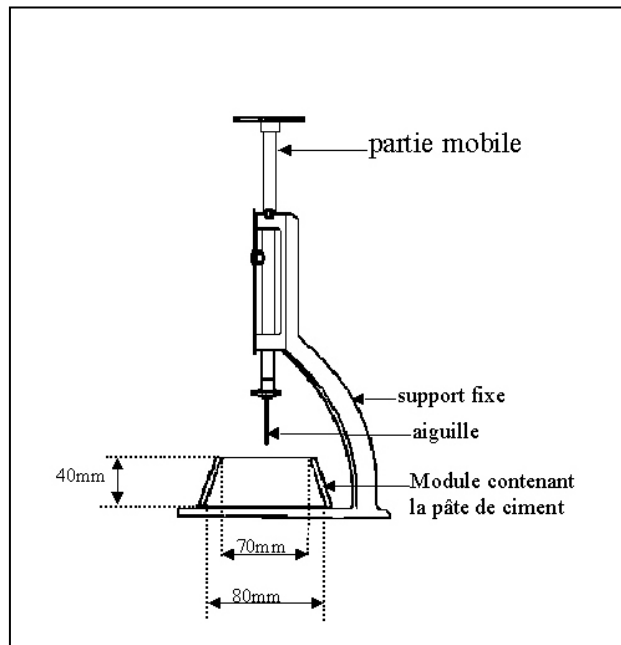
Pour des températures de traitement thermique inférieures à 1400°C, le matériau possède un comportement composite. Pour des températures de traitement supérieures ou égales à 1400°C, bien que la résistance soit renforcée, le matériau présente un comportement fragile à cause de la formation de  $CA_6$  à l'interface fibres-matrice, ce qui ne permet pas le transfert de charge entre la fibre et la matrice et conduit à la rupture fragile.

Les informations déduites des différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail, font apparaître la nécessité d'approfondir certains points, à savoir :

- une étude rhéologique des suspensions afin d'élever le taux d'imprégnation à 100 % ;
- une recherche de meilleurs accords dilatométriques entre la fibre et la matrice en jouant sur la composition et la viscosité de la suspension afin d'éviter la microfissuration du matériau après frittage ;
- une meilleure caractérisation de la nature des interfaces fibres-matrice ;
- l'étude in situ de 20°C à 1200°C, du comportement mécanique.

## Annexe 1 : Détermination du temps de début de prise

La détermination du début de prise se fait avec l'appareil de Vicat. Cet appareil est composé d'une partie mobile pesant 300 g équipée d'une aiguille de 1,13 mm et d'un support fixe (**Figure IV-24**). Après le remplissage du moule de Vicat par la suspension à base de ciment, on abaisse l'aiguille jusqu'au contact de la celle-ci. Pour la mesure du temps de prise, on lâche rapidement la partie mobile permettant ainsi la pénétration verticale de l'aiguille dans la suspension. Le temps séparant l'instant zéro (mise en contact de l'eau et du ciment) et le temps où la distance entre l'aiguille et le fond du moule est de  $4 \pm 1$  mm, est choisi comme étant le temps de début de prise du ciment à 5 minutes près (norme NF EN 196-3 : 1994)

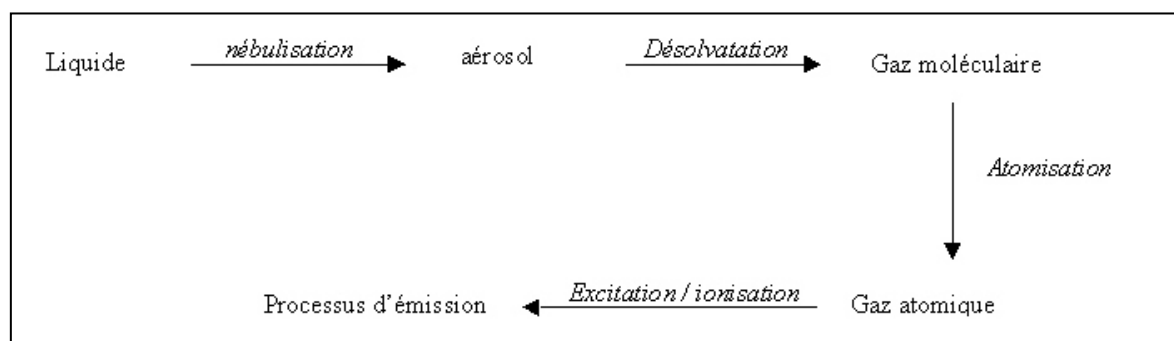


**Figure IV-24** : *Appareil de Vicat*

## Annexe 2 : L'analyse chimique élémentaire

### ICP (Induced Coupled Plasma)

L'analyse chimique élémentaire des matières premières utilisées dans le cadre de ces travaux a été faite par ICP. Cette technique est une spectrométrie atomique d'émission utilisant une source plasma d'argon partiellement ionisé à très haute température (4500 à 6000 K) comme moyen d'excitation. L'appareil utilisé au laboratoire, de références Iris, est commercialisé par la société Thermo Jorrell (Cheshire, Angleterre). Les éléments à doser peuvent être introduits à partir de solution ou de suspension de particules fines ( $<1\mu\text{m}$ ). Les molécules sont dissociées suivant le processus d'excitation suivant :



Les atomes libérés sont excités : un ou plusieurs électrons migrent à des niveaux d'énergie supérieurs ( $E_2$ ) dans lesquels ils sont instables. Ces électrons retournent spontanément à leur niveau fondamental ( $E_1$ ), soit directement, soit par des arrêts momentanés à des niveaux d'énergie ( $E_2-E_1$ ) sous forme de rayonnement de fréquence  $\gamma$ , telle que  $h \gamma = E_2-E_1$ . Ainsi de nombreuses longueurs d'ondes spécifiques peuvent être émises à partir d'un niveau d'excitation donné. Certaines se produisent plus fréquemment que d'autres, et donnent lieu à des lignes spectrales plus intenses. Les raies sensibles pour l'analyse sont choisies en fonction de la concentration de la solution de l'élément à doser dans l'échantillon.

L'intensité,  $I$ , des raies est proportionnelle à la concentration,  $C$ , de l'élément dans le plasma. Si, aux faibles concentrations,  $I = f(C)$  est une droite, aux fortes concentrations, des écarts dus à la réabsorption de la radiation émise par les atomes dispersés dans le plasma sont observés. Les mesures sont donc effectuées avec des solutions diluées pour lesquelles la concentration à doser est inférieure à  $1 \text{ g.l}^{-1}$ .



La droite d'étalonnage est établie avec deux points expérimentaux :

- Le point zéro est obtenu à partir de l'analyse du solvant ;
- Le deuxième point de cette droite est réalisé à l'aide d'une solution étalon d'une concentration  $1000 \pm 0.5 \text{ mg.l}^{-1}$  de l'élément à doser.

L'une des difficultés des dosages par ICP est liée à la nécessité de mettre le matériau en solution. Tout doit donc être fait pour éviter les contaminations par d'autres éléments, la dissolution incomplète et la perte de matière.

## Annexe 3 : Analyses microstructurales

### Mesure de surface spécifique

La surface spécifique (B.E.T) des différentes poudres servant à l'élaboration des matériaux composites a été mesurée 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 ( $<100 \mu\text{m}$ ) 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), 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  $100 \mu\text{m}$  à quelques millimètres, les poudres ont été tamisées à l'aide de tamis de différents maillages et la partie fine caractérisée au Sédigraph. Le point le plus délicat de cette méthode, est la connexion entre les deux parties de la courbe de distribution, qui doit être la plus continue possible.

## 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 ( $M_1$ ) est pesée complètement immergée dans le liquide ( $M_2$ ) à l'aide d'une balance puis est sortie et pesée à nouveau ( $M_3$ ). La densité est donnée par :

$$\rho = 0,99754 \times M_1 / (M_3 - M_2)$$

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

Les valeurs de la densité sont données à 0,2% près

La porosité ouverte, P, (en pourcentage) de l'échantillon est mesurée à partir du même dispositif et est donnée par la formule suivante :

$$P = (M_3 - M_1) / (M_3 - M_2) \times 100$$

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

## Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons utilisé le un microscope électronique à balayage de type HITACH SC 2500 pour caractériser de la morphologie des poudres et observer les interfaces fibre-matrice. Avant toute observation, les échantillons (massifs ou poudres) collés sur le porte-échantillons avec de la laque d'argent sont recouvert d'un film d'or dans un évaporateur sous vide. Ce film assure la conductivité électronique lorsqu'ils sont soumis au bombardement du faisceau d'électrons. Les grossissement peuvent aller jusqu'à 30000 fois.

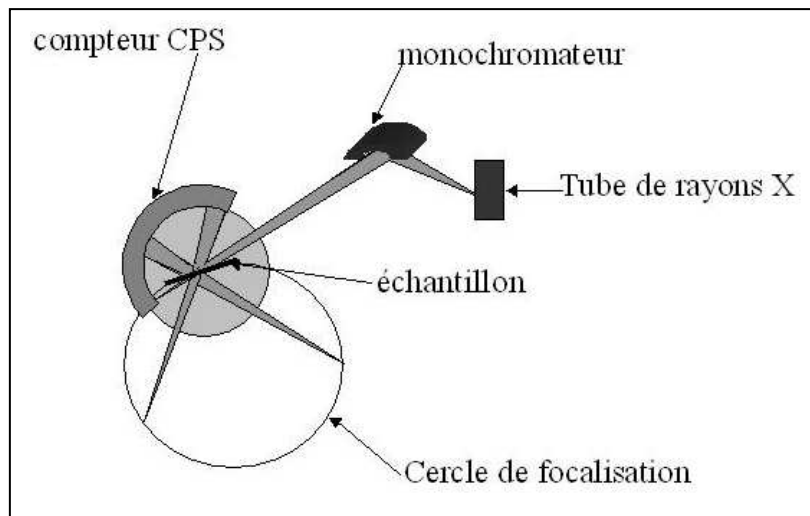
## Annexe 4 : Caractérisation structurale

### La diffraction des rayons X

L'identification des phases hydratées et la détection de la cristallinité de ces phases ont été effectuées par analyses thermiques et par diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Sa configuration est de type Debye-Sherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120° Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous une incidence fixe. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde  $\lambda=0,1540598(K_{\alpha 1(cu)})$  (**Figure 1**).

les échantillons sont des poudres issues du broyage des matières premières , ou des matériaux élaborés, sont placé sur le porte-échantillons de façon à former la surface la plus plane possible



**Figure : 1** Diffractomètre de configuration de type Debye-Sherrer

## Annexe 5 : Caractérisations thermiques

### Analyses thermiques différentielles

L'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) a été réalisée sur une machine STARAM Scientific & industrial equipment serie Setsys 24 sous balayages d'air jusqu'à 1400°C, le matériau de référence étant l'alumine calciné. Toutes les caractérisations ont été réalisées sur des échantillons de poudre d'environ 70mg avec une montée en température de 5°C/min.

### Analyse dilatométrique

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.

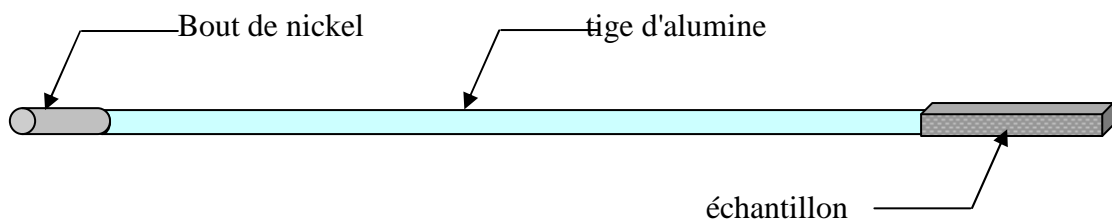
Les mesures de dilatation thermique ont été réalisées avec un dilatomètre Série DI 24 (Adamel Lhomargy) sur des échantillons cubiques de 5 mm d'arrête. Le cycle thermique utilisé est le suivant :

Une rampe de montée de 5°C/min de la température ambiante à 1400°C suivie d'une rampe de descente de 5°C/min de 1400 à la température ambiante

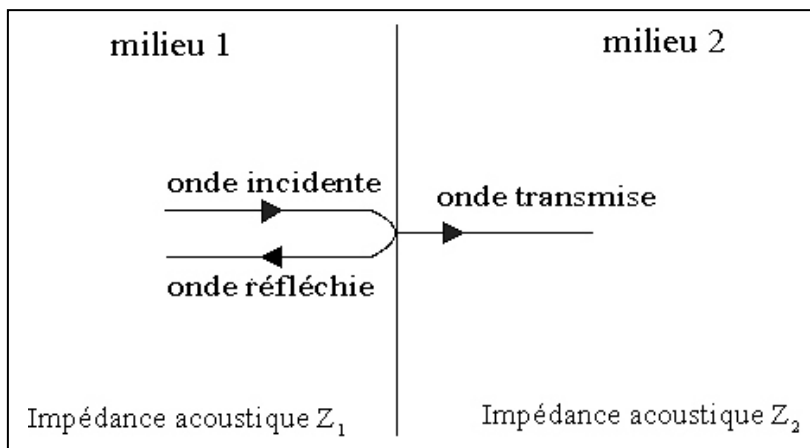
Ce dispositif utilise une précharge à appliquer sur l'échantillon. La valeur de cette dernière doit être réglée en fonction des variations de dimension attendues du matériau.

## Annexe 6 : Impédance acoustique

La mise au point d'une ligne ultrasonore est délicate. En effet, les paramètres de propagation des ondes (vitesse, impédance, atténuation) sont différents dans chaque milieu et il est nécessaire d'optimiser la géométrie de la ligne pour éviter, d'une part, la superposition des échos et d'autre part, une trop forte atténuation liée aux réflexions à l'interface entre milieux d'impédance acoustique différente (Nickel/alumine ou alumine/échantillon).



**Figure 2 :** Guide d'onde



**Figure 1 :** Réflexion et transmission d'une onde ultrasonore à l'interface entre deux milieux d'impédance acoustique différente

La **figure 1** schématise le trajet suivi par une onde plane passant d'un milieu 1 d'impédance,  $Z_1$ , à un milieu 2 d'impédance,  $Z_2$ . L'impédance acoustique en mode "barre longue" d'un milieu  $i$  est fonction de sa masse volumique  $\rho_i$ , de la vitesse de propagation,  $V_i$  des ondes longitudinales de barre longue dans le milieu  $i$  et de sa section  $S_i$ .

$$Z_1 = \rho_1 V_1 S_1 \quad (2)$$

La pression acoustique transmise du milieu 1 vers le milieu 2 sera d'autant plus grande que le coefficient,  $R_{12}$ , défini par la relation ci dessous, est faible.

$$R_{12} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (3)$$

En pratique, les conditions de propagation optimales pour les mesures sont obtenues lorsque le coefficient de réflexion aux interfaces nickel/alumine et l'interface alumine/échantillon est proche de 0 et 1, respectivement. L'adaptation des impédances acoustiques est assurée par la géométrie des différentes sections.

- [1] **M. Huger, D. Fargeot, C. Gault**, "High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials", High Temperature-High Pressures, vol. 34, pp. 193-201, 2002.

## Annexe 7 : Ajouts Organiques



## Annexe 8 : Estimation du coût de revient d'une composite a matrice d'alumine et d'un composite à matrice sable-ciment

Ces estimations à titre indicatif, sont faites pour une production journalière de 12,6 m<sup>2</sup>

### Cas d'une matrice d'alumine

Constituants	Quantités kg	Prix (€)	Prix (€)/kg	Total (€)	Prix du m <sup>2</sup> matrice
Alumine	50,1	0,6 (1Kg) S.	0,6	30,0	
Butanone 2/Ethanol	16,8	150 (25 l)	7,5	94,7	
Ester phosphorique	0,3	20 (1 Kg)	20	5,04	
Polyvinylbutyral	2	182 (kg)	20	31,2	
Polyéthylèneglycol 300	1,3	331,6 (20 kg)	16,58	16,6	
Dibutylphthalate	1,5	184,70 (20 l)	8,8	9,9	
Fibres d'alumine				385,84	
				<b>187,71</b>	<b>14,89</b>

### Cas d'une matrice sable ciment

Constituants	Quantités (kg)	Prix (€)	Prix (€)/kg	Total (€)	Prix du m <sup>2</sup> matrice (€)
Sable	7,6	0,25		1,9	
Ciment (kg)	19,02	0,5 (Kg) s. Lafarge	1	9,51	
Eau (kg)30%	5,70				
HOAc (kg)2%	0,38	117,6 (10 l)	11,21	3,19	
PEG 300 (kg)4%	0,76	331,6 (20 kg)	16,58	9,46	
Fibres d'alumine				385,84	
				<b>24,06</b>	<b>2</b>

Au coût d'élaboration de la matrice, il faut ajouter le coût des fibres de renfort qui est identique pour les types de matrice. Pour les fibres d'alumine, il faut environ **1000 m à 400 €** pour un m<sup>2</sup> de prépreg.

## Liste des figures

<b>Figure I-1 (1) :</b> Courbe du comportement typique d'un composite céramique-céramique 1D sollicité en traction, (2) comportement de la matrice céramique .....	14
<b>Figure I-2 :</b> Schéma de principe du montage utilisé pour le coulage en bande .....	15
<b>Figure I-3 :</b> Présentation du procédé de fabrication de bandes de céramiques techniques ...	19
<b>Figure II-1 :</b> Organigramme de préparation des barbotines pour le coulage [2] .....	25
<b>Figure II-2 :</b> Courbes d'écoulement correspondant aux différents comportements rhéologiques .....	26
<b>Figure II-3 :</b> Comportement rhéologique présentant une boucle d'hystérésis .....	29
<b>Figure II-4 :</b> Représentation schématique du dispositif à cylindres coaxiaux utilisé pour les mesures rhéologiques .....	30
<b>Figure II-5 :</b> Cycle de mesure rhéologique .....	30
<b>Figure II-6 :</b> Ligne ultrasonore du dispositif de mesure du module d'Young par ultrasons en mode "barre longue" à haute température .....	32
<b>Figure II-7 :</b> Schéma de principe de la méthode de flexion 4 points .....	34
<b>Figure III-1:</b> Diagramme de phases ternaire CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et repérage des compositions de ciment Portland et de ciment alumineux [3] .....	39
<b>Figure III-2 :</b> Diagramme binaire chaux-alumine .....	40
<b>Figure III-3 :</b> Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de ciment SECAR 71 .....	41
<b>Figure III-4 :</b> Répartition granulométrique du SECAR 71 tamisé à 40 µm .....	42
<b>Figure III-5 :</b> Granulométrie des sables .....	43
<b>Figure III-6 :</b> Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de ciment hydraté à 20°C .....	45
<b>Figure III-7 :</b> Courbes de calorimétrie (a) et de concentrations en espèces calcium et aluminium (b) d'un ciment hydraté à 20°C, d'après Cottin [21] .....	46
<b>Figure III-8 :</b> Variation de la viscosité pour un gradient de vitesse de 20 s <sup>-1</sup> en fonction du pourcentage massique de dispersant par rapport au ciment et pour des mélanges ciment-sable à P=29%. .....	48
<b>Figure III-9 :</b> Variation du temps de début de prise et du pH en fonction de la teneur d'acide acétique[11] .....	48
<b>Figure III-10 :</b> Viscosité d'une suspension de ciment alumineux et de sable (P = 29 %) apte au coulage en bande pour E/C = 0,3 .....	50

<b>Figure III-11</b> : ATD réalisée sur des échantillons de ciment hydratés dans différents milieux .....	52
<b>Figure III-12</b> : Contrainte à la rupture en flexion en fonction du milieu d'hydratation.....	52
<b>Figure III-13 a</b> : Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une matrice consolidée pendant 4 jours dans l'eau à 20°C (E/C 0,26 et P = 29 %).....	53
<b>Figure III-14</b> : Analyse thermique différentielle réalisée sur des échantillons hydratés à 20°C ou 70°C (E/C = 0,26 et P = 29%).....	54
<b>Figure III-15</b> : Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur la face inférieure et supérieure d'une bande en cours d'hydratation.....	55
<b>Figure III-16</b> : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de P pour un sable de taille de grains < 125 µm.....	56
<b>Figure III-17</b> : Influence de la hauteur du couteau du réservoir sur la résistance à la rupture en flexion 4 points de la matrice (P = 29 %) .....	58
<b>Figure III-18</b> : a : Variation du module d'Young en fonction de la température (P = 29 %).	60
<b>Figure III-19</b> : .....	62
<b>Figure III-20</b> : Diagramme de diffraction des rayons X sur un échantillon hydraté à 20 °C et sur un échantillon hydraté à 20 °C puis traité à 300 °C.....	64
<b>Figure III-21</b> : Spectres de diffractions des rayons X sur des échantillons hydratés à 20 °C et frittés de 400°C à 1000°C .....	65
<b>Figure III-22</b> : Diagramme de phase pseudo-binaire CA-S.....	67
<b>Figure III-23</b> : Diagramme de phase ternaire chaux alumine silice .....	67
<b>Figure III-24</b> : Spectres de diffraction des rayons X réalisés à température ambiante sur des échantillons hydratés à 20 °C et frittés entre 1200°C et 1400°C .....	68
<b>Figure III-25</b> : Comportements mécaniques en flexion 4 points réalisés à 20°C sur des échantillons de matrice ayant subi des traitements thermiques différents (P = 29 %) ...	69
<b>Figure IV-1</b> : Evolution du module d'Young au cours du traitement thermique jusqu'à 750°C des fibres de verre (Cem-fil Roving) .....	76
<b>Figure IV-2</b> ATD (courbe 1) et ATG (courbe 2) sur fibres de verre (Cem-fil Roving).....	76
<b>Figure IV-3</b> : Schéma de principe d'élaboration de composite par coulage en bande .....	77
<b>Figure IV-4</b> : ATD sur fibres de verre (Cem-fil Roving) n'ayant pas subi de traitement chimique et sur des fibres traitées avec un mélange MEK/EtOH pendant différentes durées .....	78
<b>Figure IV-5</b> : Comportement rhéologique des suspensions A, B et C.....	80
<b>Figure IV-6</b> : Micrographies de prépregs élaborés à partir des suspensions A (a) et B (b) ....	82

<b>Figure IV-7 :</b> <i>Schéma d'un prépreg</i> .....	84
<b>Figure IV-8:</b> <i>Comportement mécanique de prépregs hydratés à 20°C en flexion 4 points en fonction de la fraction volumique de fibres</i> .....	85
<b>Figure IV-9 :</b> <i>Domaine élastique du comportement mécanique de prépregs hydratés 20°C en flexion 4 points en fonction de la fraction volumique de fibres</i> .....	86
<b>Figure IV-10 :</b> <i>Schéma de composites</i> .....	88
<b>Figure IV-11 :</b> <i>Comportement mécanique d'un prépreg, d'un composite bi-couches 1D et tri-couches 2D</i> .....	88
<b>Figure IV-12 :</b> <i>Evolution du module d'Young d'un composite bi-couches 1D comparée à celle de la matrice (Cf. Figure III.20)</i> .....	90
<b>Figure IV-13 :</b> <i>Contraintes à la rupture en flexion 4 points mesurées à 20°C sur des échantillons ayant subi différents traitements thermiques</i> .....	91
<b>Figure IV-14 :</b> <i>Micrographies de prépregs traités à différentes températures</i> .....	92
<b>Figure IV-15:</b> <i>Evolution du module d'Young de fibres d'alumine NEXTEL 610 en fonction de la température</i> .....	95
<b>Figure IV-16 :</b> <i>Analyse thermo-gravimétrique des fibres d'alumine NEXTEL 610</i> .....	95
<b>Figure IV-17 :</b> <i>Analyse thermique différentielle sur fibres d'alumine (NEXTEL 610) n'ayant pas subi de traitement et sur des fibres après différentes durées de traitement au MEK/EtOH</i> .....	97
<b>Figure IV-18 :</b> <i>Schéma d'un prépregs à fibres d'alumine</i> .....	98
<b>Figure IV-19 :</b> <i>Evolution du module d'Young d'un composite 1D bi-couches à fibres d'alumine comparée à celle du module de la matrice sable ciment en fonction de la température</i> .....	99
<b>Figure IV-20 :</b> <i>Analyse thermique différentielle sur un échantillon hydraté à 20 °C</i> .....	102
<b>Figure IV-21 :</b> <i>Spectre de diffraction des rayons X à 20 °C sur échantillons frittés de 1200°C à 1400°C</i> .....	103
<b>Figure IV-22 :</b> <i>Contraintes à la rupture en flexion 4 points issues d'essais réalisés à 20°C sur des échantillons ayant subi différents traitements thermiques</i> .....	104
<b>Figure IV-23 :</b> <i>Comportement mécanique de la matrice sable-ciment hydratée et du composites bi-couches 1D hydraté, fritté à 1200°C, 1300°C et 1400°C</i> .....	105
<b>Figure IV-24 :</b> <i>Appareil de Vicat</i> .....	110

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : <i>Propriétés physiques de quelques solvants et mélanges de solvants en proportions azéotropiques</i> .....	16
<b>Tableau II.1</b> : <i>Techniques de caractérisation</i> .....	36
<b>Tableau III.1</b> : <i>Caractéristiques des phases présentes dans le SECAR 71</i> .....	40
<b>Tableau III.2</b> : <i>Composition massique du SECAR 71</i> .....	41
<b>Tableau III.3</b> : <i>Masse volumique et surface spécifique du SECAR 71</i> .....	42
<b>Tableau III.4</b> : <i>Composition chimique des sables SIFRACO et CERADEL déterminée par ICP</i> .....	42
<b>Tableau III.5</b> : <i>Caractéristiques physico-chimiques des principales phases hydratées</i> .....	44
<b>Tableau III.6</b> : <i>Pourcentage massique d'ajouts par rapport à la masse de ciment utilisé dans un mélange sable-ciment</i> .....	49
<b>Tableau III.7</b> : <i>Quelques exemples de compositions de barbotines étudiées avec P = 29 %</i> . 55	
<b>Tableau III.8</b> : <i>Quelques compositions étudiées</i> .....	56
<b>Tableau IV.1</b> : <i>Caractéristiques physiques des fibres de verre Cem-fil Roving [1]</i> .....	74
<b>Tableau IV.2</b> : <i>Analyse chimique des fibres de verre Cem-Fil Roving (ICP)</i> .....	75
<b>Tableau IV.3</b> : <i>Contrainte seuil, <math>\tau_0</math>, indice de consistance, K et indice d'écoulement, n, calculés d'après le modèle de Herschel-Bulkley pour les suspensions A, B et C</i> .....	80
<b>Tableau IV.4</b> : <i>Paramètres des différents prépregs réalisés</i> .....	84
<b>Tableau IV.5</b> : <i>Contrainte et déplacement de la traverse à l'apparition de l'effet composite (données extraites de la <b>Figure IV-9</b> ) et contrainte à la rupture du prépreg (données extraites de la <b>Figure IV-8</b>) en fonction de la fraction volumique de fibres</i> .....	87
<b>Tableau IV.6</b> : <i>Quelques propriétés des fibres d'alumine NEXTEL 610 à température ambiante [8]</i> .....	94
<b>Tableau IV.7</b> : <i>Propriétés des fibres NEXTEL 610 à 1200°C [8]</i> .....	94
<b>Tableau IV.8</b> : <i>Contrainte seuil, <math>\tau_0</math>, indice de consistance, K et indice d'écoulement, n, calculés d'après le modèle de Herschel-Bulkley pour les suspensions E/C = 0,3 et E/C = 0,33</i> .....	96

## Liste des équations

$\tau = K \dot{\gamma}^n$	<b>(II.1)</b>		27
$\eta = \frac{nK}{\left(\dot{\gamma}\right)^{(1-n)}}$	<b>(II.2)</b>		27
$\tau = \tau_s + K \dot{\gamma}^n$	<b>(II.3)</b>		28
$\left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_s}\right)^2 = \eta \dot{\gamma}$	<b>(II.4)</b>		28
$\frac{d}{\lambda} \leq 0,2$	<b>(II.5)</b>		31
$V_L = \frac{2l}{\tau}$	<b>(II.6)</b>		32
$E = \rho V_L^2$	<b>(II.7)</b>		32
$\frac{E(T)}{E_0} = \left(\frac{\tau_0}{\tau}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{\Delta l(T)}{l_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta m(T)}{m_0}\right)$	<b>(II.8)</b>		33
$\sigma = \frac{3F_a(u-v)}{2bh^2}$	<b>(II.9)</b>		34
$\sigma_R = \frac{3F_R(u-v)}{2bh^2}$	<b>(II.10)</b>		34
<b>T &lt; 15°C</b>	<b>CA + 10 H</b>	$\rightarrow$ <b>CAH<sub>10</sub></b>	<b>(III.1)</b> ..... 44
<b>15°C &lt; T &lt; 30°C</b>	<b>2 CA + 11 H</b>	$\rightarrow$ <b>C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> + AH<sub>3</sub></b>	<b>(III.2)</b> ..... 44
<b>T &gt; 30°C</b>	<b>3 CA + 12 H</b>	$\rightarrow$ <b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> + 2 AH<sub>3</sub></b>	<b>(III.3)</b> ..... 44
<b>3 CAH<sub>10</sub></b>	$\rightarrow$ <b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> + 2 AH<sub>3</sub> + 18 H</b>	<b>(III.4)</b>	..... 46
<b>2 CAH<sub>10</sub></b>	$\rightarrow$ <b>C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> + AH<sub>3</sub> + 9 H</b>	<b>(III.5)</b>	..... 46
<b>3 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub></b>	$\rightarrow$ <b>2 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> + AH<sub>3</sub> + 9 H</b>	<b>(III.6)</b>	..... 46
$P = \frac{100m_{sable}}{m_{ciment} + m_{sable}}$	<b>(III.7)</b>		47
$V = h_c \dot{\gamma}$	<b>(III.8)</b>		50
<b>7 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (H) + 9 CH + 32 H</b>	<b>(III.9)</b>	..... 65
<b>CH</b>	<b>C + H</b>	<b>(III.10)</b>	..... 65
$E_c = E_m v_m + E_f v_f$	<b>(IV.1)</b>		86
$Z_i = \rho_i V_i S_i$	<b>(2)</b>		118

$$\mathbf{R}_{12} = \frac{\mathbf{Z}_2 - \mathbf{Z}_1}{\mathbf{Z}_2 + \mathbf{Z}_1} \quad (3) \dots\dots\dots 118$$