

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N°6-2006

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Edwige Yeugo Fogaing

le 03 mars 2006

**CARACTERISATION A HAUTE TEMPERATURE DES
PROPRIETES D'ELASTICITE DE REFRACTAIRES
ELECTROFONDUS ET DE BETONS REFRACTAIRES**

Thèse dirigée par : M. Christian Gault

JURY :

Rapporteurs

M. Gilbert FANTOZZI, Professeur, GEMPPM, INSA, Lyon

M. Jacques POIRIER, Professeur, CRMHT- CNRS, Polytech'Orléans

Examineurs

M. Jean-Pierre BONNET, Professeur, GEMH, ENSCI, Limoges

M. Michel BOUSSUGE, Maître de Recherches HDR, ENSMP, Paris

M. Christian GAULT, Professeur, GEMH, ENSCI, Limoges

M. Marc HUGER, Maître de Conférences, GEMH, ENSCI, Limoges

Invités

M. Ludovic MASSARD, Ingénieur Docteur, Saint-Gobain CREE, Cavaillon

M. Nicolas PROMPT, Ingénieur Docteur, TRB, Nesles

Remerciements

La réalisation de cette étude a été possible grâce au support technique et financier du Ministère de l'Economie des Finances et de l'Industrie, de Saint-Gobain, de TRB et d'EDF. Je tiens à leur adresser tous mes remerciements.

Je voudrais ensuite exprimer ma plus sincère reconnaissance et ma gratitude à Monsieur Christian Gault, qui a assuré la direction de ce travail et s'est toujours montré disponible quelle que soit la situation.

Je remercie également M. Marc Huger qui m'a guidée durant toutes ces années de recherche et qui a brillamment encadré mon travail.

J'adresse des remerciements à Monsieur Michel Boussuge (Maître de Recherches HDR à l'Ecole des Mines de Paris), qui m'a fait l'honneur de diriger le jury de cette thèse.

A Messieurs Gilbert Fantozzi (Professeur à l'INSA de Lyon) et Jacques Poirier (Professeur à Polytech'Orléans), je voudrais témoigner de ma gratitude pour le jugement qu'ils ont bien voulu porter à mon travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Pierre Bonnet, directeur du GEMH qui a bien voulu m'accueillir au sein du laboratoire et a accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Que Messieurs Nicolas PROMPT (TRB) et Ludovic MASSARD (Saint-Gobain) trouvent également ici le témoignage de ma gratitude pour leur présence dans le jury de thèse.

Mes remerciements vont enfin à Yoann, pour tout le soutien qu'il m'a accordé, ainsi qu'à Gisèle, Stéphanie et Mahdi pour leur amitié, et pour la bonne ambiance qu'ils ont su apporter autour de moi. Que tous les autres thésards et les techniciens de l'ENSCI soient également remerciés pour leur collaboration et leur disponibilité.

Sommaire

Sommaire

Introduction : contexte et démarche	1
I. Contexte de l'étude	1
II. Choix des matériaux étudiés par rapport aux domaines d'application	2
II.1. Bétons réfractaires	3
II.2. Réfractaires électrofondus.....	4
III. Démarche générale de l'étude	5
Références bibliographiques de l'introduction	7

Chapitre 1 : Données bibliographiques sur les types de matériaux étudiés ..9

I. Les bétons réfractaires.....	10
I.1. Classification et principaux constituants	10
I.1.1. Le ciment alumineux	11
I.1.2. Les agrégats.....	12
I.1.3. Les particules fines	13
I.2. Mécanismes d'hydratation et traitement thermique	13
I.3. Comportement mécanique des bétons réfractaires	14
I.3.1. Comportement mécanique à froid	15
I.3.2. Comportement mécanique à chaud	16
II. Les réfractaires électrofondus	18
II.1. Elaboration.....	19
II.2. Le système ternaire AZS.....	20
II.3. Quelques caractéristiques des électrofondus.....	22
II.3.1. Degré d'homogénéité de composition	22
II.3.2. Exsudation.....	24
II.3.3. Influence de la première chauffe (attrempage).....	25
II.3.4. Transformation de la zirconne	27
II.4. Comportement thermomécanique des électrofondus	28
Conclusion.....	32
Références bibliographiques du chapitre 1	34

Chapitre 2 : Evaluation des propriétés d'élasticité39

I. Rappels sur l'élasticité linéaire.....	40
I.1. Définition – constantes d'élasticité	40
I.1.1. Cas général.....	40
I.1.2. Cas d'un matériau isotrope	41
I.2. Modules d'élasticité.....	42
I.2.1. Cas général d'un matériau isotrope	42
I.2.2. Cas d'un polycristal	43
I.3. Estimation des modules d'élasticité d'un matériau hétérogène.....	44
I.3.1. Bornes de Voigt et Reuss.....	46
I.3.2. Bornes de Hashin et Shtrikman.....	47

I.4. Intérêt de l'évaluation des paramètres d'élasticité	49
<i>I.4.1. Module d'Young : paramètre utile pour les calculs de comportement thermomécanique des matériaux.....</i>	<i>49</i>
<i>I.4.2. Module d'Young : outil de caractérisation.....</i>	<i>49</i>
I.5. Techniques usuelles d'évaluation des paramètres d'élasticité	51
<i>I.5.1. Cas d'un matériau isotrope</i>	<i>51</i>
<i>I.5.2. Cas d'un matériau anisotrope</i>	<i>51</i>
I.6. Module d'Young "statique" et "dynamique"	52
II. Application de l'échographie ultrasonore à la détermination du module d'Young en fonction de la température	53
II.1. Ensemble expérimental	54
II.2. Paramètres exploités.....	56
<i>II.2.1. Evaluation du module d'Young.....</i>	<i>56</i>
<i>II.2.2. Evaluation de l'atténuation</i>	<i>56</i>
<i>II.2.3. Précision et sensibilité.....</i>	<i>58</i>
II.3. Optimisation de la géométrie des éprouvettes.....	58
II.4. Comportement type de quelques matériaux	58
<i>II.4.1. Cas d'un matériau stable.....</i>	<i>59</i>
<i>II.4.2. Cas particulier d'un verre.....</i>	<i>59</i>
<i>II.4.3. Cas d'un matériau qui subit des transformations physico-chimiques.....</i>	<i>60</i>
<i>II.4.4. Cas d'un matériau endommagé.....</i>	<i>61</i>
Conclusion.....	62
Références bibliographiques du chapitre 2	64
Chapitre 3 : Elasticité à haute température des bétons réfractaires	69
I. Présentation des matériaux.....	70
I.1. Caractéristiques des principaux constituants	72
<i>I.1.1. Le ciment</i>	<i>72</i>
<i>I.1.2. Les granulats d'andalousite</i>	<i>74</i>
<i>I.1.3. Les granulats de bauxite.....</i>	<i>76</i>
<i>I.1.4. Les granulats de chamotte.....</i>	<i>78</i>
I.2. Caractéristiques à température ambiante des bétons.....	80
II. Comportement des matériaux lors d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C.....	82
II.1. Mise en évidence des variations du module d'Young dans les bétons jusqu'à 1500°C.....	82
II.2. Transformations microstructurales dans les principaux constituants	85
<i>II.2.1. Le ciment.....</i>	<i>86</i>
<i>II.2.2. L'andalousite</i>	<i>89</i>
<i>II.2.3. La bauxite</i>	<i>90</i>
II.3. Transformations microstructurales dans les matrices	92
<i>II.3.1. Cas de la matrice du béton And-LCC.....</i>	<i>93</i>
<i>II.3.2. Cas de la matrice du béton Bau-ULCC.....</i>	<i>98</i>

II.4. Corrélations entre les variations du module d'Young et les transformations microstructurales dans les bétons	102
II.5. Influence de plusieurs cycles thermiques	106
III. Comportement des matériaux aux températures intermédiaires	108
III.1. Cas du matériau And-LCC	108
<i>III.1.1. Cycles thermiques avec vieillissements</i>	<i>108</i>
<i>III.1.2. Comportement au cours de plusieurs cycles thermiques.....</i>	<i>112</i>
III.2. Cas du matériau Bau-ULCC	114
<i>III.2.1. Cycles thermiques avec vieillissements</i>	<i>114</i>
<i>III.2.2. Comportement au cours de plusieurs cycles thermiques.....</i>	<i>119</i>
Conclusion.....	120
Références bibliographiques du chapitre 3	121
Chapitre 4 : Elasticité à haute température des électrofondus.....	123
I. Présentation des matériaux.....	124
I.1. L'AZS	124
<i>I.1.1. Microstructure et composition.....</i>	<i>124</i>
<i>I.1.2. Caractéristiques à température ambiante</i>	<i>130</i>
I.2. Le THTZ	131
<i>I.2.1. Microstructure et composition.....</i>	<i>131</i>
<i>I.2.2. Caractéristiques à température ambiante</i>	<i>133</i>
II. Comportement des matériaux lors d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C.....	134
II.1. Analyse dilatométrique	134
II.2. Variations du module d'Young jusqu'à 1500°C.....	135
<i>II.2.1. Cas de l'AZS</i>	<i>135</i>
<i>II.2.2. Cas du THTZ.....</i>	<i>137</i>
III. Analyse à partir des comportements intrinsèques des constituants.....	138
III.1. Variations du module d'Young dans les constituants élémentaires	139
<i>III.1.1. L'alumine</i>	<i>139</i>
<i>III.1.2. La phase vitreuse</i>	<i>140</i>
<i>III.1.3. La zircone.....</i>	<i>142</i>
III.2. Analyse du comportement des matériaux à partir du modèle de Hashin et Shtrikman	145
<i>III.2.1. Cas du THTZ.....</i>	<i>146</i>
<i>III.2.2. Cas de l'AZS.....</i>	<i>147</i>
III.3. Influence de la matrice environnant la zircone sur les variations du module d'Young.....	147
IV. Interprétations des variations en fonction de la température du module d'Young de l'AZS et du THTZ.....	149
IV.1. Corrélations avec les transformations microstructurales.....	149
<i>IV.1.1. Cas du THTZ.....</i>	<i>150</i>
<i>IV.1.2. Cas de l'AZS.....</i>	<i>153</i>
IV.2. Influence de la microstructure et des mécanismes de relaxation.....	155

IV.2.1. Influence du positionnement de l'échantillon dans le bloc d'électrofondu.....	155
IV.2.2. Influence de la vitesse de variation de la température.....	159
IV.2.3. Influence de la température maximale.....	160
IV.2.4. Comportement après un cycle thermique.....	163
Conclusion.....	165
Références bibliographiques du chapitre 4.....	167
Chapitre 5 : Corrélations microstructures, élasticité et comportement mécanique des réfractaires.....	169
I. Comportement lié aux phases vitreuses dans les réfractaires.....	170
I.1. Origine des phases vitreuses.....	170
I.2. Comportement à "basse" température (20-1000°C).....	171
I.3. Comportement à "haute" température (1000-1500°C).....	172
II. Endommagement d'origine thermique.....	174
II.1. Origine de l'endommagement.....	174
II.1.1. Endommagement lié aux désaccords dilatométriques.....	174
II.1.2. Endommagement lié aux transformations physico-chimiques....	180
II.2. Résorption transitoire ou guérison éventuelle de l'endommagement.....	183
II.2.1. Résorption transitoire de l'endommagement.....	185
II.2.2. Guérison éventuelle par les phases vitreuses.....	186
II.3. Module d'Young et endommagement d'origine thermique : cas général...	188
III. Corrélations avec le comportement mécanique.....	191
III.1. Cas des bétons.....	192
III.2. Cas des électrofondus.....	195
Conclusion.....	196
Références bibliographiques du Chapitre 5.....	197
Conclusion.....	199
Annexes.....	203
Annexe 1 : Evaluation de l'atténuation.....	203
Annexe 2 : Considérations autour du coefficient de réflexion pour l'optimisation de la géométrie des éprouvettes.....	206
Annexe 3 : Transformations microstructurales dans l'andalousite.....	208
Annexe 4 : Diffractogrammes des RX des matrices des bétons étudiés.....	218
Annexe 5 : Découpage des tranches d'électrofondus et composition chimique	220
Annexe 6 : Influence du milieu environnant la zirconie sur les variations du module d'Young.....	222
Annexe 7 : Résultats d'émission acoustique obtenus sur les électrofondus.....	227
Références bibliographiques des annexes.....	230

Introduction :

Contexte et démarche

Introduction : contexte et démarche

I. Contexte de l'étude

L'industrie du réfractaire constitue un secteur économique en expansion. Cependant, si les réfractaires disponibles présentent des propriétés d'usage et des performances intéressantes pour les applications usuelles, l'émergence de nouvelles utilisations, ou encore la nécessité de réduire les coûts et de se conformer aux exigences environnementales ou sécuritaires, conduisent à exiger sans cesse des améliorations de performances.

En service, la ruine des réfractaires (endommagement, écaillage, rupture...) provient généralement des chocs thermiques et de l'effet de la corrosion par les milieux environnants. La conception des structures réfractaires doit rechercher l'adéquation entre les types de sollicitations subies en un lieu précis et la nature du matériau à utiliser. L'amélioration des performances des structures passe donc par le développement de matériaux optimisés et par une bonne connaissance de leur comportement en service.

Soumis à des sollicitations thermomécaniques sévères, les structures réfractaires présentent des comportements complexes et souvent mal connus qui résultent en la ruine des réfractaires (endommagement par multifissuration à différentes échelles), ou peuvent être un facteur de dégradation de la qualité de la production.

Les méthodes de conception modernes des structures réfractaires font largement appel à une démarche de modélisation numérique. Malheureusement les outils utilisés prennent

généralement mal en compte les comportements spécifiques des réfractaires, en particulier à haute température, et la connaissance des paramètres influents sur le plan thermomécanique relève encore trop souvent de l'empirisme (approche essai - erreur).

Le travail présenté ici a été effectué dans le cadre du programme national de recherche PROMETHEREF, financé par le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie qui regroupe trois partenaires industriels (le CREE de Saint-Gobain, la société TRB et EDF) et cinq laboratoires de recherche publique (le Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'ENSMP de Paris, le GEMPPM de l'INSA de Lyon, le GEMH de l'ENSCI de Limoges, le laboratoire 3S de l'INP de Grenoble, le CROMeP de l'ENSTIMAC d'Albi). Les objectifs de ce programme s'inscrivent dans la problématique exposée ci-dessus. Les laboratoires de recherche sont chargés d'effectuer des essais thermomécaniques sous divers types de sollicitation, de définir des lois de comportement (fluage), et d'effectuer des simulations numériques de ce comportement à petite, puis à grande échelle avant les essais de validation chez les industriels.

II. Choix des matériaux étudiés par rapport aux domaines d'application

Le critère de choix des matériaux a été guidé avant tout par les besoins des entreprises utilisatrices (EDF pour les applications dans le domaine de l'énergie, Saint-Gobain pour les applications verrières, TRB pour les applications sidérurgiques), mais également pour répondre à la nécessité de pouvoir appliquer les résultats obtenus à plusieurs autres compositions de réfractaires. Des matériaux représentatifs de deux classes de réfractaires, dits "génériques", ont donc été définis pour l'étude. Deux bétons réfractaires et deux électrofondus, correspondant à des applications spécifiques, ont été choisis dans chacune des classes.

II.1. Bétons réfractaires

Les bétons réfractaires connaissent une utilisation croissante dans les applications sidérurgiques et, de fait, leur comportement à haute température (1500-1600°C) a été l'objet de nombreuses études. Par contre, leur comportement aux températures intermédiaires (entre la déshydratation et la "céramisation") est assez mal maîtrisé à l'heure actuelle. Il constitue l'un des axes d'étude de PROMETHEREF. Les applications visées sont les suivantes.

- Utilisation dans les centrales thermiques à lit fluidisé circulant

Malgré l'influence croissante du nucléaire dans la production d'énergie électrique dans les pays développés, le charbon est encore largement utilisé dans la production mondiale.^[1,2] Le charbon est cependant responsable de la majeure partie des émissions atmosphériques nocives (NO_x, SO₂, CO₂, métaux toxiques...). Afin de satisfaire aux exigences du respect de l'environnement, les centrales thermiques à lit fluidisé circulant (LFC) ont été développées à la suite des chaudières à charbon pulvérisé avec traitement des fumées (CP-TF), qui permettent déjà de contrôler les émissions polluantes.

Le schéma du fonctionnement d'une centrale thermique à lit fluidisé circulant peut être trouvé par ailleurs.^[3,4,5,6] Dans cette structure, les réfractaires (briques ou bétons réfractaires) sont utilisés dans le garnissage de diverses parois. Dans l'épaisseur de ces dernières, les températures au niveau des faces chaude et froide sont respectivement d'environ 850 et 350°C.^[4,5] Les réfractaires subissent plusieurs types de sollicitations, dont des chocs thermiques lors de transitoires thermiques dus au redémarrage après arrêt ou mise en veille de la centrale.^[4,5,7]

- Utilisation dans les couches de durée des poches acier

Dans l'industrie sidérurgique, les poches acier servent au transfert et à l'affinage de l'acier entre le convertisseur et les répartiteurs pour la coulée. Le revêtement de ces poches de coulée est constitué de plusieurs couches de réfractaires de natures différentes. Parmi elles, la couche de durée doit assurer une sécurité entre celle en contact direct avec le métal fondu (1650°C) et la couche d'isolation, dont le rôle est de limiter les pertes de chaleur vers l'extérieur. Cette couche de durée est constituée de bétons réfractaires qui voient une température maximum de 1200°C, avec un fort gradient thermique et des variations cycliques de température.

Les deux types de bétons choisis, fabriqués par TRB, sont : l'un à base d'andalousite et de chamotte, et l'autre à base de bauxite. Par rapport à la gamme de produits disponibles, ce sont des produits de pureté moyenne.

II.2. Réfractaires électrofondus

L'industrie verrière est la plus grande consommatrice de réfractaires électrofondus. Ces matériaux ont connu un essor considérable, motivé par la nécessité d'accroître les températures de fusion du verre tout en réduisant les risques de corrosion, mais également par l'allongement de la durée de vie des structures et l'amélioration de la qualité du verre produit.

Le type de revêtement réfractaire d'un four de verrerie dépend de la nature des sollicitations (propriétés du verre), du type d'opération effectuée et du coût du réfractaire.^[8] Des détails sur le fonctionnement des fours de verrerie et la fabrication du verre peuvent être trouvés par ailleurs.^[9,10]

Abstraction faite de quelques transitoires thermiques, les campagnes de fabrication du verre maintiennent ces réfractaires dans des domaines de température de 1000 à 1650°C durant plusieurs années, c'est-à-dire pendant toute leur durée de vie. Ainsi, ils subissent diverses sollicitations inhérentes à l'environnement particulièrement corrosif du verre en fusion,^[11,12] mais aussi aux conditions même dans lesquelles ils ont été élaborés (cf. Chapitre 1). Ces différentes attaques finissent par amincir les parois des fours, ce qui résulte, au bout de quelques années, en l'arrêt des campagnes de fabrication pour les besoins de réparations. Ces réfractaires subissent également des contraintes mécaniques qui causent la déformation des structures, principalement en fluage.

La dégradation de ces matériaux est donc dépendante :

- du point de vue de l'effet des contraintes d'origine thermique, des variations lentes de température de grande amplitude intervenant d'abord dans l'étape d'élaboration, ensuite lors de la première montée en température, puis lors du refroidissement lors d'un arrêt ;
- en service, du fluage et/ou des évolutions physico-chimiques à température constante, pouvant induire des variations de propriétés mécaniques.

Dans le cadre du programme PROMETHEREF, le choix s'est porté sur deux familles différentes d'électrofondus, fabriqués par SEPR Saint-Gobain : les AZS (pour Alumine – Zircone – Silice) et les THTZ (pour Très Haute Teneur en Zircone). Les AZS sont relativement mieux connus que les THTZ, développés plus récemment.

III. Démarche générale de l'étude

Ce travail de thèse présente la majeure partie de la contribution du GEMH au programme PROMETHEREF. Il porte essentiellement sur les propriétés d'élasticité en fonction de la température des matériaux à travers la mesure in situ du module d'Young par échographie ultrasonore.

Outre la connaissance de ce paramètre d'élasticité dans des conditions les plus proches possible des conditions de service (haute température, cyclages et vieillissements), notre travail avait trois objectifs :

- corréler les variations de module observées aux transformations physico-chimiques et/ou à l'apparition et au développement de l'endommagement ;
- comprendre l'origine et les mécanismes gouvernant ces phénomènes ;
- mettre en évidence, en s'appuyant sur les résultats obtenus dans les deux types de matériaux représentatifs de deux grandes catégories de réfractaires, des phénomènes communs, susceptibles d'avoir une forte influence sur le comportement mécanique de réfractaires à microstructure hétérogène.

Le premier chapitre de ce document est consacré à des données bibliographiques sur les deux types de matériaux.

Les éléments d'élasticité nécessaires à la compréhension de l'étude, ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour la mesure de module d'Young par échographie à haute température, font l'objet du deuxième chapitre.

Les chapitres 3 et 4 traitent des résultats expérimentaux obtenus sur les bétons réfractaires et les réfractaires électrofondus, ainsi que de leur interprétation en corrélation avec les transformations microstructurales et/ou l'endommagement.

Enfin, dans le dernier chapitre, des observations générales sur le comportement des réfractaires soumis à des sollicitations thermiques seront mises en exergue. Des corrélations avec leur comportement thermomécanique seront également discutées, avec l'apport des résultats obtenus par les autres partenaires du programme PROMETHEREF.

Références bibliographiques de l'introduction

1. www.snet-electricite.fr/snet/fr/charbon.html
2. **CEA**, *Informations sur l'énergie* (CEA éditeur, 2003).
3. www.groupecharbonnages.fr/version_francaise/le_groupe_CdF/Operateur/chaudiere-schema.html
4. **H. Lemaistre**, *Etude des propriétés thermomécaniques de divers réfractaires* Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1998).
5. **C. Mamdy Andrieux**, *Analyse et simulation numérique des contraintes d'origine thermique sur des structures réfractaires de centrales LFC* Thèse de Doctorat Université d'Orléans, (1999).
6. **F. Thummen**, *Propriétés mécaniques et durée de vie de bétons réfractaires* Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004).
7. **G. Navarro**, "Analyse dynamique du LFC de Provence 4. Etude des réfractaires," *EDF-R&D* N° HP-17/99/101/A (2000): 73p.
8. **G. Duvierre**, "Optimised AZS fused cast refractories for soda lime glass container furnaces," *Glass International* (06/1989): pp. 19-23, 3 p.
9. **R. S. Arrandale et al.**, *The handbook of glass manufacture* F. V. Tooley, 3rd ed., Vols. I & II (New York: Books for the Glass Industry Division Ashlee Publishing Co., Inc., 1984).
10. **J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen et J. Barton**, *Traité des matériaux: 16 - céramiques et verres, principes et techniques d'élaboration* 1^{ère} éd., (Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005).
11. **P. C. Ratto**, "Fused-cast refractory for glass contact," *International Glass journal* N° 80 (1994): pp. 34-43.
12. **K. R. Selkregg and A. Gupta**, "Knots: analysis and minimization in high-quality glasses," *Ceramics Engineering & Science Proceedings* Vol. 23, N° 1 (2002): pp. 59-82.

Chapitre 1 :

*Données bibliographiques
sur les types de matériaux
étudiés*

Chapitre 1 : Données bibliographiques sur les types de matériaux étudiés

Nous avons regroupé ici quelques éléments descriptifs et bibliographiques concernant les matériaux de l'étude, qui appartiennent en fait à deux classes différentes de réfractaires^[1] à savoir :

- les réfractaires élaborés à partir de matériaux pulvérulents consolidés par frittage ou par réaction chimique (cohésion par liant organique, minéral ou hydraulique), groupe dans lequel s'inscrivent les bétons réfractaires ;
- les réfractaires issus de la fusion des matières premières (électrofondus).

Nous discuterons ici de la composition de ces matériaux, de leur élaboration mais également de leurs propriétés thermomécaniques.

I. Les bétons réfractaires

I.1. Classification et principaux constituants

Les matériaux non façonnés (monolithiques) ont connu un essor considérable depuis la deuxième moitié du vingtième siècle. Ils remplacent certains matériaux façonnés dans diverses applications industrielles en apportant une flexibilité d'utilisation, ainsi que des gains en main d'œuvre et en énergie. Dans certains cas, les monolithiques développent également des propriétés supérieures à celles des réfractaires frittés.^[2] Il existe plusieurs catégories de monolithiques (suivant la méthode utilisée pour la mise en œuvre), parmi lesquelles les bétons réfractaires qui, avec les matériaux de projection, bénéficient d'un développement plus important et d'une plus grande diffusion.^[3]

Les bétons se présentent le plus souvent sous forme d'un mélange de matières premières sèches formé d'agréats, qui vont constituer le squelette, et d'une matrice contenant les particules les plus fines, dont le ciment alumineux qui assure la cohésion de l'ensemble. Les bétons réfractaires sont mis en œuvre sur site par coulage ou par coulage-vibration après addition d'eau ou d'autre liquide au mélange. La composition des bétons est guidée par la nécessité d'obtenir des produits toujours plus denses, avec un faible taux de porosité. L'empilement granulaire doit donc être optimisé, afin de garantir les meilleures conditions de coulabilité.

Suivant la teneur en ciment, on distingue trois principales catégories de bétons réfractaires :^[4,5,6,7]

- les bétons réfractaires conventionnels (10-20% de ciment, plus de 2,5% de CaO) ;
- les bétons à Basse Teneur en Ciment - BTC ou LCC en anglais (5-8% de ciment, 1 à 2,5% de CaO) ;
- les bétons à Ultra Basse Teneur en Ciment - UBTC ou ULCC en anglais (1-4% de ciment, 0,2 à 1% de CaO).

En marge de ces trois classes, il existe également des bétons sans ciment.^[6,8]

A température ambiante, la résistance mécanique de ces matériaux est une conséquence de la prise hydraulique du ciment. Cette résistance dépend de la teneur en ce dernier, qui détermine également la quantité d'eau à ajouter pour le coulage. Le taux de porosité résultant d'un traitement thermique de ces matériaux est beaucoup plus important pour des quantités élevées d'eau de gâchage. Ainsi, la tendance a été de développer des bétons à plus basse teneur en ciment par la substitution d'une partie du ciment alumineux par des particules fines submicroniques telles que de la fumée de silice ou de l'alumine.^[4,5,5]

Le coulage des bétons nécessite souvent l'emploi d'additifs dont le rôle est de modifier certaines caractéristiques des matériaux telles que la teneur en eau, le temps de mélange, la durée de prise...^[9,10,14] La plupart du temps, des défloculants sont utilisés pour la dispersion des poudres ultra-fines. Dans ce cas, le meilleur compromis entre temps de coulage et durée de prise est toujours recherché.^[5,11]

I.1.1. Le ciment alumineux

La composition de ces matériaux se situe dans le diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂, illustré sur la Figure 1.1.^[12] Adaptés pour des utilisations haute température, les différentes compositions de ciment à haute teneur en alumine sont localisées dans les domaines 3 et 4 indiqués sur la Figure 1.1. Par contre, le domaine 1 correspond à celui du ciment portland, dont l'utilisation est très limitée dans le domaine des réfractaires, et le second au ciment fondu, développé à la suite du groupe précédent, et dont l'application dans les structures réfractaires est possible mais néanmoins restreinte en température (par exemple jusqu'à 1400°C), du fait de la teneur encore relativement importante en impuretés, qui favorise l'apparition de phases à bas point de fusion.

La composition des ciments alumineux associe de l'alumine (corindon) à plusieurs aluminates de calcium tels que CA, CA₂ et C₁₂A₇. CA constitue la phase majoritaire.^[13] Les teneurs en éléments mineurs tels que SiO₂, Fe₂O₃ et TiO₂ varient suivant la pureté du ciment. La teneur en silice peut ainsi varier de 0,1% pour les ciments de haute pureté à 9% pour les moins purs.^[5,13]

La prise hydraulique du ciment produit des hydrates plus ou moins stables en fonction de la température, qui confèrent au produit sa résistance mécanique à température ambiante. Dans la pratique, un rapport eau/ciment (E/C) inférieur à 0,4 (typiquement 0,33) est utilisé.^[14]

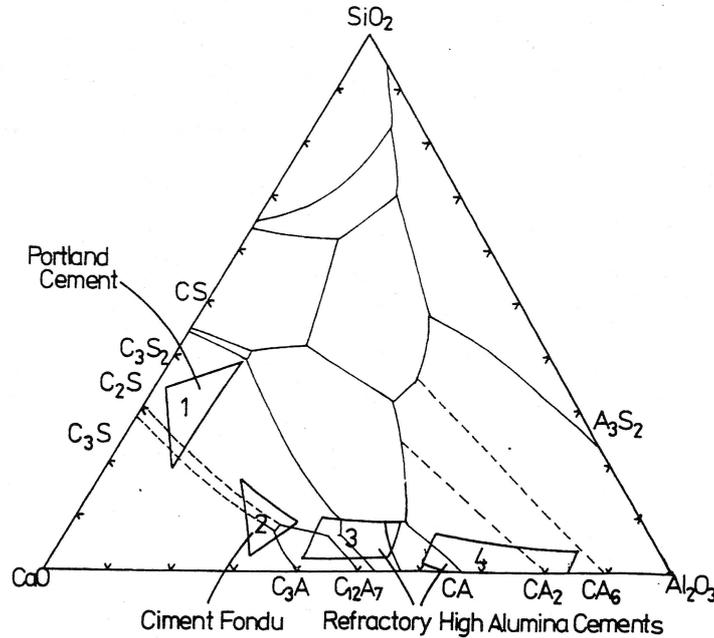


Figure 1.1 : Localisation de différents types de ciments dans le diagramme de phase du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[12]

I.1.2. Les agrégats

Les agrégats utilisés dans la constitution des bétons réfractaires sont d'origines naturelles (roches) ou synthétiques (issues du frittage d'autres matières premières ou de réactions physico-chimiques à partir de matériaux de synthèse). Pour une application donnée, le degré de pureté des matières choisies dépend du type de sollicitations impliquées, de la nature du produit à élaborer et du coût. L'alumine tabulaire pure est un des agrégats les plus prisés pour les bonnes propriétés mécaniques qu'elle confère aux bétons.^[2,13]

Les matières premières moins pures telles que les argiles réfractaires, l'andalousite, la bauxite, la cyanite... sont généralement utilisées en remplacement des aluminés purs, plus onéreuses. L'andalousite (Al_2SiO_5) a connu un essor considérable ces dernières années et, est largement utilisée dans l'industrie réfractaire.^[15,16,17,18] Assez riche en alumine (54-61%), cet alumino-silicate est plus pur que la bauxite et, comme tous les autres minéraux du groupe des sillimanites (cyanite et sillimanite) se transforme en mullite à haute température (1400°C),

avec formation de silice. Cette réaction s'accompagne, dans le cas de l'andalousite, d'une expansion volumique d'environ 6-7%. La mullite apporte au matériau d'excellentes propriétés mécaniques telles qu'une résistance élevée au fluage et aux chocs thermiques (grâce à un coefficient de dilatation assez faible, $5,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), mais aussi une stabilité chimique et une haute réfractarité.^[5,19,20,21,22] L'intérêt de l'andalousite pour ces compositions réside dans le fait que le gonflement associé à sa transformation à haute température vient compenser le retrait de la matrice du béton.

Les agrégats de bauxite permettent de fournir une teneur en alumine assez conséquente malgré la présence de certaines impuretés. Précalcinée avant utilisation, la bauxite, même de pureté moyenne, peut permettre d'obtenir des bétons ayant une bonne résistance mécanique.^[23,24]

Les matières précalcinées (chamottes d'argiles), qui apportent les oxydes nécessaires à la formulation des bétons tout en excluant des transformations physico-chimiques au cours de traitements thermiques ultérieurs, sont également sollicitées pour des coûts moindres.

I.1.3. Les particules fines

Ces particules microniques ou submicroniques viennent en substitution d'une partie du ciment et permettent de diminuer les quantités d'eau de gâchage et d'améliorer la coulabilité (rhéologie) et la compacité du béton.^[5,6] Fumée de silice, ultrafines d'alumine et certaines argiles sont les particules souvent utilisées. La présence de silice favorise néanmoins (par réaction avec les phases CaO du ciment ou autres impuretés) l'apparition de phases vitreuses à bas point de fusion. La silice fine peut également former par réaction avec des fines d'alumine des phases mullitiques qui contribuent à améliorer la réfractarité et la rigidité du matériau. Cette formation de mullite peut se produire à des températures beaucoup plus basses (1200°C) que celles prévues par les diagrammes de phase.^[5]

I.2. Mécanismes d'hydratation et traitement thermique

La nature des phases formées par l'hydratation du ciment varie suivant la température. Dans le cas, par exemple, d'un béton réfractaire à base d'alumine pure, le diagramme

représenté sur la Figure 1.2 permet de résumer les différentes phases qui se forment en fonction de la température.^[2,25,26]

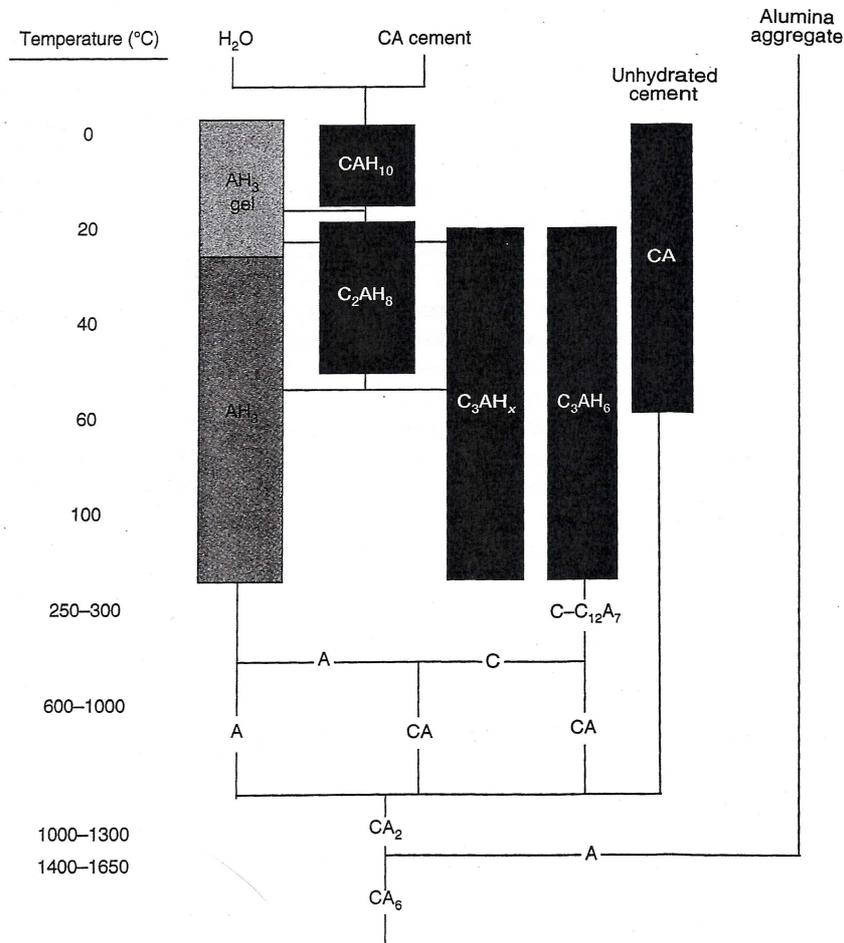


Figure 1.2 : Diagramme schématisant les produits issus de l'hydratation, la déshydratation et du traitement thermique d'un béton alumineux à base de ciment à haute teneur en alumine^[2,25,26]

I.3. Comportement mécanique des bétons réfractaires

Un certain nombre de travaux concernant les propriétés thermomécaniques de bétons réfractaires sont disponibles dans la littérature.^[7,11,27,28] Les applications concernées sont très variées et vont de la sidérurgie aux applications à plus basse température.

Les propriétés mécaniques d'un béton sont fortement dépendantes de la nature et de la pureté des matières premières. Elles sont également largement influencées par les conditions de prise. Pour des bétons hydratés à basse température (< 21°C), la conversion ultérieure de

CAH₁₀ vers C₂AH₈ ou C₃AH₆ au cours du chauffage cause un fort retrait de la matrice. Par ailleurs, le gel d'alumine imperméable (AH₃) qui se forme entre 21 et 35°C peut causer de l'écaillage explosif lors du traitement thermique à cause de la pression de vapeur qui se développe. La prise du ciment est meilleure à une température supérieure à 27°C car il se forme des phases cristallines de grandes dimensions (C₃AH₆ et AH₃ cristallisé), qui conduisent à une microstructure plus perméable. Des températures de prise de l'ordre de 30 à 38°C ainsi que de faibles quantités d'eau de gâchage permettent de développer de meilleures résistances mécaniques.^[2]

I.3.1. Comportement mécanique à froid

Les bétons réfractaires sont caractérisés par un comportement non symétrique en traction et compression.^[29,30,31,32] Dans le cas présenté sur la Figure 1.3,^[29] la contrainte à rupture est 10 fois plus élevée en compression.

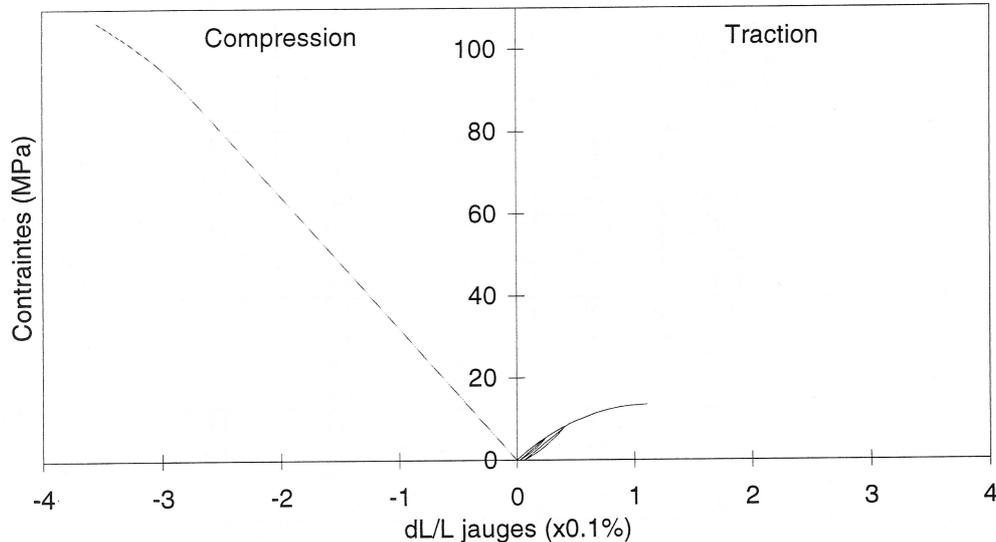


Figure 1.3 : Dissymétrie de comportement mécanique en traction (à partir d'un essai de flexion) et en compression à température ambiante d'un béton réfractaire à base d'andalousite^[29]

Les bétons réfractaires présentent à basse température des différences de comportement mécanique, suivant leur nature. Le domaine élastique linéaire des courbes contrainte – déformation est alors plus ou moins étendu. Ainsi, certaines études font état,

après séchage à 110°C, d'un comportement mécanique quasi-linéaire élastique,^[29] ou alors d'une non-linéarité accentuée pour des traitements thermiques aux températures "intermédiaires".^[30,33] Cette non-linéarité, plus importante après un pré-traitement à 600°C (cf. Figure 1.4a), est liée à l'évolution des composés de la phase liante (déshydratation des hydrates métastables ou stables) qui génère un endommagement.

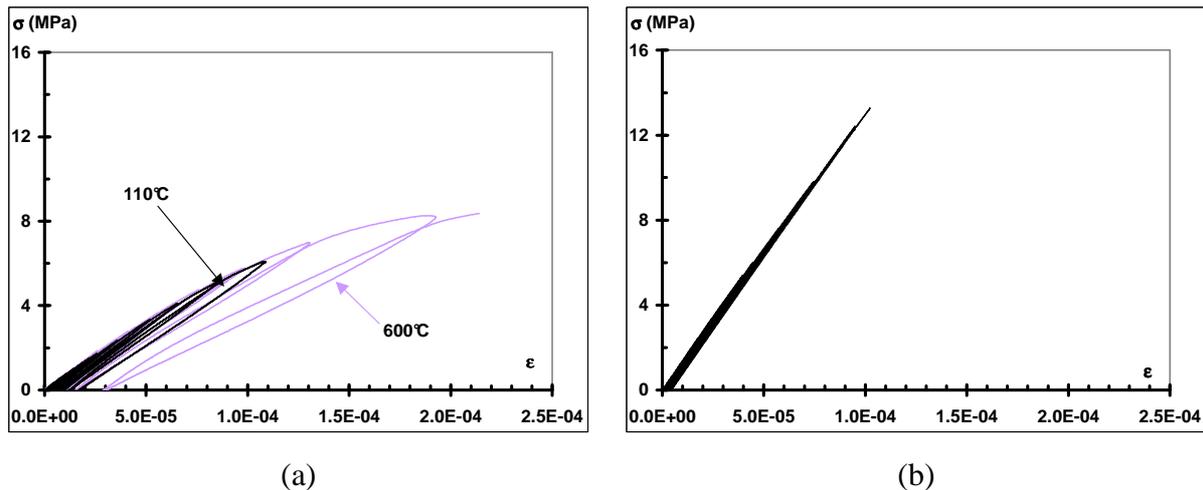


Figure 1.4 : Comportement mécanique en traction uniaxiale d'un béton réfractaire à haute teneur en alumine après traitement à 110°C, 600°C (a) et 1550°C (b)^[33]

On n'observe alors un comportement élastique linéaire fragile qu'après frittage à plus ou moins haute température, lorsque se développent des liaisons céramiques.^[29,30,33] En comparaison de la Figure 1.4a, la Figure 1.4b,^[33] qui présente le comportement en traction du même béton réfractaire alumineux après cuisson à 1550°C, montre une rigidité et une contrainte à rupture accrues.

I.3.2. Comportement mécanique à chaud

Plusieurs études font état d'une chute des propriétés mécaniques des bétons dans des gammes de températures comprises entre 300 et 900°C.^[26,33,34] Un suivi in-situ du module d'Young d'un béton réfractaire (cf. Figure 1.5)^[33] révèle en effet une décroissance importante entre 200 et 350°C, du fait des mécanismes de déshydratation qui induisent un endommagement. Ensuite, à haute température, sous l'influence du frittage et de la

cristallisation de phases anhydres d'aluminates de calcium, on observe une augmentation du module.

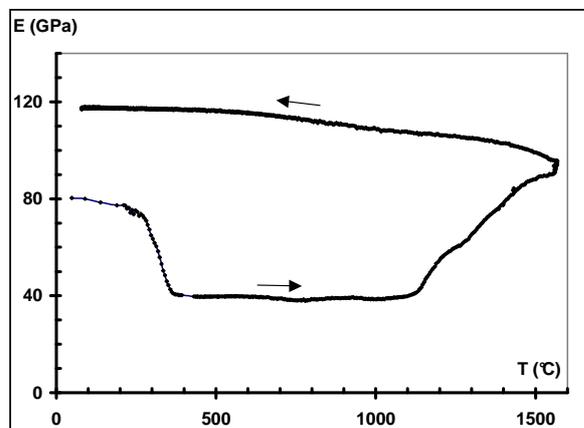


Figure 1.5 : Variation du module d'Young d'un béton réfractaire à haute teneur en alumine en fonction de la température au cours d'un traitement thermique jusqu'à 1550°C^[33]

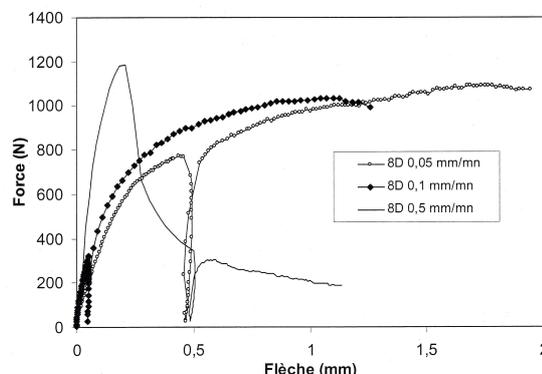


Figure 1.6 : Influence de la vitesse de sollicitation sur le comportement en flexion 4 points à 1300°C d'un béton réfractaire alumineux contenant du spinelle de magnésium^[30]

Le comportement à chaud des bétons réfractaires fait intervenir des phénomènes de viscosité. Simonin^[30,31] met en évidence, dans le cas d'un béton réfractaire alumineux contenant du spinelle de magnésium synthétique, un comportement en flexion à haute température largement influencé par la vitesse de déformation (cf. Figure 1.6). Ceci révèle un comportement élasto-visco-plastique. La contrainte maximale, de même que le module d'élasticité à chaud, sont fortement dépendants de la vitesse de sollicitation.

La Figure 1.7 présente le comportement en flexion à chaud au cours d'un deuxième chauffage d'un béton silico-alumineux.^[29] L'auteur a identifié, aux températures intermédiaires (400, 600°C), des phénomènes de relaxation des contraintes créées lors du cycle thermique précédent, et, à plus haute température (600-900°C) une viscoplasticité (due à l'écoulement des phases vitreuses) qui présente, en fait, un caractère transitoire. A 1000°C, le frittage favorise en effet le développement d'une rigidité et d'une contrainte à rupture plus importantes.

Le comportement mécanique au fluage isotherme en compression des bétons réfractaires peut présenter un domaine primaire étendu avec des taux de déformation plus importants pour des températures plus élevées (cf. Figure 1.8).^[30] Ce type de comportement

est lié à la présence de phases vitreuses de faible viscosité, associée ici à d'autres phénomènes de déformation tels que la diffusion sous contrainte entre particules fines et l'endommagement.

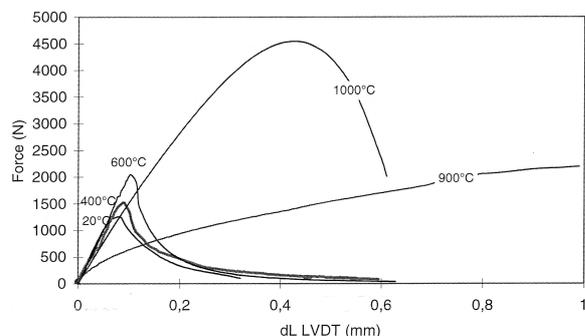


Figure 1.7 : Comportement mécanique en flexion 4 points d'un béton réfractaire silico-alumineux préalablement cuit à la température d'essai (cas 20°C : pré-cuisson à 400°C)^[29]

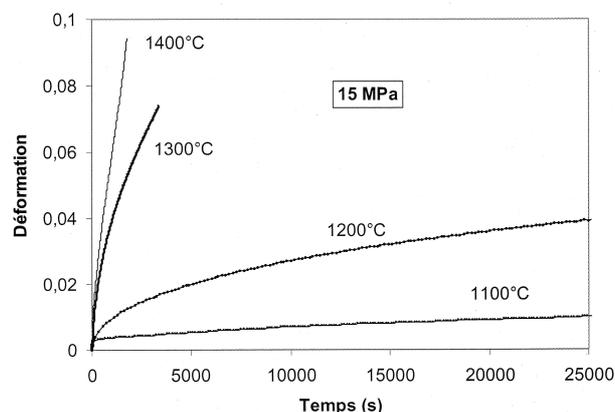


Figure 1.8 : Comportement au fluage isotherme en compression à différentes températures d'un béton réfractaire alumineux contenant du spinelle de magnésium^[30]

II. Les réfractaires électrofondus

Les électrofondus constituent les réfractaires par excellence de l'industrie verrière. L'utilisation de ce type de matériaux à la place de composés d'argiles réfractaires ou de sillimanite naturelle a énormément amélioré la durée de vie et l'utilisation des fours de verrerie.^[35]

Suivant leur composition chimique, ces matériaux peuvent être classés en cinq groupes. Il s'agit de produits d'alumine, d'alumine - silice, d'alumine - zircon - silice, de zircon et de chrome.^[36,37] Bien que les produits au chrome soient très résistants à la corrosion, leur usage reste limité par des facteurs coût et pollution, ce qui contribue à l'expansion des oxydes du système AZS.^[35,37] Les premières études sur ce système sont issues des travaux faits chez Corning Glass Works sur la coulée par fusion dans les années 1920.^[35,38] L'incorporation de compositions mullitiques obtenues par fusion de mélanges d'alumine et de silice a considérablement amélioré la durée de vie des fours de verrerie, en

comparaison des produits frittés plus poreux utilisés auparavant.^[35] C'est en 1926 qu'un brevet concernant des ajouts de 10 à 60% de zircone dans ces compositions mullitiques est déposé.^[39] Par la suite, Field^[40] a mis en évidence, en 1939, la résistance à la corrosion fondamentalement supérieure au contact du verre de composés fondus constitués de mélanges de zircone, d'alumine et de silice par rapport aux compositions antérieures. La commercialisation des AZS débute au cours de la seconde guerre mondiale.^[35] Ce n'est que dans les années 80 que les électrofondus à très haute teneur en zircone (THTZ) sont développés au Japon.^[36]

II.1. Elaboration

Le procédé d'élaboration des réfractaires électrofondus consiste en une fusion de mélanges d'oxydes à haute température (1900-2200°C), puis un coulage dans des moules isolants (généralement constitués de sable siliceux aggloméré par des liants organiques ou inorganiques), suivi d'un refroidissement lent et contrôlé (recuisson) qui peut durer plusieurs jours ou semaines. L'utilisation dans les fours verriers, qui nécessite un pré-montage des blocs électrofondus suivant leur disposition le long des parois, sur la sole, en superstructure ou en voûte, requiert alors un usinage des pièces afin de mieux disposer les joints. L'usinage sert aussi à éliminer les zones de concentration de défauts (retassures).^[38,41,42]

Un refroidissement lent est réalisé afin de limiter le développement de contraintes internes dans les blocs coulés de grandes dimensions (typiquement de 1 à 2 m de haut), mais aussi dans le but de minimiser les quantités de phase vitreuse et permettre la cristallisation.^[41,42]

Les oxydes liquides présentent un pourcentage de retrait assez important au cours du refroidissement, ce qui nécessite l'utilisation de procédures spéciales pour éviter la formation d'une retassure (cavité de retrait) importante dans le bloc. Dans un certain nombre d'applications, la retassure est généralement éliminée et, pour cela, les blocs sont surdimensionnés. Dans d'autres cas, le bloc entier est utilisé, mais la retassure est disposée de manière à éviter tout contact possible avec le verre. Il existe plusieurs procédures de coulage visant à diminuer l'amplitude, à éliminer ou à localiser la retassure à l'endroit désiré.^[35,36, 37,43]

Autrefois, les blocs industriels d'AZS étaient élaborés par fusion dans des fours au moyen d'électrodes trempées dans le bain et chauffées par effet Joule. Principalement à cause de l'action réductrice des inclusions du carbone des électrodes dans le bain, les produits étaient dans un état très réduit et leurs propriétés inférieures à celles attendues.^[35,44] La fusion peut également se faire par la création d'un arc électrique entre des électrodes de graphite par radiation au-dessus du bain comme dans le procédé breveté par l'Electro Réfractaire en 1958.^[45] Ce fut le premier procédé d'oxydation pendant la fusion. Plusieurs techniques d'élaboration en conditions oxydantes existent aujourd'hui.^[44]

Le procédé d'électrofusion permet d'obtenir des matériaux généralement plus denses que les produits frittés.

II.2. Le système ternaire AZS

Le premier diagramme de phase du système AZS (cf. Figure 1.9a) date de 1956 et a été développé par Budnikov et Litvakovskii.^[46] Ce diagramme considère la mullite comme un composé défini à fusion congruente. Il est difficilement applicable aux composés industriels, étant donné la présence de quantités mineures d'oxydes alcalins (associés à d'autres impuretés), souvent délibérément ajoutés pour empêcher la formation de mullite (cf. § II.3.1). Les compositions usuelles des réfractaires électrofondus AZS se retrouvent aux alentours de l'eutectique ternaire (situé dans le triangle alumine – zircon – mullite), qui correspond à un mélange de 15,6% de silice, 53,2% d'alumine et 31,2% de zircon (% massiques).

Les diagrammes binaires relatifs au système ternaire AZS ont par la suite connu des modifications qui ont conduit à une restructuration du diagramme ternaire. Il s'agit par exemple de celui de Greca *et al.*,^[47] qui reprennent en particulier les résultats obtenus sur le binaire $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ par Aksay et Pask.^[48] Ces derniers considèrent le caractère incongruent de la fusion de la mullite, de même que la présence d'un domaine de solution solide situé entre les compositions 3 : 2 et 2 : 1 de la mullite. Dès lors, le diagramme obtenu (cf. Figure 1.9b) présente plutôt une succession de lignes de conjugaison (matérialisées par le triangle grisé), définissant un domaine de compositions entre le pôle ZrO_2 et le domaine de solution solide de la mullite. Ce diagramme présente également un point d'eutexie ternaire à une composition cependant différente (11% SiO_2 , 58% Al_2O_3 et 31% ZrO_2 - % massiques) et

à plus basse température (1700-1710°C), par rapport à celui de Budnikov et Litvakovskii (cf. Figure 1.9a).

Les AZS, qui bénéficient d'un usage général dans l'ensemble des fours de verrerie, sont aujourd'hui des produits relativement "standard" et fabriqués depuis de nombreuses années. C'est la raison pour laquelle le premier matériau concerné par notre étude fait partie de cette famille.

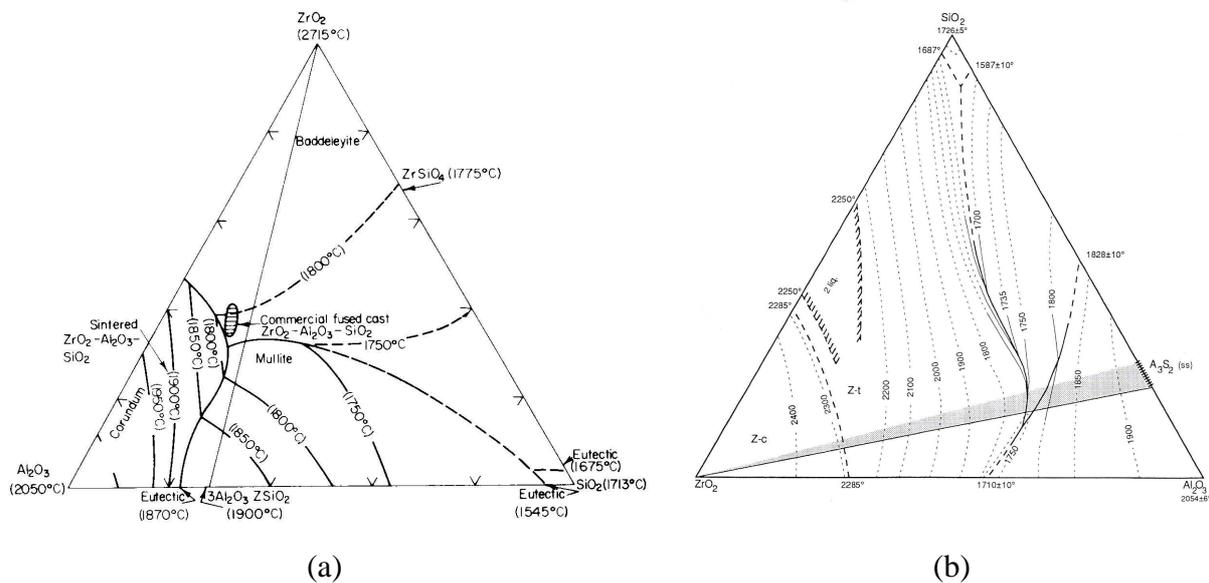


Figure 1.9 : Diagrammes de phase du système AZS établis par Budnikov et Litvakovskii (a)^[46] et par Greca *et al.* (b)^[47]

Comme nous l'avons signalé plus haut, il existe plusieurs compositions d'électrofondus dans ce système ternaire, la diversité étant justifiée par les conditions d'utilisation principalement dictées par la nature du verre. Ainsi, tous les pôles du système sont explorés, avec des produits électrofondus à haute teneur en alumine (92-99,5%),^[36,37] utilisés en superstructure ou dans les zones terminales des fours (avant-bassin, goulotte) ; des produits en zircon (92-96%),^[36,49,50] réputés pour une bonne résistance à la corrosion et utilisés dans la fabrication de verres spéciaux et de produits hauts de gamme (verres d'opale ou borosilicatés, verre de télévision...). Actuellement, des compositions à faible teneur en zircon (environ 15%), sont en développement chez Saint-Gobain. En outre, les produits de silice sont utilisés sous forme de briques dans les voûtes de fours verriers.^[51]

II.3. Quelques caractéristiques des électrofondus

Les électrofondus AZS sont constitués par de la zirconite monoclinique, du corindon et par une phase intergranulaire, majoritairement silico-alumineuse, mais pouvant contenir des cristaux de corindon et de zirconite. Étant donné le peu d'informations disponibles sur la microstructure de cette troisième phase, elle obtient le qualificatif usuel de "phase vitreuse".

II.3.1. Degré d'homogénéité de composition

Au cours de l'élaboration des AZS, la première phase qui cristallise est la zirconite, qui, de par sa densité assez importante, présente une tendance à la décantation et à la ségrégation dans le liquide en fusion. Ainsi, la teneur en zirconite au fond d'un bloc de grande taille peut être plus importante que celle de la partie supérieure. Ce phénomène de ségrégation dépend entre autres, pour une composition donnée, de la température du liquide en fusion, de la différence entre la température de surchauffe et celle du liquidus, ou encore de la hauteur de coulée.^[35]

Ensuite, les particules d'eutectique binaire alumine – zirconite se forment.^[37] L'incorporation d'oxyde alcalin (par exemple Na_2O) évite la cristallisation de la mullite du fait de son caractère inhibiteur vis à vis de cette dernière. Ce fait a, par exemple, été constaté dans l'étude de la réaction à 1700°C entre Al_2O_3 et SiO_2 ^[52] et dans la recristallisation par chauffage jusqu'à 1300°C de verres du système $\text{K}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, avec ou sans ajouts d'oxydes tels que Na_2O et K_2O .^[53] Plus la teneur en SiO_2 dans le matériau est importante, plus la quantité nécessaire de Na_2O pour empêcher la formation de mullite est élevée. Pour 15 ou 20% de SiO_2 , il faut compter environ 2 ou 3% de Na_2O .^[54] En absence de mullite, le système évolue alors vers le domaine primaire du corindon, puis le reste du bain se fige en une phase vitreuse riche en silice et en alumine. L'absence de mullite favorise donc la formation d'une phase vitreuse qui, comme nous le verrons plus loin, contribue à la relaxation des contraintes induites par la transformation de phase de la zirconite.

La seule phase qui cristallise dans le THTZ est la zirconite. Il ne se forme pas de cristaux d'alumine. Cette dernière reste piégée dans la phase vitreuse silico-alumineuse.

Les blocs coulés présentent également, comme tous les matériaux électrofondus, une hétérogénéité dans la composition chimique et la taille des cristaux en fonction de la

localisation.^[35,36,38,55] Plusieurs phénomènes peuvent expliquer les disparités de composition. Citons :^[38]

- les différences de densité, qui favorisent la sédimentation des éléments les plus lourds (zircone) ;
- les courants de convection ;
- l'enrichissement progressif du liquide en éléments à points de fusion plus faibles.

La Figure 1.10^[38] illustre l'effet de la densité sur la ségrégation dans le cas d'un AZS. La concentration en zircone est beaucoup plus importante dans la partie inférieure du bloc.

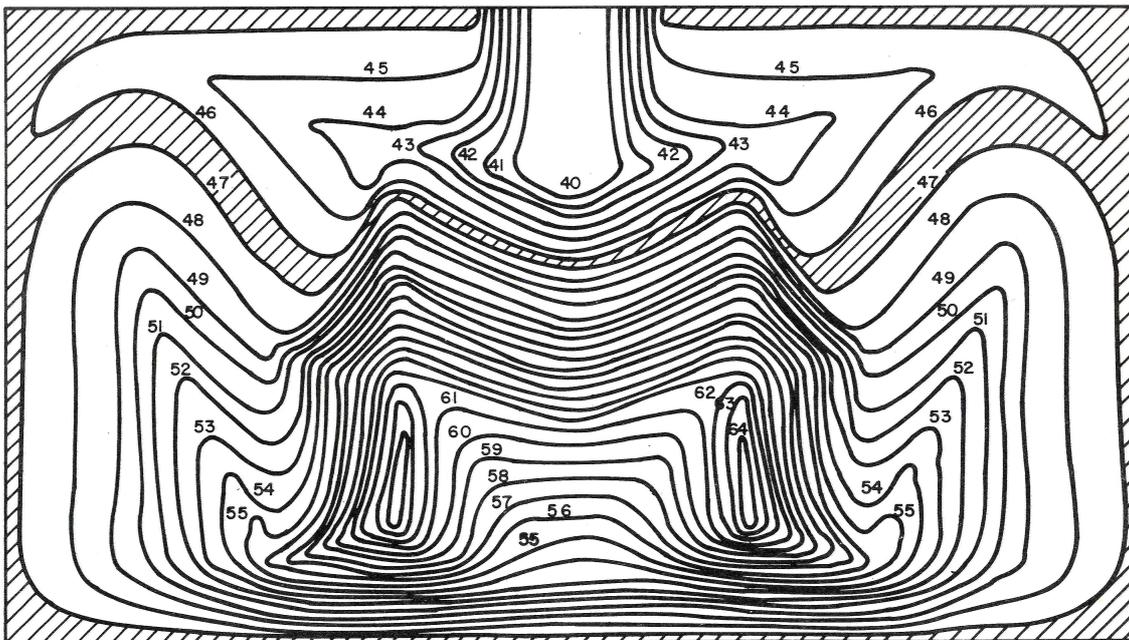


Figure 1.10 : Hétérogénéité de concentration en zircone dans un bloc électrofondu AZS (les courbes représentent les iso valeurs de concentration en zircone)^[38]

A noter que cette disparité de teneur en zircone s'accompagne d'une différence morphologique dans la microstructure.^[38]

II.3.2. Exsudation

L'exsudation désigne l'expulsion d'une partie de la phase vitreuse vers la surface du réfractaire lorsque celui-ci est chauffé au-dessus de la température de ramollissement de cette phase. La tendance est de réduire ce phénomène, afin de pouvoir améliorer la qualité du verre et la durée de vie des réfractaires. Le phénomène d'exsudation est lié à la présence de bulles de gaz, qui, par leur pression (lorsqu'ils sont libérés), forcent l'extraction d'une partie de la phase vitreuse qui se déplace vers la surface du réfractaire. Des études montrent que le taux d'exsudation est plus important lorsque l'AZS est soumis à des traitements thermiques cycliques plutôt qu'à des températures constantes, même pour de longues durées. A température constante, les gaz (N_2 , CO_2 , CO) libérés proviennent de l'oxydation ou de la décomposition des impuretés. Dans les blocs soumis à des traitements cycliques, les gaz sans cesse formés sont principalement composés d'oxygène issu des processus d'équilibre redox d'ions polyvalents tels que Fe_2O_3 et TiO_2 .^[56,57] D'ailleurs, d'après Bardhan et McNally,^[38] en cas d'électrofusion de Fe_2O_3 , il y aurait formation de soufflures à cause de cette libération d'oxygène.

D'après Asokan,^[55] Le taux d'exsudation varie en fonction de la concentration et de la viscosité (qui est proportionnelle au rapport SiO_2/Na_2O) de la phase vitreuse. A partir de l'étude d'un bloc d'AZS de dimensions $30 \times 30 \times 45 \text{ cm}^3$, il montre que le taux d'exsudation est minimal à 1 cm de la peau, maximal juste à proximité à 2,5 cm de la peau, puis constant dès qu'on s'éloigne un peu plus de la surface du bloc.

Le phénomène d'exsudation peut être accentué si le réfractaire est élaboré dans des conditions réductrices (cf. § II.1). Dans ce cas, il subsiste en effet du carbone et de l'hydrogène dissous dans la phase vitreuse qui, lors d'une chauffe ultérieure en atmosphère oxydante (attrempage par exemple), activent la libération de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, et ainsi la formation de bulles dans la phase vitreuse. L'effet expansif qui accompagne cette formation de gaz exerce une pression sur la phase vitreuse qui est expulsée vers la surface du réfractaire.^[35]

En superstructure, ce phénomène d'exsudation peut causer la chute de phase vitreuse du réfractaire dans le verre en fusion, ce qui peut entraîner à terme des hétérogénéités vitreuses ou des défauts cristallins. Après exsudation, la surface du réfractaire est rendue plus poreuse, et il est donc plus vulnérable aux attaques par le verre.^[35]

II.3.3. Influence de la première chauffe (attrempage)

Après élaboration, les blocs électrofondus sont directement intégrés dans les fours. Après la première chauffe, ces réfractaires sont maintenus pendant toute leur durée de vie à des températures de l'ordre de 1000-1650°C, domaine d'utilisation dans les fours verriers. Suivant les natures du verre et du type d'opération réalisé à un endroit précis du four, la durée de vie de ces matériaux peut varier de 2 à 7 ans, et atteindre 15 ans dans certains cas. Le cycle de vie d'un électrofondu peut être schématisé par le diagramme de la Figure 1.11.

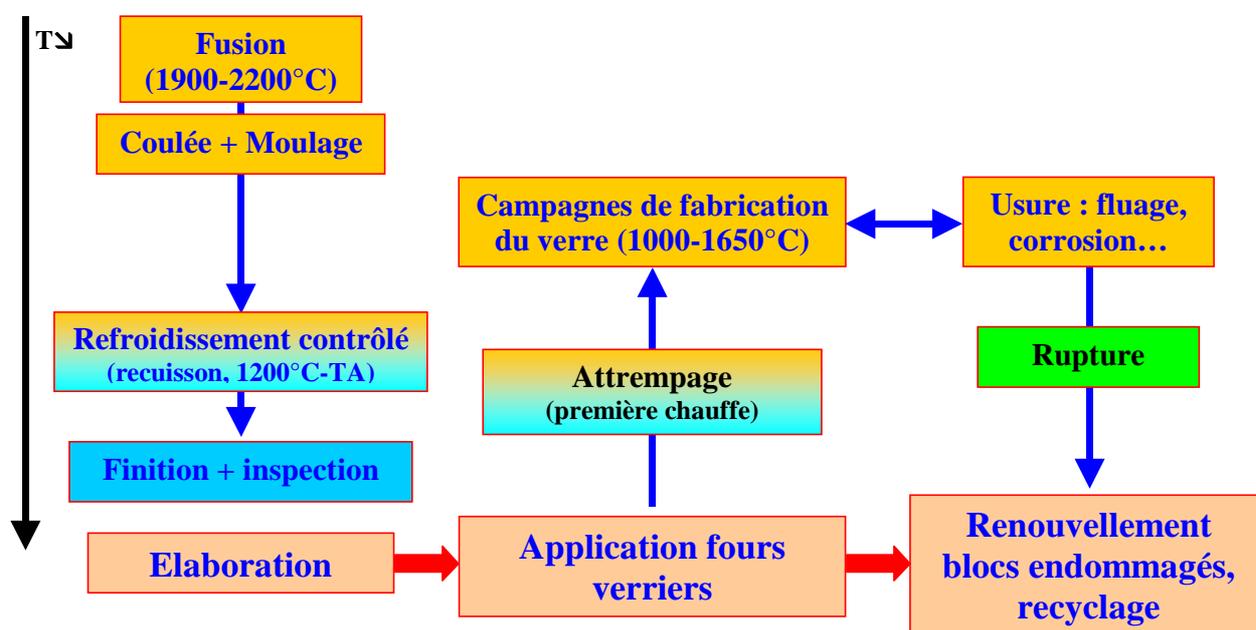


Figure 1.11 : Diagramme représentatif du cycle de vie d'un réfractaire électrofondu

Le chauffage des blocs électrofondus de la température ambiante à la température d'opération nécessite un soin particulier, notamment en termes de vitesse et de durée de chauffe. L'utilisation en service de ces matériaux au contact du verre requiert souvent un refroidissement par soufflage d'air ou par circulation d'eau au niveau de la ligne de flottaison afin de retarder la corrosion, mais aussi l'isolation des parties inférieures en dessous du niveau du verre pour les économies de combustible.^[35,51] La Figure 1.12^[51,58] schématise une paroi de réfractaire isolée. On peut constater qu'il existe un gradient de température entre la face chaude au contact du verre et la face froide externe des blocs de larges dimensions. Outre l'expansion des réfractaires (constituant la voûte ou les parois du four) qui doit être prise en compte, il est donc nécessaire d'éviter tout endommagement des réfractaires par chocs

thermiques et de réduire les pertes de temps et d'énergie.^[51] Les pertes d'énergie sont justement minimisées par l'isolation et, dans le cas représenté sur la Figure 1.12, elles sont réduites d'un facteur supérieur à 4.^[51,58]

Les rampes de montée en température aujourd'hui appliquées lors de l'attrempage de fours verriers sont très similaires à celle représentée sur la Figure 1.13.^[51,59] Dans les fours à voûte en silice, des vitesses de rampe plus faibles sont utilisées dans l'intervalle de température critique inférieur à 650°C, en raison de la présence éventuelle de quartz.^[51]

Nous reviendrons ultérieurement dans ce chapitre sur les contraintes développées dans les blocs lors de l'attrempage.

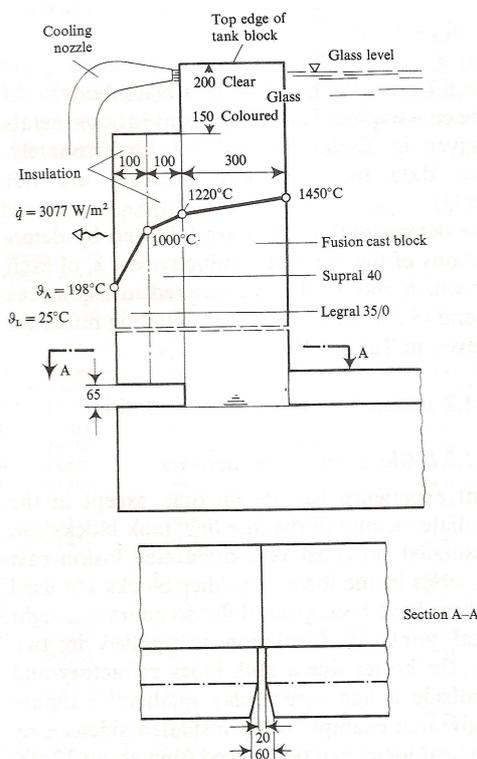


Figure 1.12 : Paroi d'un four verrier montrant la couche d'isolation appliquée sur la face froide du bloc électrofondu ainsi que les gradients thermiques et les pertes de chaleur.^[51,58]

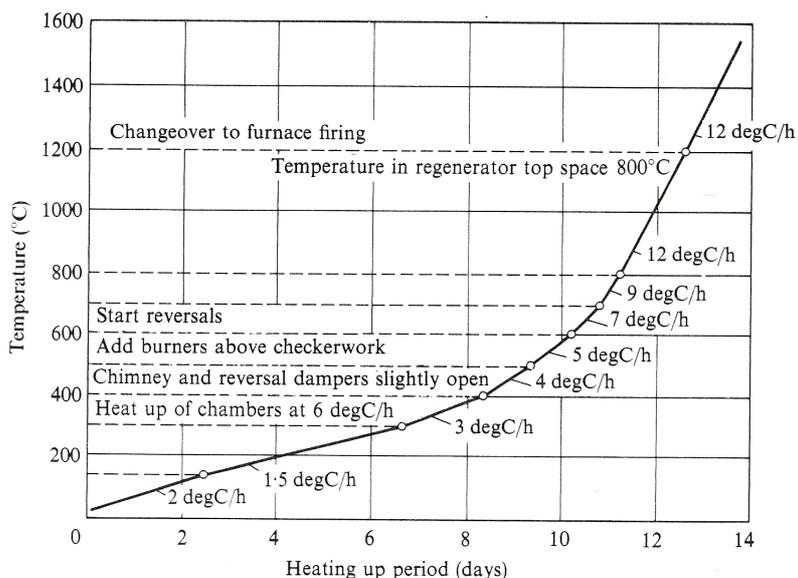


Figure 1.13 : Courbe de chauffage d'un four verre plat^[51,59]

II.3.4. Transformation de la zircon

La présence de zircon monoclinique dans les AZS et THTZ pose la question de l'influence de sa transformation de phase sur leur comportement.

La zircon pure présente plusieurs formes allotropiques : la phase monoclinique, stable de la température ambiante jusqu'à 1170°C environ, ensuite, le passage vers la phase tétragonale stable jusqu'à 2370°C (la transition inverse tétragonale – monoclinique se produit autour de 1000°C), et enfin la forme cubique stable au-dessus de 2370°C. La température de fusion se situe autour de 2880°C.^[60,61,62,63]

Dans le cas de particules de zircon, la température de transition monoclinique – tétragonale peut varier suivant leur taille ou leur environnement.^[64,65]

Par ailleurs, cette transformation se fait dans une gamme de température de 100°C et décrit entre la montée et la descente en température une boucle d'hystérésis (large de 200°C) caractéristique des transformations de type martensitique (cf. Figure 1.14).^[60,62,66,67] Ce phénomène d'hystérésis est également identifié en ce qui concerne les propriétés mécaniques de ce composé.^[68]

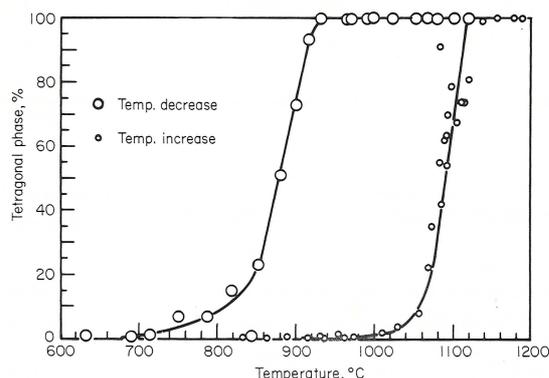


Figure 1.14 : Transformation monoclinique – tétragonale de la zircone^[60,62,66]

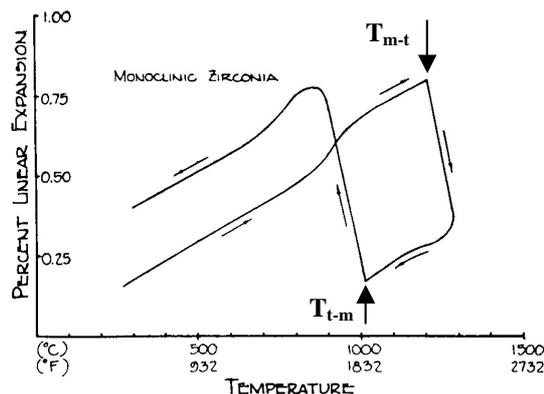


Figure 1.15 : Courbe de dilatation linéaire de la zircone^[69]

La transition monoclinique – tétragonale est réversible et s'accompagne de fortes variations dimensionnelles : déformations de cisaillement et contraction volumique d'environ 0,16 et 4% respectivement.^[61] Ainsi, la courbe d'expansion linéaire d'une zircone pure (cf. Figure 1.15)^[69] présente classiquement à la montée et à la descente en température deux crochets dilatométriques caractéristiques. Les températures de transition de la phase monoclinique à la phase tétragonale et vice versa seront par la suite notées T_{m-t} et T_{t-m} respectivement.

L'expansion volumique au refroidissement rend impossible l'obtention de zircone massive frittée dense à l'état monoclinique. En effet, les contraintes mécaniques liées à cette transition provoquent une multifissuration catastrophique. Le procédé d'électrofusion est connu pour être seul capable de conduire à des matériaux denses à forte teneur en zircone monoclinique. En effet, la phase vitreuse permet d'accommoder, au moins partiellement, les contraintes induites par la soudaine expansion thermique de la zircone lors du refroidissement des larges blocs coulés, ou encore les différentes contraintes thermiques créées lors du processus d'attelage.^[35,38]

II.4. Comportement thermomécanique des électrofondus

Les données bibliographiques sur ces matériaux sont surtout liées aux aspects corrosion^[50] et modélisation du comportement thermomécanique des structures, notamment des contraintes à l'origine des fissurations de blocs lors des étapes de cuisson^[70,71,72,73] et

d'attrempage,^[74,75,76,77] déterminantes pour la tenue en service de ces réfractaires. Etant donné la relative nouveauté des réfractaires électrofondus à haute teneur en zircon (THTZ), ces derniers souffrent d'une absence de données importante.

Dans leurs travaux concernant l'analyse des contraintes développées au cours de la recuisson de blocs électrofondus d'AZS, Cockcroft *et al.*^[70,71] décrivent plusieurs types de fissuration (cf. Figure 1.16) (parmi lesquelles les transversales (type A) sont les plus nocives), puis effectuent un calcul par éléments finis des contraintes responsables de cet endommagement.

Dans le cas de fissures de type A₁ par exemple (cf. Figure 1.16b), ces auteurs analysent les contraintes développées en quatre localisations du plan médian du bloc définies sur la Figure 1.17. Les résultats obtenus (cf. Figure 1.18) mettent en évidence des profils complexes de contraintes de compression et de traction, avec de larges pics de contraintes de traction (plus importants lorsque l'on s'éloigne de la surface du bloc), qui se produisent au bout de 24 h environ, et causent la fissuration du réfractaire de l'intérieur vers la périphérie.

Par ailleurs, ces pics de contraintes de traction sont associés à la transformation tétragonale – monoclinique de la zircon et conduisent effectivement à la fissuration du réfractaire, étant donné que les niveaux de contrainte atteints sont supérieurs à la contrainte de rupture du réfractaire (cf. Figure 1.19).

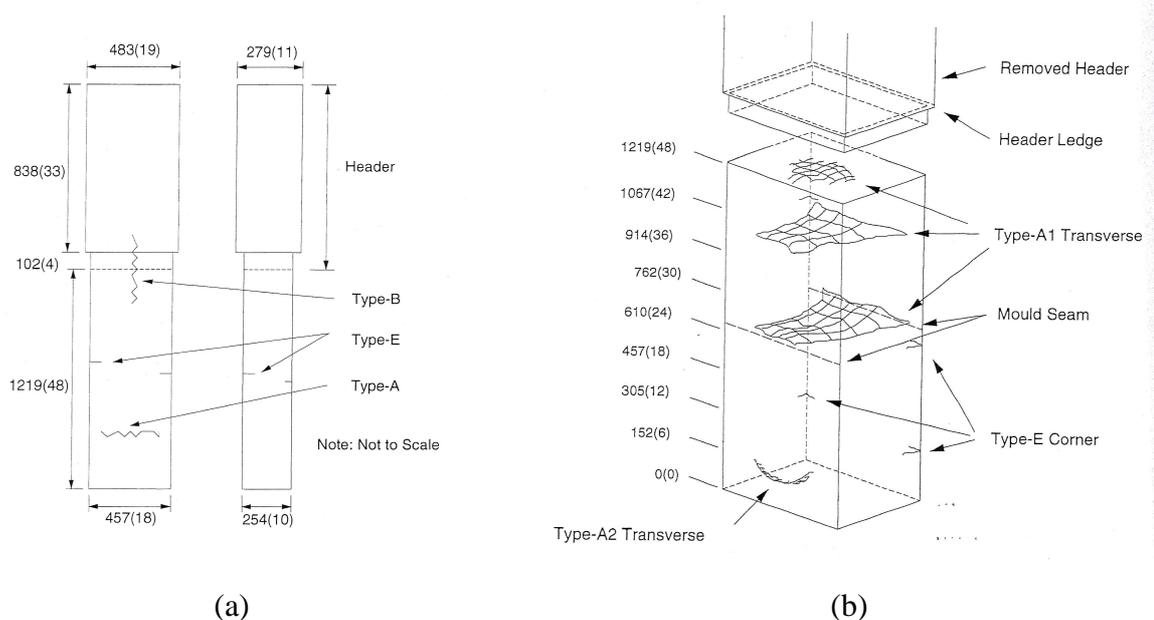


Figure 1.16 : Représentation schématique des types de fissuration susceptibles d'être rencontrés dans un bloc d'AZS^[70]

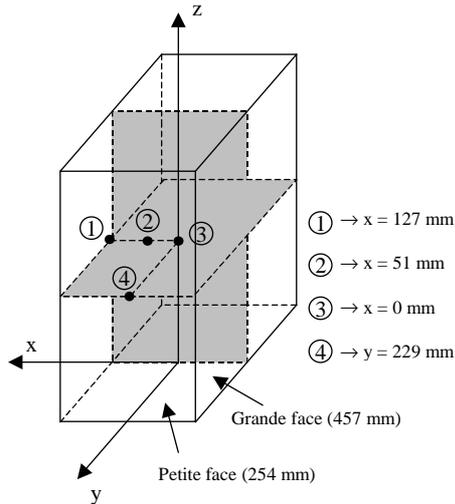


Figure 1.17 : Représentation schématique du bloc d’AZS montrant la localisation des nœuds utilisés pour l’analyse des fissures de type A₁ (d’après la référence [71])

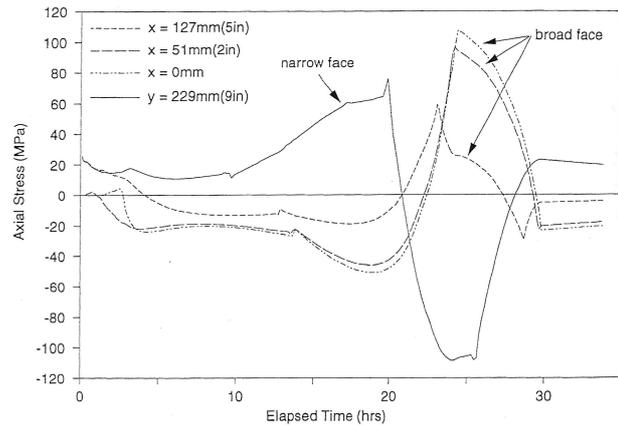


Figure 1.18 : Contraintes déterminées suivant l’axe z par simulation numérique dans un bloc électrofondu AZS au cours de la cuisson en quatre nœuds définis sur la Figure 1.17 [71]

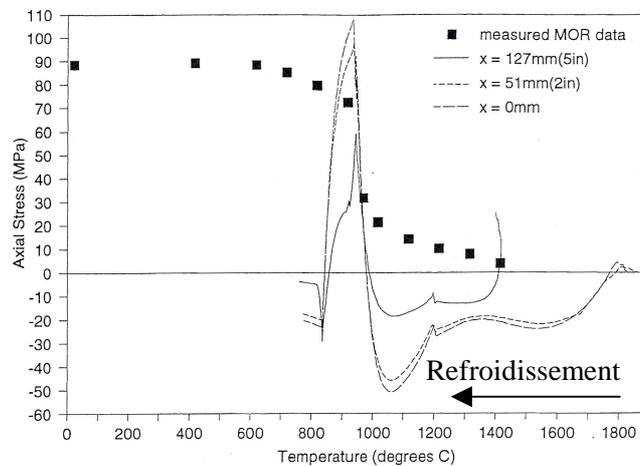


Figure 1.19 : Comparaison entre les contraintes calculées par simulation numérique (cf. Figure 1.18) et la contrainte de rupture (MOR) de l’AZS en fonction de la température [71]

Une simulation numérique des contraintes mécaniques au sein des blocs électrofondus dans une paroi de cuve de four verrier refroidie par soufflage d’air dans sa partie supérieure révèle que les contraintes de traction créées pendant et après la première chauffe (suivant un protocole défini dans l’étude) sont plus importantes dans la partie supérieure des blocs, à

proximité de la face externe des blocs et dans la zone de transition entre la partie isolée du bloc et la partie refroidie (cf. Figure 1.20).^[74,75,76,77] Tel que l'illustre la Figure 1.20, la contrainte σ_z la plus importante favorise l'apparition de fissurations majoritairement verticales sur la face externe des blocs analysés.

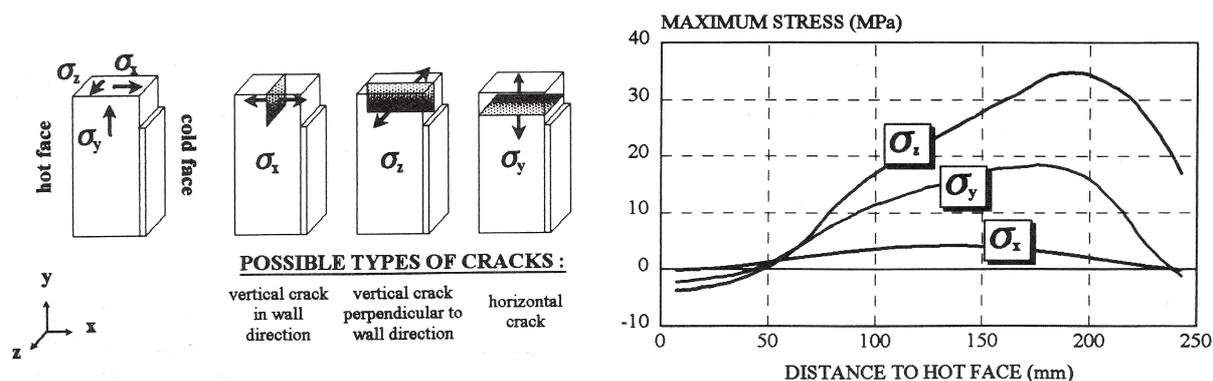


Figure 1.20 : Contraintes maximales déterminées par simulation numérique dans un bloc électrofondu AZS au cours de l'attrempage^[74,75,76,77]

Des fissurations horizontales, plus préjudiciables pour la tenue en service des blocs, peuvent néanmoins être observées si des pertes thermiques se produisent au niveau des joints verticaux entre blocs (contrainte σ_y). D'autres paramètres tels que la température de début de soufflage d'air sur la partie supérieure de la face externe des blocs ou la hauteur de bloc soumise au soufflage ont été identifiés par les auteurs comme particulièrement influents sur l'attrempage, notamment sur les niveaux de contrainte atteints. L'effet des transitoires thermiques (arrêt accidentel puis reprise du chauffage) est cependant moins important. La résistance aux chocs thermiques dépend principalement de la taille des grains. Elle est plus importante pour des cristaux de faible taille (obtenus par refroidissement rapide avec éventuellement l'apport de la présence de certaines impuretés) présentant éventuellement une structure fine enchevêtrée.^[38,78]

Les électrofondus AZS présentent un comportement dissymétrique en traction et compression (cf. Figure 1.21).^[72,79] Wereszczak et al.^[79] rapportent, dans le cas d'un AZS contenant 39,5% de ZrO_2 , 45,8% de Al_2O_3 et 12,9% de SiO_2 , et pour des conditions de vitesses de déformation et températures équivalentes, des contraintes à rupture par fluage 10 à

12 fois (à 900°C) ou 7 à 9 fois (à 1200°C) supérieures en compression qu'en traction. Ces auteurs constatent également une disparité des propriétés mécaniques suivant la localisation dans le bloc électrofondu, notamment une résistance à la déformation à haute température plus importante pour des échantillons situés en bas de bloc, effet lié à la plus forte teneur en zircon et à la plus faible teneur en phase vitreuse dans cette partie.

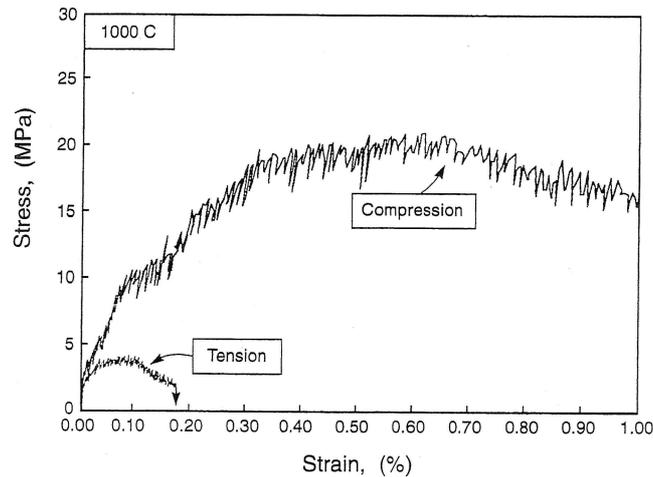


Figure 1.21 : Comportement en traction et en compression d'un AZS à 1000°C avec une vitesse de déformation de $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [72]

En ce qui concerne les variations du module d'Young en fonction de la température, des travaux antérieurs ont révélé l'impact de la transformation de la zircon et l'effet de la phase vitreuse.^[80] Ces travaux ont également mis en évidence la cristallisation de mullite lors du chauffage au détriment de la phase vitreuse et de l'alumine, ce qui modifie la valeur finale du module après traitement thermique à 1530°C.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'effectuer un survol des propriétés et du comportement des deux types de réfractaires étudiés : électrofondus et bétons réfractaires. Leurs techniques d'élaboration sont différentes (électrofusion pour l'un et coulage pour l'autre), de même que les compositions, ce qui conduit à des applications dissemblables étant donné la nature des propriétés développées. Ces deux classes de matériaux sont néanmoins caractérisées par :

- une dissymétrie de comportement en traction – compression, les valeurs de résistance en compression d'un réfractaire sont en effet beaucoup plus élevées que la résistance en flexion^[81] ou en traction ;^[82]
- une non linéarité et une viscoplasticité apparente dues à l'endommagement et/ou à la relaxation des contraintes liée à la présence de phases vitreuses à haute température. La structure granulaire souvent grossière des réfractaires conduit, au cours de traitements thermiques, à des fissurations qui entraînent un comportement pseudo-plastique et des déformations permanentes. La présence d'une phase vitreuse et/ou d'impuretés dans les matières premières pouvant conduire à son développement lors de traitements thermiques favorise l'apparition de phénomènes anélastiques.

Après la présentation de ces données qui seront d'un grand intérêt dans la caractérisation des propriétés d'élasticité des bétons réfractaires et des électrofondus définis, le prochain chapitre sera consacré à la présentation de quelques rappels sur l'élasticité linéaire puis à la description de la principale technique expérimentale utilisée, à savoir, l'échographie ultrasonore haute température.

Références bibliographiques du chapitre 1

1. **J. Poirier**, "Matériaux réfractaires," in *Propriétés et applications des céramiques* P. Boch, (Paris: Hermès Science, 2001), pp. 109-140.
2. **R. E. Roesel, G. MacZura and P. T. Rothenbuhler**, "Calcium aluminate cements for high strength refractory monoliths," *Interceram* N° 5 (1982): pp. 519-523.
3. **B. Clavaud, J. P. Targe et P. Meunier**, "Les non façonnés réfractaires à hautes performances en aciérie," *L'Ind. Céram.* N° 847 (3/1990): pp. 188-194.
4. **S. Banerjee**, "Recent developments in monolithic refractories," *Am. ceram. Soc. Bull.* Vol. 77, N° 10 (1998): pp. 59-63.
5. **S. Banerjee**, *Monolithic refractories: A comprehensive handbook* The American Ceramic Society, (Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific, 1998).
6. **M. Ishikawa**, "Refractory castables," *Taikabutsu Overseas* Vol. 19, N° 3 (1999): pp. 7-13.
7. **M. A. Serry, R. Telle, A. A. Mostafa**, "Thermomechanical properties of high-alumina castables," *Am. ceram. Soc. Bull.* Vol. 79, N° 11 (2000): pp. 71-74.
8. **L. Mandecka-Kamien and K. Makuch**, "Active aluminas for the production of zero-cement refractory castables," *Interceram* Vol. 54, N° 3 (2005): pp. 178-181.
9. **J. H. Sharp, S. M. Bushnell-Watson, D. R. Payne and P. A. Ward**, "The effect of admixtures on the hydration of refractory calcium aluminate cements," in *Calcium aluminate cements: Proceedings of the International Symposium held at Queen Mary and Westfield College, 9-11th July 1990* R. J. Mangabhai, (London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: E. & F.N. Spon (Chapman and Hall)), 1990), pp. 127-141.
10. **H. F. W. Taylor**, *Cement chemistry* (1990; réimpr., London, San Diego, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, 1992).
11. **M. Kataoka**, "Unshaped/monolithic refractories: castables," in *Refractories handbook* (Tokyo: The Technical Association of Refractories, Japan, 1998), pp. 215-239.
12. **A. V. Briebach**, "A review of refractory hydraulic cements," *Trans. Brit. Ceram. Soc.* Vol. 71 (1972): pp. 153-158.
13. **K. M. Parker and J. H. Sharp**, "Refractory calcium aluminate cements," *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* Vol. 81, N° 2 (1982): pp. 35-42.
14. **J. Baron et al.**, *Les bétons : bases et données pour leur formulation* J. Baron et J.-P. Ollivier, (Paris: Eyrolles, 1997).
15. **H. J. S. Kriek**, "Recent developments with andalusite as a refractory material in steelmaking," *Interceram* N° 4 (1988): pp. 11-15.
16. **P. Dubreuil and V. M. Sobolev**, "Andalusite: a promising material for manufacturing high-quality refractories," *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 40, N° 3-4 (1999): pp. 152-158.
17. **P. Dubreuil, E. Filari and V. M. Sobolev**, "Use of andalusite refractories in ferrous metallurgy," *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 40, N° 5-6 (1999): pp. 252-259.

18. **L. Rebouillat and M. Rigaud**, "Andalusite-based high-alumina castables," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 85, N° 2 (2002): pp. 373-378.
19. **R. Stowers**, "Andalusite," *Am. ceram. Soc. Bull.* Vol. 72, N° 6 (1993): pp. 80-82.
20. **W. H. McCracken**, "Andalusite," *Am. ceram. Soc. Bull.* Vol. 75, N° 6 (1996): pp. 100-103.
21. **W. H. McCracken and J. A. Karson**, "Andalusite," *Am. ceram. Soc. Bull.* Vol. 77, N° 6 (1998): pp. 85-86.
22. **D. G. Goski and W. F. Caley**, "Reaction sintering of kyanite and alumina to form mullite composites," *Canadian Metallurgical Quarterly* Vol. 38, N° 2 (1999): pp. 119-126.
23. **B. Myhre**, "Development of a bauxite-based ultra-low cement castable," *Br. Ceram. Trans. J.* Vol. 90, N° 5 (1991): pp. 149-152.
24. **B. Myhre**, "Strength development of bauxite-based ultra-low cement castables," *Am. ceram. Soc. Bull.* Vol. 73, N° 5 (1994): pp. 68-73.
25. **G. V. Givan, L. D. Hart, R. P. Heilich and G. MacZura**, "Curing and firing of high-purity calcium aluminate-bonded tabular alumina castables," *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 54, N° 8 (1975): pp. 710-713.
26. **J. Gajda and T. D. McGee**, "Elastic properties of a calcium aluminate-cement-based concrete," *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 76, N° 4 (1997): pp. 81-85.
27. **P. Dedenis, H. Le Doussal and P. Meunier**, "Thermomechanical behavior of refractory castables under compressive stresses," *Key Engineering Materials* Vols. 132-136 (1997): pp. 1790-1793.
28. **E. Blond, N. Schmidt, F. Hild, P. Blumenfeld and J. Poirier**, "Thermomechanical constitutive law for dissymmetric viscous behavior of refractory materials at high temperatures," *Proceedings of the Unified International Technical Conference on refractories, Osaka, 19-22nd Oct. 2003* (2003): pp. 280-283.
29. **H. Lemaistre**, *Etude des propriétés thermomécaniques de divers réfractaires* Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1998).
30. **F. Simonin**, *Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium* Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2000).
31. **F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien and G. Fantozzi**, "Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 83, N° 10 (2000): pp. 2481-2490.
32. **F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien and G. Fantozzi**, "Room temperature quasi-brittle behaviour of an aluminous refractory concrete after firing," *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 22, N° 2 (2002): pp. 165-172.
33. **J.-M. Auvray**, *Elaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle* Thèse de Doctorat Université de Limoges, (2003).
34. **E. Nonnet**, *Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques* Thèse de Doctorat Université de Paris VI, (1999).
35. **E. R. Begley and P. O. Herndon**, "Zirconia-alumina-silica refractories," in *High temperature oxides: Refractory glasses, glass-ceramics, and ceramics* A. M. Alper, Vol. 5-IV (New York and London: Academic Press, 1971), pp. 185-208.
36. **T. Ishino**, "Fusion cast refractories," in *Refractories handbook* (Tokyo: The Technical Association of Refractories, Japan, 1998), pp. 201-209.

37. **G. Aliprandi**, *Matériaux céramiques et céramiques techniques : I. Eléments de céramurgie et de technologie* (1979; réimpr., Paris: Septima, 1996).
38. **P. Bardhan and R. N. McNally**, "Fusion-casting and crystallization of high temperature materials," *Journal of Materials Science* Vol. 15 (1980): pp. 2409-2427.
39. **G. S. Fulcher**, Cast refractory product, U.S. Pat. 1,615,751 (1926).
40. **T. E. Field**, Cast refractory product, U.S. Pat. 2,271,366 (1939).
41. **K. Shaw**, *Refractories and their uses* (London: Applied Science Publishers LTD, 1972).
42. **J. H. Chesters**, *Refractories: production and properties* (London: The Iron and Steel Institute, 1973).
43. **T. Ishino et Y. Ushimaru**, "Optimisation des techniques d'évaluation des réfractaires de verrerie," *L'Industrie Céramique & Verrière* N° 940 (9/1998): pp. 572-578.
44. **P. C. Ratto**, "Fused cast refractories of the AZS system," *Glass International* Vol; 25, N° 1 (2002): pp. 34-35.
45. **T. Grollier-Baron and J. Gaudin**, Manufacture of electrically-melted refractory products containing mineral oxides, U.S. Pat. 3,079,452 (1958).
46. **P. P. Budnikov and A. A. Litvakovskii**, "Study of Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 ," *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* Vol. 106 (1956): pp. 267-270.
47. **M. C. Greca, J. V. Emiliano and A. M. Segadaes**, "Revised phase equilibrium relationships in the system Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 ," *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 9 (1992): pp. 271-283.
48. **I. A. Aksay and J. A. Pask**, "Stable and metastable equilibrium in the system SiO_2 - Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 58, N° 11-12 (1975): pp. 507-512.
49. **T. S. Busby and G. B. Shaw**, "Special refractories: properties and applications," *Glass Technology* Vol. 30, N° 4 (1989): pp. 117-119.
50. **G. Duverre, Y. Boussant-Roux and M. Nelson**, "Fused zirconia or fused AZS: which is the best choice?," *Ceramics Engineering & Science Proceedings* Vol. 20, N° 1 (1999): pp. 65-80.
51. **W. Trier**, *Glass furnaces: design construction and operation* K. L. Loewenstein, (1984; réimpr., Sheffield: Society of Glass Technology, 1987).
52. **S. M. Johnson and J. A. Pask**, "Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 mixtures," *Amer. Ceram. Soc. Bull* Vol. 61, N° 8 (1982): pp. 838-841.
53. **S. P Chaudhuri**, "Crystallization of glass of the system $K_2O(Na_2O) - Al_2O_3 - SiO_2$," *Ceramics International* Vol. 8, N° 1 (1982): pp. 27-33.
54. **M. Gaubil**, *Etude de la solidification de matériaux réfractaires appartenant au système quaternaire $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Na_2O$* Thèse de Doctorat Université d'Orléans, (1996).
55. **T. Asokan**, "Inhomogeneous characteristics of fusion cast refractories," *Journal of Materials Science Letters* Vol. 12 (1993): pp. 1386-1388.
56. **M. Dunkl**, "Studies on the glassy and reaction phases given off by fused-cast AZS blocks and their effects on glass quality," *Glastech. Ber.* Vol. 62, N° 11 (1989): pp. 389-395.
57. **P. C. Ratto**, "Glass quality: what can we expect from fused cast refractory?," *International Glass Journal* N° 80 (1994): pp. 28-33.
58. **P. P. Boggum**, *Glastech. Ber.* Vol. 53 (1980).

59. **H. Dämmer**, *Glastech. Ber.* Vol. 46, R112 (1973).
60. **R. C. Garvie**, "Zirconium dioxide and some of its binary systems," in *High temperature oxides: oxides of rare earths, titanium, zirconium, hafnium, niobium and tantalum* A. M. Alper, Vol. 5-II (New York and London: Academic Press, 1970), pp. 117-166.
61. **P. Aldebert and J.-P. Traverse**, "Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 68, N° 1 (1985): pp. 34-40.
62. **R. Stevens**, *An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics* 2nd ed (Twickenham: Magnesium Elektron Ltd, 1986).
63. **P. Boch**, "Alumine, mullite et spinelle, zircone," in *Matériaux et processus céramiques* P. Boch (Paris: Hermès Science, 2001), pp. 219-252.
64. **A. G. Evans, N. Burlingame, M. Drory and W. M. Kriven**, "Martensitic transformations in zirconia - particle size effects and toughening," *Acta Metallurgica* Vol. 29, N° 2 (1981): pp. 447-456.
65. **F. F. Lange**, "Transformation toughening: part 1, size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations," *Journal of Materials Science* Vol. 17, (1982): pp. 225-234.
66. **G. M. Wolten**, "Diffusionless phase transformations in zirconia and hafnia," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 46, N° 9 (1963): pp. 418-422.
67. **D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, M. Dutheil, A. Bulou and T. Hansen**, "Monoclinic to tetragonal semireconstructive phase transition of zirconia," *Physical Review B* Vol. 67, 064111 (2003).
68. **R. P. Ingel, P. A. Willging, B. A. Bender and T. W. Coyle**, "The physical and thermomechanical properties of monoclinic single crystals," in *Advances in ceramics: Science and technology of zirconia III* S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Vol. 24A (Westerville: The American Ceramic Society, Inc., 1988), pp. 459-469.
69. **W. A. Underwood and E. A. Thomas**, "How to avoid problems when applying AZS refractories," *The Glass Industry* Vol. 67, N° 10 (1986): pp. 14-40, 5p.
70. **S. L. Cockcroft, J. K. Brimacombe, D. G. Walrod and T. A. Myles**, "Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production: part I, Industrial study," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 77, N° 6 (1994): pp. 1505-1511.
71. **S. L. Cockcroft, J. K. Brimacombe, D. G. Walrod and T. A. Myles**, "Thermal stress analysis of fused-cast AZS refractories during production: part II, development of thermo-elastic stress model," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 77, N° 6 (1994): pp. 1512-1521.
72. **T. J. Lu, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, G. V. Srinivasan and S. M. Winder**, "Stress and strain evolution in cast refractory blocks during cooling," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 81, N° 4 (1998): pp. 917-925.
73. **T. J. Wang**, "Cooling modelling of fused-cast AZS refractories," *Interceram* Vol. 49, N° 4 (2000): pp. 234-241.
74. **J.-C. Tribollet, H. Lagneaux, P. Gagniard and A. Zanolli**, "Stresses in AZS fused-cast blocks during heat-up," *Glass-Redhill* Vol. 72, N° 7 (1995): pp. 251-252.
75. **J.-C. Tribollet, H. Lagneaux, P. Gagniard and A. Zanolli**, "How stresses develop during heating up of AZS fused-cast blocks," *Glass Industry* Vol. 76, N° 11 (1995): pp. 26-32.
76. **J.-C. Tribollet, H. Lagneaux, P. Gagniard et A. Zanolli**, "Contraintes développées au cours de l'attrempage de blocs électrofondus AZS," *Verre* Vol. 1, N° 6 (1995): pp. 3-10.

- 77. J.-C. Tribollet, H. Lagneaux, P. Gagniard and A. Zanoli**, "AZS fused cast blocks: a comprehensive study on stresses developed during heating-up," *International Glass Journal* N° 89 (1996): pp. 53-57.
- 78. P. Marechal**, "Thermal shock resistance of electrofused magnesia grains," *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 70, N° 11 (1991): pp. 1780-1782.
- 79. A. A. Wereszczak, J. Heide, T. P. Kirkland, G. V. Srinivasan and S. M. Winder**, "High temperature deformation of an AZS refractory," in *Ceramic Transactions, Vol. 82, Advances in fusion and processing of glass II* A. G. Clare and L. E. Jones, (Westerville: American Ceramic Society, 1998), pp. 379-384.
- 80. C. Gault et G. Petitjean**, "Propriétés élastiques à haute température de réfractaires utilisés en verrerie," *Rivista della Staz. Sper. Vetro* N° 5 (1982): pp. 147-152.
- 81. R. C. Bradt**, "Elastic moduli, strength and fracture characteristics of refractories," *Key Engineering Materials* Vol. 88 (1993): pp. 165-192.
- 82. C. A. Schacht**, "Thermomechanical behavior of refractories," *Key Engineering Materials* Vol. 88 (1993): pp. 193-218.

Chapitre 2 :

Evaluation des propriétés d'élasticité

Chapitre 2 : Evaluation des propriétés d'élasticité

Avant de décrire la technique expérimentale principalement utilisée dans ce travail, l'échographie ultrasonore à haute température, ce chapitre met premièrement l'accent sur les fondamentaux de l'élasticité des solides. Sans être exhaustifs, des rappels sur quelques méthodes d'estimation des modules d'élasticité de matériaux polycristallins ou hétérogènes à partir des propriétés respectives des monocristaux ou des constituants sont effectués. La description de la technique expérimentale présente ensuite un moyen d'utilisation des ultrasons pour la détermination in situ du module d'Young des matériaux jusqu'à haute température. Des illustrations du comportement type de quelques matériaux simples apportent enfin des éléments de compréhension quant aux phénomènes susceptibles d'être rencontrés dans les matériaux en général.

I. Rappels sur l'élasticité linéaire

I.1. Définition – constantes d'élasticité

I.1.1. Cas général^[1,2]

L'élasticité d'un matériau se caractérise par la proportionnalité entre les contraintes appliquées et les déformations induites. Dans le cas de matériaux cristallins, ces dernières sont fortement dépendantes de la nature des liaisons interatomiques. L'élasticité linéaire isotherme peut se définir pour de petites déformations par une relation de proportionnalité entre tenseur des contraintes (σ_{ij}) et tenseur des déformations (ε_{ij}) traduite par la loi de Hooke généralisée qui peut s'écrire sous deux formes :

$$(\sigma_{ij}) = (C_{ijkl}) \cdot (\varepsilon_{kl}) \quad \text{Equation 2.1}$$

$$(\varepsilon_{ij}) = (S_{ijkl}) \cdot (\sigma_{kl}) \quad \text{Equation 2.2}$$

(C_{ijkl}) et (S_{ijkl}) sont respectivement les tenseurs des rigidités et des complaisances. Les constantes d'élasticité C_{ijkl} et les complaisances S_{ijkl} ($i, j, k, l = 1, 2$ ou 3) représentent respectivement les composantes de ces deux tenseurs. Chacun des tenseurs (σ_{ij}) et (ε_{ij}) possède 9 composantes qui conduisent à 81 constantes d'élasticité ou 81 complaisances. Ce nombre est réduit à 36 pour des raisons de symétrie du tenseur des contraintes ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) et de celui des déformations ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), puis à 21 par des relations énergétiques qui impliquent une symétrie du tenseur des rigidités ($C_{ijkl} = C_{klij}$) et de celui des complaisances ($S_{ijkl} = S_{klij}$). Pour tenir compte de ces relations, une notation contractée des indices est généralement adoptée :

$$\sigma_{11} = \sigma_1 ; \sigma_{22} = \sigma_2 ; \sigma_{33} = \sigma_3 ; \sigma_{23} = \sigma_4 ; \sigma_{13} = \sigma_5 ; \sigma_{12} = \sigma_6 \quad \text{Equation 2.3}$$

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_1 ; \varepsilon_{22} = \varepsilon_2 ; \varepsilon_{33} = \varepsilon_3 ; 2\varepsilon_{23} = \varepsilon_4 ; 2\varepsilon_{13} = \varepsilon_5 ; 2\varepsilon_{12} = \varepsilon_6 \quad \text{Equation 2.4}$$

La loi de Hooke devient en écriture simplifiée :

$$\sigma_I = C_{IJ} \cdot \varepsilon_J \quad \text{Equation 2.5}$$

$$\varepsilon_I = S_{IJ} \cdot \sigma_J$$

Equation 2.6

avec I, J = 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

Le nombre de constantes d'élasticité peut encore être revu à la baisse pour des conditions de symétrie particulières inhérentes à la géométrie du cristal considéré. Ainsi, un matériau triclinique peut être décrit par 21 constantes, contre 13 pour un monoclinique, 9 pour un orthorhombique, 6 pour un tétragonal et 2 pour un matériau isotrope.

I.1.2. Cas d'un matériau isotrope^[1,2]

Dans un matériau isotrope, les matrices des tenseurs des rigidités et des complaisances sont définies par deux constantes indépendantes. Elles s'écrivent respectivement :

$$(C_{ij}) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{bmatrix} \quad \text{Equation 2.7}$$

$$(S_{ij}) = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(S_{11}-S_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11}-S_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(S_{11}-S_{12}) \end{bmatrix} \quad \text{Equation 2.8}$$

où $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) = C_{44}$ et $2(S_{11}-S_{12}) = S_{44}$

I.2. Modules d'élasticité

I.2.1. Cas général d'un matériau isotrope^[1,2]

Les différentes grandeurs caractérisant l'élasticité d'un matériau à l'échelle macroscopique sont généralement déterminées à partir de l'étude du comportement d'une éprouvette prismatique soumise à une contrainte de traction ou de compression uniforme, ou à un essai de cisaillement simple suivant des directions bien définies.

Le module d'Young (E) est alors défini comme le rapport entre la contrainte de traction imposée (par exemple σ_{11} suivant la direction 1) et l'allongement subi dans la même direction (ϵ_{11}) :

$$E_1 = E = \frac{\sigma_{11}}{\epsilon_{11}} = \frac{1}{S_{11}} \quad \text{Equation 2.9}$$

Toujours à partir de l'essai de traction (contrainte σ_{11}), le rapport entre la contraction latérale (ϵ_{22} ou ϵ_{33}) et la déformation suivant la direction de sollicitation désigne le coefficient de Poisson (ν) :

$$\nu = -\frac{\epsilon_{22}}{\epsilon_{11}} = -\frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_{11}} \quad \text{Equation 2.10}$$

Si la contrainte est uniquement appliquée suivant la direction 2 (σ_{22}), alors,

$$S_{12} = S_{21} = -\frac{\nu_{21}}{E_2} = -\frac{\nu_{12}}{E_1} = -\frac{\nu}{E} \quad \text{Equation 2.11}$$

Le module de cisaillement correspond au rapport entre la contrainte de cisaillement (τ) et la tangente de l'angle de cisaillement ($\tan \gamma$). Par exemple, pour une contrainte $\sigma_{23} = \tau$, G est défini par :

$$G_{23} = G = \frac{\tau}{\text{tg}\gamma} \cong \frac{\tau}{\gamma} = \frac{1}{S_{44}} \quad \text{Equation 2.12}$$

Les équations ci-dessus permettent de définir la relation suivante :

$$S_{44} = \frac{1}{G} = \frac{2 \cdot (1 + \nu)}{E} \quad \text{Equation 2.13}$$

Dans un essai de compression uniforme, il existe une relation de proportionnalité entre la pression hydrostatique (p) exercée sur un solide et la variation relative de volume induite ($\Delta = \Delta V/V$). Cette relation définit le module de compressibilité volumique K :

$$K = -\frac{p}{\Delta} \quad \text{Equation 2.14}$$

On peut par ailleurs démontrer que les modules d'Young, de cisaillement et de compressibilité volumique sont reliés par l'expression :

$$K = \frac{E \cdot G}{3(3G - E)} \quad \text{Equation 2.15}$$

1.2.2. Cas d'un polycristal^[1]

Les relations générales entre les contraintes et les déformations définies par les tenseurs des rigidités et des complaisances permettent de calculer les constantes d'élasticité suivant des directions définies par la symétrie du cristal considéré.

Dans un matériau polycristallin considéré comme isotrope à l'échelle macroscopique, des méthodes d'approximations permettent de remonter aux modules d'élasticité à partir des constantes d'élasticité des grains monocristallins. Il s'agit par exemple de l'approche de Voigt qui émet l'hypothèse d'une uniformité des déformations et pas des contraintes. Les modules d'Young (E_V) et de cisaillement (G_V) de Voigt peuvent ainsi être calculés à partir des expressions :

$$E_V = \frac{(X - Y + 3Z) \cdot (X + 2Y)}{2X + 3Y + Z} \quad \text{Equation 2.16}$$

$$G_V = \frac{1}{5}(X - Y + 3Z) \quad \text{Equation 2.17}$$

les grandeurs X, Y et Z étant définies par :

$$X = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}); Y = \frac{1}{3}(C_{23} + C_{13} + C_{12}); Z = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad \text{Equation 2.18}$$

La deuxième approche est celle de Reuss qui considère que les contraintes sont uniformes dans le polycristal, mais pas les déformations. Les expressions des modules de Reuss (E_R et G_R) sont alors données par :

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1}{5}(3X' + 2Y' + Z') \quad \text{Equation 2.19}$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{1}{5}(4X' - 4Y' + 3Z') \quad \text{Equation 2.20}$$

avec,

$$X' = \frac{1}{3}(S_{11} + S_{22} + S_{33}); Y' = \frac{1}{3}(S_{23} + S_{13} + S_{12}); Z' = \frac{1}{3}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad \text{Equation 2.21}$$

Une troisième approximation, faite par Hill préconise plutôt une valeur réelle de modules égale à la moyenne arithmétique de celles de Voigt et Reuss. Ces dernières représenteraient respectivement les valeurs maximale et minimale du module réel du matériau polycristallin.

Le coefficient de Poisson et le module de compressibilité sont alors calculés à partir des relations pour matériaux isotropes (cf. Equation 2.13 et Equation 2.15).

I.3. Estimation des modules d'élasticité d'un matériau hétérogène

Plusieurs méthodes d'estimation des propriétés d'un matériau hétérogène à partir de celles de ses constituants existent dans la littérature. Ces méthodes de calcul souvent basées

sur des considérations géométriques simplifiées (en ce qui concerne par exemple la distribution spatiale des différentes phases), permettent :

- soit de déterminer des bornes qui définissent un domaine de valeurs possibles ;
- soit de définir, par homogénéisation, une solution unique pour les différentes grandeurs effectives caractéristiques du matériau.

Il existe pour cela des approches purement mathématiques, et des approches phénoménologiques.

Ces méthodes d'estimation peuvent globalement être classées en deux groupes, les méthodes mixtes (modèles de loi des mélanges) et les méthodes de micromécanique.^[3] Ces dernières trouvent leur origine dans la méthode de l'inclusion équivalente d'Eshelby^[4] et prennent en compte la microstructure des matériaux.

Différentes géométries sont adoptées dans la description du matériau hétérogène en termes d'assemblage (biphasé par exemple) de particules dans une matrice. Outre l'hypothèse d'une absence d'interactions élastiques entre les particules, ces modèles supposent pour la plupart, une parfaite cohésion aux interfaces, de même qu'une compatibilité des déformations dans le matériau global.

La loi des mélanges se décline en deux modèles extrêmes, les approximations de Voigt et de Reuss. Ce sont des modèles simples considérant des assemblages en parallèle ou en série des phases constitutives du matériau. Une loi des mélanges modifiée, plus exacte pour l'estimation du module d'élasticité de matériaux biphasés a par la suite été proposée par d'autres auteurs.^[5]

La définition de bornes plus précises passe par une meilleure prise en compte de la topologie microstructurale du matériau. Plusieurs modèles s'inscrivent dans cette optique. Citons les modèles de Hashin et Shtrikman et de Ravichandran^[6] basés sur des approches variationnelles.

I.3.1. Bornes de Voigt et Reuss

Une estimation grossière du module d'élasticité d'un matériau hétérogène peut être faite par l'application de la loi des mélanges à partir des modules intrinsèques de chacune des phases (par exemple E_m et E_p pour un matériau à deux phases m et p) et de leurs fractions volumiques respectives, V_m et V_p . Les approximations de Voigt et de Reuss sont basées sur des hypothèses de départ similaires à celles utilisées dans le cas de matériaux polycristallins monophasés (cf. § I.2.2). Si le matériau composite biphasé est considéré comme un assemblage de couches alternées des deux constituants (cf. Figure 2.1) et que la contrainte est appliquée parallèlement aux interfaces, alors, selon Voigt, la déformation est uniforme dans tout l'assemblage. Voigt propose alors l'équation suivante pour le calcul du module effectif (cf. Equation 2.22) :^[7]

$$E = E_m \cdot V_m + E_p \cdot V_p \quad \text{Equation 2.22}$$

Cette relation s'applique également aux modules de cisaillement et de compressibilité, ainsi qu'au coefficient de Poisson.

Dans le cas où la contrainte serait plutôt orientée perpendiculairement à l'interface (modèle en série), Reuss émet l'hypothèse d'une uniformité des contraintes (cf. Figure 2.1). Dans ce cas, l'Equation 2.23 permet d'obtenir une estimation des modules d'Young, de cisaillement et de compressibilité. Le coefficient de Poisson est quant à lui défini par l'Equation 2.24.^[8]

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_m} + \frac{1}{E_p} \quad \text{Equation 2.23}$$

$$\nu = \frac{\nu_m \cdot E_p \cdot V_m + \nu_p \cdot E_m \cdot V_p}{E_p \cdot V_m + E_m \cdot V_p} \quad \text{Equation 2.24}$$

Selon Hill, les hypothèses d'uniformité des contraintes ou des déformations ne sont pas réalistes. Il estime que les approximations de Voigt et Reuss définissent des bornes assez larges qui représentent les limites inférieures et supérieures des grandeurs caractéristiques du matériau biphasé réel.^[9] Bien que très sommaire, la loi des mélanges de Voigt peut donner des résultats satisfaisants pour des microstructures particulières.^[10]

I.3.2. Bornes de Hashin et Shtrikman

Le modèle de Hashin et Shtrikman permet de déterminer, à partir des propriétés et fractions volumiques de chacune des phases, des bornes de modules d'élasticité pour matériaux hétérogènes biphasés avec une distribution spatiale aléatoire de chacune des phases.^[11,12,13,14] Le système considéré est formé par un assemblage de particules sphériques (distribution isotrope) noyées dans une matrice continue (cf. Figure 2.1). C'est ce modèle qui sera utilisé par la suite.

Sur la base du principe de l'énergie minimum, à partir de la géométrie décrite ci-dessus, ce modèle définit les bornes inférieure (G^- , K^-) et supérieure (G^+ , K^+) des modules de cisaillement et de compressibilité par les relations :

$$K^- = K_m + \frac{V_p}{\frac{1}{K_p - K_m} + \frac{3V_m}{3K_m + 4G_m}} \quad \text{Equation 2.25}$$

$$K^+ = K_p + \frac{V_m}{\frac{1}{K_m - K_p} + \frac{3V_p}{3K_p + 4G_p}} \quad \text{Equation 2.26}$$

$$G^- = G_m + \frac{V_p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(K_m + 2G_m) \cdot V_m}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \quad \text{Equation 2.27}$$

$$G^+ = G_p + \frac{V_m}{\frac{1}{G_m - G_p} + \frac{6(K_p + 2G_p) \cdot V_p}{5G_p \cdot (3K_p + 4G_p)}} \quad \text{Equation 2.28}$$

Les bornes inférieures et supérieures du module d'élasticité sont alors calculées à partir des relations pour matériaux isotropes (cf. Equation 2.15) par :

$$E^- = \frac{9K^- \cdot G^-}{3K^- + G^-} \quad \text{Equation 2.29}$$

$$E^+ = \frac{9K^+ \cdot G^+}{3K^+ + G^+} \quad \text{Equation 2.30}$$

Quant au coefficient de Poisson, les expressions dérivées des modifications de Zimmerman^[15] sont données par :

$$v^- = \frac{3K^- - 2G^+}{6K^- + 2G^+} \quad \text{Equation 2.31}$$

$$v^+ = \frac{3K^+ - 2G^-}{6K^+ + 2G^-} \quad \text{Equation 2.32}$$

La borne inférieure (supérieure) de ce modèle correspond à une configuration dans laquelle la phase la moins (plus) rigide constitue la matrice.

La Figure 2.1 compare les variations du module d'Young prévues par les approches de Voigt et Reuss et de Hashin et Shtrikman dans le cas d'un composite formé d'un verre et de particules sphériques d'alumine. Cet exemple montre bien des bornes de Hashin et Shtrikman beaucoup plus rapprochées dans le domaine décrit par les approximations de Voigt et Reuss.

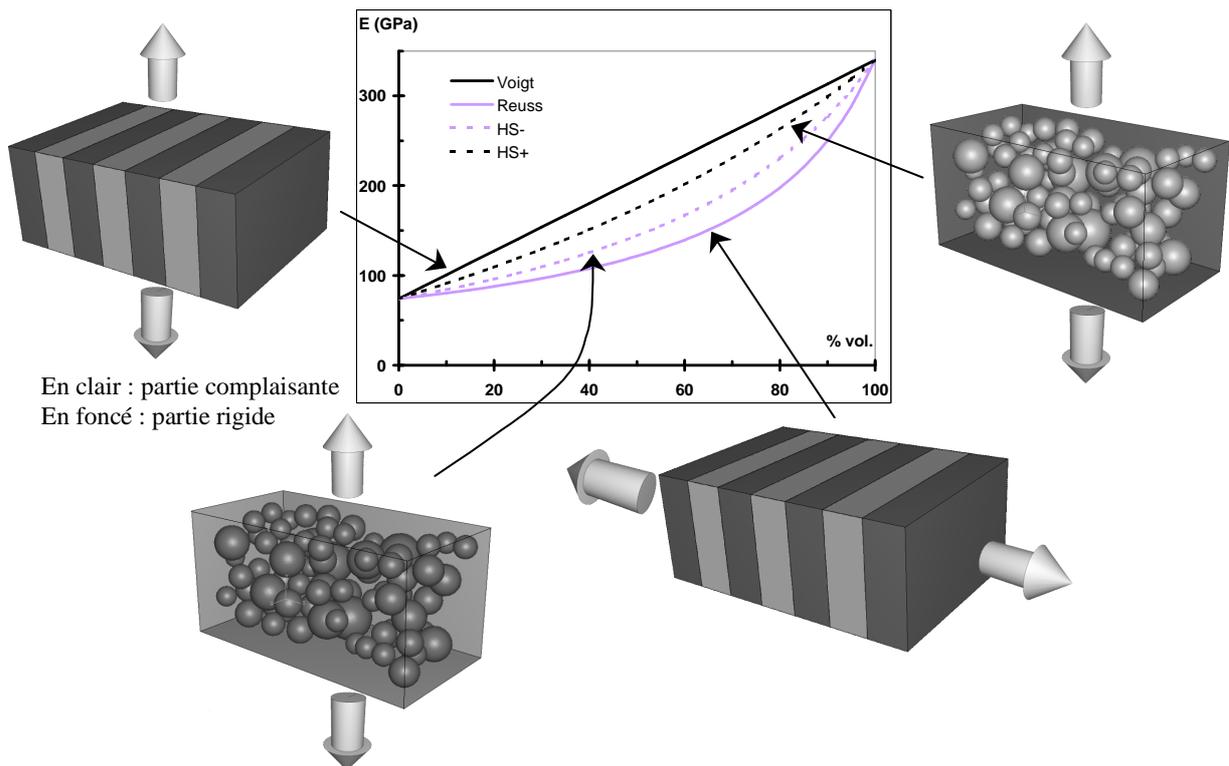


Figure 2.1 : Estimation du module d'Young d'un matériau composite constitué de verre et de particules sphériques d'alumine à partir des approches de Voigt et Reuss et de Hashin et Shtrikman

I.4. Intérêt de l'évaluation des paramètres d'élasticité

Parmi les deux modules d'élasticité indépendants pour les solides isotropes, le module d'Young est le plus souvent déterminé. Connaissant les ordres de grandeur du coefficient de Poisson une estimation des autres modules est possible.

I.4.1. Module d'Young : paramètre utile pour les calculs de comportement thermomécanique des matériaux

Le module d'Young est un paramètre mécanique fondamental pour la prévision du comportement thermomécanique des matériaux, lorsque les calculs sont effectués suivant une approche thermoélastique. Dans le cas des réfractaires hétérogènes, objet de notre étude, même si les lois de comportement mécanique (même à température ambiante) sont souvent plus complexes que celles de l'élasticité linéaire comme nous le verrons ultérieurement, la connaissance des modules d'élasticité est néanmoins nécessaire lorsqu'on se limite à des sollicitations n'induisant que de faibles déformations. De plus, les calculs effectués à haute température impliquent la détermination des paramètres d'élasticité dans cette même gamme de température.

I.4.2. Module d'Young : outil de caractérisation

Les modules d'élasticité sont liés à l'énergie de cohésion interatomique et à la microstructure du matériau. Ils sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux causés par exemple par des traitements thermiques^[16] ou des variations de pression.^[17,18] Leur mesure constitue donc un outil de caractérisation.

I.4.2.a. Module d'Young et propriétés intrinsèques

A température ambiante, un cristal à liaisons covalentes fortes comme le diamant possède un module d'Young beaucoup plus important (1035 GPa^[19]) que celui d'un matériau à liaisons ioniques plus faibles (par exemple NaCl, 44,2 GPa^[19]).

Dans un matériau hétérogène, le module d'Young dépend, entre autres, des modules intrinsèques des phases en présence, de leur fraction volumique et leur géométrie, du taux de porosité et du taux d'endommagement (fissuration). Les différentes méthodes d'estimation du module d'Young des matériaux hétérogènes présentées ci-dessus sont fonction des modules de chacune des phases et de leur fraction volumique. En ce qui concerne l'influence du taux de porosité et d'endommagement, plusieurs lois sont applicables aux matériaux hétérogènes.

1.4.2.b. Module d'Young et porosité

La porosité entraîne toujours une baisse du module d'Young par rapport au matériau dense. Plusieurs modèles basés sur des développements théoriques ou issus de l'empirisme permettent de décrire cette décroissance.^[20,21] Citons, à titre d'exemples, les approches classiques de Hasselman^[22] et Mackenzie^[23] à partir de modèles de sphères isolées dans une matrice, la loi empirique proposée par Spriggs,^[24] ainsi que l'approche de Nagarajan^[25] basée sur une porosité supposée cylindrique. Plusieurs études montrent une bonne cohérence entre ces approches classiques et les résultats expérimentaux.^[26,27]

A noter que les approches classiques sur la dépendance des modules d'élasticité par rapport à la porosité ne prennent pour la plupart pas en compte des paramètres tels que la structure ou l'arrangement des pores (géométrie, orientation, distribution) dans les matériaux. Des études récentes concluent pourtant à une forte influence sur la vitesse de propagation des ultrasons dans des matériaux céramiques et sur le module d'Young de la géométrie des pores^[28,29] et de paramètres de topologie de la structure tels que la contiguïté et la continuité des volumes.^[30]

1.4.2.c. Module d'Young et fissuration

Un matériau fissuré se caractérise par la rupture de certaines liaisons interatomiques. Ceci traduit donc une baisse de rigidité qui se matérialise par un module d'Young plus faible que celui du matériau intègre équivalent. Il existe également dans la littérature plusieurs modèles descriptifs des propriétés d'élasticité des matériaux en fonction du taux de fissuration, dans le cas d'un réseau de microfissures uniformément réparties.^[31,32]

D'une façon générale, la variation relative de module d'Young peut être utilisée pour évaluer l'endommagement d'un matériau, en utilisant par exemple la relation de Kachanov :^[33,34]

$$D = 1 - \frac{E}{E_0} \quad \text{Equation 2.33}$$

où D est un paramètre d'endommagement, E_0 , le module du matériau sain, et E, le module du matériau endommagé.

I.5. Techniques usuelles d'évaluation des paramètres d'élasticité

I.5.1. Cas d'un matériau isotrope

Classiquement, le module d'Young et le coefficient de Poisson peuvent être déterminés par des essais monotones de traction ou de compression uniaxiale (cf. § I.2). La mesure des déformations est réalisée par des jauges de déformation (à basse température) ou par des extensomètres qui offrent l'avantage de pouvoir être utilisés à haute température.

Les modules d'élasticité peuvent également être déterminés par des méthodes dynamiques non destructives. On distingue les techniques par résonance, qui consistent à mesurer la fréquence de résonance d'un échantillon de géométrie normalisée du matériau,^[19] et l'échographie ultrasonore qui utilise des ondes progressives. Le principe de l'échographie ultrasonore et son application à haute température sont décrits dans le § II.

I.5.2. Cas d'un matériau anisotrope

La détermination expérimentale des constantes d'élasticité peut se faire par des méthodes classiques d'essais statiques sur des monocristaux, qui s'avèrent cependant très difficiles à mettre en œuvre car il s'agit de milieux anisotropes. D'autres techniques expérimentales sont également utilisables : par l'exploitation des mesures de vitesses de propagation d'ondes acoustiques suivant diverses directions à travers des monocristaux^[35] ou par l'utilisation de la diffraction de neutrons sur polycristaux soumis à des contraintes uniaxiales.^[36,37]

I.6. Module d'Young "statique" et "dynamique"

En échographie ultrasonore, l'onde qui se propage dans le matériau correspond à une sollicitation induisant des niveaux de déformation très faibles. Le module "ultrasonore" correspond donc à celui qui est mesuré au pied de la courbe de comportement mécanique, dans la partie linéaire, lorsque la déformation subie par le matériau est encore faible, ou à la tangente de cette courbe lorsqu'il n'existe pas de domaine de linéarité apparent. Le module d'Young "statique" est déterminé à partir de la pente des courbes contrainte – déformation dérivées des essais de traction, compression ou flexion. L'évaluation de ce module pour de faibles niveaux de charges est rendue difficile car elle est tributaire d'une bonne appréciation du pied de courbe. C'est souvent le cas des matériaux hétérogènes, même à température ambiante, comme par exemple dans un réfractaire alumine/carbone dont les résultats d'essais de traction et de compression^[38] sont présentés Figure 2.2.

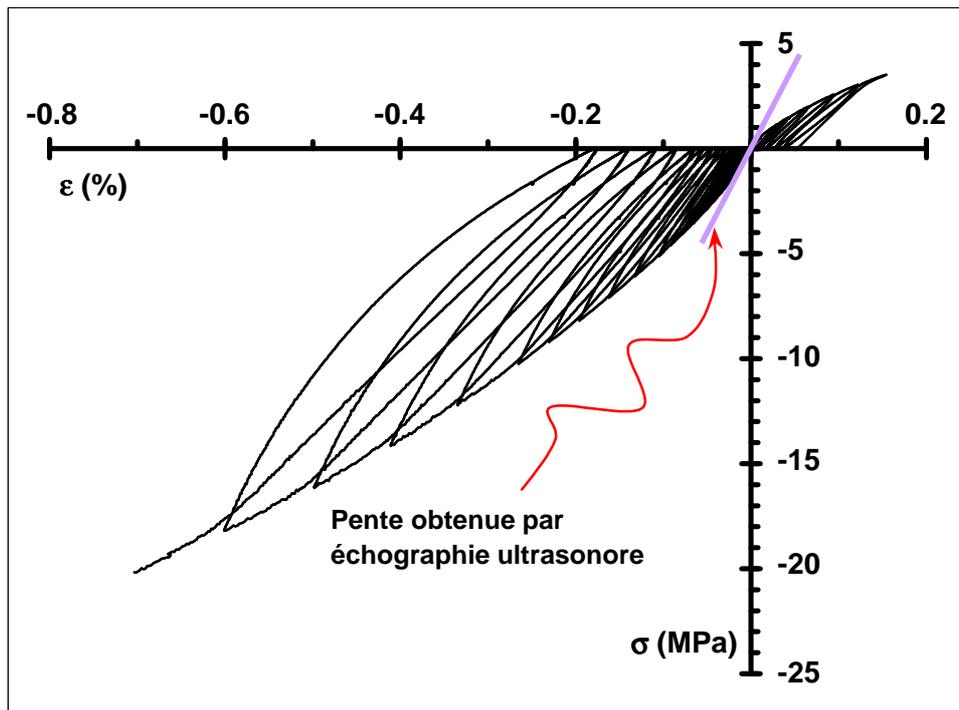


Figure 2.2 : Comportement en traction et en compression à température ambiante d'un réfractaire alumine/carbone^[38]

Etant donné la difficulté d'appréciation de la tangente à l'origine des courbes contrainte – déformation issues d'essais mécaniques pour de faibles niveaux de charge, la

tendance est souvent d'analyser les courbes à un certain taux de déformation (par exemple, limite conventionnelle d'élasticité à 0,2%), ce qui conduit souvent à de faibles valeurs de module d'élasticité. Une autre pratique consiste à déterminer un module d'Young "apparent" à partir des pentes des courbes charge ou décharge des essais statiques. De plus, dans le cas des réfractaires, la dissymétrie des comportements en traction et en compression rend difficile l'évaluation d'un module d'Young à partir d'essais de flexion.^[16] En conséquence, les résultats présentent une dispersion dans les valeurs de module d'Young évaluées à partir de plusieurs essais mécaniques statiques, traction, compression et flexion. Ces valeurs, généralement plus faibles en flexion (ou en traction), correspondent en fait à des "modules apparents".^[39,40,41] Elles sont toutes inférieures à celles issues de mesures ultrasonores,^[42] et encore plus à haute température lorsque des phénomènes de visco-élasticité interviennent.^[43]

II. Application de l'échographie ultrasonore à la détermination du module d'Young en fonction de la température

L'échographie ultrasonore est une application des ondes acoustiques à la caractérisation des matériaux. Dans un milieu continu, une onde acoustique progressive est une vibration utilisant l'élasticité du milieu pour sa propagation. Les ondes ultrasonores sont situées dans des domaines de fréquence supérieurs à 20 kHz. Il existe plusieurs modes de propagation possibles d'une onde acoustique dans les milieux solides suivant les conditions de génération et les conditions aux limites. Les plus usuels sont les modes longitudinaux (ondes de traction - compression) ou transversaux (ondes de cisaillement), pour lesquels le milieu est considéré comme infini. Dans des milieux bornés, d'autres modes existent, parmi lesquels les modes de propagation dits en "barre longue" qui concernent des barreaux pour lesquels les dimensions latérales sont très faibles par rapport à la longueur d'onde. Ils peuvent être de type longitudinal ou de torsion.^[44,45] La Figure 2.3 présente une illustration schématique de ces différents modes de propagation.

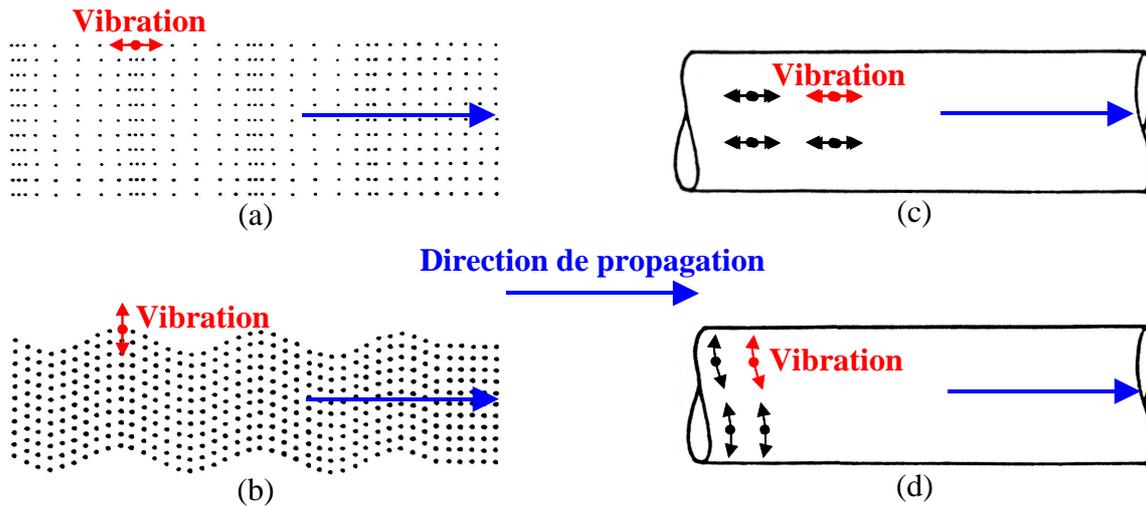


Figure 2.3 : Quelques modes de propagation des ondes acoustiques dans un milieu continu ; ondes longitudinales (a) et transversales (b) dans un milieu infini ; ondes longitudinales (c) et de torsion (d) de type "barre longue" dans un milieu borné

La technique spécifiquement développée au laboratoire pour mesurer les modules d'élasticité à haute température est basée sur la mesure de la vitesse de propagation des ultrasons en mode barre longue à travers un matériau.^[46,47] Elle a déjà été appliquée à divers types de réfractaires.^[48,49,50,51] Le principe consiste à générer des ondes ultrasonores par un transducteur et à guider ces ondes mécaniques dans le matériau. Basée sur des ondes barre longue de traction – compression, cette technique permet de déterminer directement le module d'Young à partir de la formule de Newton (cf. Equation 2.34) :^[44,52,53]

$$E = \rho \cdot V_{LB}^2 \quad \text{Equation 2.34}$$

où ρ représente la masse volumique, et V_{LB} , la vitesse de propagation des ondes longitudinales de barre longue.

II.1. Ensemble expérimental

Le schéma de principe du dispositif expérimental^[47] est représenté sur la Figure 2.4.

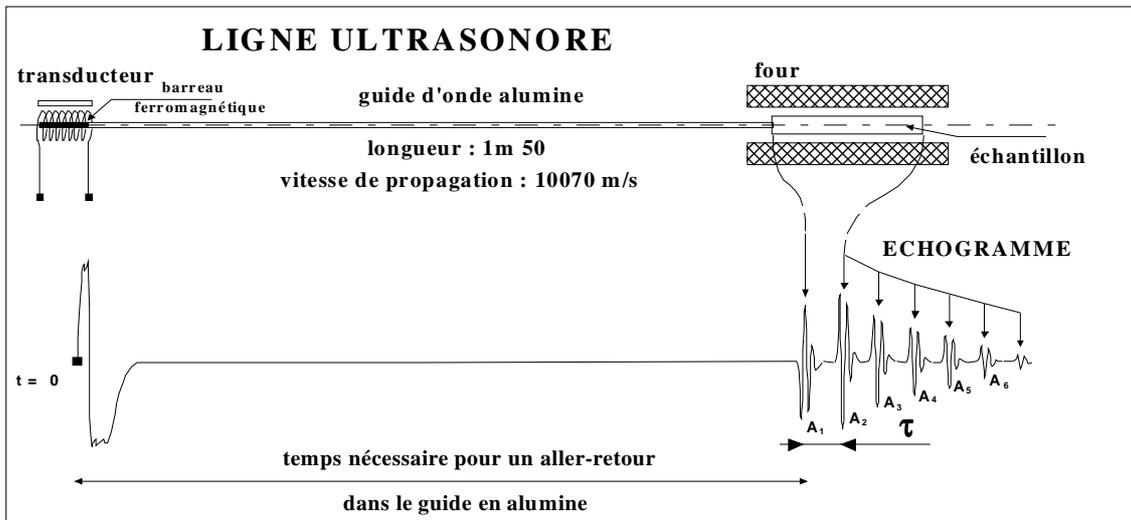


Figure 2.4 : Schéma de principe du montage utilisé pour l'échographie ultrasonore haute température

L'onde est émise sous forme d'une impulsion large bande par un transducteur magnétostrictif relié à une tige en alumine, qui est ensuite couplée à l'échantillon à l'aide d'un ciment réfractaire. Cette onde ultrasonore de traction – compression est ensuite transmise à l'échantillon situé dans un four par l'intermédiaire du guide d'onde en alumine. Après un aller et retour dans l'échantillon, le transducteur réceptionne également le signal retour qui peut être visualisé après amplification sur l'écran d'un oscilloscope. Ce signal, formé d'une suite d'échos d'amplitudes décroissantes représentant les réflexions successives de l'onde sur les deux faces de l'échantillon est ensuite analysé, et les différents paramètres exploitables sont extraits.

Les fréquences utilisées au cours de cette étude sont de l'ordre de 60 à 140 kHz pour les réfractaires et 350 kHz pour les verres.

La géométrie de l'échantillon sous forme de barreau parallélépipédique favorise la propagation d'ondes ultrasonores de type "barre longue". Les dimensions latérales (d) sont en effet faibles devant la longueur d'onde - λ (typiquement $d/\lambda < 0,2$).

II.2. Paramètres exploités

L'exploitation du signal ultrasonore est réalisé automatiquement à l'aide d'un logiciel développé au laboratoire (USANALYS) sur la base d'un traitement par auto ou intercorrélation entre les échos.^[54]

II.2.1. Evaluation du module d'Young

La mesure du temps de retard (τ) entre deux échos successifs du signal obtenu (cf. Figure 2.4) permet de déterminer la vitesse de propagation (V_{LB}) des ondes par :

$$V_{LB} = \frac{2 \cdot L}{\tau} \quad \text{Equation 2.35}$$

avec L = longueur de l'échantillon.

A une température T donnée, le module d'Young est ensuite calculé à partir de l'Equation 2.34.

En tenant compte des éventuelles variations de longueur (ΔL) et de masse (ΔM), le module d'Young est calculé par la relation :

$$E = E_0 \cdot \left[\frac{\tau_0}{\tau} \right]^2 \cdot \left[1 + \frac{\Delta M}{M_0} \right] \cdot \left[1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right] \quad \text{Equation 2.36}$$

II.2.2. Evaluation de l'atténuation

L'atténuation caractérise la diminution de l'amplitude et de l'intensité des ondes acoustiques en fonction de la distance de propagation dans le matériau. Considérons une onde ultrasonore qui se propage à travers le guide d'onde et l'échantillon (cf. Figure 2.5).

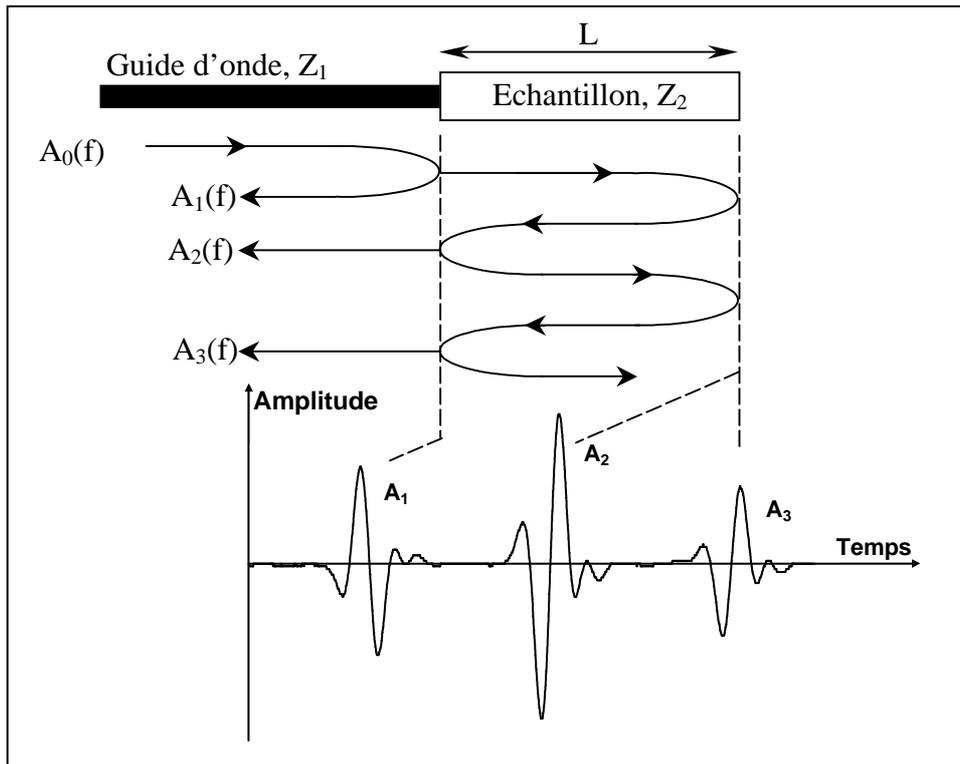


Figure 2.5 : Trajet suivi par l'onde ultrasonore à travers le guide d'onde et l'échantillon et échos correspondants

A partir des amplitudes des trois premiers échos correspondant respectivement à l'écho d'interface et aux deux premiers échos de fond sur la face extrême de l'échantillon, le coefficient d'atténuation peut être déterminé à partir de la formule :

$$\alpha(f) = \frac{1}{2 \cdot L} \cdot \text{Ln} \left[\frac{A_1(f) \cdot [A_2(f)]^2}{A_3(f) \cdot [A_2(f)]^2 + A_1(f) \cdot A_3(f)} \right] \quad \text{Equation 2.37}$$

Les détails concernant l'origine de l'atténuation et les différents calculs conduisant à sa détermination peuvent être trouvés en Annexe 1 ou dans les références [46,55].

II.2.3. Précision et sensibilité

La précision sur les mesures de module prend en compte les erreurs faites sur la détermination de la masse volumique, de la longueur des échantillons et du temps de propagation des ondes ultrasonores. Ces dernières, respectivement estimées à 1%, 0,1% et 1,5% environ, conduisent à une erreur relative d'environ 4% sur la valeur du module. La sensibilité des mesures réalisées quant aux variations du module in-situ est d'environ 0,1%.

II.3. Optimisation de la géométrie des éprouvettes

Le choix de la dimension des échantillons dépend de plusieurs paramètres dont la fréquence de l'onde, les impédances acoustiques du guide d'onde et du matériau, la taille des grains (surtout dans le cas de matériaux hétérogènes à gros grains). L'atténuation étant une fonction croissante de la fréquence (cf. Annexe 1), plus le matériau est atténuant, plus la fréquence de l'onde ultrasonore doit être faible. Ceci conduit à des longueurs d'onde élevées, donc des dimensions latérales d'échantillons assez conséquentes afin de respecter les conditions de propagation en mode barre longue. Lorsque le matériau est à gros grains, la nécessité d'augmenter les dimensions des échantillons s'impose également. Pratiquement, une première mesure est réalisée à température ambiante pour la détermination de la vitesse de propagation des ondes dans le matériau considéré. Les dimensions du guide et de l'échantillon (particulièrement les sections) sont ensuite calculées pour permettre une bonne adaptation des impédances acoustiques à l'interface, c'est-à-dire assurer une transmission optimale des ondes. Ces considérations conduisent à des optimisations au niveau du coefficient de réflexion à l'interface guide d'onde – échantillon (cf. Annexe 2). Il ne faut pas non plus négliger la longueur de l'échantillon et celle du guide d'onde qui doivent être optimisées pour éviter toute superposition entre les échos. Ceci prend en compte le temps de propagation des ondes ultrasonores dans les matériaux considérés.

II.4. Comportement type de quelques matériaux

De manière intrinsèque, le module d'Young présente une décroissance en fonction de la température, du fait de l'affaiblissement des liaisons interatomiques et du glissement aux joints de grains en fonction de la structure du matériau.^[56,57] Des écarts à ce comportement

sont constatés lorsque des modifications de la microstructure ou des transformations physico-chimiques diverses interviennent.^[56] Ces effets types seront utiles à la compréhension du comportement des réfractaires que nous étudions.

II.4.1. Cas d'un matériau stable

Un matériau qui ne subit pas de transformation présente une décroissance linéaire réversible du module d'Young en fonction de la température.^[56] C'est le cas par exemple d'une alumine dense frittée (cf. Figure 2.6).^[47] Le changement de pente à haute température est dû au ramollissement des ajouts de frittage utilisés qui ont des températures de fusion plus faibles. Cette baisse de viscosité crée donc une phase vitreuse intergranulaire qui favorise le glissement des grains et cause une baisse de viscosité qui accentue la diminution de la rigidité du matériau.

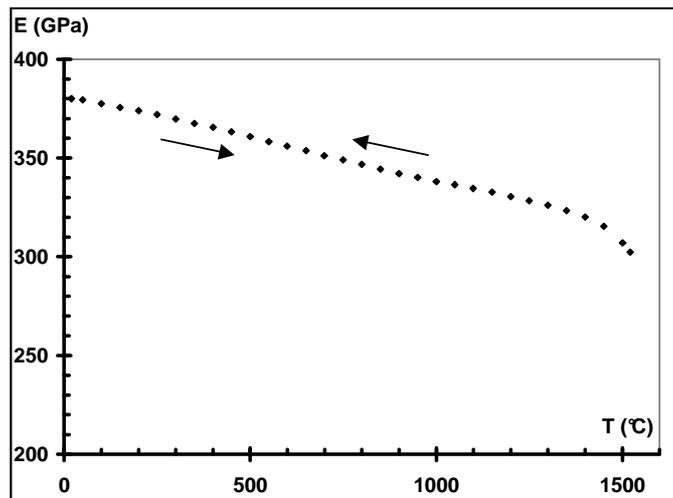


Figure 2.6 : Variation du module d'Young en fonction de la température dans une alumine dense frittée^[47]

II.4.2. Cas particulier d'un verre

Le comportement d'un verre fait état d'une évolution progressive du module d'Young (souvent une décroissance, comme dans le cas d'un matériau cristallin stable), suivie d'un changement de pente lors de la transition vitreuse. Cette transformation s'accompagne en outre d'une augmentation de l'atténuation dans le matériau. La Figure 2.7 présente l'exemple du comportement d'un verre silico-alumineux.^[58]

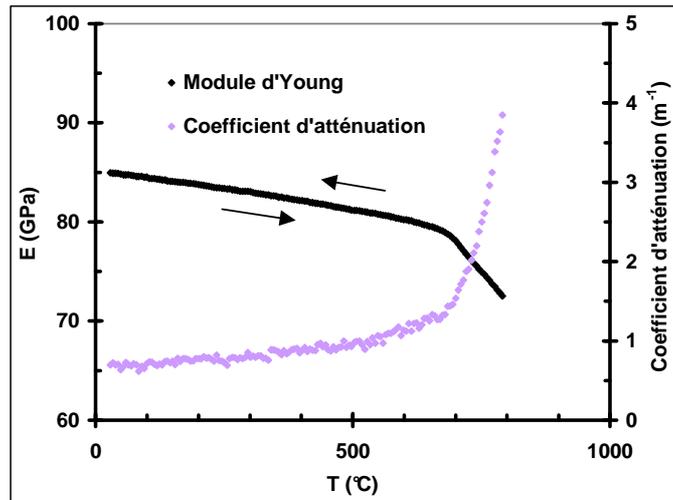


Figure 2.7 : Variations du module d'Young et du coefficient d'atténuation dans un verre silico-alumineux^[58]

Le changement de pente relevé permet de déterminer la température de transition vitreuse du verre considéré. Des études antérieures ont révélé que les valeurs ainsi mesurées par échographie ultrasonore sont généralement inférieures à celles obtenues par d'autres techniques telles que la dilatométrie.^[59] Les écarts constatés pourraient provenir des différences de sensibilité des deux techniques, face aux changements qui s'opèrent à l'échelle atomique. Les ultrasons faisant appel à des interactions à l'échelle atomique, seraient a priori plus sensibles.

II.4.3. Cas d'un matériau qui subit des transformations physico-chimiques

La Figure 2.8 présente les variations en fonction de la température du module d'Young d'un verre azoté.^[60]

On peut identifier le changement de pente aux environs de 960°C qui marque le passage de la transition vitreuse (T_g). L'augmentation isotherme du module autour de 1150°C est liée à un processus de cristallisation qui contribue à rigidifier le matériau. Le comportement au refroidissement est ensuite similaire à celui d'un polycristal stable (cf. § II.4.1) : le module d'Young augmente progressivement jusqu'à la température ambiante.

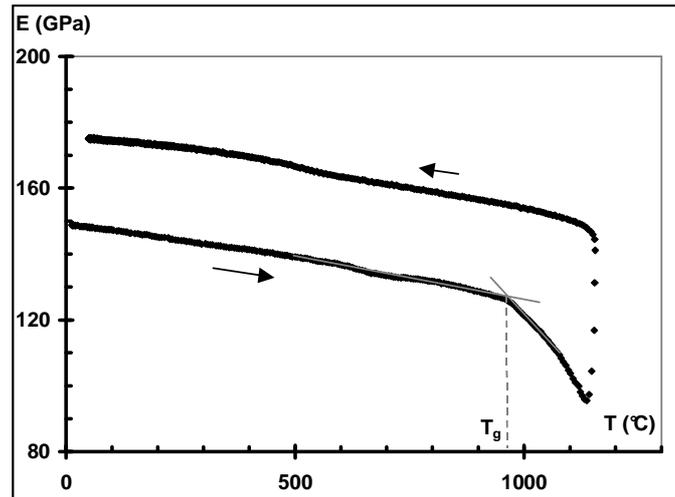


Figure 2.8 : Variation du module d'Young en fonction de la température dans un échantillon de verre azoté^[60]

II.4.4. Cas d'un matériau endommagé

La courbe d'évolution du module d'Young de ce type de matériau est caractérisée par une courbe d'hystérésis plus ou moins ouverte, en fonction du taux d'endommagement initial ou résultant d'un traitement thermique antérieur (frittage par exemple). Ce type d'évolution est constaté dans des matériaux à gros grains anisotropes^[61], ou multigranulaires présentant des désaccords dilatométriques importants. La Figure 2.9 présente l'exemple d'un échantillon de titanate d'alumine (TiAl_2O_5), dont l'évolution du module d'Young a été suivie au cours d'un traitement thermique jusqu'à 1300°C.^[48]

Une des techniques de synthèse de ce matériau consiste en une réaction à l'état solide, au-dessus de 1300°C, entre l'alumine et l'oxyde de titane.^[62,63,64] Le matériau ainsi élaboré présente une faible expansion linéaire globale, mais une forte anisotropie de dilatation à l'échelle des cristaux, qui résulte en la création de microfissures (cf Figure 2.10).^[65] En plus de la présence de porosités résiduelles, le matériau est ainsi endommagé dans son état initial, et la valeur de module mesurée est plus faible que celle du matériau sain.

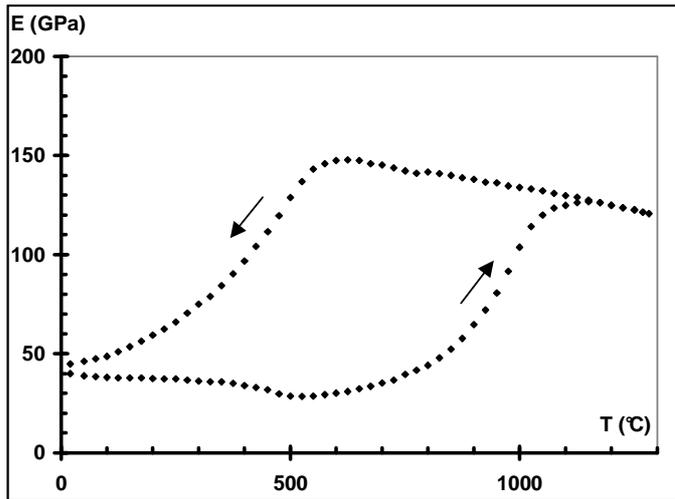


Figure 2.9 : Variation du module d'Young en fonction de la température dans un échantillon de titanate d'alumine fissuré^[48]

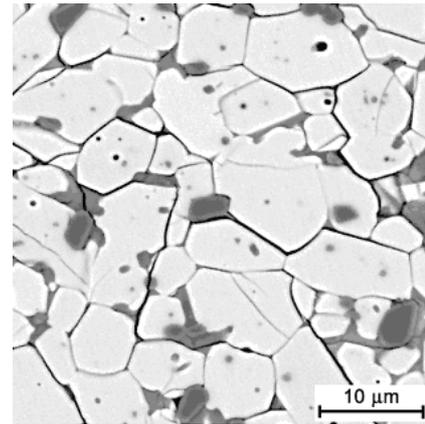


Figure 2.10 : Microstructure d'un échantillon de titanate d'alumine^[65]

Tandis que la température augmente, les dilatations différentielles des grains favorisent la "résorption" (fermeture transitoire) de ces défauts, et le module d'Young croît à partir de 500°C. Au-dessus de 1100°C, la légère baisse de module, semblable à celle constatée dans le cas du verre ou de l'alumine dense à haute température, est liée à la fusion d'additifs tels que SiO₂ ou MgO qui ont pour rôle, lors de l'élaboration du TiAl₂O₅, d'accroître la résistance de ce dernier par la diminution de la taille des grains.^[62,63,64] Au début du refroidissement, entre 1300 et 600°C, le module suit ensuite l'évolution d'un matériau stable. Les désaccords dilatométriques associés à l'anisotropie de dilatation des grains induisent enfin un endommagement qui se traduit par une importante baisse de module à la fin du refroidissement. Le matériau présente globalement un comportement exempt de transformations physico-chimiques majeures, mais juste un processus de fermeture et d'ouverture des fissures qui ne change pas sa rigidité finale après traitement thermique.

Conclusion

Après la présentation de quelques fondamentaux sur l'élasticité linéaire, nous avons, dans ce chapitre, décrit la principale technique expérimentale utilisée dans notre étude, à savoir l'échographie ultrasonore à haute température, et rappelé quelques comportements

types susceptibles d'être rencontrés dans l'application de cette technique d'analyse à l'étude des réfractaires.

Les chapitres suivants sont consacrés à l'étude des deux types de matériaux : bétons réfractaires et électrofondus.

Références bibliographiques du chapitre 2

1. **R. F. S. Hearmon**, *An introduction to applied anisotropic elasticity* (Oxford: Oxford University Press, 1961), pp. 24-44.
2. **S. P. Timoshenko et J. N. Goodier**, *Théorie de l'élasticité* (Paris: Dunod, 1961).
3. **L. X. Li and T. J. Wang**, "A unified approach to predict overall properties of composite materials," *Materials Characterization* Vol. 54 (2005): pp. 49-62.
4. **J. D. Eshelby**, "The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems," *Proc. R. Soc. A*, Vol. 241 (1957): pp. 376-396.
5. **Y. Tomota, K. Kuroki, T. Mori and I. Tamura**, "Tensile deformation of two-ductile-phase alloys: Flow curves of α - γ Fe-Cr-Ni alloys," *Mater. Sci. Eng.* Vol. 24, N° 1 (1976): pp. 85-94.
6. **K. S. Ravichandran**, "Elastic properties of two-phase composites," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 77, N° 5 (1994): pp. 1178-1184.
7. **W. Voigt**, "Über die beziehung zwischen den beiden elasticitäts-constanten isotroper körper ," *Ann. Phys.* Vol. 38 (1889): pp. 573-587.
8. **A. Reuss**, "Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle," *Z. Angrew. Math. Mech.* Vol. 9 (1929): pp. 49-58.
9. **R. Hill**, "A self consistent mechanics of composite materials," *J. Mech. Phys. Solids*. Vol. 13 (1965): pp. 213-222.
10. **J. Y. Pastor, P. Poza, J. LLorca, J. I. Pena, R. I. Merino and V. M. Orera**, "Mechanical properties of directionally solidified Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) eutectics," *Materials Science and Engineering A308* (2001): pp. 241-249.
11. **Z. Hashin and S. Shtrikman**, "On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity," *J. Mech. Phys. Solids* Vol. 10 (1962): pp. 335-342.
12. **Z. Hashin and S. Shtrikman**, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals," *J. Mech. Phys. Solids* Vol. 10 (1962): pp. 343-352.
13. **Z. Hashin and S. Shtrikman**, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials," *J. Mech. Phys. Solids* Vol. 11 (1963): pp. 127-140.
14. **Z. Hashin**, "Analysis of composite-materials - a survey," *J. Appl. Mech.* Vol. 50 (1983): pp. 481-505.
15. **R. W. Zimmerman**, "Hashin-Shtrikman bounds on the Poisson ratio of a composite material," *Mech. Res. Commun.* Vol. 19, N° 6 (1992): pp. 563-569.
16. **R. C. Bradt**, "Elastic moduli, Strength and fracture characteristics of refractories," *Key Engineering Materials* Vol. 88 (1993): pp. 165-192.
17. **H. J. McSkimin, P. Andreatch Jr. and R. N. Thurston**, "Elastic moduli of quartz versus hydrostatic pressure at 25°C and -195.8°C," *J. Appl. Phys.* Vol. 36, N° 5 (1965): pp. 1624-1632.
18. **K. Weishaupt, H. Krbecek, M. Pietralla, H. D. Hochheimer and P. Mayr**, "Pressure dependence of the elastic constants of poly(methyl methacrylate)," *Polymer* Vol. 36, N° 17 (1995): pp. 3267-3271.

19. **D. W. Richerson**, *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*, 2nd ed., (New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, 1992).
20. **J. B. Wachtman Jr.**, "Elastic deformation of ceramics and other refractory materials," in *Mechanical and Thermal Properties of Ceramics* National Bureau of Standards Special Publication N° 303, J. B. Wachtman Jr., (Washington: National Bureau of Standards, 1969), pp. 139-168.
21. **R. W. Rice**, "Microstructural dependence of mechanical behaviour of ceramics," in *Treatise on materials science and technology, vol. 11: Properties and microstructure* R. K. MacCrone, (New York: Academic Press, 1977), pp. 199-381.
22. **D. P. H. Hasselman**, "On the porosity dependence of elastic moduli of polycrystalline refractory materials," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 45, N° 9 (1962): pp. 452-453.
23. **J. K. Mackenzie**, "The elastic constants of a solid containing spherical holes," *Proc. Phys. Soc. B* Vol. 63 (1950): pp. 2-11.
24. **R. M. Spriggs**, "Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminium oxide," *J. Am. ceram. Soc.* Vol. 44, N° 12 (1961): pp. 628-629.
25. **A. Nagarajan**, "Ultrasonic study of elasticity-porosity relationship in polycrystalline alumina," *Journal of Applied Physics* Vol. 42, N° 10 (1971): pp. 3693-3696.
26. **R. L. Coble and W. D. Kingery**, "Effect of porosity on physical properties of sintered alumina," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 39, N° 11 (1956): pp. 377-385.
27. **C. F. Smith and W. B. Crandall**, "Calculated high-temperature elastic constants for zero porosity monoclinic zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 47, N° 12 (1964): pp. 624-627.
28. **D. N. Boccaccini and A. R. Boccaccini**, "Dependence of ultrasonic velocity on porosity and pore shape in sintered materials," *Journal of Nondestructive Evaluation* Vol. 16, N° 4 (1997): pp. 187-192.
29. **M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche and M. Ourak**, "Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics," *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 21, N° 8 (2001): pp. 1081-1086.
30. **A. R. Boccaccini and Z. Fan**, "A new approach for the Young's modulus-porosity correlation of ceramic materials," *Ceramics International* Vol 23, N° 3 (1997): pp. 239-245.
31. **W. R. Davis**, "Measurement of the elastic constants of ceramics by resonant frequency methods," *Trans. Brit. Cer. Soc.* Vol. 67 (1968): pp. 515-541.
32. **D. P. H. Hasselman and J. P. Singh**, "Analysis of thermal stress resistance of microcracked brittle ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 58, N° 9 (1979): pp. 856-860.
33. **L. M. Kachanov**, "Time of the rupture process under creep conditions," *Izv. Akad. Nauk. SSR. Otd. Tech. Nauk.* Vol. 8 (1958): pp. 26-31.
34. **J. Lemaitre et J.-L. Chaboche**, *Mécanique des matériaux solides* 2^{ème} éd., (Paris: Dunod, 1996), pp. 343-444.
35. **S.-K. Chan, Y. Fang, M. Grimditch, Z. Li, M. V. Nevitt, W. M. Robertson and E. S. Zouboulis**, "Temperature dependence of the elastic moduli of monoclinic zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 74, N° 7 (1991): pp. 1742-1744.

36. **C. J. Howard and E. H. Kisi**, "Measurement of single-crystal elastic constants by neutron diffraction from polycrystals," *J. Appl. Cryst.* Vol. 32 (1999): pp. 624-633.
37. **E. H. Kisi and C. J. Howard**, "Elastic constants of tetragonal zirconia measured by a new powder diffraction technique," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 81, N° 6 (1998): pp. 1682-1684.
38. **M. Huger, J.-C. Glandus, C. Gault, S. Peruzzi, J. Poirier, S. Vaudez and P. Guillo**, "Thermomechanical modelling of alumina-graphite ladle shrouds used in continuous casting," *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, Berlin, 6-7th Sept. 1999* (1999): pp. 128-132.
39. **N. Schmitt, J.-F. Hernandez, V. Larmour, Y. Berthaud, P. Meunier and J. Poirier**, "Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable," *Cement and Concrete Research* Vol. 30 (2000): pp. 1597-1607.
40. **F. Simonin**, *Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium* Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2000).
41. **H. Marzagui**, *Etude de deux bétons réfractaires silico-alumineux : microstructures et comportements thermomécaniques en traction et en flexion* Thèse de Doctorat Université de Toulouse III, (2005).
42. **C. A. Schacht**, "Thermomechanical behavior of refractories," *Key Engineering Materials* Vol. 88 (1993): pp. 193-218.
43. **W. Schulle and F. Tomsu**, "Evaluation of the modulus of elasticity of refractories," *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, Berlin, 6-7th Sept. 1999* (1999): pp. 410-412.
44. **W. P. Mason et al.**, *Physical acoustics: principles and methods* W. P. Mason, Vol. I, Part A (New York and London: Academic Press, 1964).
45. **J. Szilard**, "Physical principles of ultrasonic testing," in *Ultrasonic testing: non-conventional testing techniques* J. Szilard, (Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1982), pp. 1-23.
46. **M. Huger**, *Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés* Thèse de Doctorat Université de Limoges, (1992).
47. **M. Huger, D. Fargeot and C. Gault**, "High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials," *High Temperature - High Pressure* Vol. 34 (2002): pp. 193-201.
48. **C. Gault**, "Ultrasonic non destructive evaluation of microstructural changes and degradation of ceramics at high temperature," in *Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 142: Nondestructive monitoring of materials properties* J. Holbrook and J. Bussière, (Pittsburgh: Materials Research Society, 1989), pp. 263-274.
49. **E. Nonnet, N. Lequeux and P. Boch**, "Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C," *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 19, N° 8 (1999): pp. 1575-1583.
50. **H. Baudson, F. Debucquoy, M. Huger, C. Gault and M. Rigaud**, "Ultrasonic measurement of Young's modulus MgO/C refractories at high temperature," *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 19, N° 10 (1999): pp. 1895-1901.
51. **C. Gault et G. Petitjean**, "Propriétés élastiques à haute température de réfractaires utilisés en verrerie," *Rivista della Staz. Sper. Vetro* N° 5 (1982): pp. 147-152.
52. **A. Fouillé et Y. Rocard**, *Physique des vibrations à l'usage des ingénieurs* 2eme éd., (1954; réimpr., Paris: Dunod, 1960), pp. 1-219.

53. **P. Fleury et J.-P. Mathieu**, *Vibrations mécaniques, acoustique* (Paris: Eyrolles, 1955).
54. **T. Cutard, D. Fargeot, C. Gault, and M. Huger**, "Time delay and phase shift measurements for ultrasonic pulses using autocorrelation methods," *J. Appl. Phys.* Vol. 75, N° 4 (1994): pp. 1909-1913.
55. **T. Cutard**, *Caractérisation ultrasonore à haute température et sous contrainte de traction de composites céramique-céramique* Thèse de Doctorat Université de Limoges, (1993).
56. **N. N. Ault and H. F. G. Ueltz**, "Sonic analysis for solid bodies," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 36, N° 6 (1953): pp. 199-203.
57. **J. B. Wachtman, Jr., W. E. Tefft, D. G. Lam, Jr. and C. S. Apstein**, "Exponential temperature dependence of Young's modulus for several oxides," *Physical Review* Vol. 122, N° 6 (1961): pp. 1754-1760.
58. **D. Martayan**, *Mesures des propriétés élastiques de verres destinés au traitement de déchets nucléaires* Rapport de stage de recherche Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, (2000).
59. **J.-L. Besson, G. Massouras, A. Bondanini, M. Huger, S. Hampshire, Y. Menke and H. Lemerrier**, "On the Glass Transition Domain in some M-SiAlON (M=Y or Ln) Oxynitride Glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids* Vol. 278, N° 1-3 (2000): pp. 187-193.
60. **H. Lemerrier, T. Rouxel, D. Fargeot, J.-L. Besson and B. Piriou**, "Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties - elasticity and viscosity," *Journal of Non-Crystalline Solids* Vol. 201, N° 1-2 (1996): pp. 128-145.
61. **E. D. Case, J. R. Smyth and O. Hunter, Jr.**, "Microcracking in large-grain Al₂O₃," *Materials Science and Engineering* Vol. 51 (1981): pp. 175-179.
62. **B. Freudenberg and A. Mocellin**, " Aluminium titanate formation by solid-state reaction of fine Al₂O₃ and TiO₂ powders," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 70, N°1, (1987): pp. 33-38.
63. **V. Buscaglia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi and C. Carry**, "Reaction sintering of aluminium titanate: I - Effect of MgO addition," *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 13, N° 5 (1994): pp. 411-417.
64. **V. Buscaglia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi and C. Carry**, "Reaction sintering of aluminium titanate: II - Effect of different alumina powders ," *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 13, N° 5 (1994): pp. 419-426.
65. www.keramverband.de/brevier_engl/3/4/2/3_4_2_5.htm

Chapitre 3 :

Elasticité à haute température des bétons réfractaires

Chapitre 3 : Elasticité à haute température des bétons réfractaires

Les deux bétons étudiés, fournis par la société TRB, sont actuellement majoritairement destinés à des applications réfractaires en sidérurgie, notamment dans les poches acier. Les études habituellement menées sur ce type de matériau concernent donc les applications très haute température jusqu'à 1600°C. Rappelons que les applications visées dans notre programme concernent plutôt les couches de durée des poches acier ou les centrales thermiques à lit fluidisé circulant pour lesquels le domaine de température est inférieur à 1200°C. Ainsi, notre étude s'est concentrée sur les zones de "températures intermédiaires", 700-1200°C.

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, les résultats obtenus à température ambiante puis, à travers des cycles thermiques jusqu'à 1500°C, nous observerons l'effet des différentes transformations microstructurales sur le module d'Young. Enfin, le domaine "températures intermédiaires" sera abordé, avec l'étude de l'influence de cycles thermiques et de différents vieillissements sur le module d'Young des matériaux. Dans le cas des bétons, une étude préalable du comportement des constituants sera présentée dans chaque domaine de température, afin de mieux expliciter les phénomènes observés.

Les dimensions des échantillons de bétons And-LCC et Bau-ULCC analysés en échographie ultrasonore sont d'environ $13 \times 13 \times 120 \text{ mm}^3$ (fréquence d'environ 60 kHz). Les essais ont été conduits avec une vitesse de montée et de descente en température de 5°C/min.

I. Présentation des matériaux

Le caractère confidentiel des données concernant les matériaux réfractaires industriels ne facilite pas leur description. Néanmoins, l'essentiel des informations nécessaires à la compréhension du comportement de ces matériaux est communiqué. Les bétons réfractaires étudiés sont de deux types : l'un à basse teneur en ciment (environ 7%) et contenant essentiellement de l'andalousite et de la chamotte (noté And-LCC), et l'autre à ultra-basse teneur en ciment (environ 3%), à base de bauxite (noté Bau-ULCC). Ces matériaux sont constitués d'un assemblage de granulats noyés dans une matrice contenant les particules les plus fines. On retrouve aussi différents adjuvants et des fibres polymères.

Le Tableau 3.1 résume quelques caractéristiques de ces matériaux fournies par TRB. Les tailles des granulats d'andalousite, de bauxite et de chamotte sont comprises respectivement entre 0,3 et 1,6 mm, 1 et 3 mm, et 2 et 4 mm. Le matériau Bau-ULCC à 86% d'alumine est plus dense que And-LCC (58%). Ce dernier, en plus des granulats d'andalousite et de chamotte, contient un peu de bauxite qui complète les grades supérieurs de sa distribution granulométrique. Nous reviendrons plus tard sur les caractéristiques de ces granulats.

Tableau 3.1 : Quelques caractéristiques des bétons And-LCC et Bau-ULCC fournies par le fabricant

Matériaux	Béton And-LCC	Béton Bau-ULCC	
Granulats	Andalousite, chamotte	Bauxite	
Quantité d'eau pour mise en œuvre (%)	5	4,7	
Masse volumique apparente après séchage 110°C (kg/m ³)	2580	2970	
Porosité ouverte après séchage 110°C (%)	7	9	
Analyse chimique après calcination (% massique)	Al ₂ O ₃	58	86
	SiO ₂	38	8
	CaO	2,30	1,1
	Fe ₂ O ₃	1	1
	TiO ₂	0,5	-

Dans un béton, les réactions physico-chimiques concernent majoritairement les particules les plus fines (matrice), les agrégats de grande taille jouant plutôt un rôle de renforcement mécanique. **Pour simplifier les interprétations, le béton sera considéré comme un matériau composite formé de granulats dans une matrice dont la taille maximale des particules a été fixée à 200 μm .**

La matrice contient essentiellement du ciment alumineux, de l'alumine ultrafine, de la fumée de silice, de l'andalousite (éventuellement de la cyanite) ou de la bauxite fine. Les particules fines d'andalousite (Kerphalite KB® de Damrec, 0-160 μm) sont incorporées à l'état brut, tandis que la bauxite fine (0-200 μm) est préalablement calcinée. Formée de particules sphériques submicroniques, la fumée de silice qui rentre dans la formulation des deux bétons (microsilice Elkem® grade 971U) est une poudre ultrafine amorphe dont la distribution granulométrique est 0,1-1 μm avec un diamètre moyen des particules de 0,15 μm .

Ainsi définie, la matrice constitue respectivement 35% et 37,5% des bétons base andalousite et base bauxite. Quelques données sur la composition des matrices sont regroupées dans le Tableau 3.2. Si l'on compare les teneurs en fumée de silice, il n'existe pas une grande différence entre les deux matrices. Avec 32% de bauxite fine et 40% d'alumine calcinée, la matrice de Bau-ULCC est beaucoup plus riche en alumine. Elle renferme en outre presque trois fois moins de ciment que la matrice du matériau And-LCC. Cette dernière contient en revanche 40% d'andalousite fine.

Tableau 3.2 : Quelques caractéristiques des matrices (< 200 μm) des bétons And-LCC et Bau-ULCC (d'après TRB)

Constituants (% massique)	Matrice And-LCC (\approx 35% du béton)	Matrice Bau-ULCC (\approx 37,5% du béton)
Ciment alumineux	20%	8%
Andalousite fine	40%	
Bauxite fine		32%
Alumine ultrafine calcinée	20%	40%
Cyanite	7,5%	N. C.
Fumée de silice	12,5%	\leq 10%

Des éprouvettes de bétons (de dimensions 60 \times 60 \times 140 mm³) nous ont été fournies par TRB. Le processus d'élaboration de ces barreaux est résumé sur la Figure 3.1. L'étape

finale de séchage à 110°C pendant au moins 24 h permet d'assurer la conversion des hydrates du ciment. Des échantillons sont usinés dans ces barreaux aux dimensions requises par la technique d'analyse à appliquer. Ils sont de nouveau étuvés pendant au moins 24 h, afin d'éliminer l'eau apportée par l'usinage.

Nous disposions aussi de mélanges secs des deux bétons qui nous ont surtout permis d'élaborer des matrices après tamisage à 200 μm . Les éprouvettes de matrice ($12 \times 12 \times 120$ ou $10 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$) ont été coulées avec la même teneur en eau nécessaire à l'hydratation d'une quantité de béton contenant une proportion équivalente de matrice. Etant donné les petites quantités utilisées, le malaxage a été fait à la main, et les éprouvettes coulées sans vibration. Les conditions de conservation et de séchage étaient par contre les mêmes que pour les barreaux de bétons.

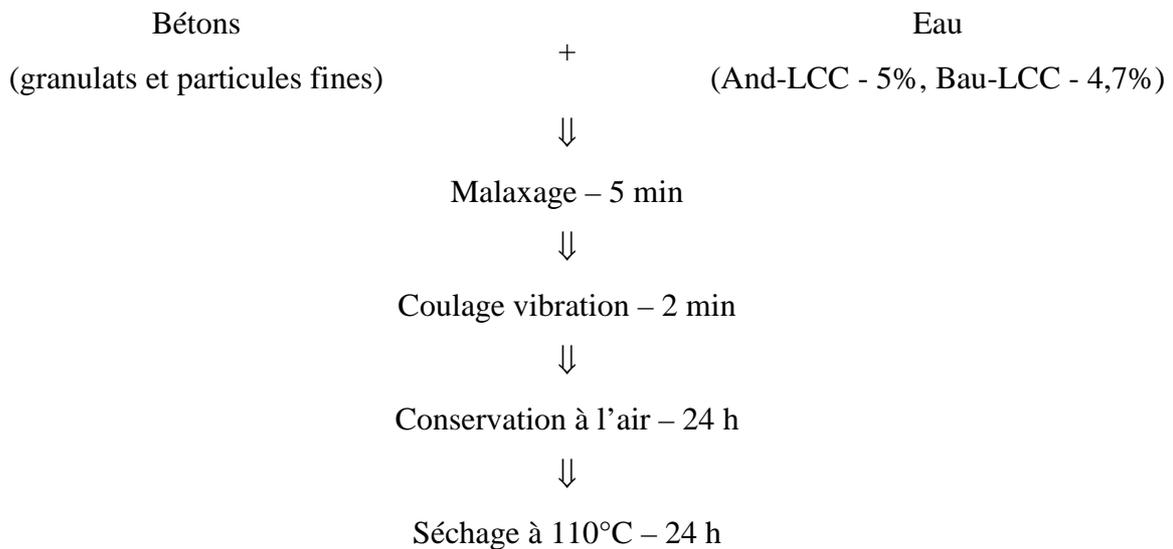


Figure 3.1 : Procédure d'élaboration des barreaux de bétons

I.1. Caractéristiques des principaux constituants

I.1.1. Le ciment

Le ciment alumineux, SECAR 71 de Lafarge (71% en masse d'alumine dont 6% de corindon), utilisé dans l'élaboration du béton, contient 56% de CA et 38% CA₂. C₁₂A₇ constitue la phase minoritaire avec une teneur inférieure à 1%.^[1] La Figure 3.2 présente les phases que nous avons pu identifier dans le ciment anhydre par diffraction des RX.

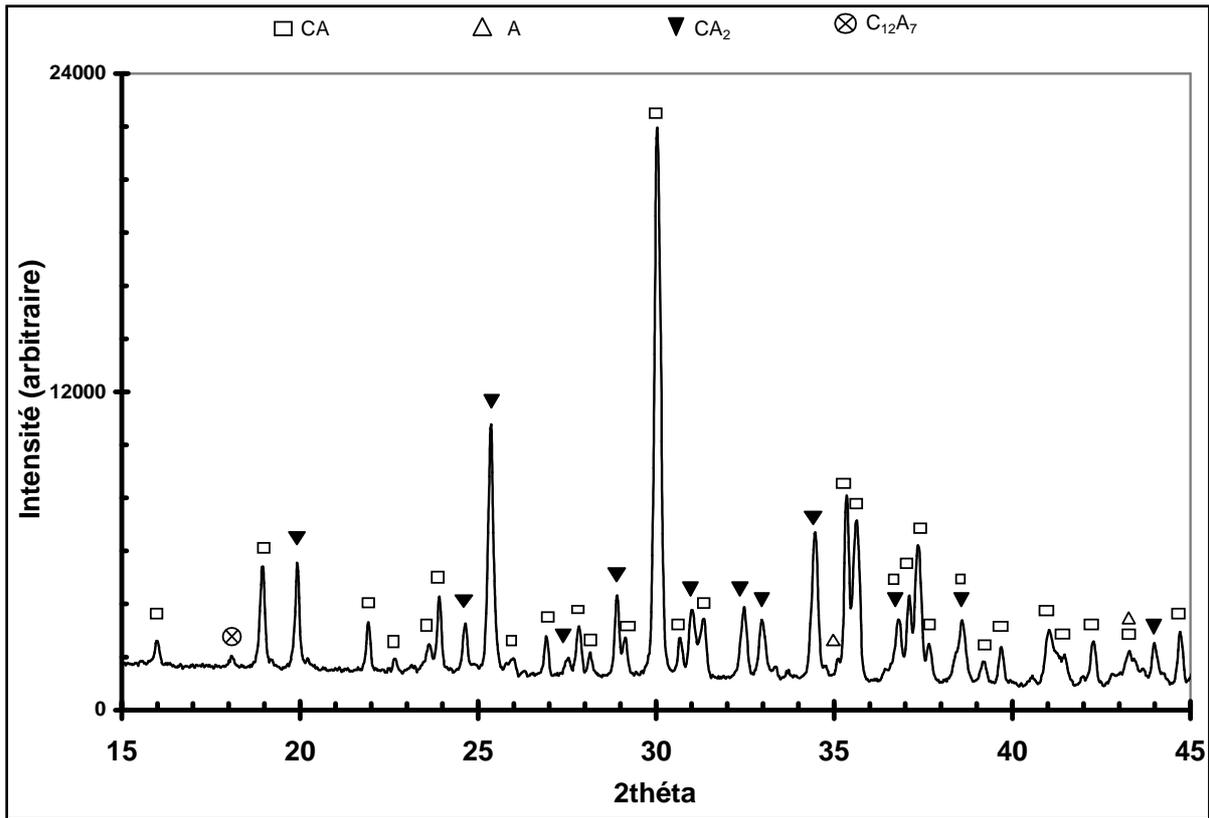


Figure 3.2 : Diagramme de diffraction des RX du ciment brut

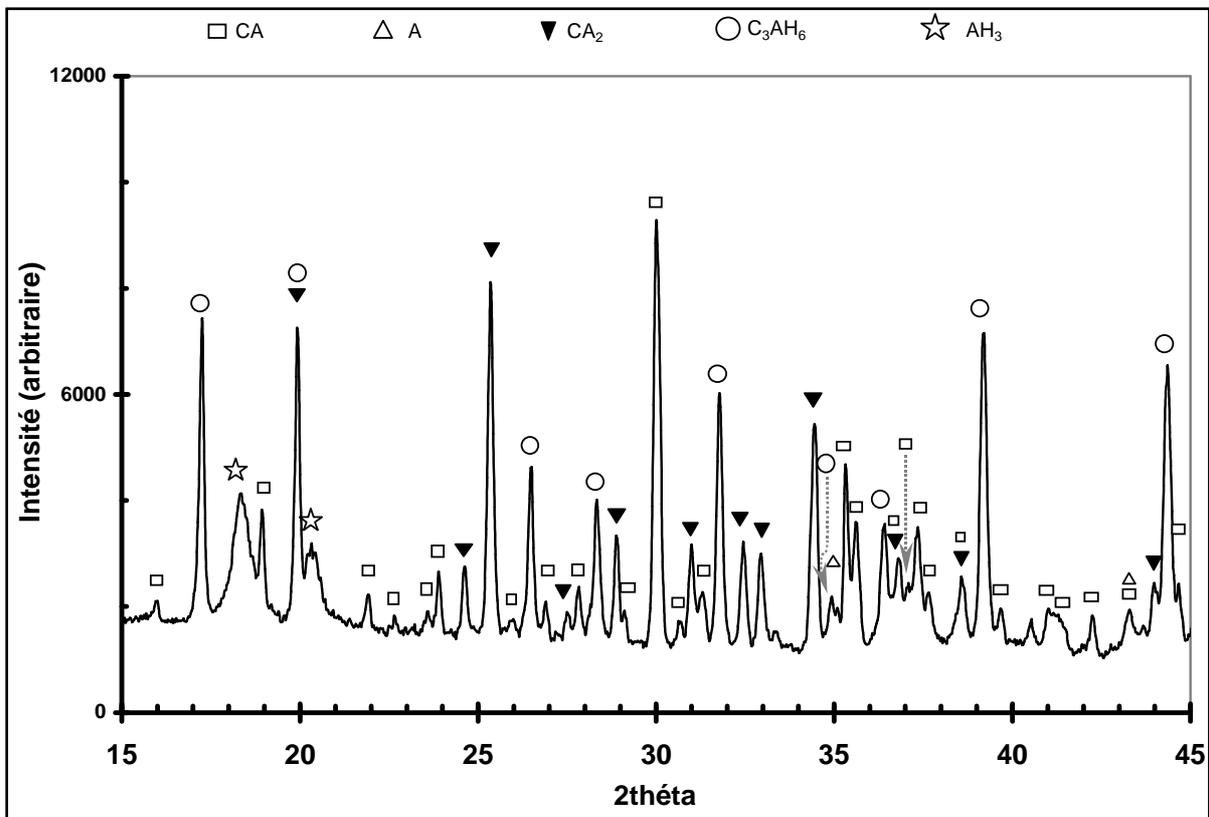


Figure 3.3 : Diagramme de diffraction des RX du ciment après prise hydraulique et traitement à 110°C

Afin de vérifier la présence des phases résultant de cette hydratation, des éprouvettes de ciment ont été coulées avec un rapport eau/ciment de 0,33 (cf. Chapitre 1, § I.1.1.). Comme le présente la Figure 3.3, après un traitement à 110°C, les hydrates sont stabilisés et se retrouvent sous la forme de C_3AH_6 ou de AH_3 à la suite de la conversion des hydrates métastables (CAH_{10} , C_2AH_8).

I.1.2. Les granulats d'andalousite

Les granulats d'andalousite (Kerphalite KB® de Damrec, 0,3-1,6 mm) ne subissent aucun traitement thermique préalable avant d'être incorporés au béton. Au MEB, les grains d'andalousite apparaissent lisses et anguleux, avec parfois en surface des irrégularités de surface qui deviennent, à plus haute température, des sites préférentiels pour le début de la mullitisation (cf. Figure 3.4).^[2]

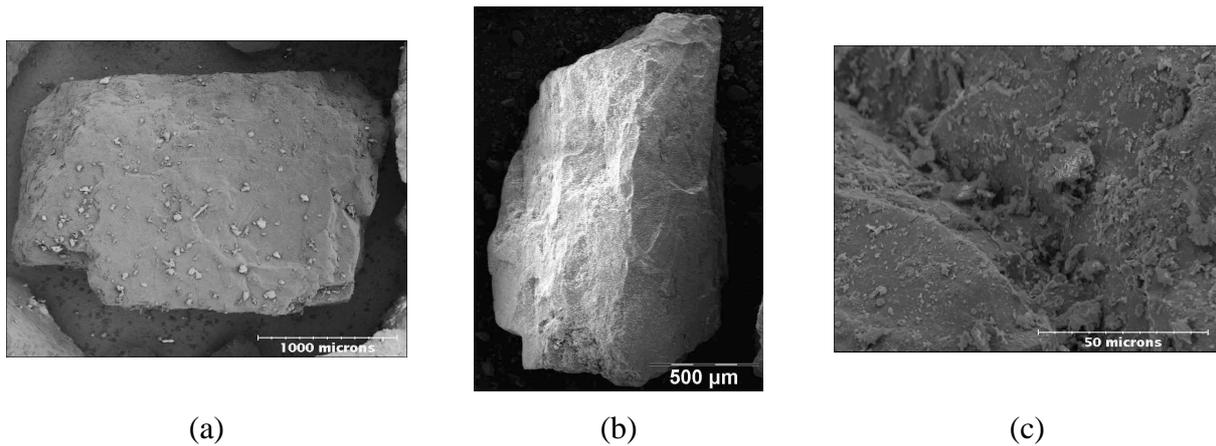


Figure 3.4 : Morphologie de granulats d'andalousite observés au MEB à différentes échelles révélant un aspect lisse avec des irrégularités de surface

La Figure 3.5 met en évidence la texture stratifiée de certains grains. On peut en effet identifier, sur ces faciès de rupture issus du broyage, des plans de clivage, clivage qui, d'après la bibliographie, est préférentiel suivant le plan (110).^[3,4,5]

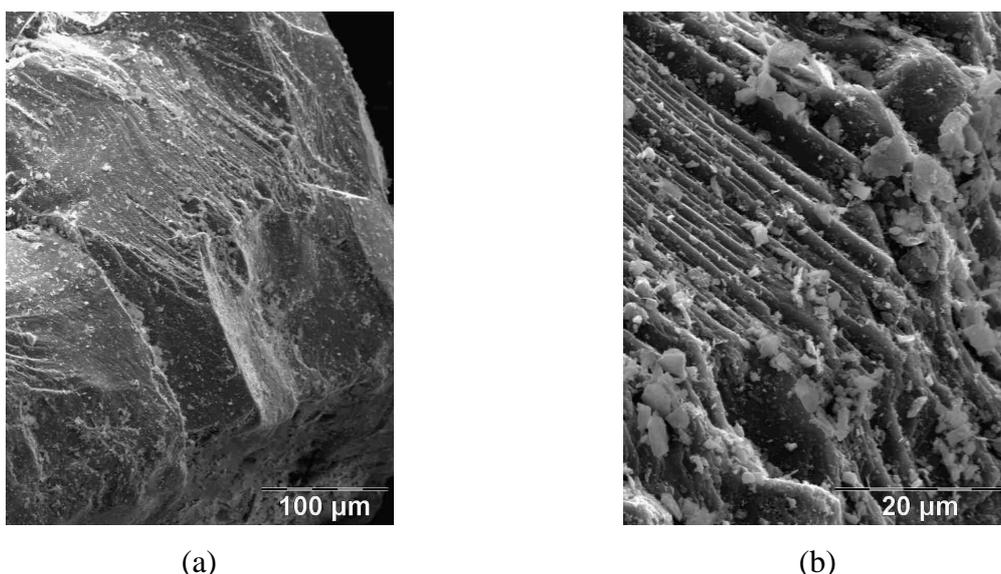


Figure 3.5 : Morphologie d'un granulat d'andalousite observé au MEB montrant à des échelles différentes une texture stratifiée

Dans leur croissance, les grains d'andalousite grandissent préférentiellement suivant l'axe c du minéral, et il existe une forte anisotropie de comportement dilatométrique au sein du grain non mullitisé, avec une expansion linéaire beaucoup plus importante suivant l'axe a (cf. Tableau 3.3).^[6]

Tableau 3.3 : Différents coefficients d'expansion linéaire du monocristal d'andalousite dans l'intervalle 25-1000°C^[6]

	α_a	α_b	α_c	α_{moy}
$\alpha(\times 10^{-6} K^{-1})$	13,05	9,04	2,37	8,20

De composition équimolaire $Al_2O_3-SiO_2$ (A-S), les granulats d'andalousite à l'état naturel sont des monocristaux ou des fractions de monocristaux (de structure orthorhombique), parmi lesquels la proportion de grains purs varie de 5 à 20%. Différentes espèces minérales, telles que quartz et micas, sont en effet en association avec ces grains, soit intégrés dans la structure, soit attachés aux grains.^[7,8] Ainsi, en plus de l'alumine et de la silice (respectivement 54% et 42%), les teneurs en oxydes de fer et de potassium sont assez élevées : 1,36% et 0,58% respectivement (données Damrec). Une analyse par diffraction des RX de ces granulats après broyage fait état de la présence de quartz comme impureté majeure (cf. Figure 3.6). Nous avons aussi observé une raie de diffraction d'une illite potassique. Ce sont en effet les principales espèces minérales associées (3-5%).

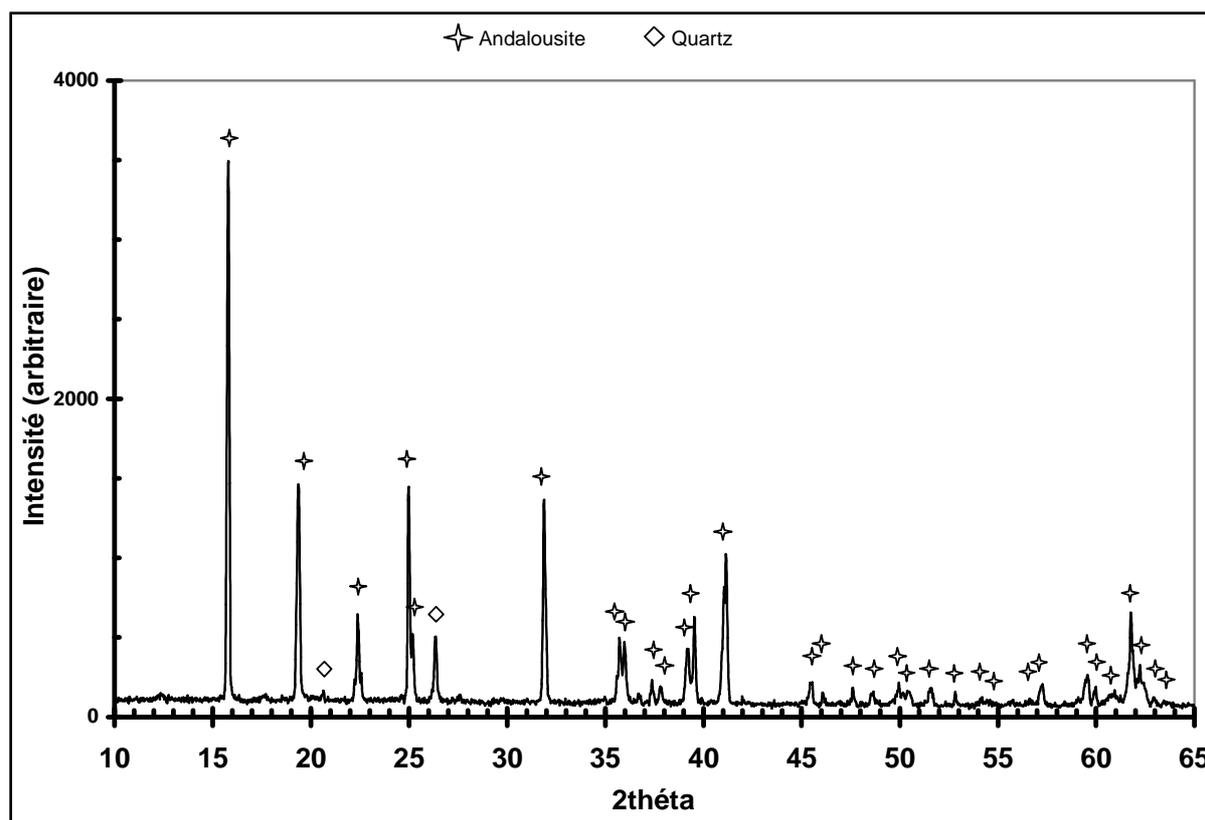


Figure 3.6 : Diagramme de diffraction des RX de granulats d'andalousite brute broyés

I.1.3. Les granulats de bauxite

Contrairement à l'andalousite, les grains de bauxite sont calcinés avant utilisation. Ils ont une morphologie arrondie et très poreuse. Ce sont des polycristaux essentiellement constitués de grains de corindon (cf. Figure 3.7).

La Figure 3.7c met bien en évidence un contraste chimique dû à la présence d'impuretés telles que l'oxyde de titane ou la silice. C'est ce que montre aussi la cartographie EDS d'un grain de bauxite (cf. Figure 3.8), sur laquelle le titane est bien marqué et la distribution du silicium plutôt désordonnée. Le silicium permet de repérer l'emplacement du quartz et de la mullite, phases très minoritaires associées à l'alumine et identifiées par DRX (cf. Figure 3.9).

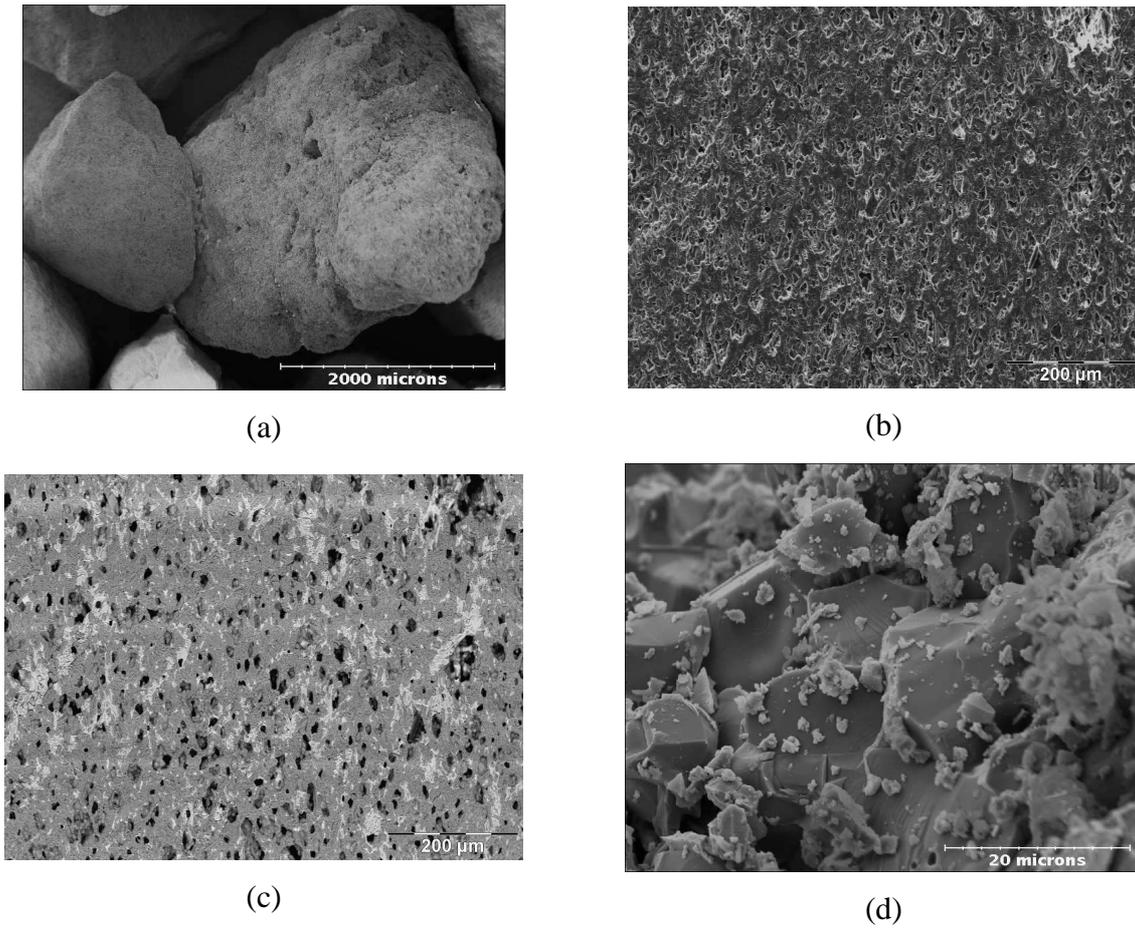


Figure 3.7 : Morphologie de granulats de bauxite observés au MEB montrant des grains spongieux (a), une structure poreuse (b, électrons secondaires ; c, rétrodiffusés) ainsi que des grains de corindon (d)

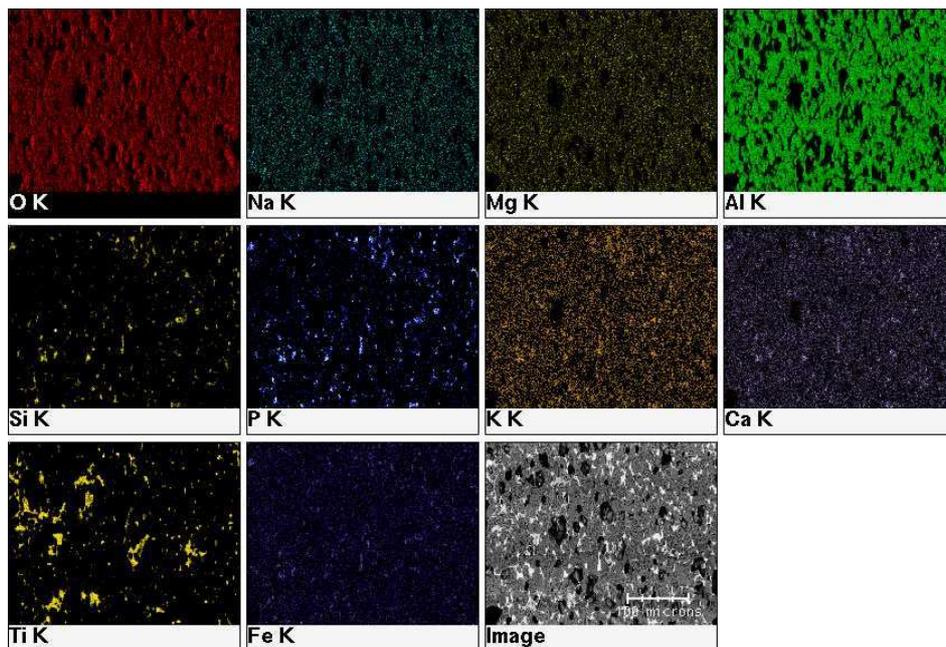


Figure 3.8 : Cartographie élémentaire d'un grain de bauxite

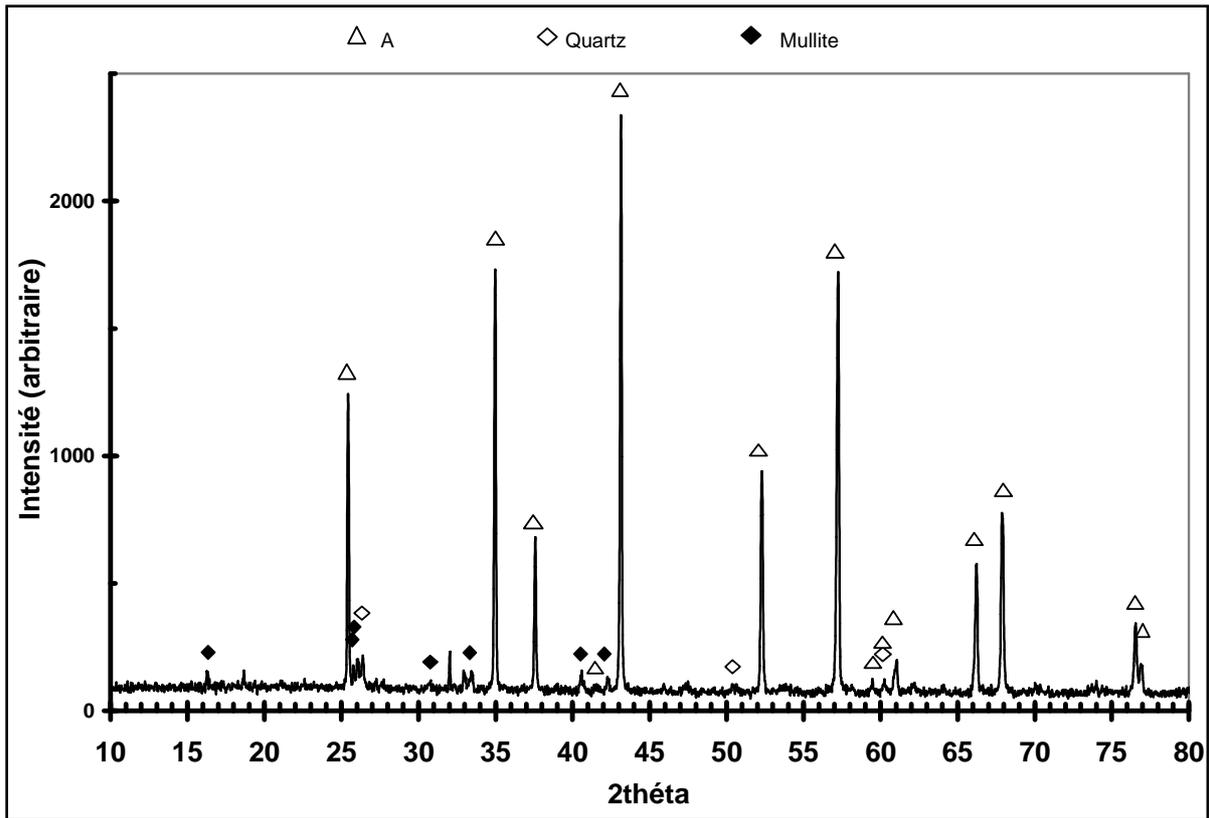


Figure 3.9 : Diagramme de diffraction des RX des granulats de bauxite brute broyés

I.1.4. Les granulats de chamotte

La chamotte contient respectivement environ 43 et 53% d'alumine et de silice et provient de la calcination (1450°C) d'argile kaolinitique. Ces granulats présentent une surface irrégulière plus ou moins rugueuse (cf. Figure 3.10).

La chamotte est majoritairement constituée de mullite et de cristobalite mais aussi de quartz (cf. Figure 3.11). A fort grossissement, des cristaux de mullite de forme prismatique allongée peuvent être observés (cf. Figure 3.12)

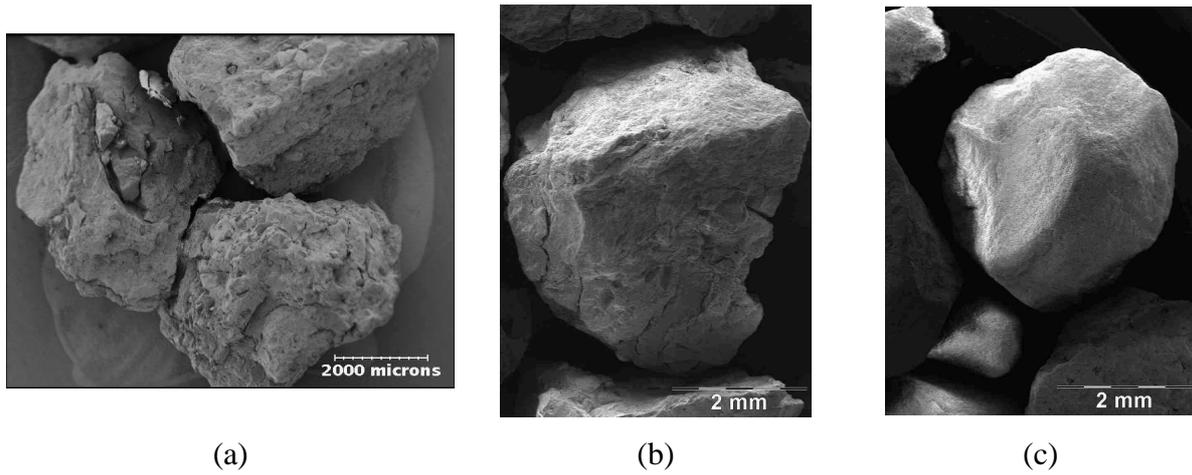


Figure 3.10 : Morphologie de granulats de chamotte observés au MEB montrant une structure plus ou moins rugueuse

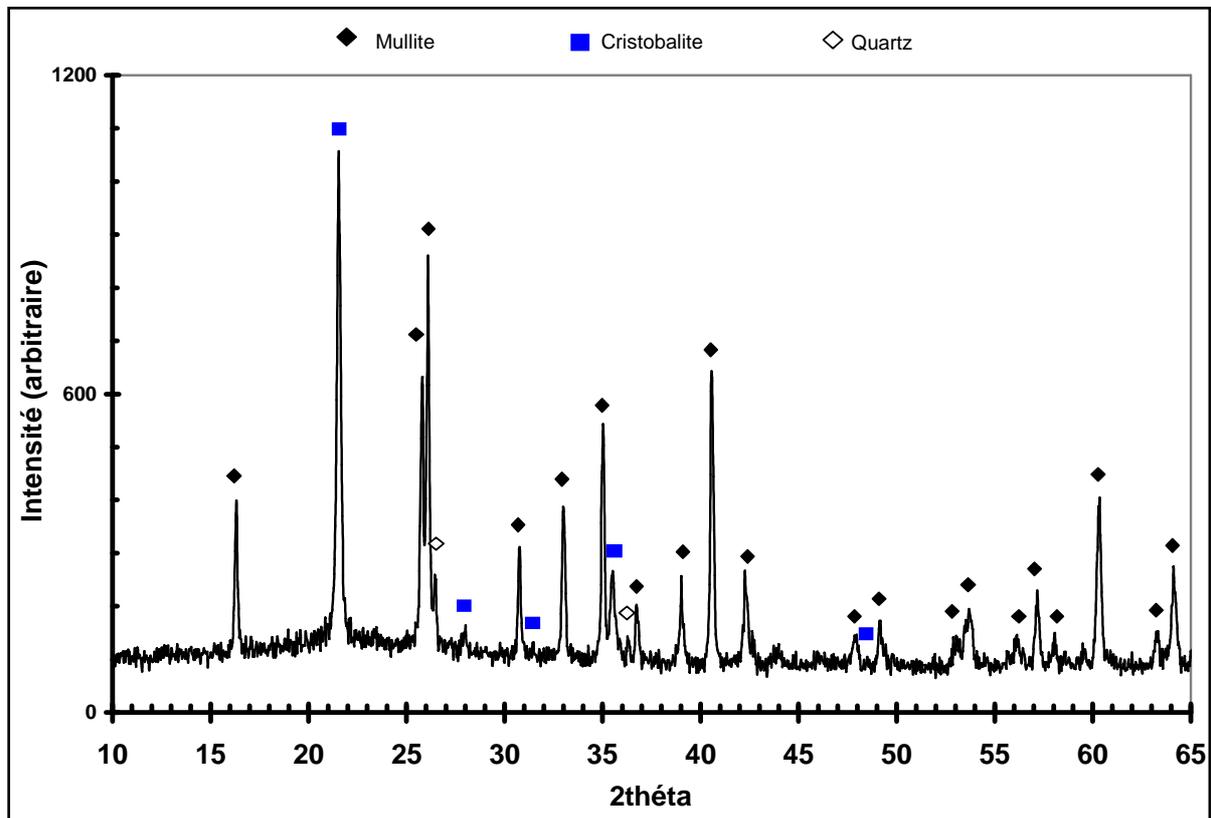


Figure 3.11 : Diagramme de diffraction des RX de granulats de chamotte brute broyés

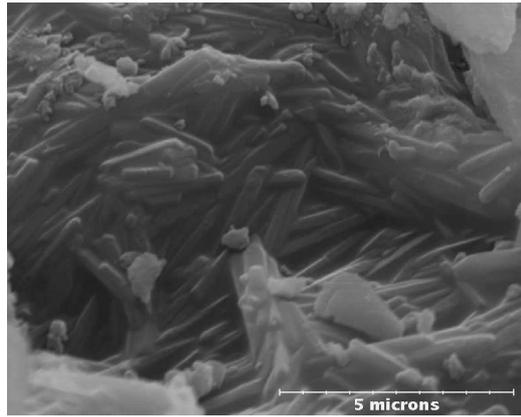


Figure 3.12 : Morphologie d'un granulât de chamotte observé au MEB, montrant des cristaux allongés de mullite

I.2. Caractéristiques à température ambiante des bétons

Les bétons And-LCC et Bau-ULCC présentent à température ambiante des propriétés différentes du fait de la nature des constituants. Comme mentionné précédemment, l'un contient des granulats de bauxite avec une matrice très riche en alumine, l'autre des granulats d'andalousite et de chamotte avec une matrice moins riche en alumine mais un peu plus riche en silice.

Le Tableau 3.4 résume des caractéristiques mesurées systématiquement sur sept échantillons différents des deux bétons à température ambiante. La porosité ouverte oscille autour de 11-13% pour les deux matériaux, avec néanmoins une tendance supérieure pour le béton base bauxite. Ce taux de porosité un peu plus élevé est attribuable en partie aux granulats de bauxite, qui présentent comme nous l'avons vu précédemment, un aspect assez spongieux (cf. Figure 3.7 et Figure 3.13). Dans la structure du béton Bau-ULCC, les grains de bauxite de porosité variable sont entourés par la matrice, dans laquelle on peut retrouver des pores isolés. Les grains d'andalousite de And-LCC présentent, pour certains, des fissures en surface, mais pas d'aspect poreux. Bau-ULCC est cependant plus dense (en moyenne 3004 kg/m^3) que le matériau And-LCC (en moyenne 2620 kg/m^3), ce qui peut s'expliquer par la plus faible quantité d'eau de gâchage lors de l'élaboration et par la plus haute teneur en alumine (86% pour Bau-ULCC contre 58% pour And-LCC). Du fait de cette importante concentration en alumine, le béton base bauxite présente à température ambiante un module d'Young plus élevé (en moyenne 96 GPa) que celui du matériau And-LCC (en moyenne 65 GPa).

Tableau 3.4 : Quelques caractéristiques à température ambiante de plusieurs échantillons des bétons

Echantillons	Masse volumique (kg/m ³)	Porosité ouverte (%)	Module d'Young (GPa)	
Béton And-LCC	1	2603	10,9	63,1
	2	2564	13,1	61,3
	3	2619	10,9	68,3
	4	2625	11,3	69,2
	5	2665	9,7	72,3
	6	2621	11,1	59,4
	7	2642	10,2	67,9
	Moyenne	2620	11	65,9
Béton Bau-ULCC	1	3000	13,1	100,1
	2	3002	11,6	96,7
	3	2997	11,7	96,8
	4	3012	13	95,2
	5	2994	12,5	99,6
	6	3009	12,4	90,8
	7	3017	12,1	94,5
	Moyenne	3004	12,3	96,2

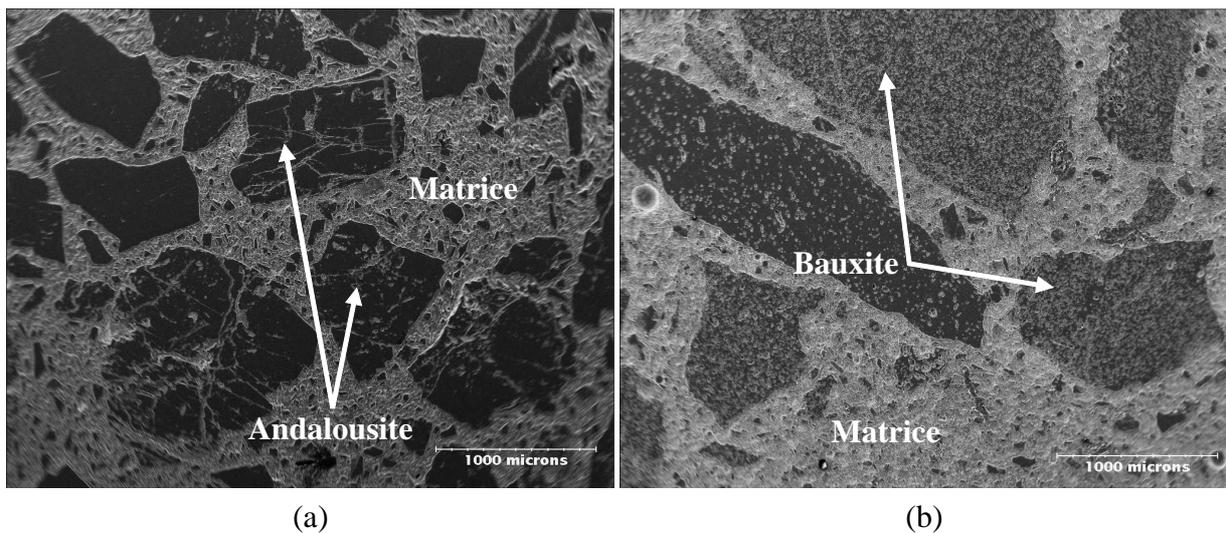


Figure 3.13 : Observations au MEB des bétons And-LCC (a) et Bau-ULCC (b) présentant un taux de porosité plus élevé dans les granulats de bauxite de Bau-ULCC

II. Comportement des matériaux lors d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C

Bien que notre étude soit focalisée sur un domaine de température inférieur à 1200°C, il était important de suivre les propriétés des matériaux dans un domaine plus large afin de bien identifier les températures où interviennent les changements de microstructure. Nous allons donc ici décrire les effets observés lors de l'étude des variations du module d'élasticité jusqu'à 1500°C dans les deux bétons. Afin de mettre en exergue les similarités et les différences de comportement entre les deux bétons, les résultats obtenus dans l'un et l'autre cas seront présentés simultanément. Par la suite, pour établir des corrélations avec les transformations microstructurales, les caractéristiques des principaux constituants puis des matrices seront évoquées tour à tour.

II.1. Mise en évidence des variations du module d'Young dans les bétons jusqu'à 1500°C

Au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C, le matériau subit plusieurs transformations qui influencent les variations du module d'Young (E). Les Figure 3.14 et Figure 3.15 présentent les courbes obtenues pour les deux matériaux.

L'allure générale des deux courbes fait apparaître un phénomène d'hystérésis (cf. Figure 1.5). Les courbes sont en effet éloignées du comportement régulier et réversible d'un matériau stable (cf. Chapitre 2). Des étapes analogues, mais toutefois décalées en température, peuvent être repérées sur les deux courbes. Des découpages similaires ont donc été réalisés : domaines 1, 2, 3 et 4 à la montée en température, et domaines 5, 6 et 7 au refroidissement. Le Tableau 3.5 résume globalement les variations de module d'Young associées à ces différents domaines.

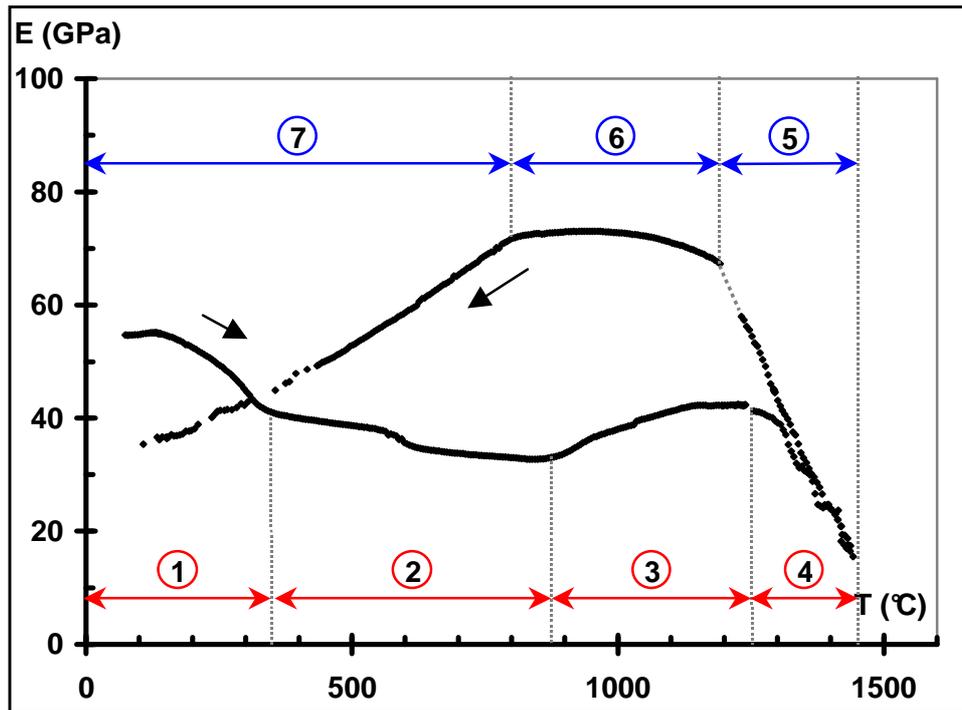


Figure 3.14 : Variation du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C pour le matériau And-LCC

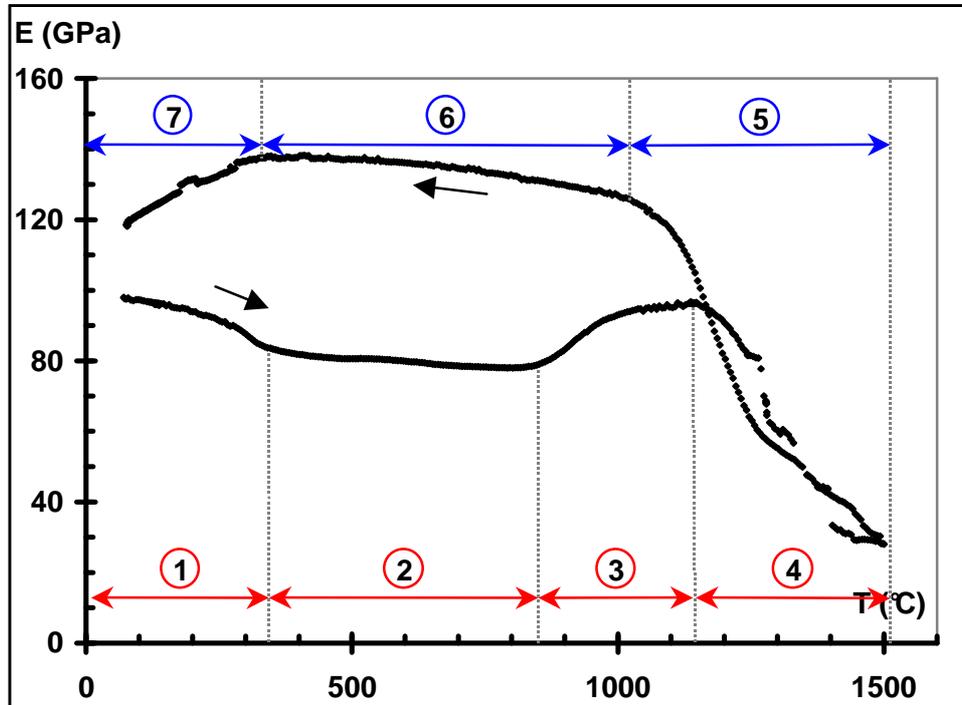


Figure 3.15 : Variation du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C pour le matériau Bau-ULCC

Tableau 3.5 : Variation relative du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C pour les matériaux And-LCC et Bau-ULCC

Étapes	Béton And-LCC	Béton Bau-ULCC
1	<u>20-350°C</u>	<u>20-350°C</u>
	E ↘, ΔE ≈ -25%	E ↘, ΔE ≈ -15%
2	<u>350-875°C</u>	<u>350-850°C</u>
	E ↘, ΔE ≈ -19%	E ↘, ΔE ≈ -5%
3	<u>875-1250°C</u>	<u>850-1150°C</u>
	E ↗, ΔE ≈ +25%	E ↗, ΔE ≈ +22%
4	<u>1250-1500°C</u>	<u>1150-1500°C</u>
	E ↘, ΔE < -62%	E ↘, ΔE < -71%
5	<u>1500-1190°C</u>	<u>1500-1020°C</u>
	E ↗, ΔE > +334%	E ↗, ΔE > +349%
6	<u>1190-800°C</u>	<u>1020-330°C</u>
	E ↗, ΔE ≈ +9%	E ↗, ΔE ≈ +9%
7	<u>800-20°C</u>	<u>330-20°C</u>
	E ↘, ΔE < -51%	E ↘, ΔE < -14%

Il a déjà été dit que le matériau à base de bauxite est beaucoup plus rigide (96 GPa) que And-LCC (65 GPa) à température ambiante. Dans la première partie des courbes, une première chute de module plus importante pour le béton base andalousite intervient entre 150 et 350°C. Le domaine 2 présente globalement une décroissance progressive de E avec un léger décrochement autour de 600°C, dans le cas du béton base andalousite. Le module croît ensuite autour de 900°C dans le domaine 3. Cette croissance est infléchiée à partir de 1000 et 1150°C, respectivement pour Bau-ULCC et And-LCC. La valeur de module atteinte à l'issue de l'étape 3 est presque égale au module initial dans le matériau Bau-ULCC, contrairement au béton base andalousite pour lequel elle est inférieure de près de 23% à la valeur initiale. La quatrième partie des courbes fait état d'une chute drastique de E vers 1150°C dans Bau-ULCC et 1250°C dans And-LCC. A plus haute température, toute mesure de module est impossible à cause d'une atténuation importante des ondes ultrasonores dans le matériau qui rend l'amplitude des échos trop faible pour être exploitée. Au début du refroidissement, au cours de l'étape 5, le module augmente considérablement (de plus de 300%). A la fin du domaine 5, ceci représente un gain de près de 23% pour And-LCC et de plus de 28% pour

Bau-ULCC par rapport au module initial. Dans la phase 6, le matériau se comporte comme un matériau stable, sans transformations physico-chimiques, d'où une augmentation régulière et monotone du module. Une autre chute du module se produit alors à la fin du refroidissement, vers 330°C pour Bau-ULCC et de façon beaucoup plus importante vers 800°C pour And-LCC. Ce dernier perd plus de 35% de sa valeur initiale de module d'Young, tandis que le béton base bauxite présente plutôt un gain de plus de 20% par rapport à la valeur initiale.

II.2. Transformations microstructurales dans les principaux constituants

La compréhension des mécanismes à l'origine des variations du module d'Young nécessite la caractérisation des constituants et des transformations physico-chimiques qui peuvent intervenir en fonction de la température. Cette partie est donc consacrée à l'étude des transformations microstructurales au sein du ciment et des agrégats, le cas des matrices étant abordé dans le paragraphe suivant. Etant donné que l'andalousite ne subit aucun traitement thermique préalable, il nous a semblé utile de caractériser son influence sur l'évolution microstructurale du matériau base andalousite, notamment lors de la mullitisation. Bien que la bauxite (constituant majoritaire de l'autre béton) soit préalablement calcinée, elle a néanmoins également été caractérisée de façon analogue pour comparaison.

Les éprouvettes de ciment ont été élaborées par coulage sans ajout (cf. § I.1.1), puis stabilisées par un traitement d'au moins 24 h à 110°C avant d'être analysées par différents moyens en fonction de la température ou après traitements thermiques. Quant aux agrégats, des carreaux (environ $80 \times 40 \times 15 \text{ mm}^3$) et des pastilles (de diamètre 30 mm) ont été pressés à partir de poudres fines (0-160 μm pour l'andalousite et 0-200 μm pour la bauxite), avec un ajout de 1% de liant argileux (bentonite) pour les carreaux. Un premier traitement thermique des carreaux a été réalisé à température moyenne afin d'obtenir une tenue mécanique minimale avant les expériences d'échographie ultrasonore. Les éprouvettes analysées en ultrasons ont ensuite été découpées dans les carreaux pré-traités, et les échantillons de dilatométrie dans les pastilles.

II.2.1. Le ciment

De nombreuses publications concernant les ciments à haute teneur en alumine et ses phases constitutives sont disponibles dans la littérature.^[9,10,11] Des caractérisations ont néanmoins été réalisées sur le ciment utilisé dans la formulation des bétons étudiés, dans le but de confirmer ces informations. Les phases identifiées à température ambiante par diffraction des RX après traitements thermiques à différentes températures sont résumées dans le Tableau 3.6, l'étape 110°C étant donnée en rappel. Les diffractogrammes correspondants sont représentés sur la Figure 3.16.

Tableau 3.6 : Phases identifiées à température ambiante par diffraction des RX dans le ciment après coulage et divers traitements thermiques

Phases T (°C)	A	CA	CA ₂	C ₃ AH ₆	AH ₃	C ₁₂ A ₇
110	×	×	×	×	×	
300	×	×	×			
500	×	×	×			×
700	×	×	×			×
800	×	×	×			×
1000	×	×	×			
1200	×	×	×			
1300	×	×	×			
1500	×	×	×			
1600	×	×	×			

Ainsi, en partant des hydrates stables (C₃AH₆ et AH₃), après 500°C, l'hexa aluminate de calcium (C₁₂A₇) se forme et contribue à la recristallisation du CA au-dessus de 800°C. La raie située autour de $2\theta = 17,5$ correspond sans doute à un composé intermédiaire de la déshydratation de C₃AH₆ que nous n'avons pas pu identifier ici. Le comportement du ciment à haute température dépend des phases rajoutées. Ainsi, sans apport supplémentaire d'alumine, le composé ultime qui se forme est du CA₂, et non du CA₆. De même, un ajout de

silice est nécessaire pour la formation de composés dans le système CAS. Aucun composé de ce ternaire n'a en effet pu être identifié, idem pour le CA_6 .

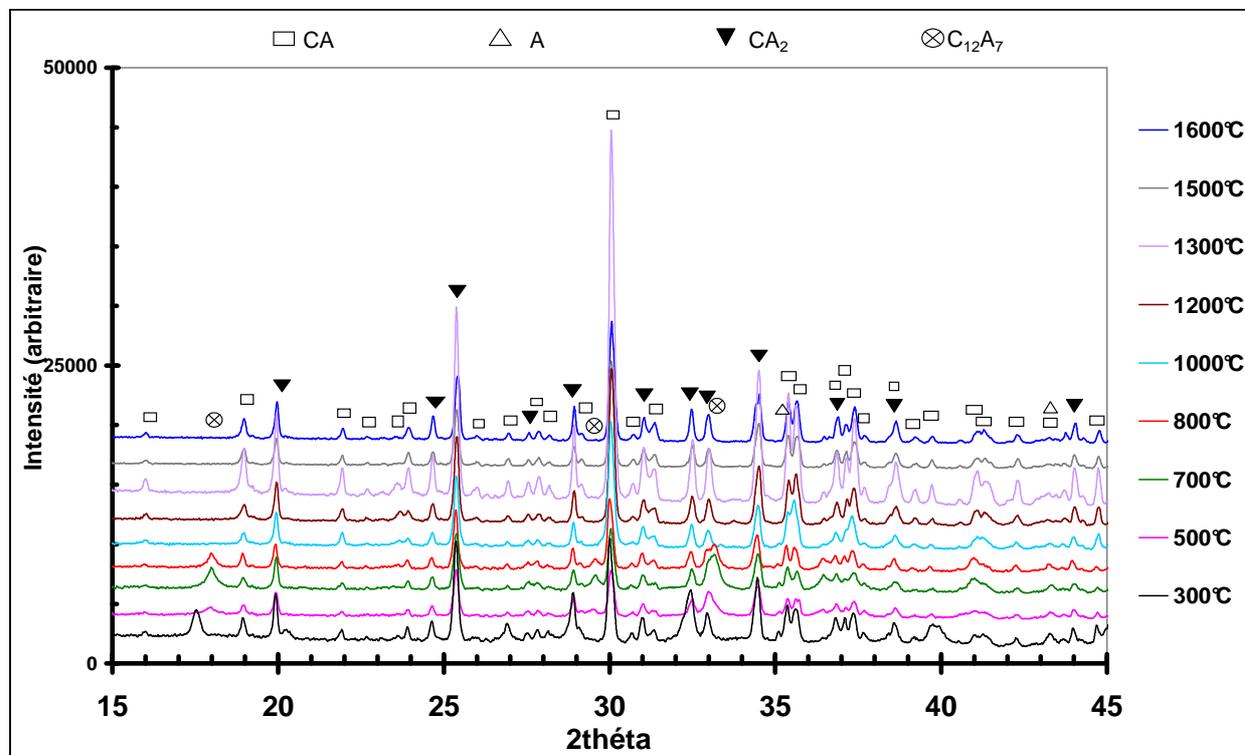


Figure 3.16 : Diagrammes de diffraction des RX du ciment après prise hydraulique et traitements à diverses températures

Les courbes d'analyses thermiques différentielle et dilatométrique ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) représentées sur la Figure 3.17 permettent de mettre en exergue les effets de la transformation des différentes phases identifiées dans le ciment hydraté. Le doublet endothermique entre 120 et 300°C est attribuable à la déshydratation des hydrates stables. Comme indiqué dans la littérature, dans un échantillon de ciment alumineux stabilisé et ne contenant que les hydrates stables, AH_3 se déshydrate en premier (ici à partir de 120°C environ), suivi de C_3AH_6 (ici vers 270°C au pic). Ces températures sont néanmoins inférieures à celles observées par ailleurs.^[1,11,12] Cette déshydratation correspond au premier retrait observé sur la courbe dilatométrique. Le pic exothermique vers 900°C est associé à la recristallisation du CA, qui s'accompagne d'un léger retrait. Un début de frittage peut aussi être observé à cette température. Au dessus de 1100°C , CA_2 cristallise à partir de CA et de l'alumine, réaction associée à une expansion volumique.^[12] Compte tenu de la faible teneur en alumine du

ciment, cette réaction provoque tout au plus un léger adoucissement du retrait de frittage. Ce dernier se poursuit au dessus de 1200°C. Au cours du refroidissement, le coefficient d'expansion thermique est de l'ordre de $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à partir de 1370°C.

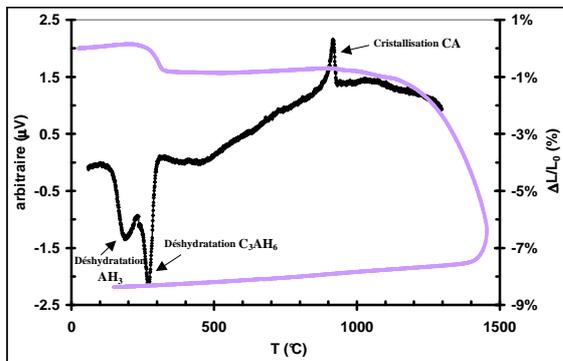


Figure 3.17 : Analyses thermiques différentielle et dilatométrique du ciment après coulage et traitement à 110°C

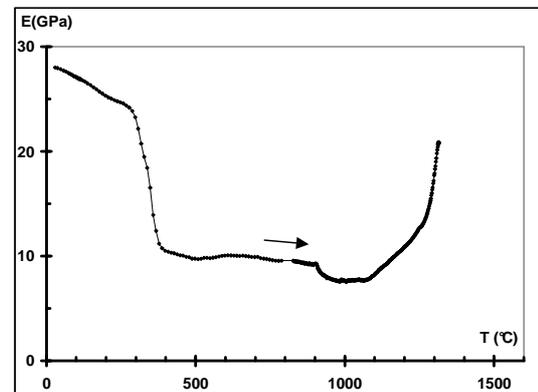


Figure 3.18 : Variation du module d'Young du ciment CA14 (Alcoa®) hydraté au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C^[12]

En ce qui concerne les variations du module d'Young dans un échantillon coulé de ciment, la Figure 3.18 présente la courbe obtenue dans le cas du ciment CA14 (Alcoa®),^[12] dont la composition n'est pas très différente de celle du ciment utilisé dans l'élaboration des bétons de cette étude.

La chute de module entre 20 et 400°C, qui s'accompagne du retrait dilatométrique observé sur la Figure 3.17, peut s'expliquer principalement par les différentes transformations physico-chimiques, en l'occurrence la déshydratation des hydrates du ciment associée à la création de porosité. Ensuite, autour de 900°C, lors de la cristallisation de CA, le module subit une nouvelle baisse dont l'origine peut se trouver soit dans les modules d'élasticité intrinsèques des phases, soit dans les changements microstructuraux du fait de la contraction volumique associée.^[12]

II.2.2. L'andalousite

Devant l'importance des phénomènes rencontrés dans le traitement thermique de l'andalousite, ce sujet a été traité plus en détail en Annexe 3. Nous ne ferons ressortir ici que les éléments essentiels à l'interprétation du comportement du béton And-LCC.

Sur la Figure 3.19 et la Figure 3.20 sont représentés respectivement des résultats d'analyses par dilatométrie et par échographie ultrasonore d'échantillons pressés d'andalousite.

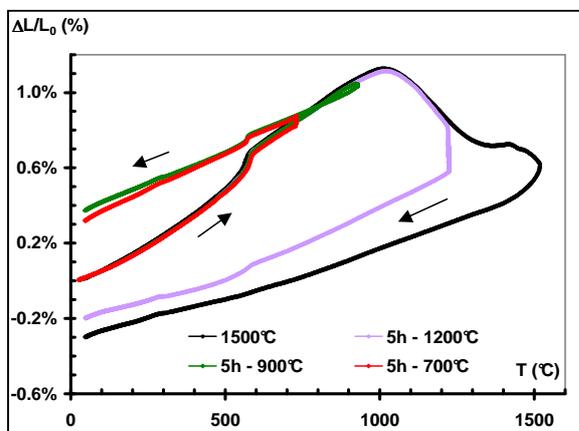


Figure 3.19 : Analyse dilatométrique pour des températures maximales de 700, 900, 1200°C (palier 5 h) et 1500°C d'échantillons pressés d'andalousite

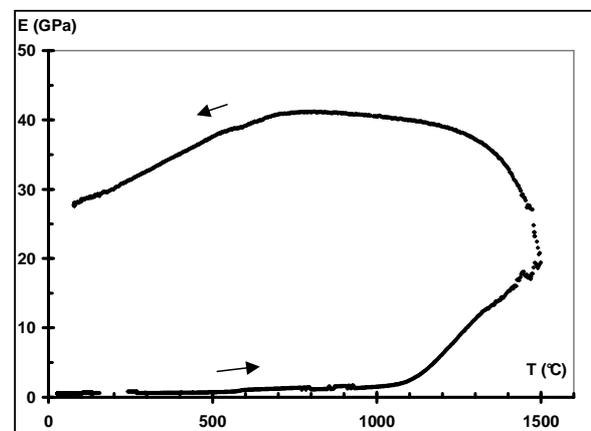


Figure 3.20 : Variation du module d'Young d'un échantillon d'andalousite pressé et pré-traité thermiquement pendant une heure à 1000°C au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C

Les phénomènes identifiés et confirmés pour certains par des observations microstructurales ou par diffraction des RX sont les suivants :

- la transition α - β du quartz qui produit une expansion entre 500 et 600°C ;
- la fusion des impuretés et le début de densification autour de 1000°C ;
- la mullitisation qui s'amorce vers 1200°C, et dont l'expansion volumique associée est observée en dilatométrie. La structure de la mullite ainsi formée a par ailleurs pu être visualisée par MEB sous forme d'un composé multiphasé verre – mullite ;
- le frittage à haute température ;

- l'évolution de la viscosité des phases vitreuses qui entraîne une croissance de module au début du refroidissement.

Le phénomène le plus remarquable sur la courbe de variation du module d'Young est cependant l'endommagement qui intervient à la fin du refroidissement, et qui traduit l'effet des contraintes internes induites, soit par le caractère multiphasé verre – mullite de l'andalousite mullitisée (différentiel de dilatation entre les deux phases), soit par les désaccords dilatométriques entre les axes cristallographiques des grains d'andalousite plus ou moins mullitisés, soit par les désaccords dilatométriques entre les parties mullitisées et non mullitisées au sein d'un même grain initial d'andalousite. De plus, l'observation de fissures à la surface de grains d'andalousite par MEB a été possible.

Au cours du refroidissement, le coefficient d'expansion linéaire entre 900°C et 700°C (gamme de température arbitraire) est variable suivant la température maximale de traitement, et dépend en fait du degré de mullitisation du compact d'andalousite. Le Tableau 3.7 regroupe ces différentes valeurs pour les traitements thermiques jusqu'à 900, 1200 et 1500°C.

Tableau 3.7 : Différents coefficients d'expansion thermique du compact d'andalousite dans divers intervalles de température (valeurs relevées au refroidissement dans l'intervalle de température 900-700°C après traitement thermique à différents T_{\max})

	Température maximale de traitement thermique (°C)		
	900	1200	1500
$\alpha(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	7	7	6

Après traitement thermique jusqu'à 900 ou 1200°C, le coefficient d'expansion thermique d'un échantillon polycristallin d'andalousite n'est donc pas éloigné du coefficient moyen de dilatation du monocristal ($8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – cf. Tableau 3.3).

II.2.3. La bauxite

Préalablement calcinée et essentiellement constituée d'alumine, les différents traitements thermiques de la bauxite n'apportent évidemment aucun changement dans sa composition. Les phases minoritaires restent toujours la mullite et le quartz. De la même

manière, la morphologie des granulats de bauxite reste inchangée après divers traitements thermiques.

Le comportement dilatométrique de la bauxite analysé sur un compact de bauxite de 10 mm de longueur découpé dans une pastille pressée sans aucun pré-traitement ne révèle pas non plus de phénomène majeur (Figure 3.21), si ce n'est un retrait de frittage du compact qui n'est cependant pas représentatif de celui des granulats de bauxite au sein du béton. Le coefficient de dilatation lors de la montée en température (environ $8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) jusqu'à 800°C est pratiquement le même qu'au refroidissement et correspond à celui de l'alumine. Dans l'intervalle $900\text{-}700^\circ\text{C}$, il est d'environ $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

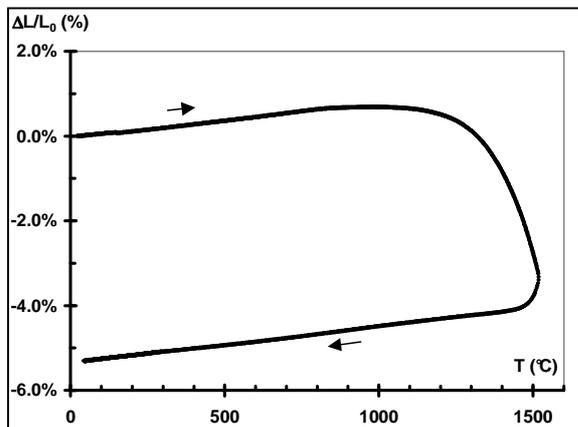


Figure 3.21 : Analyse dilatométrique d'un échantillon pressé de bauxite

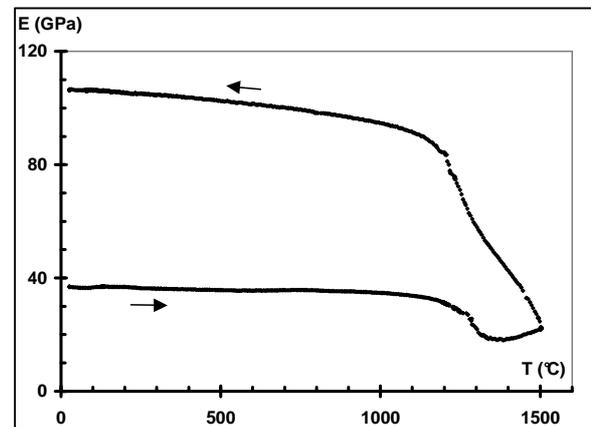


Figure 3.22 : Variation du module d'Young d'un échantillon de bauxite pressé et pré-traité thermiquement pendant une heure à 800°C puis une heure à 1200°C au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C

Pour l'étude du comportement en échographie ultrasonore de la bauxite, le carreau pressé avec le liant argileux a été pré-traité une première fois à 800°C pendant 1h. N'ayant pas obtenu la tenue mécanique minimale requise, un deuxième traitement thermique d'une heure à 1200°C a été réalisé. La courbe obtenue pour un échantillon de dimensions $10 \times 10 \times 80 \text{ mm}^3$, analysé au cours d'un essai mené à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1500°C , est représentée sur la Figure 3.22.

De même que pour l'andalousite, cette courbe n'est absolument pas représentative de celle d'un granulats de bauxite. L'évolution à la montée en température est décroissante et

progressive jusqu'à 1170°C, température à laquelle un changement de pente intervient. Cet effondrement lié à la présence de phase vitreuse dont la viscosité diminue avec la température est ici plus important et plus précoce que dans le cas de l'andalousite. Les courbes d'expansion linéaire révèlent en effet que le compact de bauxite présente déjà un changement de pente vers 800°C, avant le frittage qui intervient aux alentours de 1200°C, alors que la fusion des impuretés de l'andalousite ne se produit qu'autour de 1000°C (cf. Figure 3.19 et Figure 3.21). Ceci pourrait laisser supposer que la bauxite contient plus de phase vitreuse que l'andalousite (théoriquement cette dernière renferme moins d'impuretés à bas points de fusion que la bauxite). La viscosité de ces phases vitreuses pourrait également être en cause. Il se produit néanmoins une redistribution de ces phases vitreuses dans les différents interstices, qui contribue à une densification du matériau par frittage, et par conséquent à une légère croissance du module.

Le module d'Young augmente fortement au début du refroidissement entre 1500°C et 1200°C, en raison de l'augmentation de la viscosité des phases vitreuses. Cette variation est beaucoup plus faible dans le cas de l'andalousite qui s'avère donc être plus réfractaire que la bauxite. Cette différence de comportement peut être attribuée à la nature de la phase vitreuse qui, dans ce cas-ci, contrairement à l'andalousite, n'est pas piégée dans le réseau du cristal. La croissance du module est ensuite régulière et progressive (évolution semblable à celle d'un matériau fritté stable) et continue jusqu'au retour à l'ambiante. La chute de module observée en fin de cycle thermique dans le cas de l'andalousite est ici inexistante. De même, la courbe de dilatométrie ne montre pas non plus de changement de pente à la fin du refroidissement. Le compact est en effet majoritairement constitué de grains d'alumine plus isotropes que les cristaux formés dans le cas de l'andalousite.

II.3. Transformations microstructurales dans les matrices

L'étude des transformations microstructurales au sein des matrices est essentielle pour l'interprétation des phénomènes observés dans les bétons. Ces dernières sont en effet le siège de la majeure partie des transformations physico-chimiques, du fait de la grande réactivité des particules fines qu'elles contiennent (cf. § I). Ainsi, des éprouvettes de matrices ont été coulées puis étuvées. Des barrettes de dimensions $8 \times 8 \times 100 \text{ mm}^3$ et $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ ont ensuite été découpées, pour les essais d'échographie ultrasonore et de dilatométrie

respectivement. Pour l'analyse par diffraction des RX, des échantillons ont été broyés après divers traitements thermiques.

Signalons par ailleurs, tel que cela a déjà été mentionné précédemment (cf. Chapitre 2, § II.4.4.), que le terme "résorption" désignera par la suite, une fermeture transitoire des décohésions et des fissures. Quant à la "guérison", elle qualifiera une fermeture plus complète des défauts.

II.3.1. Cas de la matrice du béton And-LCC

Cette matrice contient beaucoup plus de ciment et de silice que celle de l'autre béton, associés à une teneur non négligeable en alumine réactive. Ajouté à la présence de 40% d'andalousite fine, tout ceci laisse prévoir, à haute température, un taux de cristallisation de phases dans le système ternaire CAS ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), ainsi qu'un taux de mullitisation plus élevés dans la matrice du béton base andalousite que dans celle de Bau-ULCC.

Sur la Figure 3.23, sont représentées les courbes de variation du module d'Young et de dimension au cours de cycles thermiques jusqu'à 1500°C.

Comme pour les bétons, les variations du module d'Young décrivent ici une boucle d'hystérésis. Les sept étapes identifiées sur la Figure 3.14 se retrouvent ici : phases 1, 2, 3 et 4 à la montée en température, et phases 5, 6 et 7 au refroidissement. Les données regroupées dans le Tableau 3.8 permettent de faire le point sur ces variations.

II.3.1.a. Etape 1

Le module d'Young de la matrice à température ambiante est plus faible que celui du béton correspondant. Elle ne contient en effet pas les granulats qui constituent le squelette du béton et renforcent l'ensemble.

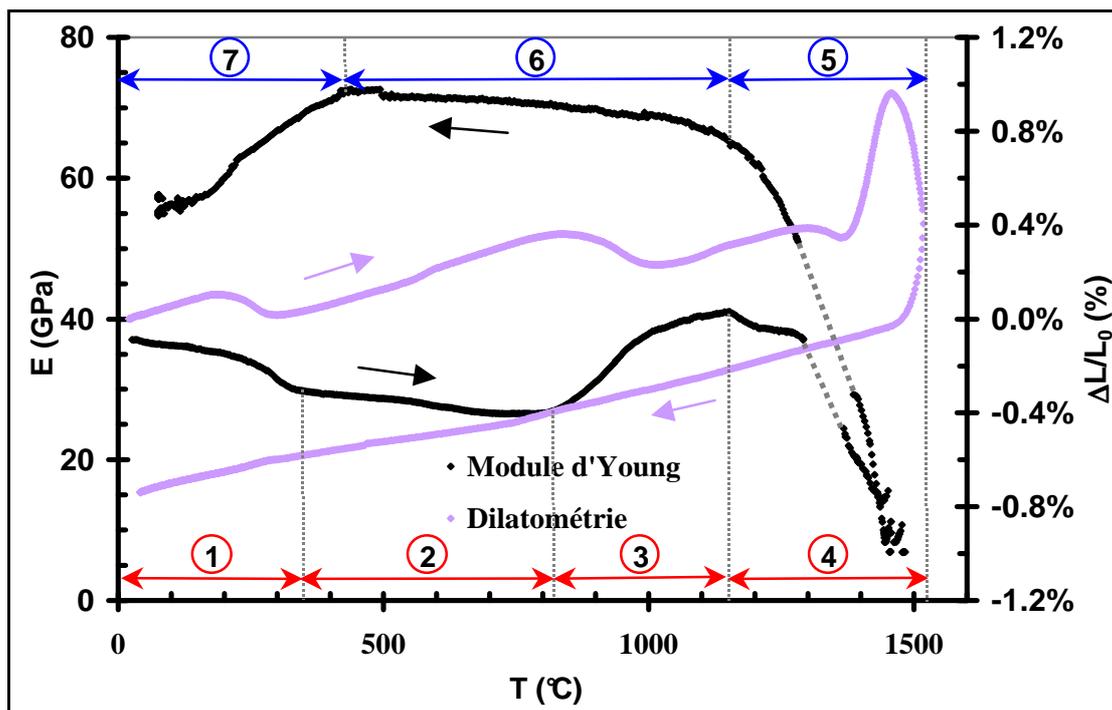


Figure 3.23 : Variation du module d'Young et analyse dilatométrique de la matrice du béton And-LCC

Tableau 3.8 : Variation relative du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C pour la matrice du béton And-LCC

Etapes	Matrice And-LCC
1 ⇒ <u>20-350°C</u>	E ↘, ΔE ≈ -20%
2 ⇒ <u>350-820°C</u>	E ↘, ΔE ≈ -10%
3 ⇒ <u>820-1150°C</u>	E ↗, ΔE ≈ +53%
4 ⇒ <u>1150-1500°C</u>	E ↘, ΔE < -83%
5 ⇒ <u>1500-1150°C</u>	E ↗, ΔE > +845%
6 ⇒ <u>1150-425°C</u>	E ↗, ΔE ≈ +10%
7 ⇒ <u>425-20°C</u>	E ↘, ΔE > 23%

Au début des cycles thermiques, dans l'étape 1, la chute de module correspond à un retrait dilatométrique qui, comme nous l'avons vu dans le cas du ciment et tel que mentionné dans la littérature, est associé à la déshydratation des hydrates stables.^[13,14] Cette déshydratation entraîne en effet, de manière indirecte, la création de porosités et de décohésions dans le matériau.

II.3.1.b. Etape 2

Par la suite, dans le deuxième domaine, la courbe de dilatométrie ne présente qu'une légère expansion entre 500 et 600°C correspondant à la transition α - β du quartz qui a déjà été constatée avec une plus grande amplitude dans le cas de l'andalousite seule. Il ne se produit cependant pas d'effet notable sur la courbe de module, ce dernier subit globalement une décroissance continue à cause d'un relâchement des liaisons inter-atomiques et une baisse progressive de rigidité.

II.3.1.c. Etape 3

Au-dessus de 820°C, le module commence à croître et un retrait dilatométrique intervient.

Ceci est lié à un début de frittage qui concernerait surtout les phases à bas point de fusion, dont la silice. La Figure 3.24 permet d'observer les particules fines de la matrice qui après un traitement de 5 h à 900°C commencent à former des ponts de phase vitreuse entre elles, favorisant ainsi une résorption de l'endommagement. Par conséquent le module d'Young augmente. Signalons que, d'après les courbes de dilatométrie présentées précédemment, le frittage des phases cimentaires et de l'andalousite se produirait à température plus élevée.

Ces observations pourraient également s'expliquer par une superposition de deux effets, notamment le frittage et la cristallisation de CA observée dans le ciment seul autour de 900°C. Outre la présence du frittage, sa prépondérance dans les effets observés en échographie ultrasonore et en dilatométrie est justifiée par la faible intensité du retrait lié à la recristallisation du CA dans le ciment. D'autre part, cette recristallisation induit plutôt une baisse de module dans ce dernier, effet qui serait complètement masqué dans le cas des matrices.

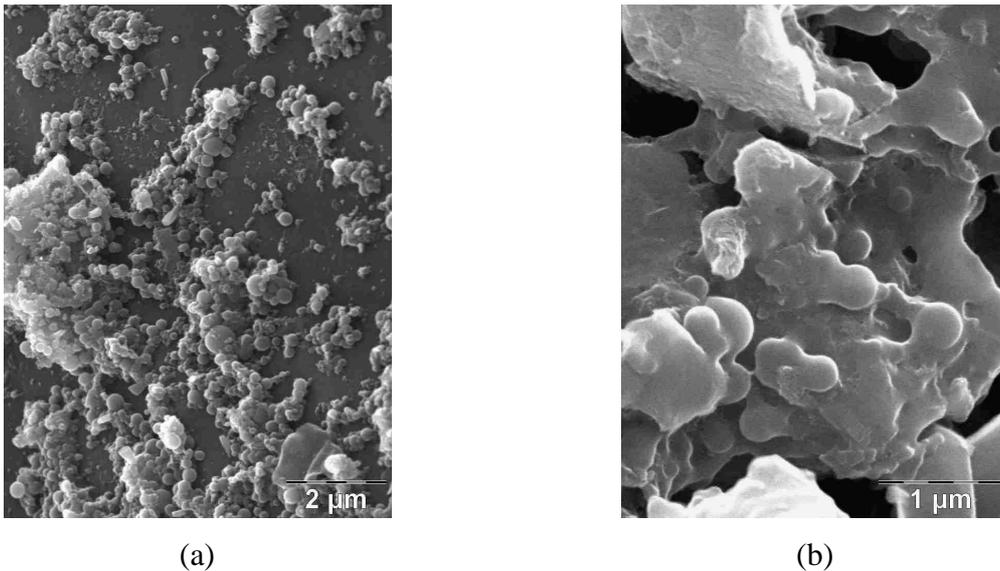


Figure 3.24 : Présence de phases vitreuses locales observées après un traitement thermique à 900°C du matériau And-LCC : 5h à 700°C (a) ; 5h à 900°C (b)

Toujours dans le domaine 3, cette croissance du module d'Young est infléchi, tandis que le retrait dilatométrique est contrarié par l'expansion du matériau. La matrice connaît dans ce domaine de température une vague de cristallisations (qui ne semblent pas perturber remarquablement le comportement des matériaux), dont celles de l'anorthite et de la cristobalite qui ont été mises en évidence par diffraction des RX. A priori, la formation d'anorthite apporte une croissance de la résistance mécanique^[15] mais, dans ce cas, la présence de phases vitreuses inhibe vraisemblablement cet effet. L'ensemble des phases formées à la suite de plusieurs traitements thermiques (2 h de palier) est résumé dans le Tableau 3.9. Les diffractogrammes correspondants sont regroupés en Annexe 4.

Deux hypothèses peuvent donc être émises : soit ces nouvelles cristallisations n'entraînent effectivement aucun changement macroscopiquement perceptible, auquel cas, après l'étape transitoire du frittage, l'expansion antérieure se poursuivrait ; soit ce frittage est contrarié par l'expansion qui accompagnerait ces cristallisations.

Outre cette expansion, ce fléchissement de la croissance du module peut aussi s'expliquer par un ralentissement du processus de résorption des décohésions par la phase vitreuse lié à une redistribution de cette dernière dans le matériau lorsque sa viscosité devient plus faible.

Tableau 3.9 : Phases identifiées à température ambiante dans la matrice du matériau And-LCC après divers traitements thermiques

Phases	110°C	300°C	500°C	800°C	1000°C	1200°C	1300°C	1500°C
Andalousite	×	×	×	×	×	×	×	
Alumine	×	×	×	×	×	×	×	×
Quartz	×	×	×	×	×	×	×	
C ₃ AH ₆	×							
AH ₃	(1)							
CA	×	×	×	×	×			
CA ₂	×	×	×	×	×	×	×	
Cyanite	×	×	×	×	×			
Cristobalite haute β					×	×		
Cristobalite						×	×	×
Anorthite						×	×	×
Mullite							×	×

(1) phases non identifiées ici bien que devant être présentes

II.3.1.d. Etape 4

Dans la quatrième partie des graphes, le matériau subit successivement un retrait vers 1300°C, une forte et brusque expansion autour de 1380°C, puis un retrait plus important vers 1470°C. Le frittage du matériau est donc interrompu par l'expansion associée ici à la mullitisation. D'après la littérature, mullitisation et frittage ne se produisent pas simultanément, le frittage ne prend le dessus que lorsque l'autre réaction est complète.^[16] La formation de mullite est en effet appréciable sur les diagrammes de diffraction X à partir de 1300°C, même s'il en existe des traces à 1200°C (cf. Annexe 4). Ces phénomènes ne semblent pas causer d'effet notable sur les variations du module d'Young. On observe une chute importante du module induite par les phases vitreuses de très faible viscosité qui diminuent considérablement la rigidité du matériau. A partir de 1450°C, les ondes ultrasonores subissent une atténuation trop importante, ce qui rend impossible l'exploitation du signal.

II.3.1.e. Etape 5

Au début du refroidissement, le module subit une très forte augmentation dans le domaine 5. Pendant ce temps, le matériau se contracte progressivement. Suite au processus de frittage et donc de guérison des défauts (microfissures, décohésions) par la phase vitreuse à haute température, la rigidité du matériau ici croît, du fait de l'augmentation de la viscosité de ces phases vitreuses intergranulaires.

II.3.1.f. Etape 6

L'augmentation régulière de E dans le domaine 6 est celle d'un matériau stable qui ne subit pas de transformation.

II.3.1.g. Etape 7

On observe cependant dans la dernière partie de la courbe une nouvelle chute de module vers 425°C, ce qui fait que le module n'est que de 55 GPa à la fin du refroidissement. Cet effet est attribué aux désaccords dilatométriques inter ou intragranulaires qui créent des contraintes internes dans le matériau et provoquent un endommagement à la fin du cycle thermique. Nous avons vu en effet que des fissures pouvaient apparaître au sein des grains d'andalousite à la suite d'un traitement thermique, mais aussi qu'un compact d'andalousite était endommagé par un traitement à 1500°C (cf. § II.2.2). De la même façon que pour le compact d'andalousite, cet endommagement peut être corrélé avec le changement de pente de la courbe de dilatométrie à la fin du refroidissement vers 700°C. Rappelons que la matrice du béton And-LCC contient 40% d'andalousite, ainsi que 7,5% de cyanite, minéral isomorphe présentant également une anisotropie de dilatation.^[6] Avant le changement de pente, le coefficient de dilatation est d'environ $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur correspond effectivement au coefficient d'expansion de la mullite.

II.3.2. Cas de la matrice du béton Bau-ULCC

En diffraction des RX, cette matrice présente majoritairement les raies de diffraction de l'alumine qui occultent pratiquement les pics moins intenses du quartz, du CA, du CA₂, de

la mullite et de l'anorthite en fonction de la température de traitement (cf. Annexe 4). Les différentes phases identifiées à température ambiante après divers traitements thermiques sont résumées dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Phases identifiées à température ambiante dans la matrice du matériau Bau-ULCC après divers traitements thermiques

Phases	110°C	300°C	500°C	800°C	1000°C	1200°C	1300°C	1500°C
Alumine	×	×	×	×	×	×	×	×
Quartz	×	×	×	×	×	×	×	×
C_3AH_6	(1)							
AH_3	(1)							
CA	×	×	×	×				
CA_2	×	×	×	×	×	×		
Anorthite						×	×	×
Mullite							×	×

(1) phases non identifiées ici bien que devant être présentes

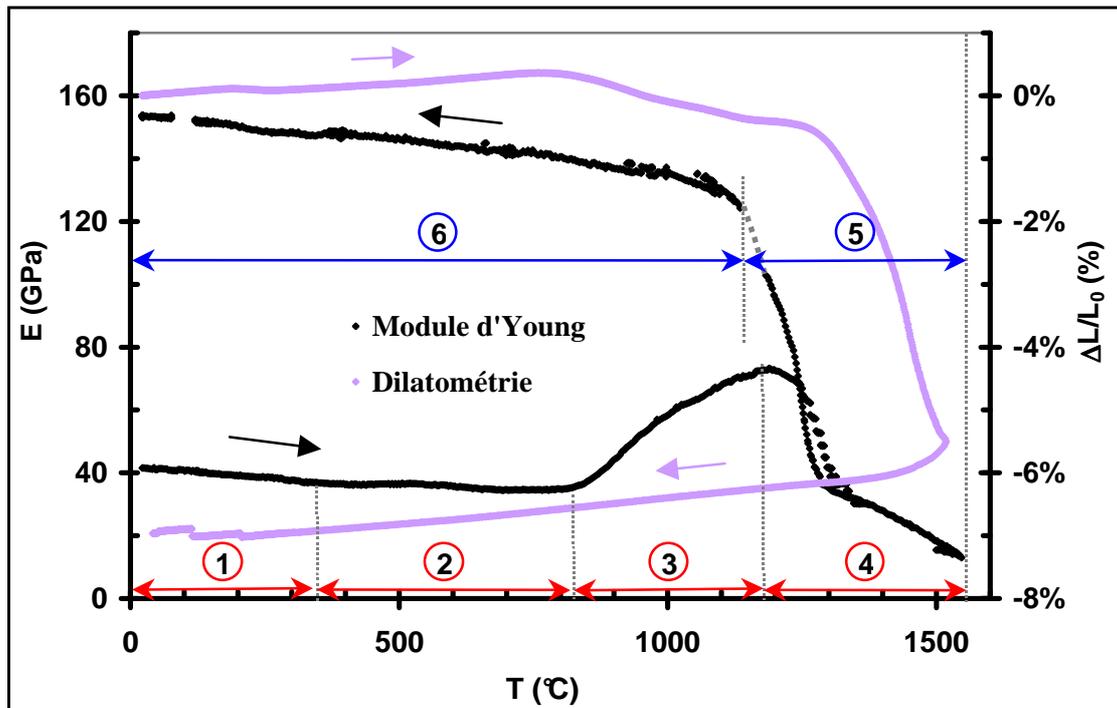


Figure 3.25 : variation du module d'Young et analyse dilatométrique de la matrice du béton Bau-ULCC

La Figure 3.25 présente simultanément les courbes de variations du module d'Young et d'analyse dilatométrique lors de cycles thermiques jusqu'à 1500°C.

On retrouve quelques différences avec le comportement de la matrice du béton base andalousite. Un découpage presque identique des courbes peut cependant être fait. Le Tableau 3.11 regroupe les différentes observations sur les variations du module d'Young.

Tableau 3.11 : Variation relative du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C pour la matrice du béton Bau-ULCC

Etapes	Matrice Bau-ULCC
1 ⇒ <u>20-350°C</u>	E ↘, ΔE ≈ -11%
2 ⇒ <u>350-820°C</u>	E ↘, ΔE ≈ -4%
3 ⇒ <u>820-1170°C</u>	E ↗, ΔE ≈ +106%
4 ⇒ <u>1170-1500°C</u>	E ↘, ΔE ≈ -82%
5 ⇒ <u>1500-1130°C</u>	E ↗, ΔE ≈ +864%
6 ⇒ <u>1130-20°C</u>	E ↗, ΔE ≈ +22%

Avec un module d'environ 40 GPa à température ambiante, cette matrice est aussi moins rigide que le béton correspondant.

Dans le domaine 1, le retrait et la diminution du module associés à la déshydratation des hydrates stables du ciment sont pratiquement inexistantes en comparaison avec la matrice du béton base andalousite. Ceci est imputable à la faible teneur en ciment, 8% contre 20% pour la matrice de And-LCC.

Dans l'étape 2, la diminution du module est progressive. De même que pour la matrice de And-LCC, lorsque se produit vers 800°C, dans le domaine 3, un retrait un peu plus important dû à un début de frittage et à la cristallisation de CA, le module d'Young augmente. Dans ce cas aussi, des phases vitreuses locales ont pu être identifiées après un traitement de 5 h à 900°C (cf. Figure 3.26).

Contrairement à l'autre matrice, la croissance du module observée ici dans le domaine 3 est plus régulière et ne présente pratiquement pas d'inflexion. Par ailleurs, l'expansion linéaire correspondante est très faible, ce qui tend à prouver que le taux de phases cristallisées

dans cet intervalle de température (anorthite, mullite) est très faible. Il suffit de comparer les intensités des pics sur les diffractogrammes présentés en Annexe 4, pour se rendre compte que les teneurs de ces phases cristallisées sont négligeables devant l'alumine.

Ainsi, dans le domaine 4, l'expansion liée à la mullitisation est presque masquée par le frittage. On retrouve aussi l'effondrement puis l'augmentation du module d'Young liés au changement de viscosité des phases vitreuses et au frittage.

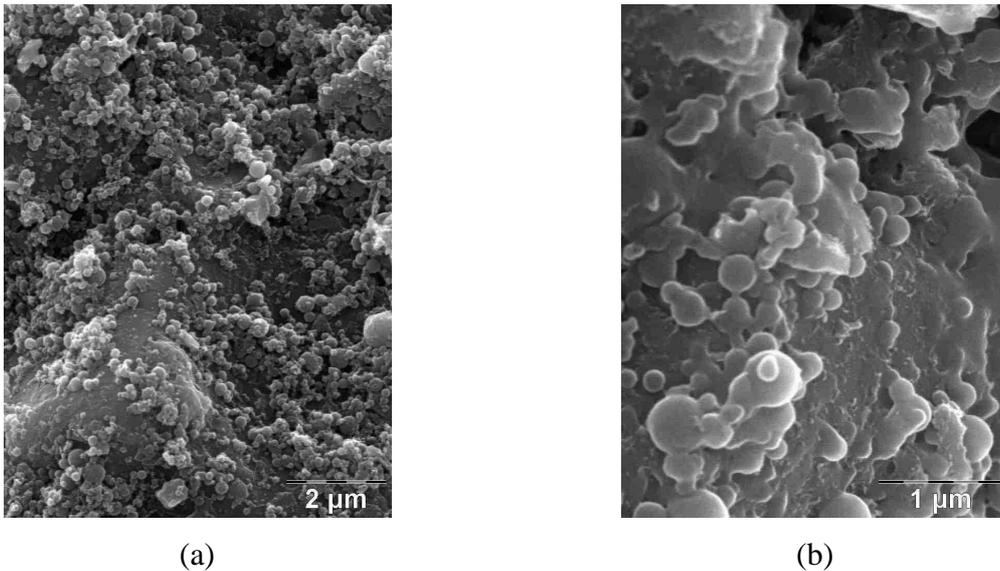


Figure 3.26 : Présence de phases vitreuses locales observées après un traitement thermique à 900°C du matériau Bau-ULCC : 5h à 700°C (a) ; 5h à 900°C (b)

A la fin du domaine 5, le module a augmenté d'au moins 864%, ce qui représente le triple de la valeur initiale. L'amplitude du retrait associé au frittage est d'ailleurs très importante, en comparaison avec la matrice du béton base andalousite.

Le domaine 7 est ici inexistant. Il n'y a en effet ni chute de module ni changement de pente de la courbe de dilatation à la fin du refroidissement. Le domaine 6 s'étend donc jusqu'à la température ambiante, avec une croissance progressive du module similaire à celle d'un matériau stable et une contraction continue du matériau. Par conséquent, pas d'endommagement après le frittage à haute température, donc pas de désaccords dilatométriques remarquables entre les phases. Compte tenu de la composition minéralogique de cette matrice, il ne semble pas y avoir de différentiels de dilatation entre l'alumine et les

phases formées à haute température à priori en faible quantité (anorthite, mullite). Le coefficient de dilatation moyen au refroidissement correspond à celui de l'alumine, il est de $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans l'intervalle 900-700°C).

II.4. Corrélations entre les variations du module d'Young et les transformations microstructurales dans les bétons

Les courbes de variation du module d'élasticité en fonction de la température (cf. Figure 3.14 et Figure 3.15) ont fait apparaître sept domaines correspondant à des effets spécifiques résumés dans le Tableau 3.5. En complément, des essais dilatométriques menés dans des conditions identiques à celles de l'échographie ultrasonore ont été effectués. La Figure 3.27 rapporte les résultats obtenus pour les deux matériaux, les quatre domaines de température déjà repérés à la montée en température y sont représentés. Notons globalement que les phénomènes observés en mesure de module et en dilatométrie sont analogues à ceux décrits dans le cas des matrices correspondantes, avec cependant des amplitudes différentes. Dans chaque domaine de température, ces effets peuvent être corrélés aux évolutions microstructurales en s'appuyant sur les résultats obtenus dans le cas des constituants : matrices, ciment, granulats.

Ainsi, en se basant sur les observations faites dans le cas des matrices, plusieurs différences méritent d'être soulignées.

L'amplitude des effets de module et d'expansion linéaire liés aux phénomènes de déshydratation (domaine 1) est ici plus forte. Le renforcement de leur structure par des granulats de grande taille rend les bétons plus sensibles à la fissuration matricielle provoquée par cette transformation.

Mentionnons en second lieu l'effet transitoire de la transformation α - β du quartz qui, dans le cas du béton base andalousite, est bien perceptible en dilatométrie et en échographie ultrasonore. Cette transition s'accompagne d'une diminution de module due à la différence des modules intrinsèques des deux phases basse température du quartz.^[17]

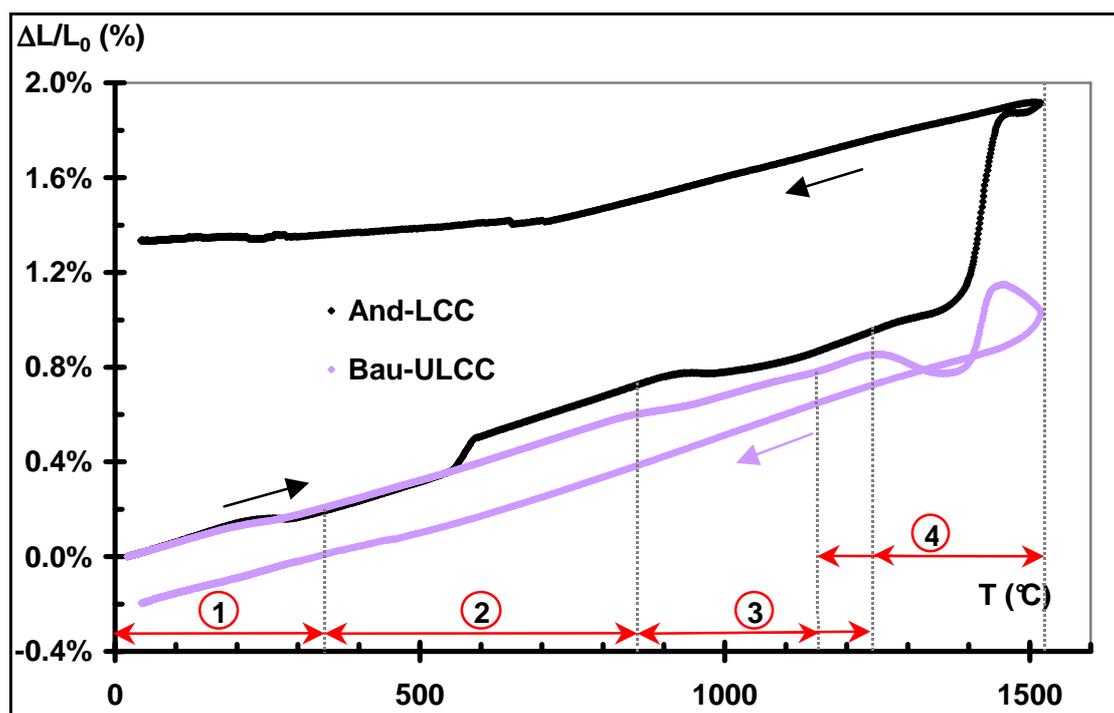


Figure 3.27 : Courbes de dilatation linéaire des bétons And-LCC et Bau-ULCC au cours de cycles thermiques jusqu'à 1500°C

Ces effets intrinsèques pourraient être accompagnés d'un endommagement causé par les désaccords dilatométriques entre les grains de quartz et le milieu environnant ou par l'expansion volumique associée.^[18] Compte tenu de l'anisotropie du quartz en termes de propriétés d'élasticité et thermiques (cf. Annexe 3), mais aussi de l'hétérogénéité des bétons, l'amplitude de ce crochet varie fortement d'un échantillon à l'autre, en fonction du prélèvement réalisé.

L'augmentation de module dans le domaine 3 lors du début de frittage et de la cristallisation du CA, ainsi que les retraits de frittage à plus haute température (domaine 4) sont plus faibles dans les bétons. Du fait de la présence de granulats dont la dilatation s'oppose à la contraction de la matrice, l'effet de la rigidification liée au frittage est moins marqué dans les bétons. D'autre part, les phases vitreuses qui influent fortement sur le comportement des matériaux à haute température (domaines 3, 4 et 5) bénéficient, dans les bétons, de la contribution des granulats. L'effondrement des propriétés d'élasticité causé par l'existence de ces phases vitreuses de faible viscosité se fait à plus basse température dans le béton base bauxite. Cela dépend de la nature et de la teneur en phases à bas points de fusion. Etant donné que cette chute de module d'élasticité se produit à température presque

équivalente dans les deux matrices, une plus grande concentration en phases vitreuses par l'apport supplémentaire des granulats de bauxite (cf. § II.2.3) pourrait expliquer cette différence de comportement. Quant aux matériaux à base d'andalousite, l'effondrement se produit à plus haute température dans le béton, l'effet des phases vitreuses se manifestant macroscopiquement plus ou moins tôt suivant qu'elles sont piégées ou non dans les granulats d'andalousite.

L'expansion volumique plus importante dans le domaine 4 implique un taux de mullitisation supérieur à celui des matrices, avec une tendance évidemment plus marquée pour le béton contenant majoritairement de l'andalousite. Par rapport à sa matrice, le béton And-LCC renferme des particules d'andalousite de grande taille qui, a priori, présenteraient un effet d'expansion macroscopique plus perceptible. La formation de mullite dans le béton base bauxite est justifiée par la présence de minéraux silico-alumineux et de fumée de silice qui forme avec l'alumine ou la bauxite fine des phases mullitiques. En même temps, ce matériau contient 86% d'alumine, et la teneur en mullite après un traitement à 1500°C de la matrice est faible (cf. Annexe 4). L'intensité plus importante du phénomène dans le béton base bauxite comparativement à sa matrice qui présente tout au plus un léger changement de pente pourrait s'expliquer par le retrait de frittage très important de cette matrice qui masque pratiquement l'expansion.

La différence de comportement au début du refroidissement est flagrante, avec une croissance de module plus faible dans les bétons car, contrairement aux matrices, les particules sont de plus grande taille et moins favorables à une guérison des défauts à haute température par les phases vitreuses.

Toujours en raison de la présence d'agrégats de grandes dimensions, les bétons sont plus sensibles à l'endommagement au refroidissement qui, dans leur cas, est non seulement plus important, mais intervient à plus haute température. Dans le béton base bauxite, cet endommagement, de même que l'inflexion de la courbe dilatométrique à la fin du refroidissement vers 450°C (700°C pour l'autre béton) sont moins intenses. Cet endommagement a pu être observé sur des faciès polis des bétons, par exemple après un traitement thermique de 5 h à 1550°C (cf. Figure 3.28).

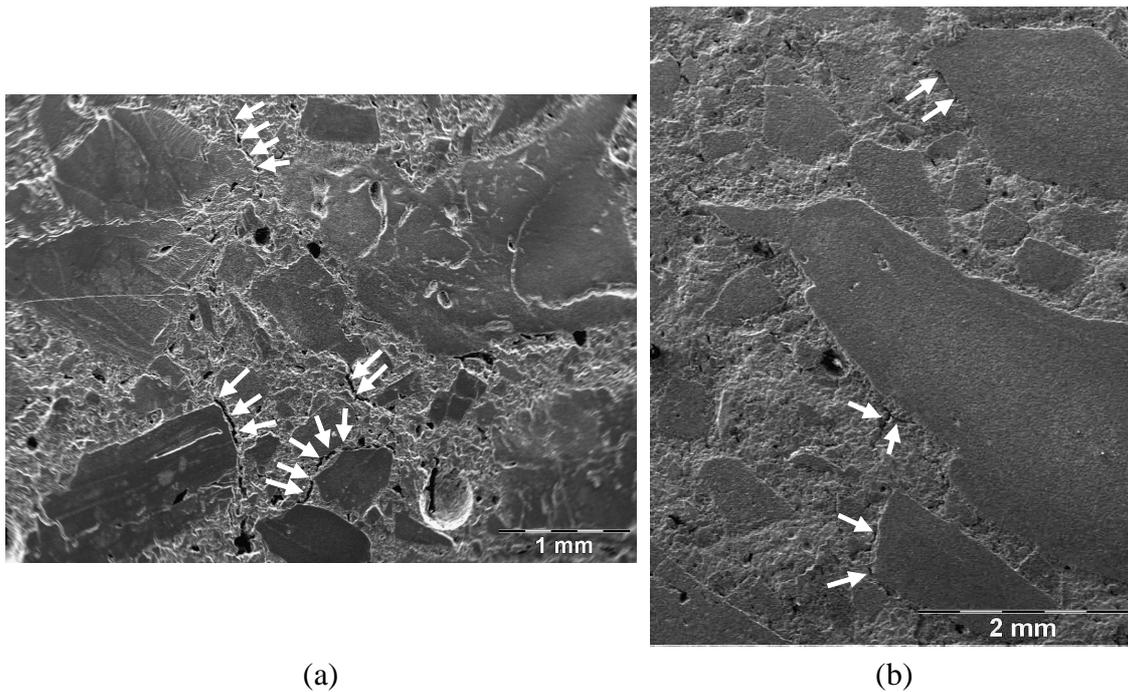


Figure 3.28 : Endommagement créé dans les bétons après un traitement thermique de 5h à 1550°C : And-LCC (a), bau-ULCC (b)

Afin de comprendre ces différences de comportement au refroidissement, intéressons-nous aux coefficients d'expansion linéaire des éléments en présence. Le Tableau 3.12 compare les différentes valeurs moyennes obtenues sur bétons, matrices et granulats compactés.

Tableau 3.12 : Coefficients moyens d'expansion linéaire des bétons, des matrices et d'échantillons compactés d'andalousite et de bauxite dans l'intervalle 900-700°C au refroidissement après traitements thermiques jusqu'à 1500°C

$\alpha (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	Granulats	Matrices	Bétons
Matériaux base andalousite	Andalousite : 6	6	6
Matériaux base bauxite	Bauxite : 9	9	9

Constituants et bétons présentent dans chaque cas les mêmes coefficients moyens d'expansion linéaire. Il n'existe pas de différentiel de dilatation entre la matrice et le matériau global. Le béton considéré comme un composite binaire de granulats et de matrice ne semble pas non plus présenter de désaccord dilatométrique moyen entre ses constituants. L'origine de l'endommagement se trouve donc à l'échelle des grains. Il s'agirait d'un différentiel de

dilatation important entre les grains d'andalousite mullitisée et la matrice environnante dans le béton base andalousite et d'un différentiel plus faible entre les grains de bauxite et la matrice du béton Bau-ULCC. L'analyse par échographie ultrasonore lors d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C du compact de bauxite ne montre aucun endommagement en fin de cycle du fait de la polycristallinité des grains de bauxite qui, à l'échelle macroscopique, se comportent comme un matériau isotrope. D'autre part, le différentiel de dilatation dans le binaire granulats de bauxite - matrice du béton base bauxite ne pourrait être élevé car l'un et l'autre contiennent essentiellement de la bauxite (alumine), le taux de phases cristallisées (anorthite, mullite) dans la matrice à haute température étant faible. Dans l'autre béton, au contraire, l'anisotropie de dilatation des cristaux d'andalousite plus ou moins mullitisés induit déjà un endommagement dans le compact d'andalousite analysé jusqu'à 1500°C (cf. § I.1.2 et II.2.2). Ainsi, au sein du béton on peut s'attendre au même type de comportement, c'est-à-dire la création de décohésions autour de certains granulats, avec néanmoins des effets exacerbés par la taille plus importante des granulats (cf. Figure 3.28a). Etant donné l'anisotropie de dilatation de ces granulats d'andalousite, cet effet serait plus important suivant la direction qui présente une dilatation plus importante.

L'allure générale des deux courbes sous forme d'hystérésis confirme l'interprétation en termes de fermeture des décohésions lors de la montée en température (si l'on ne tient pas compte des transformations microstructurales) et d'endommagement au refroidissement par ouverture des décohésions ou fissuration.

II.5. Influence de plusieurs cycles thermiques

La Figure 3.29 présente les variations du module d'Young au cours de trois cycles thermiques successifs jusqu'à 1500°C sur un même échantillon. Les second et troisième cycles ne présentent qu'un processus de fermeture et d'ouverture des décohésions (avec des boucles d'hystérésis plus refermées), au sein de bétons ayant déjà subi des transformations microstructurales lors de la première chauffe. L'endommagement créé par cette première montée en température tend à se résorber, de manière pas très significative, pendant les cycles thermiques suivants. Le béton And-LCC est plus sensible à ce phénomène, dont l'origine peut se trouver dans la guérison définitive de certains défauts par la phase vitreuse à haute température.

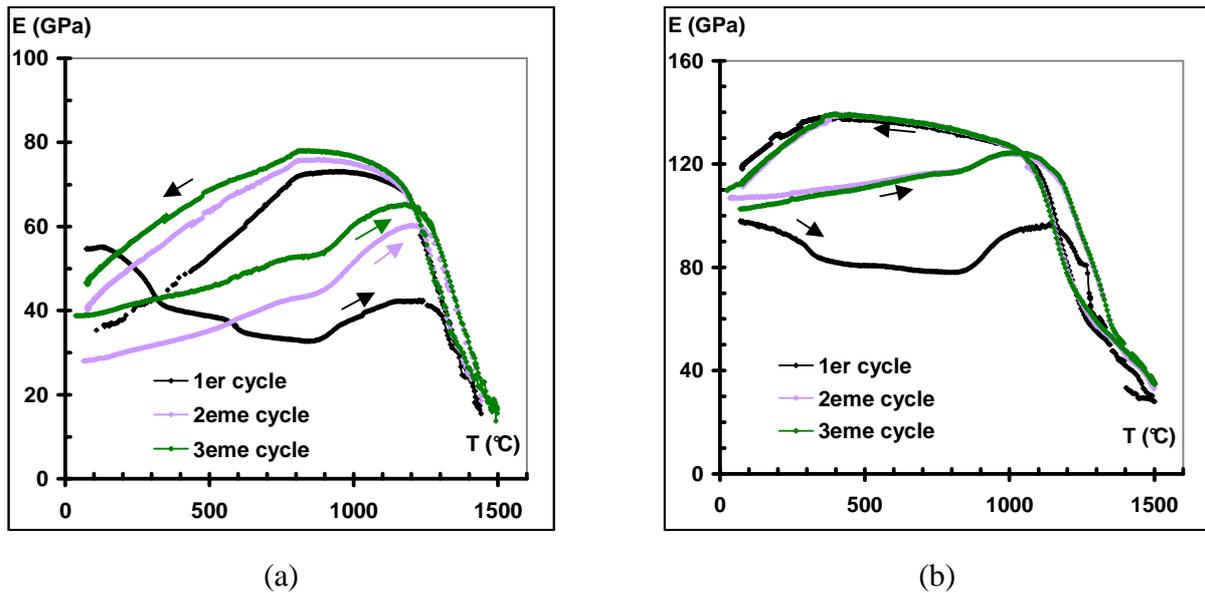


Figure 3.29 : Variations du module d'Young au cours de trois cycles thermiques jusqu'à 1500°C pour les matériaux And-LCC (a) et bau-ULCC (b)

L'étude du comportement en échographie ultrasonore des deux bétons réfractaires au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C a permis de mettre à jour plusieurs phénomènes dont les origines ont pu être trouvées dans certaines transformations microstructurales. Ce travail d'interprétation a été facilité par la caractérisation des principaux constituants des bétons et par l'utilisation d'autres moyens d'investigation.

Au vu de toutes ces observations, on se rend compte que, pour les applications visées (domaine de température 700-1200°C), ces matériaux sont dans un état instable. Nous avons donc poursuivi notre étude dans cet intervalle de température en réalisant des paliers isothermes ainsi que des cyclages thermiques correspondant à des cycles refroidissement-réchauffage jusqu'à 1200°C maximum.

III. Comportement des matériaux aux températures intermédiaires

Ce paragraphe est donc consacré à l'étude du comportement des matériaux en termes de transformations physico-chimiques, dilatométrie et variations de module d'Young à des températures inférieures à 1200°C, avec des temps de vieillissement de 3, 5, 15 et 30 h. Dans le but de se rapprocher des conditions réelles d'applications industrielles, des matériaux pré-vieillis pendant des temps plus longs (150 et 720 h), aux températures déterminées comme étant les plus critiques (900 et 1200°C), ont également été caractérisés. Il n'est cependant pas apparu de différences importantes par rapport aux résultats obtenus pour des vieillissements plus courts. La présentation sera donc principalement axée ici sur les résultats relatifs aux cycles thermiques avec des durées de paliers inférieures ou égales à 5 h.

III.1. Cas du matériau And-LCC

III.1.1. Cycles thermiques avec vieillissements

La Figure 3.30 présente les résultats d'échographie ultrasonore obtenus pour des cycles thermiques réalisés de la température ambiante jusqu'à 700, 900, 1000, 1100 et 1200°C avec des paliers courts de 3 et 5 h.

Deux points importants sont à souligner ici :

- le module d'Young augmente de façon significative pendant la durée du palier pour tous les cycles menés au-dessus de 700°C ;
- de façon analogue au cycle à 1500°C, le module d'Young du matériau après refroidissement est toujours inférieur à celui de l'état hydraté, preuve que le matériau a été irréversiblement endommagé, malgré la rigidification observée à partir de 900°C.

Quelles que soient la température maximale ou la durée de palier, ces courbes présentent une reproductibilité et une similarité avec les effets de module déjà décrits pour des

cycles haute température. Ainsi, les domaines 1, 2, 3, puis 6 et 7 analogues à ceux précédemment décrits ont été reportés sur le graphe (cf. § II.1 et II.4).

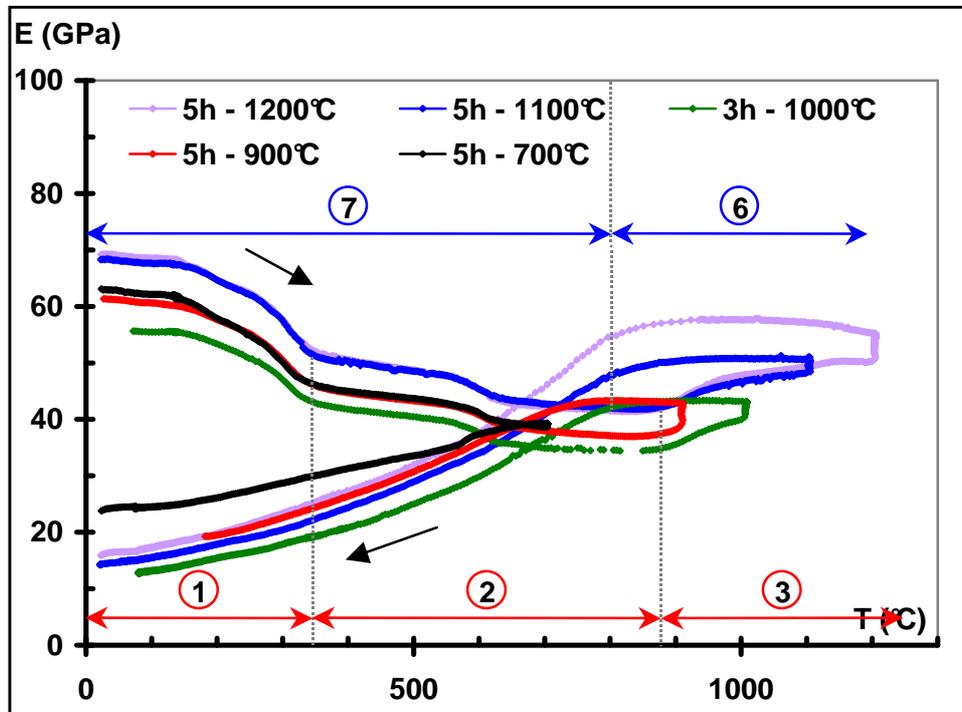


Figure 3.30 : Variations du module d'Young au cours de différents cycles thermiques pour le béton And-LCC avec différents paliers

Les variations du module en isotherme sont plus importantes au cours de paliers de 5 h à 900 et 1200°C, le matériau est donc beaucoup plus instable à ces températures. Des vieillissements plus longs (15 h et 30 h) confirment cet état de fait, un état d'équilibre n'est en effet pas atteint (cf. Tableau 3.13).

Au cours des cycles 900°C, La croissance de module amorcée dans l'étape 3 se poursuit en isotherme pendant les paliers. Plus on s'éloigne de cette température de début de densification, plus ce processus se développe de manière anisotherme et, pendant les paliers à 1000°C et 1100°C, le module augmente de moins en moins. Pour le cas 1200°C, en plus de la diffusion favorisée des phases vitreuses de viscosité plus faible, un début de mullitisation et de formation d'anorthite dans la matrice du béton peut expliquer la croissance isotherme de module. Ce processus de cristallisation de nouvelles phases est plus avancé après 30 h qu'au bout de 5 h. La réaction de mullitisation peut en effet commencer au bout de 24 h pour des

grains très fins d'andalousite.^[19] Les particules fines d'alumine et de silice peuvent aussi interagir pour former de la mullite dans la matrice du béton. Un effet mécanique allant dans le sens de la fermeture progressive des décohésions grâce à la dilatation des granulats peut également se superposer aux effets ci-dessus.

Tableau 3.13 : Variation relative du module d'Young en isotherme pour le matériau And-LCC sous différentes conditions de vieillissements

Palier	Variation relative du module d'Young en isotherme (%)			
	Durée	5 h	15 h	30 h
Température				
700°C		2		
900°C		11	12	11
1000°C		7 (3 h)	6	
1100°C		5		
1200°C		10		15

Cependant, l'état final du matériau est toujours sensiblement le même, quelles que soient la température maximale du cycle thermique ou la durée du palier. Par ailleurs, des échantillons de bétons And-LCC pré-vieillis à 900 et 1200°C pendant 150 ou 720 h environ présentent les mêmes valeurs de module d'Young que ceux traités pendant seulement 5 h. Ainsi, même au bout de 720 h à 1200°C, le taux de mullitisation n'est pas assez important pour modifier fondamentalement le comportement macroscopique du matériau. En effet, d'après Bouchetou *et al.*, pour des particules d'andalousite de 200 µm, le taux de mullitisation n'est que de 2 à 3% au bout de 100 h à 1200°C.^[20] Le matériau n'est pas stabilisé, et la chute de module se produit toujours vers 800°C.

Après le traitement à 700°C, le matériau peut être considéré comme juste déshydraté. Aucun moteur (phases vitreuses par exemple) ne favorise une évolution importante de E pendant l'isotherme de 5 h (cf. Figure 3.24). A noter que ce cycle est le seul à présenter l'effet de la transition inverse du quartz, au refroidissement, en l'occurrence une diminution de E comme au chauffage (cf. § II.4). L'effet intrinsèque est complètement inhibé par la contraction volumique associée qui peut causer des décohésions supplémentaires. Dans l'hypothèse où le matériau serait moins endommagé à l'issue du traitement thermique à

700°C, et outre le fait que la transformation du quartz en cristobalite diminuerait la teneur en quartz, cet endommagement supplémentaire ne serait pas macroscopiquement perceptible après un traitement à plus haute température. D'autre part, il ne faut pas écarter la question de la teneur et de la distribution du quartz dans le béton.

Pour tous ces cycles thermiques, un endommagement systématique du matériau à la fin du refroidissement est constaté vers 800°C (dès 700°C pour le cycle correspondant) quelles que soient la température ou la durée du palier. Cet endommagement se présente sous la forme de décohésions granulats - matrice et de microfissures dans la matrice (cf. Figure 3.31).

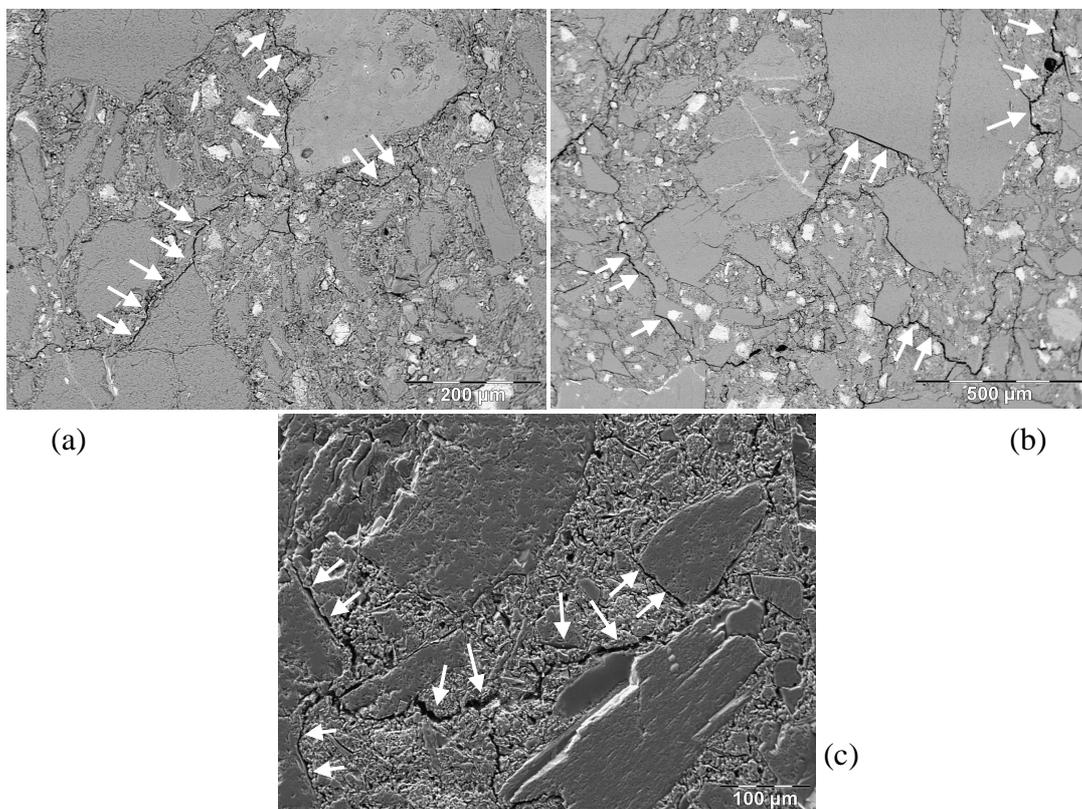


Figure 3.31 : Endommagement créé dans le béton And-LCC après traitements thermiques de 5 h à 700°C (a) ; 900°C (b) et 1200°C (c)

Si l'on considère cependant les courbes de dilatométrie de granulats compactés d'andalousite, de la matrice et du béton, (cf. Figure 3.19, Figure 3.23 et Figure 3.27), on remarque que les coefficients de dilatation moyens sont pratiquement similaires (cf. Tableau 3.14).

Tableau 3.14 : Coefficients d'expansion linéaire des matériaux base andalousite (béton, matrice et échantillons compactés d'andalousite) au refroidissement dans l'intervalle 900-700°C après un cycle thermique jusqu'à 1200°C (palier de 5 h)

	Andalousite	Matrice*	Béton
$\alpha (\times 10^{-6})$	7	7	7

* cette valeur est indiquée dans l'intervalle de température 900-800°C

L'origine de cet endommagement se trouve donc vraisemblablement dans les différentiels de dilatation à l'échelle locale entre les granulats et la matrice environnante : l'anisotropie des granulats d'andalousite non mullitisés (cf. § I.1.2) favorise la création de contraintes internes qui se relaxent à plus basse température par des décohésions et des fissurations.

Il est néanmoins surprenant que l'endommagement se produise invariablement à la même température pour les traitements thermiques à haute température (cf. Figure 3.14) ou à température intermédiaire (cf. Figure 3.30). A priori, les désaccords dilatométriques localisés entre matrices et granulats devraient être différents suivant la nature de ces derniers (andalousite pure ou plus ou moins mullitisée), ce qui ne semble pas être le cas.

III.1.2. Comportement au cours de plusieurs cycles thermiques

Nous venons de voir que des cycles thermiques avec vieillissements plus ou moins longs ne changeaient pas fondamentalement les variations du module d'élasticité dans le béton base andalousite. Le matériau n'est pas stabilisé et continue d'évoluer en isotherme. Qu'en est-il si plusieurs cycles thermiques successifs sont réalisés ? Si l'on observe les courbes obtenues pour deux cycles thermiques menés à différentes températures

(Figure 3.32), on constate, là aussi, qu'il n'y a pas d'importantes modifications dans les variations de module.

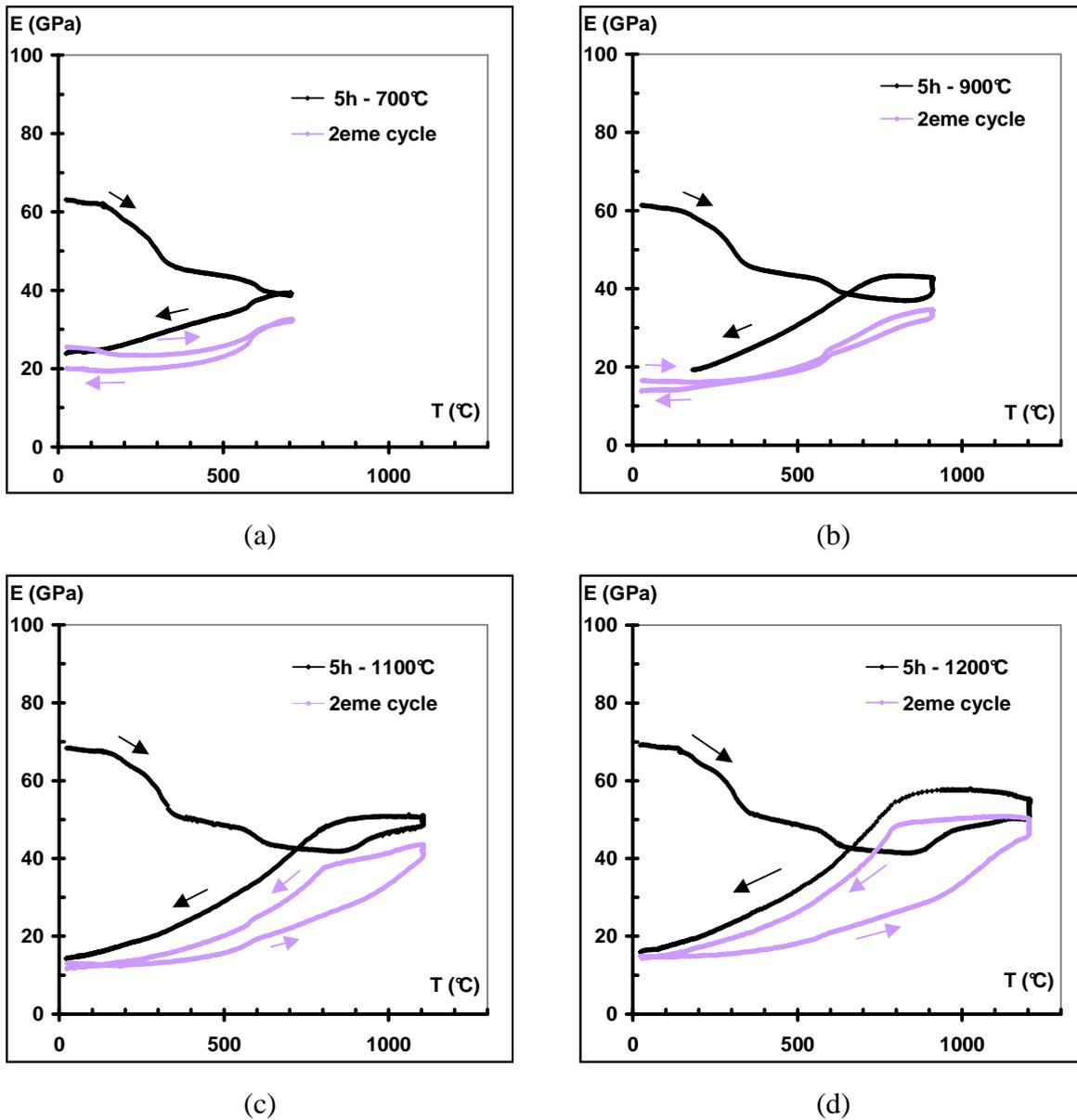


Figure 3.32 : Variations du module d'Young au cours de deux cycles thermiques avec vieillissements de 5 h pour le béton And-LCC : 700°C (a), 900°C (b), 1100°C (c), 1200°C (d)

Au cours du second cycle, contrairement au premier, le passage de la transition α - β du quartz à la montée en température provoque plutôt une croissance de module, et une décroissance au refroidissement. Le matériau qui subit un second cycle est préalablement fissuré, et l'expansion volumique associée à cette transition à la montée permet plutôt une

légère accélération de la résorption des défauts (l'effet intrinsèque est masqué) et, dans ce cas, l'effet inverse de contraction volumique au refroidissement contribue à augmenter le taux de décohésions.

Le comportement du matériau est différent suivant la température des paliers. Ainsi, le module ne varie pas plus au cours d'un deuxième palier de 5 h à 700°C, alors qu'il augmente pour des traitements à plus haute température, ce qui est lié à la présence de phases vitreuses, à la cristallisation de nouvelles phases, et éventuellement à des effets mécaniques. Ceci conduit à une courbe d'hystérésis plus large pour le traitement à 1200°C car la croissance isotherme de E est plus importante tandis que l'endommagement se produit toujours vers 800°C au refroidissement quelle que soit la température du cycle thermique. Signalons également que l'endommagement du matériau au cours des seconds cycles commence déjà dès le début du refroidissement avant de s'intensifier vers 800°C. On s'éloigne de plus en plus du comportement d'un matériau stable ou stabilisé décrit dans le cas d'un cycle jusqu'à 1500°C, le premier cycle a créé des fissures qui n'ont pas été entièrement résorbées.

III.2. Cas du matériau Bau-ULCC

III.2.1. Cycles thermiques avec vieillissements

La Figure 3. 33 montre les variations du module d'Young au cours de différents cycles thermiques jusqu'à 700, 900, 1000, 1100 et 1200°C (3 et 5 h de palier).

Globalement, le comportement de ce matériau pendant le cycle à 700°C et durant tous les paliers thermiques est analogue à celui de l'autre béton. Plusieurs disparités avec ce dernier peuvent cependant être notées :

- ici, tous les sept domaines décrits dans le cycle thermique haute température sont présents ;
- l'endommagement dans le domaine 7 à la fin du refroidissement qui se produit vers 250-300°C est plus faible et semble se présenter majoritairement sous forme de fissuration dans la matrice, avec des décohésions matrices/granulats moins larges (cf. Figure 3.34). Outre la différence de comportement dilatométrique des constituants des deux bétons (cf. § II.4), l'origine de cette disparité peut se trouver

dans la morphologie même des granulats, quant à la cohésion avec la matrice environnante. L'adhésion entre ces deux constituants du béton est en effet meilleure lorsque le caractère rugueux de l'agrégat favorise un verrouillage de la structure, ou lorsque ses caractéristiques structurales permettent la pénétration de sa surface (porosité, hétérogénéité minéralogique...).^[21] C'est ici le cas de la bauxite, contrairement à l'andalousite dont la structure est plus lisse ;

- le comportement du matériau à 1000, 1100 et 1200°C se rapproche du cas 1500°C pour lequel la guérison des fissures à haute température entraîne une croissance de module importante au début du refroidissement (cf. Figure 3.15).

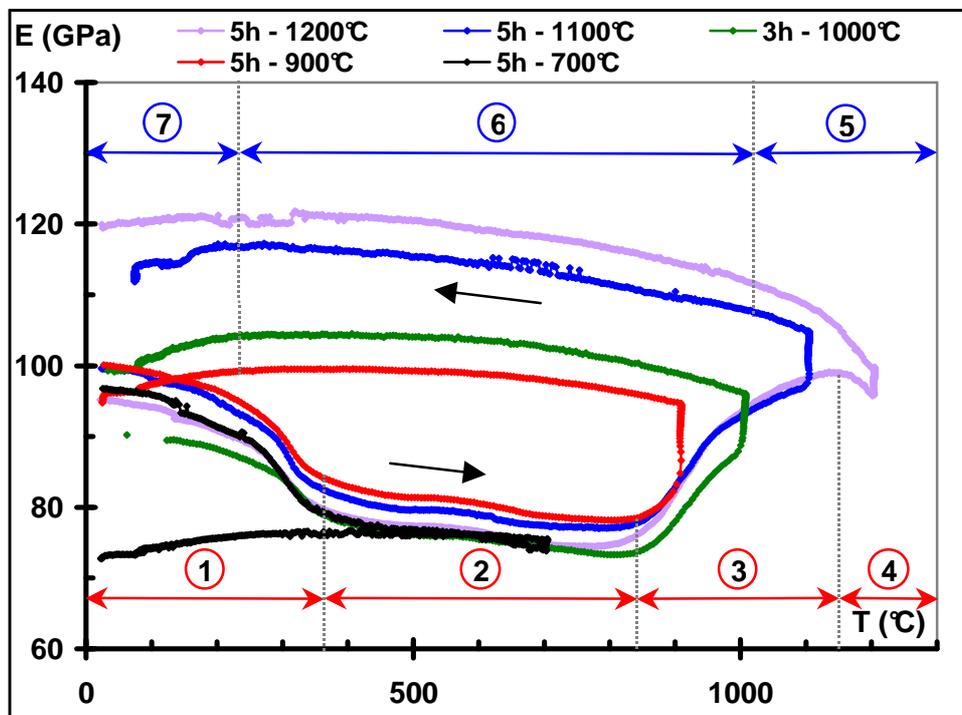


Figure 3. 33 : Variations du module d'Young au cours de différents cycles thermiques pour le béton Bau-ULCC avec différents paliers

Pendant les paliers isothermes, les différentes observations permettent de constater que le processus de rigidification est plus important à 900°C. Il existe donc une instabilité importante à cette température. Des paliers de durées plus longues (15 et 30 h) ont donc été effectués, afin de vérifier la possibilité d'obtention d'un état d'équilibre. En même temps, parallèlement au béton base andalousite, des essais avec vieillissements longs ont également

été réalisés à 1200°C. A cette température, contrairement aux cas 1000 ou 1100°C (qui se rapprochent plus du cas 900°C), le comportement du matériau décrit déjà celui rencontré dans le domaine 4 de la courbe de variation du module. Le Tableau 3.15 présente les variations de ce dernier durant les différents paliers.

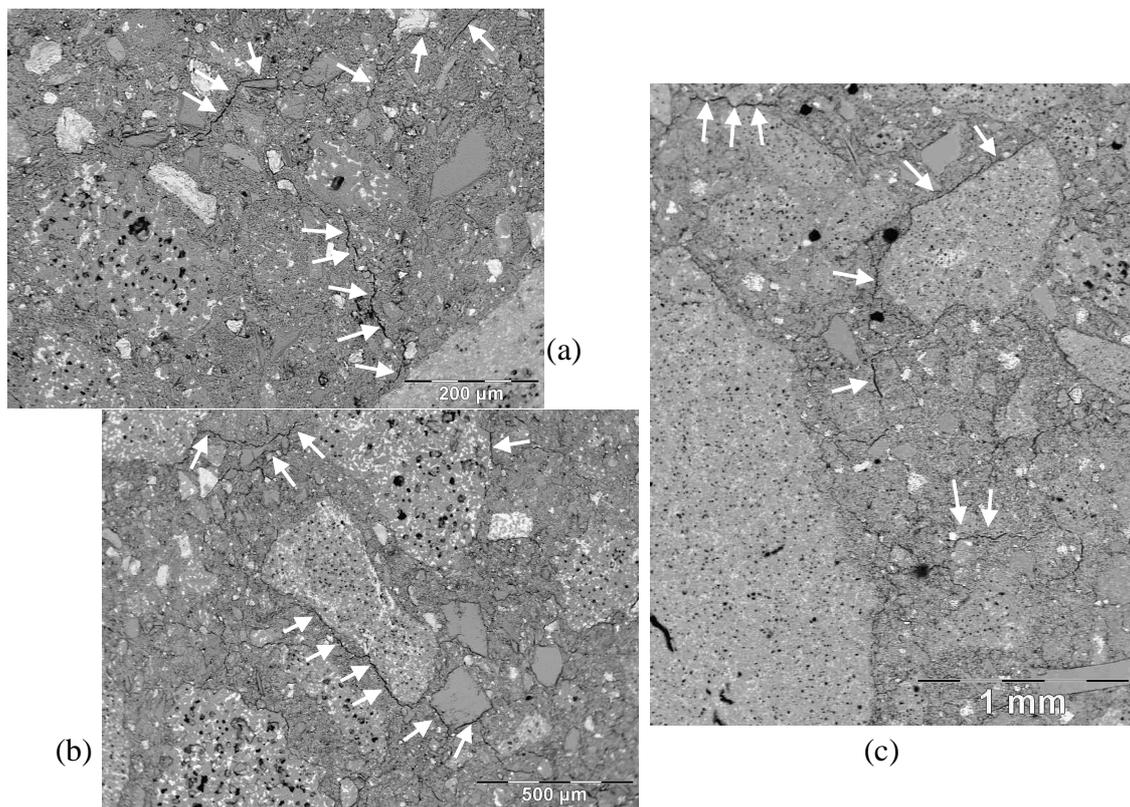


Figure 3.34 : Endommagement créé dans le béton Bau-ULCC après traitements thermiques de 5 h à 700°C (a) ; 900°C (b) et 1200°C (c)

De façon analogue au béton base andalousite, la croissance du module pendant tous les paliers isothermes à 900°C est justifiée par la poursuite du processus de densification et de rigidification du matériau, favorisé par la présence de phases vitreuses et la cristallisation du CA. A priori, la cinétique de ce phénomène serait très faible au bout d'un temps long. Ceci a été vérifié par l'analyse du comportement d'échantillons de béton And-LCC pré-traités pendant 150 h à 900°C. De même, la cristallisation de phases telles que la mullite et l'anorthite, responsables de la même évolution à 1200°C, est ici de moindre ampleur (cf. § II.4), ce qui explique cette augmentation moins importante en isotherme. Par ailleurs, cette transformation interrompt l'effondrement du module dû à la baisse de viscosité des

phases vitreuses. De plus, en raison de l'endommagement plus faible de ce béton comparé au matériau base andalousite (décroissance de E lors de la déshydratation de 15% pour Bau-ULCC contre 26% pour And-LCC), la phase vitreuse permettrait la résorption d'une grande partie des défauts dès 900°C.

Tableau 3.15 : Variation relative du module d'Young en isotherme pour le matériau Bau-ULCC sous différentes conditions de vieillissements

Palier	Variation relative du module d'Young en isotherme (%)			
	Durée	5 h	15 h	30 h
Température				
700°C		2		
900°C		12	15	13
1000°C		7 (3 h)	8	
1100°C		8		
1200°C		4		7

Le béton Bau-ULCC présente néanmoins un comportement différent de celui de l'autre béton pour des vieillissements ou pré-vieillissements à 1200°C. Considérons la Figure 3.35, qui compare les variations de E pour deux échantillons pré-vieillis à 1200°C pendant 5 et 720 h avec celles de deux autres échantillons pendant leurs premiers traitements thermiques avec des paliers de 5 et 30 h.

Ces courbes présentent, pour de longs vieillissements ou pré-vieillissements, un décalage de l'endommagement vers les hautes températures au cours de la descente en température. L'interprétation de ces différences n'est pas aisée étant donné la variabilité d'un échantillon à l'autre due à l'hétérogénéité déjà signalée à température ambiante (cf. § I.2). L'échantillon pré-vieilli pendant 720h à 1200°C possède à température ambiante un module inférieur à celui des matériaux vieillis ou pré-vieillis moins longtemps. De façon équivalente au cycle avec un long palier de 30 h à 1200°C, une deuxième montée en température sur cet échantillon présente un endommagement précoce (dès 700°C) au refroidissement, endommagement qui n'existe pratiquement pas pour un pré-vieillissement de 5h. Ce long pré-traitement semble donc endommager considérablement le matériau. Comme dans les vieillissements plus courts (cf. III.2.1), cette différence de comportement peut trouver son

origine dans les transformations internes au béton. On peut citer, par exemple, la mullitisation à partir de la fumée de silice et des particules fines d'alumine ou de bauxite, ou encore la mullitisation de silico-alumineux dont l'expansion volumique élevée peut causer de la fissuration.^[22] Par ailleurs, des ancrages mécaniques, favorisés par la diffusion des phases vitreuses et le caractère poreux des particules de bauxite peuvent contribuer à créer des "agglomérats" de plus grandes dimensions, et donc des désaccords dilatométriques qui induiraient des contraintes internes importantes au bout de 720h de traitement, entraînant un endommagement conséquent. La courbe d'hystérésis est donc beaucoup plus ouverte dans ce dernier cas. L'hypothèse d'un éventuel grossissement des grains pendant les longs paliers thermiques n'a pu être vérifiée, étant donné la disparité de tailles des cristaux dès la température ambiante. Avant ou après traitement thermique, la taille des particules de corindon peut varier de 10 à 50 μ m. Le matériau retrouve cependant son état initial après cyclage, quelle que soit la durée du pré-vieillissement, car les changements microstructuraux sont sensibles à la durée de traitement.

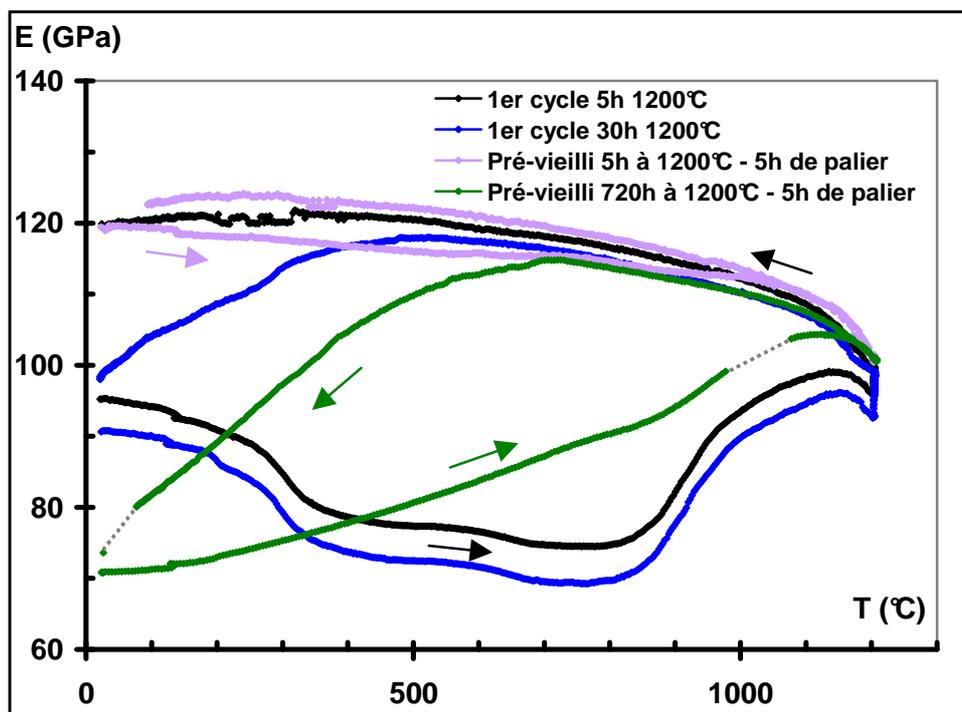


Figure 3.35 : Variations du module d'Young sur échantillons du matériau Bau-ULCC pré-vieillis à 1200°C

III.2.2. Comportement au cours de plusieurs cycles thermiques

La Figure 3.36 présente, pour différentes températures, les variations de module dans plusieurs échantillons au cours de deux cycles thermiques successifs. De manière analogue au béton And-LCC, le deuxième traitement à 700°C ne modifie pas l'état final du matériau. Il en est de même pour tous les autres cycles qui décrivent globalement des courbes d'hystérésis beaucoup plus refermées au cours des seconds cycles, comportement justifié par un endommagement toujours plus faible et inversement.

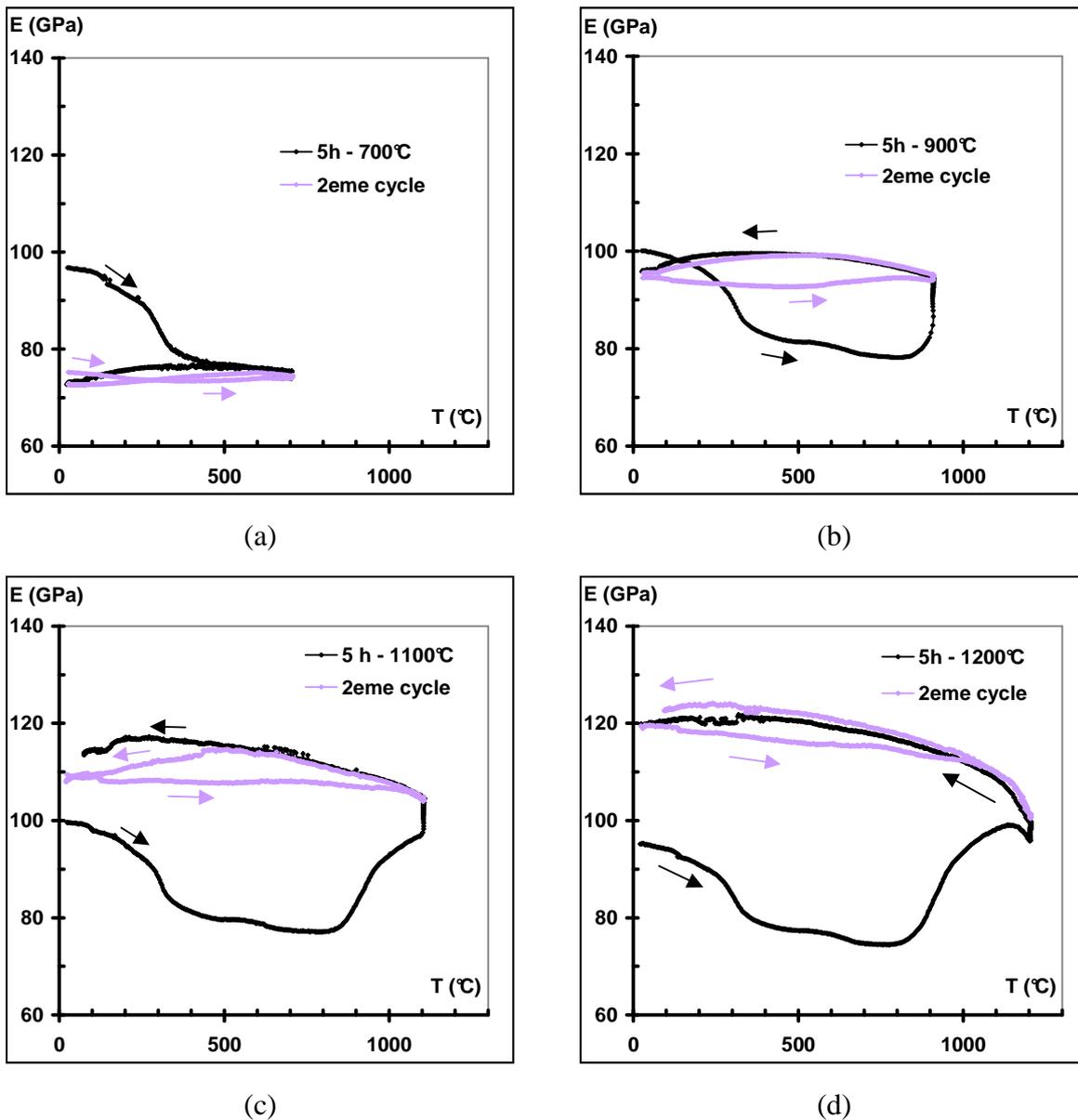


Figure 3.36 : Variations du module d'Young au cours de deux cycles thermiques avec vieillissements de 5 h pour le béton Bau-ULCC : 700°C (a), 900°C (b), 1100°C (c), 1200°C (d)

D'une manière générale, comparativement au matériau And-LCC, le béton Bau-ULCC s'endommage moins au refroidissement, et son comportement à 1200°C se rapproche beaucoup plus du comportement haute température (1500°C) avec le début d'effondrement du module induit par les phases vitreuses qui deviennent de moins en moins visqueuses et qui contribuent à la guérison des décohésions. Ces dissemblances peuvent trouver leur origine dans la différence de composition des deux bétons et dans la nature des phases vitreuses qui se forment au cours des traitements thermiques.

Conclusion

L'étude du comportement en échographie ultrasonore à haute température des bétons And-LCC et Bau-ULCC fait ressortir globalement les mêmes phénomènes avec des amplitudes différentes, suivant la nature et la teneur des éléments constitutifs responsables des transformations microstructurales associées. Les phénomènes identifiés sur les courbes de variation du module représentent en quelque sorte une synthèse des transformations qui se produisent dans les constituants. Les principales transformations mises en évidence sont la déshydratation des hydrates issus de la prise hydraulique du ciment, l'effet des phases vitreuses et de la mullitisation à haute température et l'influence des désaccords de dilatation entre les grains.

Les vieillissements réalisés lors de traitements thermiques aux températures intermédiaires ont révélé l'influence d'effets dépendant du temps sur les propriétés d'élasticité.

En comparaison du béton base bauxite, le béton And-LCC présente un endommagement reproductible, quelle que soit la température de traitement.

Le chapitre suivant est consacré aux variations du module d'Young à haute température dans le deuxième type de matériaux : les réfractaires électrofondus.

Références bibliographiques du chapitre 3

1. **E. Nonnet**, *Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques* Thèse de Doctorat Université de Paris VI, (1999).
2. **J.-P. Ildefonse, V. Gabis and F. Cesbron**, "Mullitization of andalusite in refractory bricks," *Key Engineering Materials* Vols. 132-136 (1997): pp. 1798-1801.
3. **R. Fischesser**, *Données des principales espèces minérales* (Paris: J & R Sennac, 1955), pp. 89-91.
4. **M. Roubault**, *Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant* (Paris: Lamarre-Poinat, 1963), pp. 210-212.
5. **P. Bariand, F. Cesbron et J. Geffroy**, *Les Minéraux : leurs gisements, leurs associations – I-cristallographie, minéraux essentiels des roches intrusives, métamorphiques et leurs produits d'altération* (Meung-sur-Loire: Minéraux et Fossiles, 1977), pp. 102-104.
6. **J. K. Winter and S. Ghose**, "Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al₂SiO₅ polymorphs," *American Mineralogist* Vol. 64 (1979): pp. 573-586.
7. **P. Dubreuil and V. M. Sobolev**, "Andalusite: a promising material for manufacturing high-quality refractories," *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 40, N° 3-4 (1999): pp. 152-158.
8. **P. Dubreuil, E. Filari and V. M. Sobolev**, "Use of andalusite refractories in ferrous metallurgy," *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 40, N° 5-6 (1999): pp. 252-259.
9. **R. N. Edmonds and A. J. Majumbar**, "The hydration of Secar 71 aluminous cement at different temperatures," *Cement and Concrete Research* Vol. 19, N° 2 (1989): pp. 289-294.
10. **R. N. Edmonds and A. J. Majumbar**, "The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures," *Cement and Concrete Research* Vol. 18, N° 2 (1988): pp. 311-320.
11. **N. Richard**, *Structure et propriétés élastiques de phases cimentières à base de mono-aluminate de calcium* Thèse de Doctorat Université Paris VI, (1996).
12. **J.-M. Auvray**, *Elaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle* Thèse de Doctorat Université de Limoges, (2003).
13. **S. J. Schneider**, "Effect of heat-treatment on the constitution and mechanical properties of some hydrated aluminous cements," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 42, N° 4 (1959): pp. 184-193.
14. **J. Gajda and T. D. McGee**, "Elastic properties of a calcium aluminate-cement-based concrete," *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 76, N° 4 (1997): pp. 81-85.
15. **G. Aliprandi**, *Matériaux céramiques et céramiques techniques : I. Eléments de céramurgie et de technologie* (1979; réimpr., Paris: Septima, 1996).
16. **R. F. Davis and J. A. Pask**, "Mullite," in *High temperature oxides: Refractory glasses, glass-ceramics, and ceramics* A. M. Alper, Vol. 5-IV (New York and London: Academic Press, 1971), pp. 37-76.
17. **H. G. Wiedemann and R. Riesen**, "Elasticity of α - β quartz measured by TMA," *Thermochimica Acta* Vol. 199 (1992): pp. 207-212.

18. J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen et J. Barton, *Traité des matériaux: 16 - céramiques et verres, principes et techniques d'élaboration* 1^{ère} éd., (Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005).

19. P. Hubert, "Application of a high temperature calcined andalusite in fired bricks and low cement castables," *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, Tokyo, 19-22th oct. 2003* (2003): pp. 410-412.

20. M.-L. Bouchetou, J.-P. Ildefonse, J. Poirier and P. Daniellou, "Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance," *Ceramics International* Vol. 31 (2005): pp. 999-1005.

21. A. M. Neville, *Properties of concrete* 4th edition (Harlow: Longman, 1996).

22. S. Banerjee, *Monolithic refractories: A comprehensive handbook* The American Ceramic Society, (Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific, 1998).

Chapitre 4 :

Elasticité à haute température des électrofondus

Chapitre 4 : Elasticité à haute température des électrofondus

Les réfractaires électrofondus étudiés sont principalement destinés à des applications haute température dans les fours de verrerie. Lors de l'élaboration de ces matériaux, l'étape de fusion requiert des températures souvent supérieures à 2000°C. Industriellement, les blocs sont de très grande taille, avec une forme proche de la géométrie finale requise. Malgré sa cinétique lente, l'étape de refroidissement (recuisson) est très critique. De la même façon, la première chauffe des blocs lors du démarrage des fours (attrempage) constitue une étape délicate. Le domaine d'étude a été défini entre 1500°C et la température ambiante, en se basant sur les traitements thermiques de ces matériaux pendant les étapes de recuisson et d'attrempage. Le but est de mieux comprendre les phénomènes responsables de l'endommagement au cours de ces traitements.

Avant d'évoquer l'évolution des propriétés d'élasticité lors de cycles thermiques jusqu'à 1500°C, ce chapitre sera focalisé en premier lieu sur la description et les caractéristiques à température ambiante de ces matériaux et de leurs différents constituants. Les variations du module d'Young seront ensuite corrélées aux changements microstructuraux, et en particulier à ceux identifiés dans les constituants.

Les dimensions des échantillons d'AZS et de THTZ analysés en échographie ultrasonore sont d'environ $7 \times 7 \times 100 \text{ mm}^3$ et $6 \times 6 \times 100 \text{ mm}^3$ respectivement (fréquence d'environ 140 kHz). Sauf précision supplémentaire, les essais ont été conduits avec une vitesse de montée et de descente en température de 5°C/min.

I. Présentation des matériaux

Tel que nous l'avons mentionné dans le Chapitre 1, les matériaux étudiés (AZS et THTZ) appartiennent à deux familles d'électrofondus qui s'inscrivent dans le système ternaire alumine – zircon – silice. L'AZS est un électrofondu d'alumine, zircon et silice, et le THTZ un électrofondu de zircon. Avec environ 94% de zircon, ce dernier présente une résistance à la corrosion supérieure à celle de l'AZS. Leurs masses volumiques sur poudre sont respectivement de 4090 et 5420 kg.m⁻³ (données Saint-Gobain).

Pour cette étude, des blocs d'électrofondus ont été spécialement élaborés par Saint-Gobain. Le mélange fondu est constitué de sable de zircon, de zircon, d'alumine et de carbonate de sodium. Le Tableau 4.1 en résume les dimensions approximatives. Après un découpage en tranches de ces blocs, des échantillons ont été usinés dans les dimensions requises pour les différents essais. Le découpage des tranches commence par le bas des blocs après élimination des deux premiers centimètres de peau.

Tableau 4.1 : Dimensions des blocs d'AZS et de THTZ étudiés (d'après Saint Gobain)

Dimensions (mm)	Longueur	Largeur	Hauteur
AZS	600	400	300
THTZ	830	320	680

I.1. L'AZS

I.1.1. Microstructure et composition

Une analyse cristallographique type de l'AZS révèle la présence de zircon monoclinique associée à 43% de corindon et 17% de phase vitreuse (cf. Tableau 4.2).

La Figure 4.1 permet d'observer la répartition de ces différentes phases. Les cristaux primaires de zircon jouxtent des particules d'eutectique alumine – zircon à matrice alumineuse. Tous ces grains sont enrobés dans une phase vitreuse silico-alumineuse. Des plaquettes isolées de corindon sont parfois observées.

Tableau 4.2 : Composition cristallographique moyenne de l'AZS (d'après Saint-Gobain CREE)

	% massique	% volumique
Zircone	40	29
Alumine	43	42,8
Phase vitreuse	17	28,2

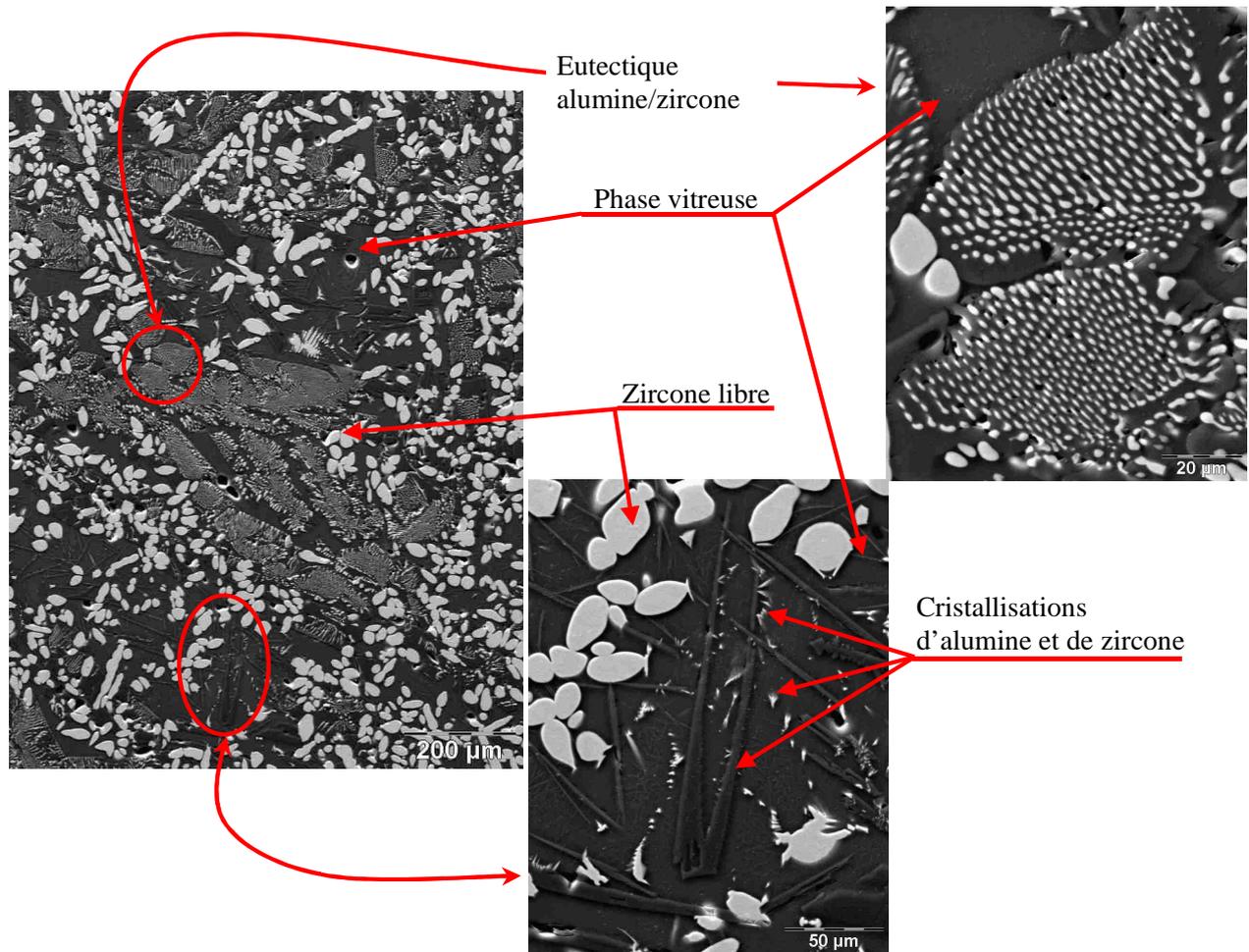


Figure 4.1 : Microstructure type de l'AZS observée au MEB

La cristallisation de ce type de microstructure suit le chemin de solidification décrit dans le Chapitre 1. Sur la Figure 4.1, on peut observer des cristaux longilignes de corindon, ainsi que de petits cristaux de zircone noyés dans la phase vitreuse. Les éléments à hauts points de fusion (zircone puis alumine) cristallisent en premier, et les cristaux ainsi formés peuvent de nouveau être dissous dans la phase vitreuse environnante.^[1] La viscosité de cette

dernière augmentant durant le processus de refroidissement, la diffusion de ces espèces est ralentie, ce qui conduit à ces petites cristallisations isolées dans la phase vitreuse.

Le refroidissement lent des blocs d'AZS pourrait laisser envisager une certaine orientation des cristaux en fonction de la direction de cristallisation. Les différentes observations microstructurales n'ont pas permis de confirmer cette hypothèse. La micrographie représentée sur la Figure 4.2 permet d'observer, dans une porosité, le même type de microstructure que celui de la Figure 4.1. Il ne semble pas y avoir d'orientation préférentielle des grains, ni de percolation de phases dans plusieurs directions. Ceci est confirmé par une représentation 3D de la microstructure de l'AZS obtenue par ailleurs^[2] par tomographie X (cf. Figure 4.3).

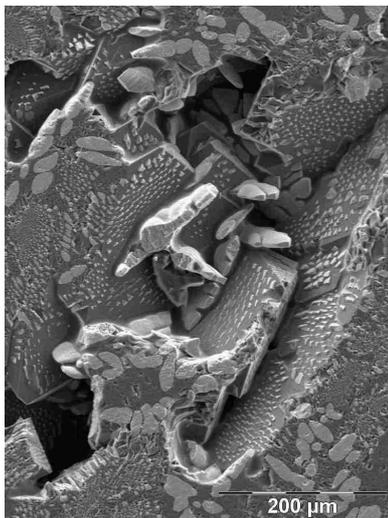


Figure 4.2 : Absence d'orientation préférentielle des cristaux dans un échantillon d'AZS observé au MEB



Figure 4.3 : Représentation 3D de la microstructure de l'AZS obtenue par tomographie X^[2]

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que le processus d'électrofusion entraîne des disparités de tailles de grains et de concentration en oxydes constitutifs. La Figure 4.4 présente une cartographie typique d'un bloc électrofondu (de dimensions $600 \times 1200 \times 300 \text{ mm}^3$) de l'AZS étudié avec les iso-valeurs de concentration en zircon (source Saint Gobain). On retrouve les effets précédemment décrits, c'est-à-dire, une concentration en zircon plus importante au bas du bloc. Dans cette partie inférieure, la concentration est par ailleurs plus importante à cœur. Quant à la partie supérieure, en dehors

de l'effet trempe en périphérie, la teneur en zircone augmente vers le bas du fait de la sédimentation dont l'effet est vraisemblablement stoppé pendant la solidification par l'augmentation de la viscosité du bain en fusion.

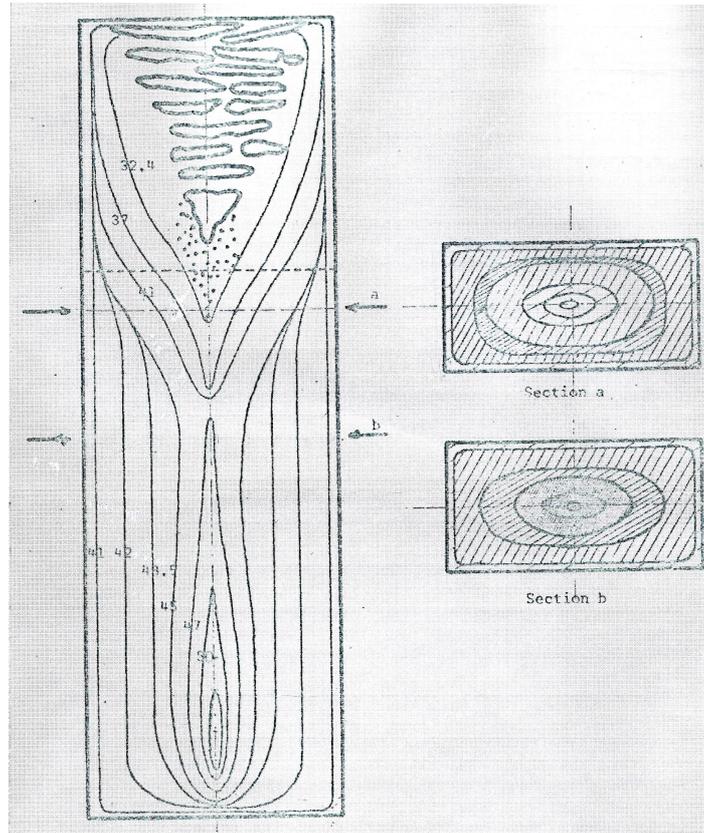


Figure 4.4 : Cartographie des courbes "iso zircone" typiques d'un bloc d'AZS (d'après Saint Gobain CREE)

Dans le bloc d'AZS élaboré pour l'étude, différentes tranches de 15 mm d'épaisseur environ ont été réalisées. Nous avons considéré deux d'entre elles à différentes hauteurs :

- la première tranche du bas du bloc juste après la peau, tranche inférieure ;
- la 11^{ème} tranche en partant du bas de bloc, tranche supérieure.

Tableau 4.3 : Concentration en zircon et en alumine dans les deux tranches du bloc d'AZS (d'après Saint-Gobain CREE)

% massique	Cœur		Périphérie	
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Haut de bloc	50,7	36,7	39,8	45,3
Bas de bloc	44,6	40,8	39,5	45,3

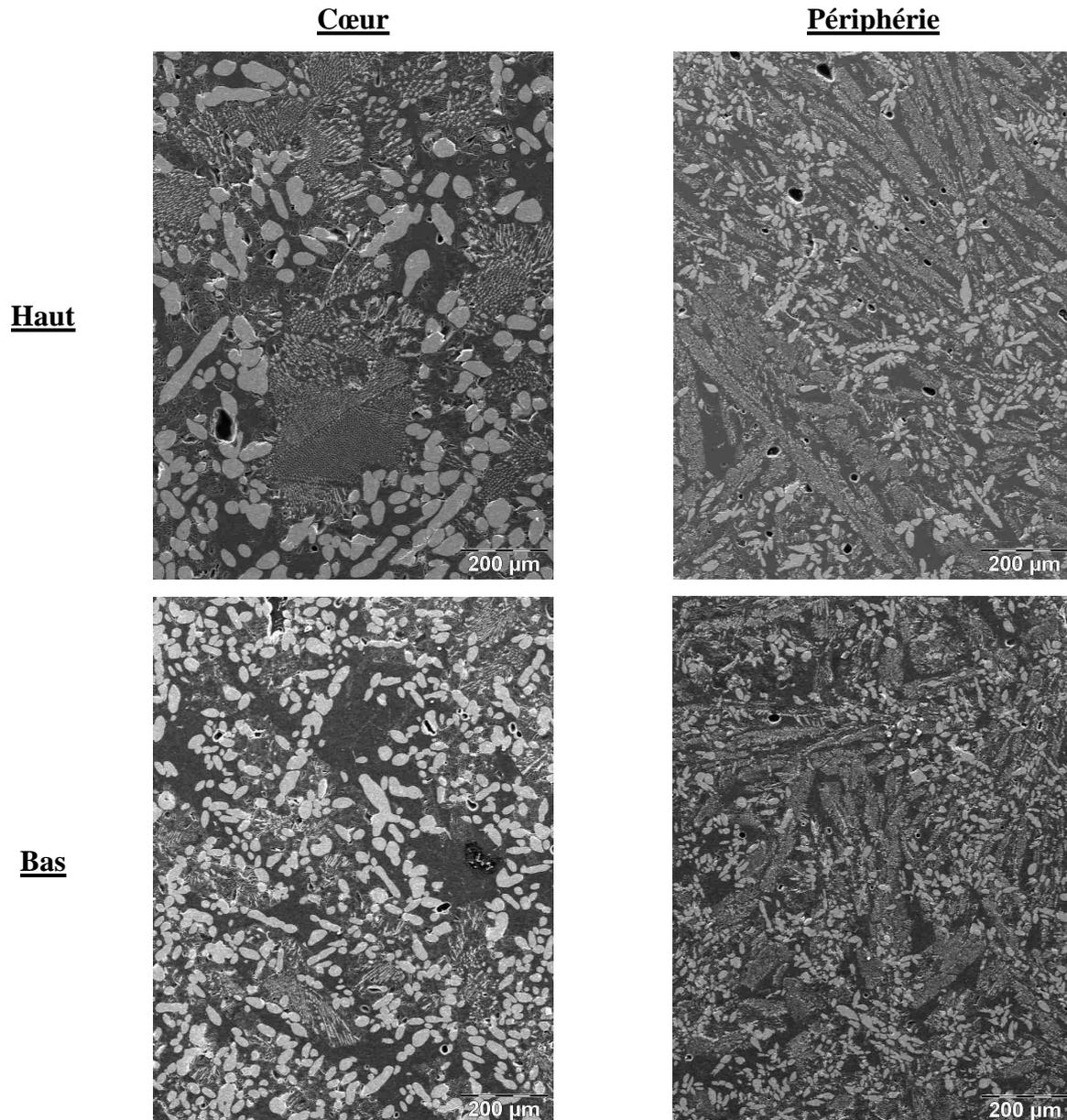


Figure 4.5 : Microstructures comparées de plusieurs échantillons des tranches inférieure et supérieure de l'AZS

Cette tranche supérieure présente une structure plus poreuse à cœur, car elle est plus rapprochée du trou de coulée où se concentrent les défauts. La dispersion dans la teneur en zirconium se retrouve ici au niveau des deux tranches, selon que le prélèvement est réalisé en périphérie ou au cœur. La description du découpage des tranches dans le bloc d'AZS et du prélèvement des échantillons pour les analyses chimiques est détaillée en Annexe 5. Il en est de même pour la composition chimique détaillée de ces tranches. Le Tableau 4.3 présente les teneurs en zirconium et en alumine des deux tranches.

Des observations au MEB réalisées à diverses localisations dans les plaques illustrent les disparités de microstructures mentionnées dans le Chapitre 1 (cf. Figure 4.5). La surface trempée est caractérisée par des cristaux fins de zirconium et d'alumine, tandis que l'intérieur du bloc présente une forte croissance des cristaux. Près de la périphérie, la vitesse de refroidissement est élevée, et la microstructure est principalement composée d'inclusions de zirconium dans des cristaux d'alumine α noyées dans la phase vitreuse. Au cœur du bloc où le refroidissement est plus lent, on observe moins d'inclusions de zirconium dans l'alumine. Des cristaux d'alumine et des cristaux de zirconium de taille moyenne sont entourés par la phase vitreuse.^[1]

Au sein d'une même tranche du bloc d'électrofondu, la concentration en zirconium au cœur est supérieure de 5% à 11% à celle de la périphérie. Cette dispersion est plus importante dans la tranche supérieure. Contrairement à la tranche inférieure (située en bas de bloc, juste au dessus de la peau ôtée avant utilisation) dont la composition est surtout influencée par les isothermes de solidification autour du bloc, cette dernière subit les influences conjuguées de ces isothermes et de la sédimentation (cf. Figure 4.4). Ainsi, en partant de la tranche haute vers le fond de bloc, la teneur en zirconium à cœur diminue de 6% environ. Quant à l'alumine et la silice, les concentrations sont plus élevées en périphérie, elles évoluent en sens inverse de la teneur en zirconium. Lorsque les cristaux de zirconium sont plus petits, le bain autour est enrichi en alumine et en silice, ce qui conduit en périphérie à des teneurs en alumine et en silice plus importantes. La dispersion dans la concentration en alumine est aussi plus importante dans la tranche supérieure qui présente également la plus grande disparité dans la teneur en zirconium.

Le Tableau 4.4 donne une composition massique et volumique de l'AZS représenté par un modèle simple à trois phases : les cristaux de zirconium libre, les particules d'eutectique alumine – zirconium et la phase vitreuse.

Tableau 4.4 : Composition massique et volumique moyenne de l'AZS (d'après Saint-Gobain CREE)

	% massique		% volumique	
Zircone libre	13		9,4	
Eutectique alumine/zircone	70	(zircone) _{eut} : 25,9 (alumine) _{eut} : 44,1	62,5	(zircone) _{eut} : 18,7 (alumine) _{eut} : 43,8
Phase vitreuse	17		28,1	

I.1.2. Caractéristiques à température ambiante

La disparité de composition chimique et de distribution granulométrique a une influence notable sur les propriétés d'élasticité de l'AZS à température ambiante, mais aussi à haute température. Le Tableau 4.5 regroupe des propriétés à température ambiante de quelques échantillons des deux tranches d'AZS étudiées.

Tableau 4.5 : Quelques caractéristiques à température ambiante de plusieurs échantillons d'AZS

		<u>Cœur</u>		<u>Périphérie</u>	
		1	2	1	2
Haut	Masse volumique (kg/m ³)	4060	4037	3978	3917
	Module d'Young (GPa)	113,8	107,6	126,3	131,6
Bas	Masse volumique (kg/m ³)	4060	4061	4011	4016
	Module d'Young (GPa)	127,2	123,1	137,8	134,3

Partant de la composition volumique moyenne de ces échantillons (cf. Tableau 4.2), et en tenant compte des valeurs de module d'Young intrinsèques (à température ambiante) des constituants : 380, 240 et 70 GPa pour la zircone monoclinique, le corindon et la phase vitreuse, respectivement (cf. Tableau 4.9), un calcul du module d'Young de l'ensemble par une simple loi de mélange conduit à une valeur supérieure à 250 GPa. Les valeurs sont cependant ici assez faibles. Comme cela sera évoqué ultérieurement, ces différences peuvent être expliquées par la microstructure particulière du matériau qui pourrait contenir initialement, décohésions et fissures issues du processus d'élaboration, en particulier, de l'étape de refroidissement qui induirait des contraintes internes.

Dans les deux tranches de matériaux, la masse volumique est globalement plus importante au cœur où l'on retrouve la plus grande teneur en zircone. Par contre, les

échantillons plus riches en alumine bénéficient d'une plus grande rigidité. Cette disparité est plus importante dans la tranche supérieure pour laquelle les plus grandes différences de composition chimique entre la périphérie et le cœur sont constatées. Cette tranche qui est plus proche de l'entrée de coulage du bloc présente aussi à cœur une porosité plus développée, ce qui diminue encore plus sa masse volumique.

I.2. Le THTZ

I.2.1. Microstructure et composition

Le THTZ contient exclusivement de la zirconite monoclinique avec seulement 6% en masse de phase vitreuse (cf. Tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Composition cristallographique moyenne du THTZ (d'après Saint-Gobain CREE)

	% massique	% volumique
Zirconite	94	87,2
Phase vitreuse	6	12,8

Sa structure est moins complexe que celle de l'AZS, avec des grains de zirconite entourés d'une fine pellicule de phase vitreuse (cf. Figure 4.6).

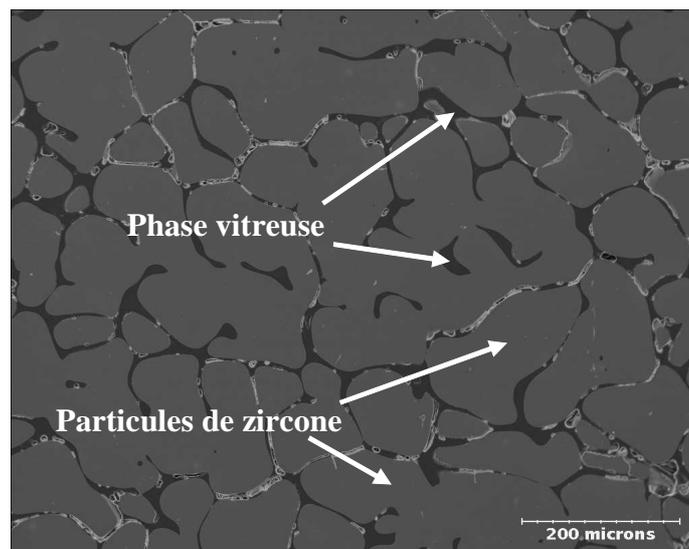


Figure 4.6 : Microstructure type du THTZ observée au MEB

Dans le cas du THTZ, le caractère relativement monophasé de la microstructure (zircone majoritaire) conduit à une composition plus homogène au sein des blocs. Une seule tranche de ce matériau, située en bas de bloc a donc été considérée pour l'étude. Le schéma du découpage de cette tranche, ainsi que le détail du prélèvement des échantillons sont présentés en Annexe 5. Le Tableau 4.7 qui présente les teneurs en zircone et en alumine au cœur et en périphérie (une composition chimique détaillée peut être trouvée en Annexe 5) permet de constater que la disparité de composition chimique entre le cœur et la périphérie est ici quasi-inexistante.

Tableau 4.7 : Concentration en zircone et en alumine dans la tranche de THTZ (d'après Saint-Gobain CREE)

% massique	Cœur	Périphérie
ZrO ₂	95,7	95,4
Al ₂ O ₃	1,02	0,96

La différence de vitesse de refroidissement conduit par contre à d'importantes inégalités dans la taille des grains entre la périphérie et le cœur des blocs. La différence de taille de grain est nette sur la Figure 4.7, mais, il est cependant difficile de leur donner une taille précise, du fait de la morphologie irrégulière et très interconnectée de ces grains.

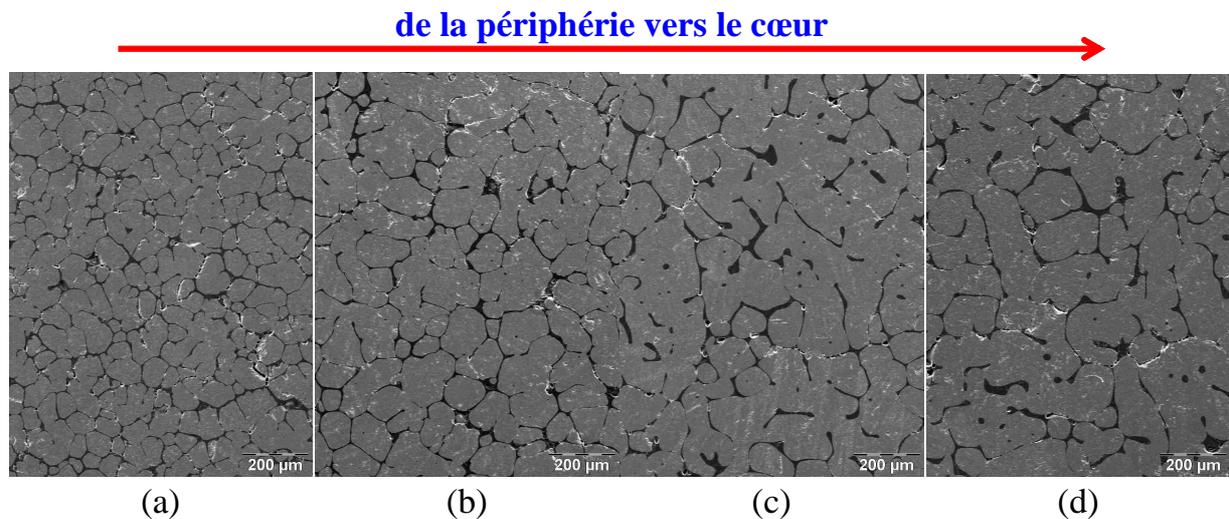


Figure 4.7 : Microstructures comparées de plusieurs échantillons de la tranche de THTZ

Comme l'illustrent des images 3D obtenues par ailleurs par tomographie X,^[3] la microstructure de ces matériaux se présente en réalité sous la forme de deux phases percolantes enchevêtrées. Les dendrites de zircone, de taille variable, n'ont pas d'orientation privilégiée.

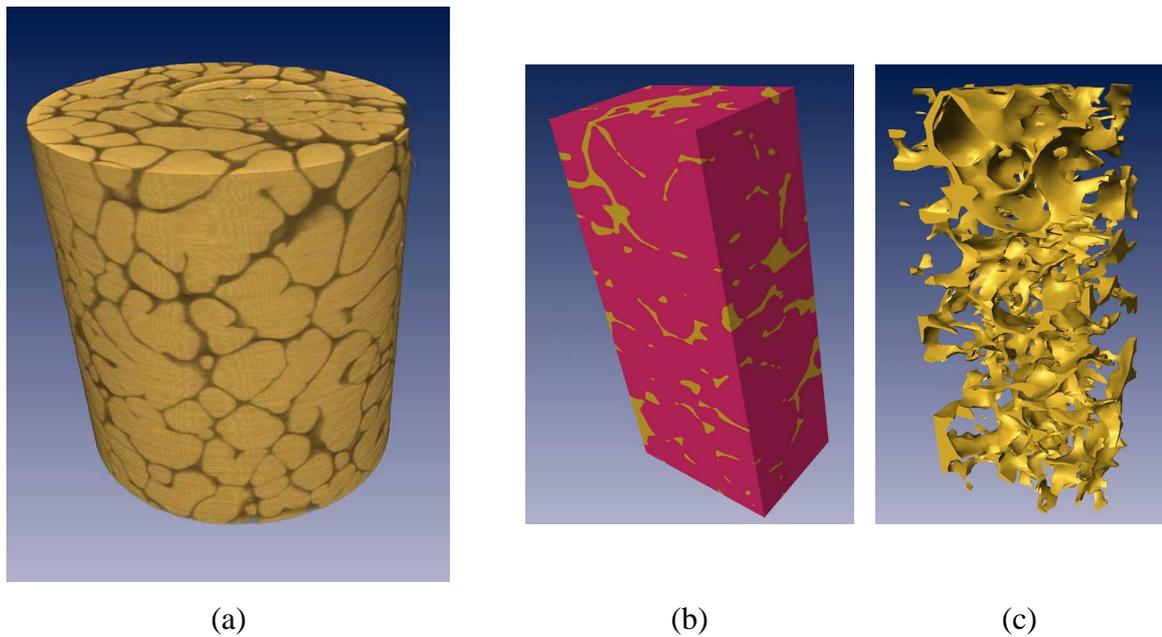


Figure 4.8 : Représentation 3D de la microstructure du THTZ révélant une percolation simultanée des deux phases zircone et verre : matériau global (a, b) ; phase vitreuse (c)^[3]

I.2.2. Caractéristiques à température ambiante

Les données regroupées dans le Tableau 4.8 permettent de comparer les valeurs de masse volumique et de module d'élasticité de plusieurs échantillons de la tranche.

Tableau 4.8 : Quelques caractéristiques à température ambiante de plusieurs échantillons de THTZ

	<u>Cœur</u>		<u>Périphérie</u>	
	1	2	1	2
Masse volumique (kg/m ³)	5399	5385	5365	5324
Module d'Young (GPa)	138,5	129,1	164,2	171,3

Un calcul par loi des mélanges du module d'Young du matériau à partir des modules intrinsèques et des fractions volumiques de la zircone et de la phase vitreuse permet d'obtenir une valeur d'environ 218 GPa, très supérieure aux valeurs trouvées expérimentalement. Les échantillons situés en périphérie présentent globalement une rigidité plus importante. Comme dans le cas de l'AZS, on peut conclure, en plus de la microstructure particulière et de la présence de porosités, à un certain endommagement initial du matériau (cf. § I.1.2), endommagement plus important au cœur de la plaque où les grains, de plus grandes dimensions, seraient plus sensibles à de la fissuration (cf. Figure 4.7).

II. Comportement des matériaux lors d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C

Les variations du module d'Young dans les deux types de matériaux sont fortement influencées par la composition chimique, la microstructure (taille des grains, porosités...), ainsi que par l'endommagement initial.

II.1. Analyse dilatométrique

Les deux matériaux présentent, dans la même gamme de température, des changements de volume analogues associés à la transformation allotropique de la zircone, avec néanmoins une importance variable suivant la teneur en zircone (cf. Figure 1.15 et Figure 4.9). Logiquement, le THTZ présente une amplitude de crochets supérieure à celle de l'AZS.

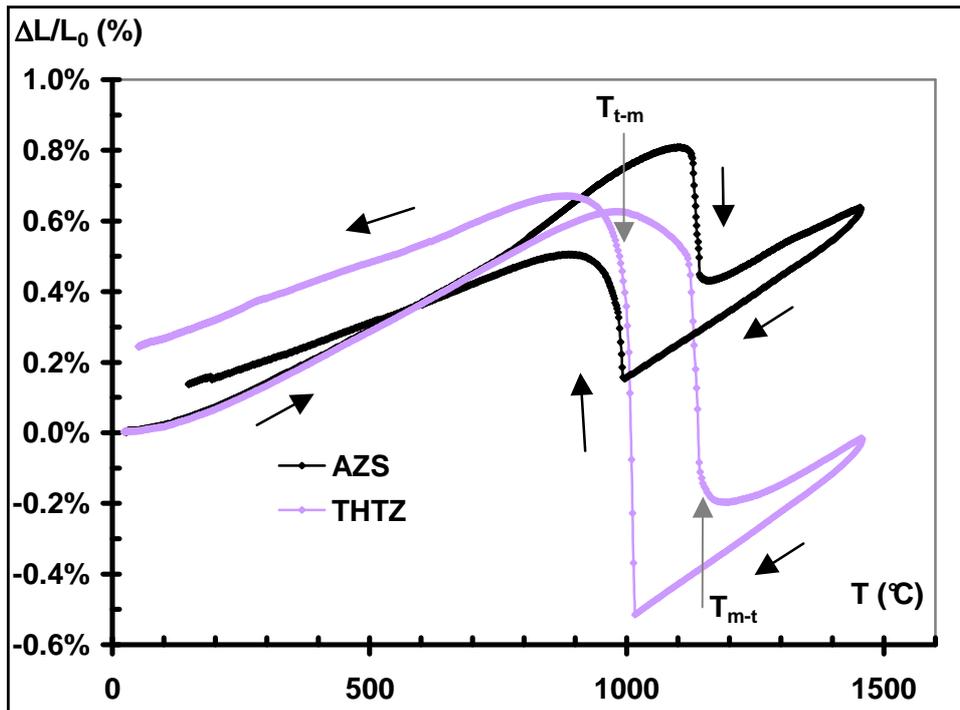


Figure 4.9: Courbes de dilatation linéaire de l’AZS et du THTZ

II.2. Variations du module d’Young jusqu’à 1500°C

II.2.1. Cas de l’AZS

Le comportement type constaté pour des échantillons d’AZS est représenté sur la Figure 4.10. La courbe décrit un cycle d’hystérésis caractéristique d’un mécanisme de fermeture (à la montée en température) et d’ouverture (au refroidissement) de décohésions, comportement constaté dans le cas de matériaux à gros grains anisotropes (cf. Chapitre 2, § II.4.). Ceci prouve l’existence d’un endommagement initial des matériaux lors de l’élaboration (cf. § I.1.2).

Cinq étapes peuvent être distinguées sur la courbe :

- l’étape 1 présente une décroissance régulière du module avec une légère inflexion autour de 800°C ;
- la croissance observée dans la deuxième partie de la courbe (étape 2) est interrompue à 1150°C environ par une brusque diminution lors de la transition monoclinique - tétragonale de la zircone (T_{m-t}) ;

- dans l'étape 3, la décroissance du module est accompagnée par une atténuation importante des ondes ultrasonores qui rend les échos inexploitable au-dessus de 1400°C (cf. Chapitre 5, § I.) ;
- une augmentation considérable du module d'Young est ensuite constatée au début du refroidissement, dans la quatrième étape, entre 1550°C et 1000°C ;
- enfin, dans la dernière partie de la courbe (étape 5), entre 1000°C et la température ambiante, la transformation inverse tétragonale – monoclinique de la zirconne autour de 1000°C (T_{t-m}) entraîne une diminution de module qui se poursuit progressivement jusqu'à température ambiante.

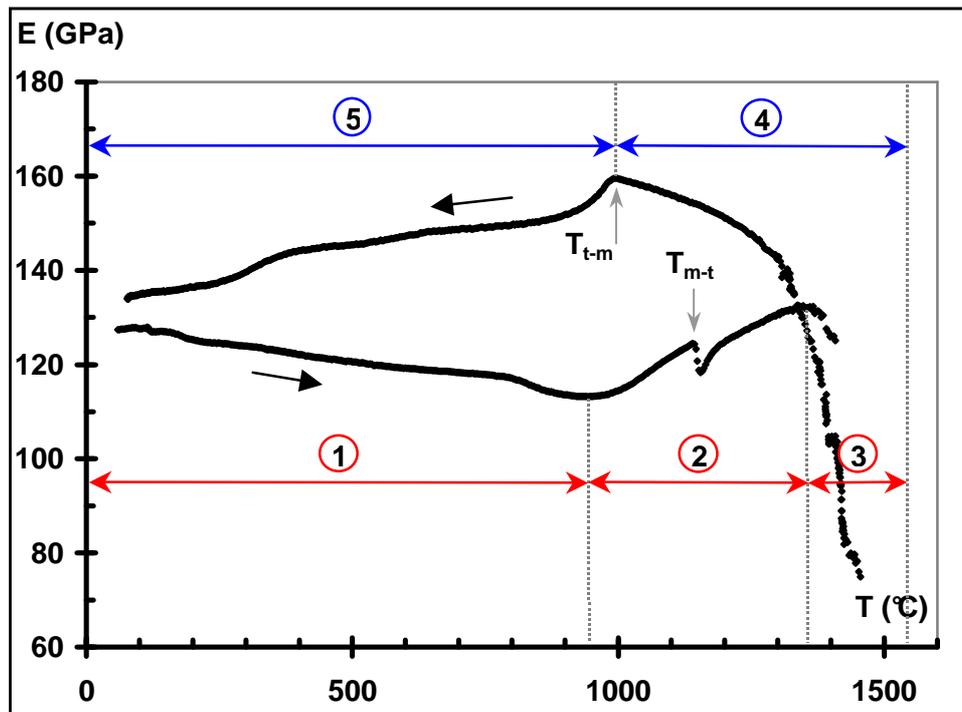


Figure 4.10 : Variation du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1550°C pour l'AZS

II.2.2. Cas du THTZ

La courbe type d'évolution du module, dans ce cas (cf. Figure 4.11), est également caractéristique d'un matériau initialement endommagé, avec une allure en boucle d'hystérésis et une faible valeur initiale de module (cf. § I.2.2 et II.2). Les cinq étapes identifiées dans le cas des AZS peuvent encore être distinguées ici, avec néanmoins quelques différences notables dans les effets observés :

- sur la première partie de la courbe (étape 1), le module reste pratiquement constant jusqu'à 500°C, puis une croissance est observée jusqu'aux environs de 800°C ;
- à partir de 800°C (étape 2), le module reste sensiblement constant, puis, il chute brutalement au moment de la transition m-t de la zircone. Une légère croissance est ensuite observée ;
- dans l'étape 3, à partir de 1300°C, le module d'Young décroît de manière réversible. Comme dans le cas de l'AZS, l'importante atténuation des ondes ultrasonores rend les mesures difficiles dans cet intervalle de température (cf. Chapitre 5, § I.). Aucune mesure n'a ainsi pu être réalisée au-delà de 1400°C ;
- au début du refroidissement, dans l'étape 4, le module augmente, cet effet est cependant ici de plus faible amplitude en comparaison avec l'AZS ;
- contrairement à l'AZS, la transformation t-m de la zircone vers 1000°C (T_{t-m}) dans la cinquième étape est accompagnée ici d'une légère croissance de module. Ce dernier connaît ensuite une croissance régulière avant la chute importante qui intervient au-dessous de 200°C.

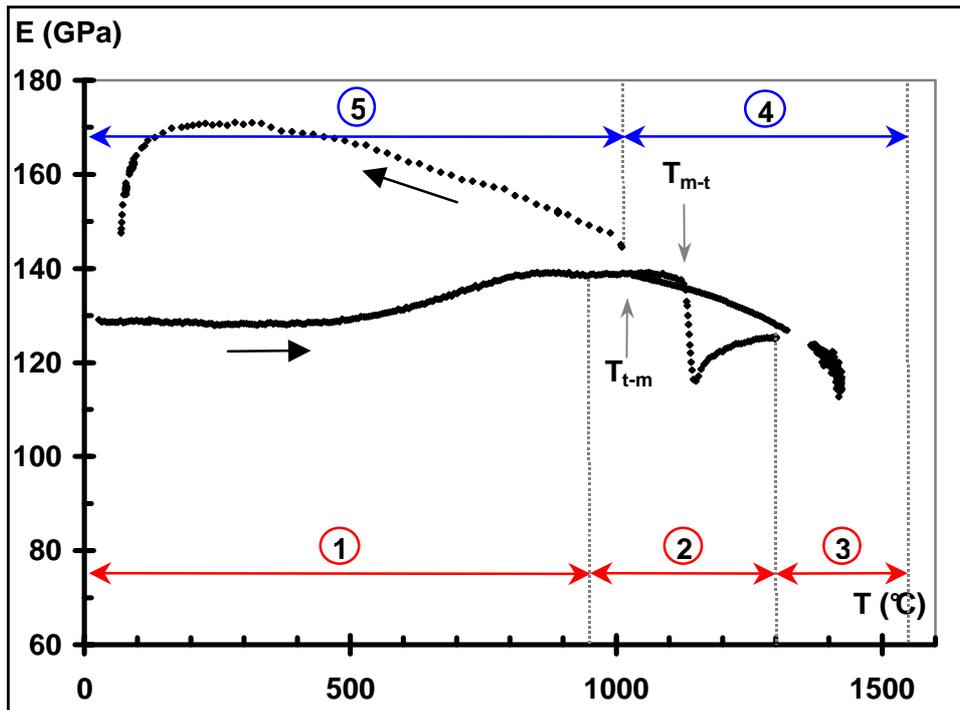


Figure 4.11 : Variation du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1550°C pour le THTZ

III. Analyse à partir des comportements intrinsèques des constituants

Il s'agit, dans ce paragraphe, de présenter des données complémentaires utiles dans la compréhension des mécanismes impliqués dans l'évolution des propriétés d'élasticité de l'AZS et du THTZ, en l'occurrence les propriétés intrinsèques de chacun des constituants pris séparément, sans oublier les interactions possibles avec la matrice environnante. Ces réfractaires peuvent être représentés par un modèle à trois phases principales : la zircon, l'alumine et une phase vitreuse riche en silice renfermant la quasi-totalité des constituants mineurs.

Dans un premier temps, l'accent sera mis sur les propriétés intrinsèques des constituants. Par la suite, un modèle simple (modèle de Hashin et Shtrikman – cf. Chapitre 2) sera appliqué dans le but de déterminer les évolutions possibles des propriétés d'élasticité des matériaux à partir de celles de ces différents constituants. L'impact de l'interaction entre divers constituants des matériaux sera analysé, en considérant le cas particulier de la zircon,

dont la transformation allotropique constitue un phénomène majeur dans le comportement des électrofondus étudiés.

III.1. Variations du module d'Young dans les constituants élémentaires

Le Tableau 4.9 présente quelques caractéristiques connues à température ambiante des différents constituants. Les valeurs de la zircone pure monoclinique et de l'alumine sont issues de la littérature. Quant à la phase vitreuse, les données proviennent de mesures par échographie ultrasonore et par dilatométrie.

Tableau 4.9 : Quelques caractéristiques à température ambiante des constituants

Caractéristiques	Zircone monoclinique	Alumine	Phase vitreuse (données mesurées)
Masse volumique (g/cm ³)	5,5 ^[4]	4 ^[5]	2,4
Coefficient d'expansion linéaire ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	8,5 ^[4,6]	7,75 ^[7]	(20-800°C) : 6
Module d'Young (GPa)	240 ^[8,9]	380 ^[10]	70

III.1.1. L'alumine

L'alumine est présente sous forme de plaquettes isolées de corindon, mais aussi comme matrice dans l'eutectique binaire alumine-zircone. Cette phase est la plus rigide et ne subit aucune transformation allotropique dans l'intervalle de température exploré.

L'alumine dense présente une décroissance régulière et réversible du module d'Young en fonction de la température (cf. Chapitre 2).

III.1.2. La phase vitreuse

Cette phase amorphe se forme rapidement sur les parois du bloc où cristallisent aussi des cristaux de petite taille, puis de façon progressive dans le reste du bloc lorsque localement, tous les composés fondus à hauts points de fusion passent à l'état solide.

Tel que l'illustrent la cartographie en Figure 4.12 et le spectre EDS en Figure 4.13, la phase vitreuse des deux types d'électrofondus contient majoritairement de la silice.

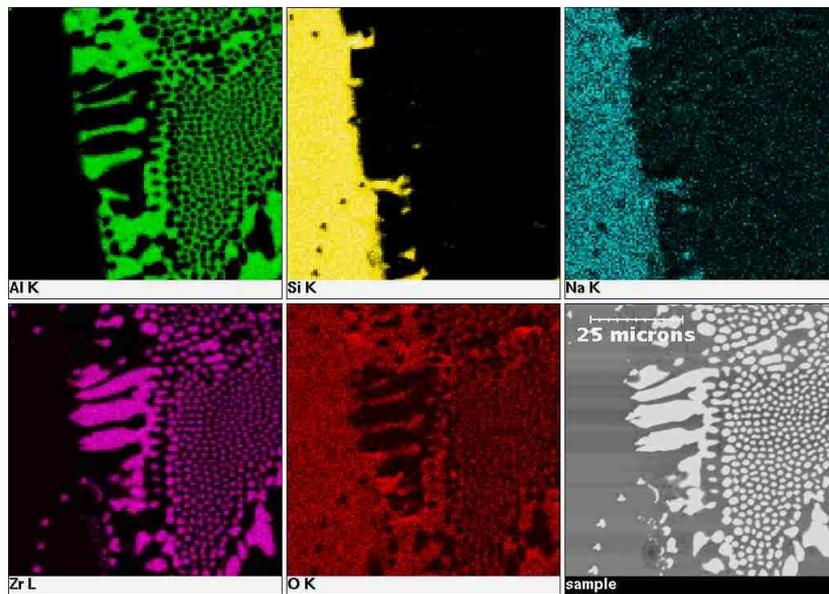


Figure 4.12 : Cartographie d'un échantillon d'AZS montrant une phase vitreuse contenant de la silice et de l'oxyde de sodium

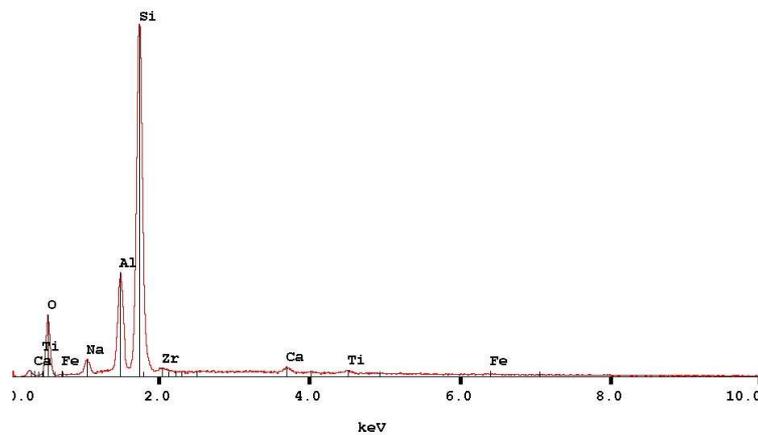


Figure 4.13 : Spectre EDS de la phase vitreuse d'un échantillon de THTZ montrant une teneur majoritaire en silice

La cartographie permet d'observer une colonie d'eutectique alumine – zirconie entourée par une phase vitreuse riche en silice. En plus de la silice majoritaire, cette phase renferme de l'alumine et la quasi-totalité des éléments mineurs. La composition de ce verre est semblable dans les deux matériaux.

Des études ont été menées sur des échantillons de verre fournis par Saint-Gobain et dont la composition chimique est proche de celle de la phase vitreuse silico-alumineuse contenue dans les deux types d'électrofondus (cf. Tableau 4.10).

Tableau 4.10 : Composition chimique des phases vitreuses de l'AZS et du THTZ comparée à celle de la phase vitreuse de synthèse

% massiques	Phase vitreuse de l'AZS	Phase vitreuse du THTZ	Phase vitreuse de synthèse
SiO ₂	70	73	66
Na ₂ O	5,5	5,3	9,6
Al ₂ O ₃	22	19	24,4
ZrO ₂	1,5	1	-
TiO ₂	0,46	0,5	-
Fe ₂ O ₃	0,33	0,35	-

La Figure 4.14 présente, en fonction de la température, les courbes d'expansion linéaire et de variation du module d'Young d'échantillons de la phase vitreuse de synthèse. Les variations du module sont issues de résultats obtenus sur les échantillons de verre, de la température ambiante jusqu'à 1000°C environ. Les mesures d'échographie ultrasonore sur le verre de synthèse ont été volontairement limitées à cette température afin de conserver l'intégrité de l'éprouvette en évitant toute déformation en fluage qui empêcherait d'observer son comportement au refroidissement. De plus, la disponibilité de ces verres était limitée. L'extrapolation jusqu'à 1400°C provient de calculs inverses à partir de données expérimentales concernant les variations du module d'Young dans un matériau spécial à composition simplifiée qui contient la zirconie essentiellement sous forme eutectique. Ces calculs sont détaillés en Annexe 6. La température de transition vitreuse est repérée au premier changement de pente sur l'une et l'autre courbe autour de 800°C (780°C). Dans

l'intervalle de température 25-800°C, Le coefficient d'expansion linéaire de ce verre de synthèse est d'environ $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Signalons que ce verre est beaucoup plus visqueux que les verres sodo-calciques usuels dont la température de transition vitreuse est plus faible.

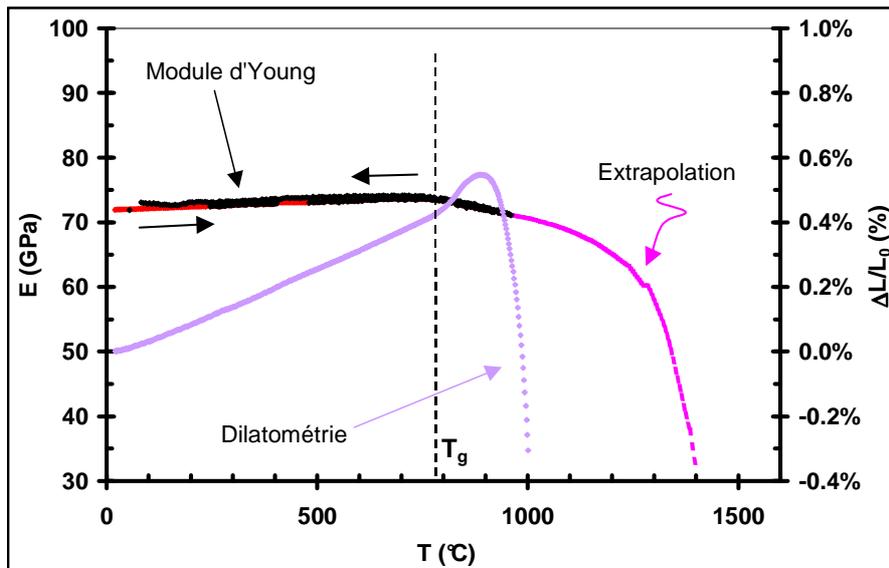


Figure 4.14 : Variation du module d'Young et analyse dilatométrique d'échantillons de la phase vitreuse de synthèse

Un lien peut d'ores et déjà être établi entre la température de transition vitreuse de la phase intergranulaire et l'inflexion observée sur la courbe de variation du module d'Young de l'AZS qui contient 17% massique de cette phase amorphe.

III.1.3. La zircone

Il existe de nombreuses publications sur la zircone dopée, mais très peu concernant la zircone pure, et encore moins ses propriétés d'élasticité. La transition de phase t-m qui s'accompagne d'une brusque expansion volumique et cause la ruine au refroidissement d'un compact de poudre fritté à haute température ne permet pas d'effectuer de mesures directes sur échantillons massifs. On retrouve ainsi dans la littérature des estimations basées sur différents modèles de calcul des constantes d'élasticité de ce composé.^[11,12,13] Des auteurs ont

néanmoins pu appliquer la diffusion de Brillouin sur de petits monocristaux de zircon monoclinique pure afin de déterminer les vitesses de propagation du son dans les différentes directions et d'en déduire les constantes d'élasticité entre 20 et 1000°C.^[8] Ainsi, en utilisant les approches de Voigt, Reuss et Hill (VRH),^[14] ces auteurs ont calculé les modules d'élasticité d'un hypothétique polycristal idéal de zircon monoclinique en fonction de la température (cf. Chapitre 2). Mirgorodsky et al.^[15] ont effectué une extrapolation de ces données jusqu'à la température de transition m-t, puis déterminé, par calculs, à partir de modèles de vibration de réseau, des valeurs de constantes d'élasticité théoriques de la zircon tétragonale pure juste avant la transformation t-m (environ 1000°C). Kisi *et al.*^[16] présentent aussi des valeurs de constantes d'élasticité obtenues par des calculs de vibration de réseau pour la zircon tétragonale pure au voisinage de la transition t-m à 1400 K. Aucune valeur expérimentale concernant la zircon tétragonale pure n'a pu être trouvée dans la littérature. Ainsi, pour notre étude, les modules d'élasticité pour un polycristal de zircon tétragonale pure ont été déduits par calculs à partir de ces résultats de constantes d'élasticité de la littérature en utilisant une approche VRH.^[14] Pratiquement, la courbe de variation du module d'Young de la zircon polycristalline illustrée en Figure 4.15 a été obtenue comme suit : les valeurs de la zircon monoclinique pure entre 20°C et la température de transition m-t (1150°C) ont été extraites de la littérature^[8,15] et approchées par une fonction polynomiale. Celles de la zircon tétragonale pure (à 1000 et 1127°C), également obtenus à partir de la littérature ont ensuite été rajoutées.^[15,16] La courbe a ensuite été rajustée et extrapolée jusqu'à 1400°C en émettant l'hypothèse que la variation du module d'Young de la zircon suit la même loi polynomiale dans les deux phases monoclinique et tétragonale.

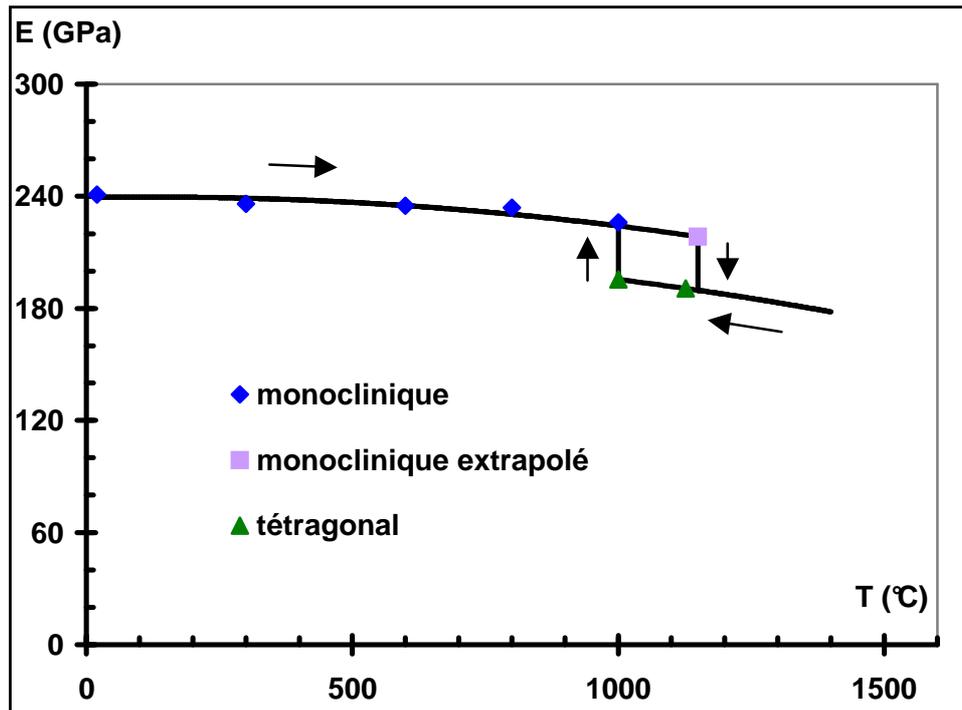


Figure 4.15 : Variation reconstituée, à partir de la littérature, du module d'Young en fonction de la température de la zircone polycristalline^[8,15,16]

D'ores et déjà, outre le fait que les valeurs correspondant à la zircone monoclinique sont globalement supérieures à celles communément indiquées dans la littérature (difficulté de synthèse d'échantillons, présence de fissures, de porosité et d'impuretés),^[4,17,18,19,20] la courbe révèle bien que la phase monoclinique est plus rigide que la tétragonale, bien que cette dernière présente une structure plus compacte.

La Figure 4.16 présente les variations du module d'Young d'un échantillon d'électrofondu à haute teneur en zircone, différent du THTZ de notre étude par sa teneur en phase vitreuse qui est de 9% massique (au lieu de 6%). Contrairement à la Figure 4.11, l'allure de cette courbe est proche de celle de la zircone représentée en Figure 4.15. Le cycle d'hystérésis est en effet quasi-inexistant dans ce cas. Cependant, les valeurs de module sont beaucoup plus faibles que celles de la zircone seule, à cause de la présence de phase vitreuse autour des grains, et sans doute aussi à la pureté de la zircone.

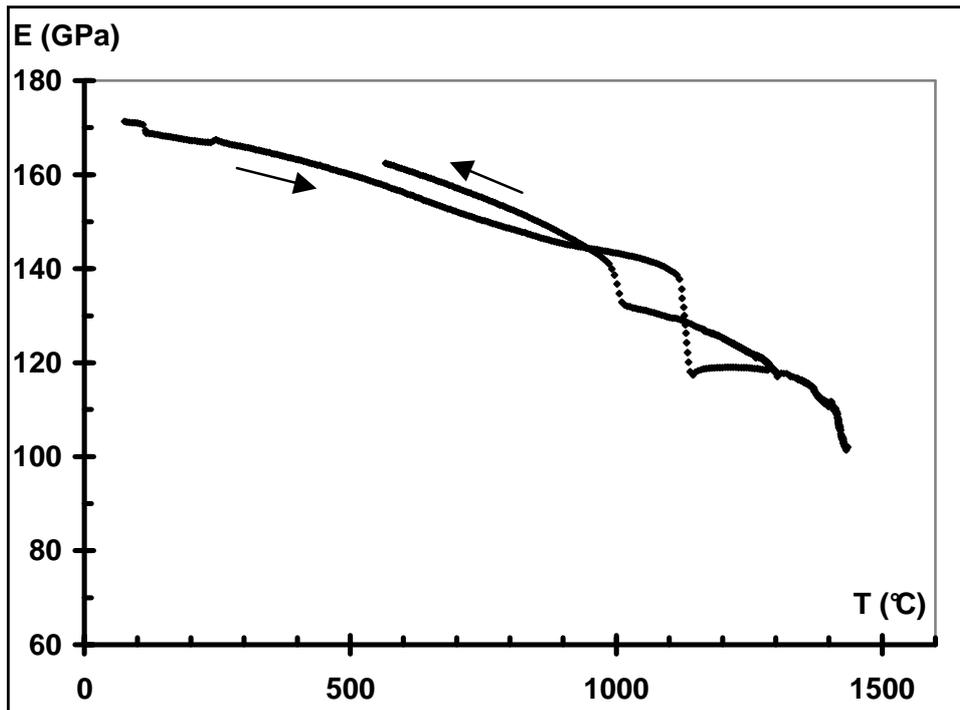


Figure 4.16 : Variation du module d'Young d'un THTZ contenant environ 9% massique de phase vitreuse

III.2. Analyse du comportement des matériaux à partir du modèle de Hashin et Shtrikman

Le modèle de Hashin et Shtrikman (présenté dans le Chapitre 2) n'a pas été appliqué ici dans le but de faire une description rigoureuse du comportement des matériaux, mais afin de définir qualitativement l'influence des constituants sur le comportement global du matériau. Il se pose cependant ici la question de la conformité de ce modèle dans un contexte d'anisotropie (par exemple particules d'eutectique alumine – zircon). Nous l'avons cependant utilisé, surtout dans un but qualitatif et comparatif. Dans les calculs, nous avons considéré soit la borne inférieure soit la borne supérieure en fonction de la distribution des phases. Ainsi, lorsque la phase vitreuse (phase la moins rigide dans les électrofondus) joue le rôle de la matrice c'est la borne négative qui est prise en compte, c'est-à-dire un biphasé constitué d'inclusions rigides noyées dans une matrice complaisante. La borne supérieure est alors calculée dans le cas contraire, par exemple pour une matrice alumineuse plus rigide contenant des inclusions de zircon (particules d'eutectique alumine - zircon). Plusieurs hypothèses simplificatrices sont néanmoins nécessaires pour l'application de ce modèle aux

matériaux étudiés : l'endommagement n'est pas pris en compte et le coefficient de Poisson est considéré comme constant dans tout l'intervalle de température exploré.

III.2.1. Cas du THTZ

Par sa composition, le THTZ peut être assimilé à un biphasé, avec des particules rigides de zirconie incluses dans une matrice continue de verre (cf. Figure 4.17). Il ne s'agit cependant que d'une approximation bi-dimensionnelle, car les deux phases percolent (cf. § I.2.1). Ce matériau est par ailleurs le plus intéressant par son comportement car, lors de la transformation de la zirconie, il existe moins de disparité qu'avec l'AZS. Les propriétés de ces deux phases en termes d'évolution du module d'Young sont évoquées en Figure 4.14 et Figure 4.15, pour la phase vitreuse et la zirconie respectivement. La Figure 4.18 présente la courbe de variation du module d'Young dans le THTZ obtenue par calculs à partir du modèle de Hashin et Shtrikman.

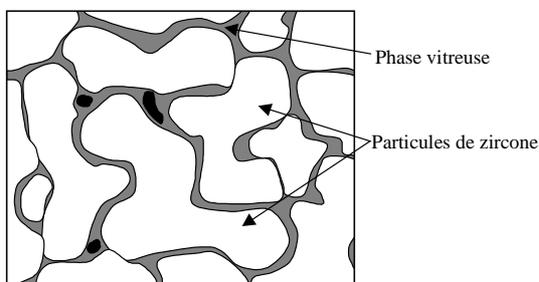


Figure 4.17 : Représentation 2D d'une coupe de la microstructure biphasée du THTZ

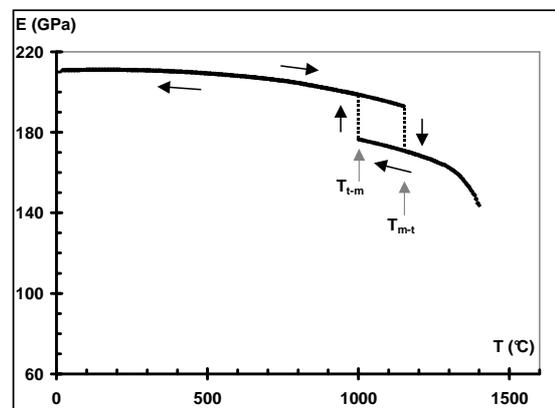


Figure 4.18 : Variations du module d'Young dans le THTZ à partir du modèle de Hashin et Shtrikman

En comparaison avec la courbe expérimentale illustrée en Figure 4.11, cette courbe calculée met bien en exergue les effets de la transformation de la zirconie et présente une évolution similaire au refroidissement au-dessus de 200°C. Elle est néanmoins décalée vers des valeurs plus élevées de module. Outre les simplifications apportées au niveau microstructural, ces différences de comportement pourraient provenir des approximations

simplificatrices introduites dans le modèle. On peut citer : les propriétés de la zircone qui sont déduites de mesures et de calculs sur monocristaux, c'est-à-dire, un cas idéal qui exclut la présence de tous défauts ou impuretés qui pourraient être présents dans des polycristaux ; ou encore, la non prise en compte de l'endommagement initial du matériau. La courbe calculée ne permet pas non plus d'observer la baisse de module au-dessous de 200°C. Un autre fait majeur qui mérite d'être souligné sur les deux courbes est la différence d'amplitude des décrochements correspondant à la transformation de la zircone. Lors du passage monoclinique – tétragonal au chauffage, la décroissance de module est plus importante sur la courbe expérimentale. Par rapport à la courbe expérimentale, la courbe calculée présente par contre une plus forte augmentation de module lors de la transition inverse. Enfin, à haute température, de même que sur la courbe expérimentale, le module présente une décroissance réversible. Signalons cependant que cette partie de la courbe calculée est très tributaire des propriétés considérées pour le verre.

III.2.2. Cas de l'AZS

L'application du modèle à ce matériau est plus délicate, notamment dans l'enchaînement des biphasés. En termes de prédiction de comportement, l'influence de la transition de la zircone et des autres transformations microstructurales sera analysée en tenant compte de ce qui a été observé dans les différents constituants, mais aussi des conclusions tirées dans le cas du THTZ.

III.3. Influence de la matrice environnant la zircone sur les variations du module d'Young

Ce volet de l'étude a été réalisé dans le but de découpler les effets de certains constituants, dont les particules d'eutectique alumine - zircone, la zircone libre et l'alumine. Pour cela, des électrofondus "spéciaux" à microstructure spécifique ont été étudiés. Il s'agit de trois AZS dans lesquels la zircone se retrouve essentiellement, soit intégrée dans les cristaux d'eutectique alumine et zircone dans l'un (noté AZS-eut), soit sous forme libre dans les deux autres (AZS-zir1 et AZS-zir2). Le détail des résultats obtenus est présenté en Annexe 6, nous ne reporterons ici que les conclusions essentielles.

Le comportement de matériaux AZS dans lesquels la zirconie est présente essentiellement, soit sous forme libre dans la phase vitreuse, soit intégrée dans une matrice alumineuse (eutectique) présente des différences dont l'origine peut s'expliquer de prime abord par ces différences de localisation de la zirconie.

Considérons en premier lieu la largeur des boucles d'hystérésis (cf. Annexe 6, Figure A.19 et Figure A.22). Elles sont plus larges dans le cas où la zirconie est située dans la matrice alumineuse, ce qui tendrait à indiquer qu'un endommagement plus important y est présent. **L'endommagement serait donc essentiellement localisé dans les particules d'eutectique alumine – zirconie.** D'ailleurs, les valeurs initiales de module sont plus faibles dans le cas de l'AZS-eut, sans doute à cause de la teneur plus faible en alumine, mais le facteur endommagement ne peut pas non plus être complètement exclu.

En ce qui concerne l'influence de la transition de la zirconie, l'effet intrinsèque n'est presque pas perceptible au chauffage pour les faibles teneurs en zirconie dans le cas où cette dernière est directement noyée dans la matrice vitreuse. Cet effet intrinsèque est inexistant dans le cas où la zirconie est incluse dans la matrice alumineuse qui est elle-même noyée dans la phase vitreuse. Ceci est d'autant plus surprenant que l'AZS-eut contient plus du double de la teneur en zirconie des AZS-zir1 et AZS-zir2. **L'effet macroscopique lié à la transition de la zirconie sur les variations du module d'Young n'est donc pas seulement d'origine intrinsèque, mais l'environnement des grains de zirconie peut également être mis en cause.** Pour cela, il faudrait analyser l'influence des changements de volume associés sur le comportement macroscopique du matériau. Au refroidissement par contre, l'endommagement observé dans le cas de l'AZS-eut lors de la transition inverse est beaucoup plus important que celui de l'AZS étudié. Ceci tend à confirmer la présence d'un endommagement plus important dans les particules d'eutectique alumine – zirconie.

Dans le cas des matériaux contenant de la zirconie libre, la quasi-absence d'effet de la transformation de cette dernière au refroidissement pourrait provenir de l'impact de la phase vitreuse qui dans ce cas, accommoderait mieux les contraintes créées par l'expansion volumique. Il faut cependant nuancer cet argument, car la teneur en zirconie libre (16% en masse en moyenne) est assez faible, et produit des crochets dilatométriques plus faibles que dans le cas de l'AZS étudié. Toutefois, il n'est pas surprenant qu'une particule (par exemple la zirconie) noyée dans un milieu élastique (ici l'alumine) cause un endommagement plus important que dans un milieu viscoplastique (ici la phase vitreuse).

IV. Interprétations des variations en fonction de la température du module d'Young de l'AZS et du THTZ

IV.1. Corrélations avec les transformations microstructurales

Parmi toutes les transformations microstructurales précédemment évoquées, l'effet de la phase vitreuse est le seul qui soit bien cerné. Quant à l'impact de la transformation de la zirconne ou à l'origine de l'endommagement, des précisions méritent d'être apportées.

Tandis que le THTZ présente, pour un cycle thermique jusqu'à 1500°C, une décroissance de module à T_{m-t} au chauffage et une augmentation à T_{t-m} au refroidissement, l'AZS subit invariablement une baisse. Dans le cas de la zirconne seule, la Figure 4.15 met bien en exergue une phase tétragonale moins rigide que la phase monoclinique. D'autre part, des changements volumiques non négligeables sont associés à cette transition (cf. Chapitre 1, Figure 1.15 et Figure 4.9). Deux types d'effets peuvent donc être évoqués pour expliquer l'influence de la zirconne sur le comportement du matériau :

- un effet intrinsèque qualifié de "direct", lié à la différence de module d'élasticité entre les deux phases lors de la transition ;
- un effet extrinsèque dit "indirect", induit par les changements de volume qui peuvent entraîner la création d'un endommagement.

Ainsi, a priori, le THTZ présenterait des effets directs de la transition de la zirconne, avec des amplitudes néanmoins différentes entre la montée et la descente en température. Dans ce paragraphe, des corrélations vont être établies entre ces transformations de phases et les propriétés d'élasticité. Des interprétations vont également être menées quant à l'origine et la localisation de l'endommagement dans l'AZS et le THTZ. Ces considérations vont s'appuyer sur le comportement des éléments constitutifs des matériaux précédemment présentés. Nous exploiterons également des résultats d'émission acoustique obtenus sur les deux matériaux électrofondus et exposés en Annexe 7, en termes de variation en fonction de la température des salves cumulées normalisées.

IV.1.1. Cas du THTZ

IV.1.1.a. Etape 1 : Résorption de l'endommagement initial

Tel que cela a été mentionné plus haut, ce matériau est initialement endommagé. La courbe calculée de l'évolution du module d'Young du THTZ ne prend pas en compte la création de contraintes internes liées aux désaccords dilatométriques (cf. § III.2.1). Elle représente donc la limite supérieure du comportement du THTZ, et permet d'établir une preuve supplémentaire d'un endommagement initial du matériau du fait de la plus faible valeur initiale de module à température ambiante sur la courbe expérimentale.

Lors du chauffage, cet endommagement tend à se résorber par l'effet des désaccords dilatométriques entre la phase vitreuse encore rigide et les grains de zircon, ce qui entraîne l'augmentation de module au-dessus de 500°C. Ce phénomène est associé à une forte activité acoustique vers 450°C (cf. Annexe 7, Figure A.24a) qui est sans doute due à des frottements entre grains. Le coefficient de dilatation du verre compris entre 5 et 6×10^{-6} (cf. § III.1.2) est plus faible que celui de la zircon monoclinique, dont la valeur moyenne selon la littérature se situe autour de $8,5 \times 10^{-6}$ entre la température ambiante et 264°C.^[4,6] Aux environs de la température de transition vitreuse (vers 800°C), cette croissance est interrompue. En émission acoustique, on observe alors une légère inflexion.

IV.1.1.b. Etape 2 : Transformation m-t de la zircon et fermeture des décohésions

A l'issue de l'étape 1, le module d'Young reste constant, puis, la transition m-t de la zircon cause une importante décroissance de module. Nous avons constaté que cette dernière est plus importante sur la courbe expérimentale. Ceci tendrait à prouver qu'en plus de l'effet direct prévu par la courbe calculée (cf. Figure 4.18), le retrait volumique associé à la transformation provoquerait des décohésions autour des particules de zircon, d'où une diminution plus importante du module d'Young. Ainsi, lors de la montée en température, la transition m-t présenterait les effets cumulés de la baisse de module intrinsèque de la zircon et de l'endommagement.

A la suite de cet endommagement, l'augmentation de module constatée est attribuable à la phase vitreuse qui devient moins visqueuse et comble ainsi les fissures (résorption).

D'ailleurs, on observe, lors de la transition m-t, une activité acoustique suivie par une zone d'absence d'évènements (cf. Annexe 7, Figure A.24a). Ce phénomène d'endommagement, qui a par ailleurs pu être visualisé par MEB,^[2] est donc en effet suivi par l'effet de résorption de la phase vitreuse.

IV.1.1.c. Etape 3 : Effet du ramollissement de la phase vitreuse

La chute progressive de la viscosité de la phase vitreuse provoque ensuite au-dessus de 1300°C une forte atténuation des ondes ultrasonores (cf. Chapitre 5, § I.) et un effondrement du module d'Young, puis à plus haute température, l'impossibilité de continuer les mesures.

IV.1.1.d. Etape 4 : Augmentation de la viscosité de la phase vitreuse

La croissance de module au début du refroidissement est liée à l'augmentation de la viscosité de la phase vitreuse suite à la guérison des fissures à haute température qui rigidifie le matériau. Ce phénomène est ici de faible amplitude.

IV.1.1.e. Etape 5 : Transformation t-m de la zircone et endommagement

La transition t-m de la zircone apporte une accélération instantanée de la croissance du module. Cette augmentation devient par la suite régulière et est semblable à celle d'un matériau fritté stable qui, dans ce cas, serait un biphasé formé de dendrites de zircone enrobées par une phase vitreuse rigide en dessous de la température de transition vitreuse.

Les courbes calculée et expérimentale présentent dans ce cas des effets similaires de croissance de module lors de la transition t-m, avec néanmoins une amplitude plus faible sur la courbe expérimentale. Cette transition induit donc une fissuration au refroidissement (qui est également mise en évidence par une activité acoustique non négligeable dans ce domaine de température – cf. Annexe 7, Figure A.24a) du fait de l'expansion volumique, ce qui entraîne une minimisation de l'effet direct. Nous avons mentionné précédemment (cf. § III.3) la sensibilité plus importante des particules d'eutectique alumine – zircone à l'endommagement lors de la transformation t-m au refroidissement contrairement à un cas où les grains de zircone seraient inclus dans une matrice vitreuse. Au sein d'une matrice de

corindon, les particules de zirconne sont en effet dans un environnement plus rigide qui ne peut pas amortir les contraintes induites par l'expansion volumique de la zirconne, d'où la fissuration. Dans le cas du THTZ les grains de zirconne sont entourés par un film de phase vitreuse susceptible d'accommoder les contraintes, avant que celles-ci ne deviennent plus importantes au point d'induire des fissurations aux interfaces zirconne/verre, mais aussi autour ou au sein des grains de zirconne.^[2]

A la fin du refroidissement, au-dessous de 200°C, en raison des désaccords dilatométriques entre les constituants, un endommagement drastique intervient. Comme nous l'avons signalé plus haut, ces différentiels existent entre la phase vitreuse et la zirconne, mais également entre cristaux de zirconne anisotropes. Contrairement à la zirconne tétragonale, le caractère anisotrope de la monoclinique est plus important (cf. Figure 4.19).^[6,21,22] A 264°C par exemple, les valeurs des coefficients d'expansion suivant les axes a, b et c dans le cas de la monoclinique sont respectivement de : $8,4 \times 10^{-6}$, $3,0 \times 10^{-6}$ et $14,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, ce qui peut entraîner l'apparition de contraintes entre cristaux d'orientations différentes.

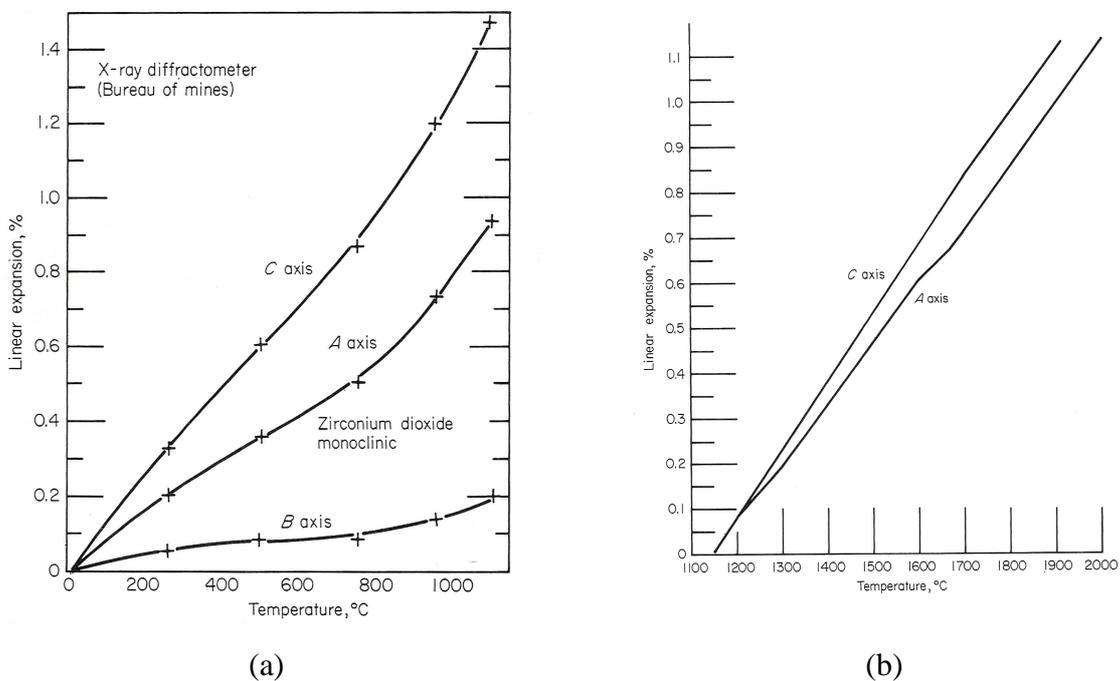


Figure 4.19 : Courbes d'expansion thermique de la zirconne monoclinique (a) et tétragonale (b) suivant les différents axes cristallographiques^[6,21,22]

IV.1.2. Cas de l'AZS

IV.1.2.a. Etape 1 : Effet de la température et de la transition vitreuse

Ce matériau est également endommagé à la suite du processus d'élaboration. La chute progressive du module d'Young est un effet normal de la température sur les liaisons interatomiques qui sont affaiblies lors du chauffage. Dans cette gamme de température, l'effet de la température est donc prépondérant en comparaison à celui des différentiels de dilatation qui, dans le cas du THTZ, entraînent des fermetures de décohésions dès 500°C. On a néanmoins pu remarquer une forte activité acoustique autour de 500°C dans le cas de l'AZS (cf. Annexe 7, Figure A.24b), ce que nous avons attribué aux mécanismes de frottement qui accompagnent la dilatation des grains. Ce sont donc des phénomènes très localisés, sans effet sur le module d'Young macroscopique, mais détectables par émission acoustique.

La légère inflexion autour de 800°C correspond, comme cela a été signalé plus haut, à la transition vitreuse de la phase silico-alumineuse contenue dans l'AZS.^[23] Ce matériau contient en effet 17% en masse de cette phase.

IV.1.2.b. Etape 2 : Fermeture des décohésions et transformation m-t de la zircone

Dès 950°C, les effets plus marqués des différentiels de dilatation entre les constituants induisent des contraintes qui contribuent à une résorption de l'endommagement (fermeture des décohésions), d'où une croissance de module. Il est également possible d'envisager ici l'apport de la phase vitreuse dans cette fermeture des décohésions. A plus haute température, lorsque sa viscosité est plus faible, cette phase contribue à la fermeture des fissures ou des décohésions engendrées par exemple par la transition m-t de la zircone, ce qui résulte en une guérison de l'endommagement.

La transition m-t de la zircone au chauffage cause une importante chute de module (Figure 4.10). Outre l'effet direct lié au module d'Young intrinsèque de chacune des phases, un endommagement par décohésions autour des particules de zircone peut également expliquer cette baisse qui a également été observée par ailleurs.^[2] Ainsi, de même que pour le THTZ, les effets direct et indirect sont superposés.

IV.1.2.c. Etape 3 : Effet du ramollissement de la phase vitreuse

Aux environs de 1350°C, le module d'Young commence à décroître lorsque la viscosité de la phase vitreuse devient de plus en plus faible. D'ailleurs, au-dessus de 1400°C, il se produit ensuite une atténuation importante des ondes ultrasonores, ce qui rend impossible toute mesure de module. La phase vitreuse est néanmoins mieux redistribuée dans le matériau, ce qui favorise la guérison des microfissures.

IV.1.2.d. Etape 4 : Augmentation de la viscosité de la phase vitreuse

Au début du refroidissement, la viscosité de la phase vitreuse croît et entraîne la même tendance pour le module d'Young entre 1550°C et 1000°C. Le matériau est plus consolidé, phénomène plus important dans le cas de l'AZS qui contient trois fois plus de phase vitreuse que le THTZ.

IV.1.2.e. Etape 5 : Transformation t-m de la zircone et endommagement

Enfin, la transition au refroidissement de la zircone vers 1000°C induit un endommagement qui se prolonge jusqu'à température ambiante. Contrairement au THTZ, l'effet indirect plus important ici masquerait complètement l'effet direct lié aux valeurs de modules d'Young intrinsèques des deux phases de la zircone. Cette amplification de la fissuration est sans doute liée à la présence de particules d'eutectique alumine – zircone pour lesquelles l'endommagement est plus important conformément aux conclusions tirées dans l'étude de l'AZS-eut (cf. Annexe 6 et § IV.1.1.e).

La prédominance de l'effet indirect sur l'effet direct dans le cas de l'AZS pourrait également s'expliquer par l'importante guérison des défauts à haute température, qui conduit, au cours du refroidissement, à un matériau rigide, incapable d'accommoder facilement les contraintes induites par les désaccords dilatométriques. Le comportement de l'AZS-eut met déjà en exergue ce phénomène, avec un matériau encore plus rigide au début du refroidissement et présentant un endommagement plus important lors de la transition t-m.

La transformation amorce un endommagement, qui se poursuit à plus basse température à cause du différentiel de dilatation entre les phases (cf. § IV.1.1.e). Cette

transformation correspond à une importante émission de signaux acoustiques qui se poursuit jusqu'à température ambiante (cf. Annexe 7, Figure A.24b).

IV.2. Influence de la microstructure et des mécanismes de relaxation

IV.2.1. Influence du positionnement de l'échantillon dans le bloc d'électrofondu

A température ambiante, il a déjà été montré que les valeurs du module d'Young sont différentes d'un échantillon à l'autre selon le positionnement dans le bloc électrofondu pour les deux types de matériaux. Un parallèle a été établi avec la différence de composition chimique, de taille et de nature des grains. Le comportement en température des échantillons prélevés à divers endroits dans les plaques est fortement influencé par cette dispersion.

IV.2.1.a. Cas de l'AZS

La Figure 4.20 présente les variations du module concernant plusieurs échantillons des tranches d'AZS étudiées.

Outre la grande variabilité des valeurs à température ambiante, la différence majeure se retrouve dans l'amplitude du décrochement lié à la transition de la zirconie. Ce décrochement diminue considérablement jusqu'à devenir presque inexistant au fur et à mesure que l'on se rapproche du bord des plaques. Dans les cas représentés, la chute de module associée varie de 9 et 21% au cœur à 2 et 4% en périphérie (les écarts les plus faibles correspondant à la tranche inférieure). La différence d'amplitude de chute de module n'est donc pas proportionnelle à la différence de teneur en zirconie (cf. Tableau 4.3). Cette dernière n'explique donc pas à elle seule les effets observés. L'origine pourrait donc également se trouver dans la taille et la nature des particules (cf. Figure 4.5), c'est-à-dire un décrochement moins important pour les échantillons de la périphérie à microstructure plus fine (en raison de la quasi-trempe) qui s'endommageraient moins que ceux à microstructure grossière. Par ailleurs, la phase vitreuse semble plus abondante en périphérie, argument justifié par le taux d'exsudation plus important pour les échantillons issus des bords des tranches. Nous avons en effet signalé dans le Chapitre 1 (§ II.3.2.) que le taux d'exsudation était non seulement

fonction de la viscosité de la phase vitreuse, mais également de sa teneur. Une compétition entre les effets direct et induit de la transition de phase de la zirconie pourrait également expliquer ces différences.

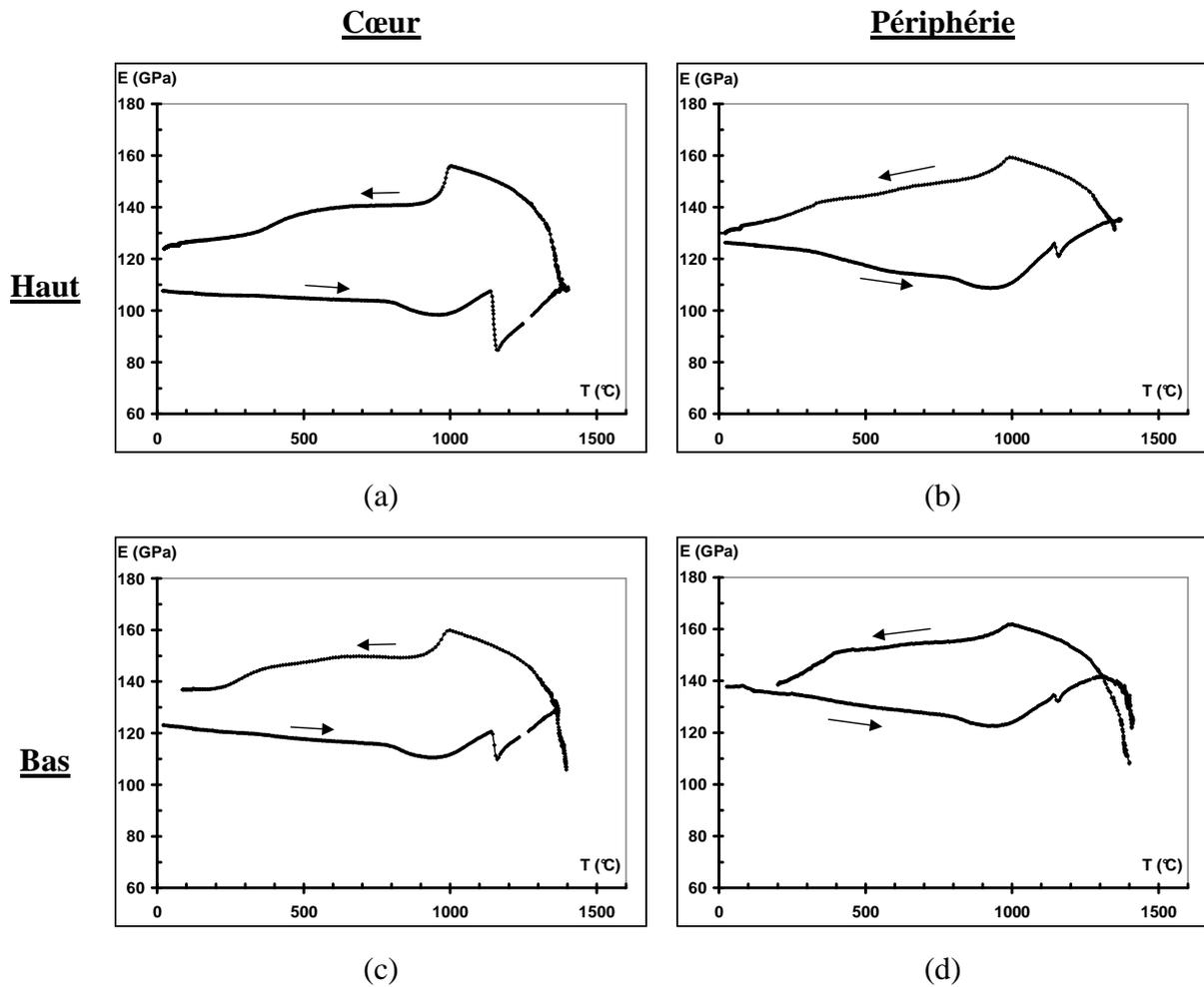


Figure 4.20 : Variation du module d'Young au cours de cycles thermiques jusqu'à 1550°C pour plusieurs échantillons d'AZS situés au cœur ou en périphérie

L'analyse dilatométrique de deux échantillons issus l'un du cœur et l'autre de la périphérie de la tranche inférieure révèle également des différences d'amplitude de retrait lors de la transformation de la zirconie à la montée en température (cf. Figure 4.21).

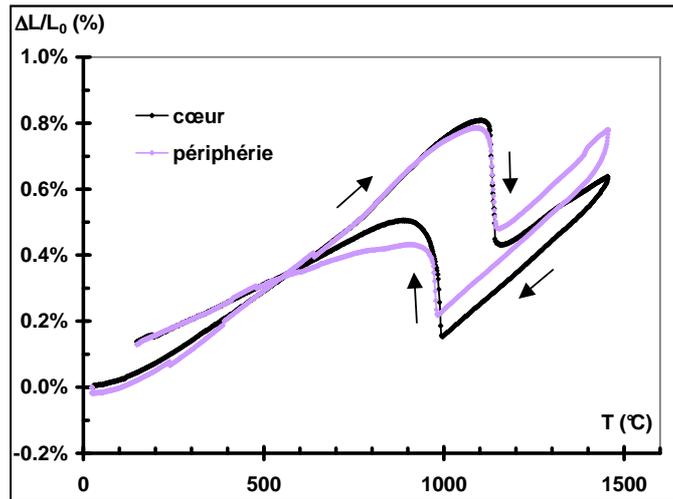


Figure 4.21 : Analyse dilatométrique de deux échantillons d'AZS de la tranche inférieure, l'un issu du cœur et l'autre de la périphérie

Pour des localisations équivalentes dans le bloc à différentes hauteurs, par exemple pour deux échantillons situés à l'aplomb l'un de l'autre dans l'une et l'autre tranche (cf. Figure 4.20a et c), la chute de module liée à la transition de la zircone est plus importante dans la tranche supérieure, et les valeurs de module sont globalement plus faibles sans doute en partie à cause de la teneur plus faible en alumine. Ces différences d'amplitude pourraient également être expliquées par une sensibilité plus importante de l'échantillon de la tranche supérieure face aux effets induits (décohésions au chauffage lors de la transition m-t et fissurations au refroidissement lors de la transition t-m), étant donné sa plus forte teneur en zircone et sa microstructure à grains de plus grande taille (cf. Figure 4.5). Par ailleurs, dans le cas de la Figure 4.20a, l'amplitude du décrochement au chauffage dans cette tranche supérieure est égale à celle observée dans le cas du THTZ (cf. Figure 4.11) qui contient pourtant deux fois plus de zircone. Ceci montre que dans le cas de l'AZS, l'effet indirect de la transition m-t (décohésions) est très amplifié

IV.2.1.b. Cas du THTZ

Dans ce matériau, les variations du module d'Young sont surtout influencées par la transformation de phase de la zircone et par les désaccords dilatométriques qui causent un endommagement en fin de refroidissement. La chute de module ainsi décrite sur la Figure 4.11 à la fin du cycle thermique est surtout présente pour les échantillons à gros grains

situés au cœur de la plaque. Ceci pourrait se justifier par le fait que les grains plus fins présenteraient une anisotropie moins importante que celle des grains de plus grandes tailles. A titre d'illustration, la Figure 4.22 compare les évolutions du module d'Young de deux échantillons situés l'un en périphérie et l'autre au cœur de la tranche de THTZ.

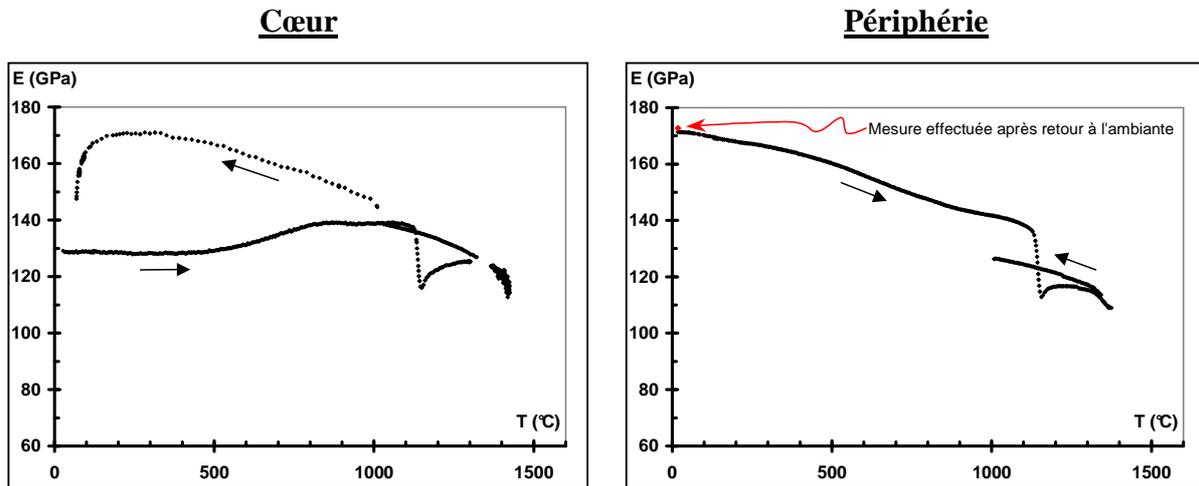


Figure 4.22 : Variation du module d'Young au cours de cycles thermiques jusqu'à 1550°C pour deux échantillons de THTZ situés au cœur ou en périphérie de la tranche

Pour la plupart de ces échantillons de THTZ, la valeur du module d'Young au retour à l'ambiante a été déterminée après le cycle thermique. En effet, le ciment réfractaire utilisé pour le couplage avec le guide d'onde ne résiste pas dans certains cas pendant toute la période du refroidissement à cause des contraintes créées par le frittage. Ainsi, il est difficile d'obtenir la totalité de la courbe. Pour les échantillons à "gros grains", une décroissance de module est systématiquement observée au retour à l'ambiante, ce qui n'est pas le cas pour les échantillons à "grains fins" situés en périphérie (cf. Figure 4.7).

Toutes ces observations dans les deux familles de matériaux mettent en évidence l'importance majeure de plusieurs paramètres physiques et microstructuraux sur la transformation de la zircone et donc sur le comportement des matériaux.

IV.2.2. Influence de la vitesse de variation de la température

Lors des étapes de recuisson ou d'attrempeage des matériaux électrofondus, les vitesses de rampe appliquées sont très faibles (cf. Chapitre 1, § II.) en comparaison à celle appliquée pour la plupart des essais dans cette étude (5°C/min). La baisse de module observée au cours du refroidissement pendant ou après la transformation de la zircone pourrait être liée à cette vitesse de rampe plus rapide. Il faudrait cependant relativiser cet argument, étant donné que les échantillons étudiés sont de petite taille (maximum $7 \times 7 \times 100 \text{ mm}^3$) alors que les blocs d'électrofondus de garnissage de four peuvent atteindre 2 m de hauteur. Le gradient de température ne devrait donc pas être considérable. Lorsque la vitesse est abaissée à 30 ou 100°C/h, la variation globale du module d'Young reste en effet inchangée dans l'AZS et le THTZ. On observe tout au plus, dans le cas de l'AZS, un léger décalage (d'environ 10°C) de l'effet de la transition de la zircone vers les hautes températures.

D'autres essais ont par la suite été réalisés avec une vitesse de rampe plus lente autour de la transition t-m de la zircone au refroidissement (Figure 4.23) : 10°C/h lors du passage de cette transformation et 100°/h pour le reste du cycle, avec un palier d'une heure à 1500°C. Ce cycle thermique a été défini dans le but de permettre la relaxation d'éventuelles contraintes internes dues aux différentiels de dilatation et d'exclure ainsi les risques de microfissuration, afin de se rapprocher des conditions de recuisson, du moins lors du passage critique de la transformation t-m.

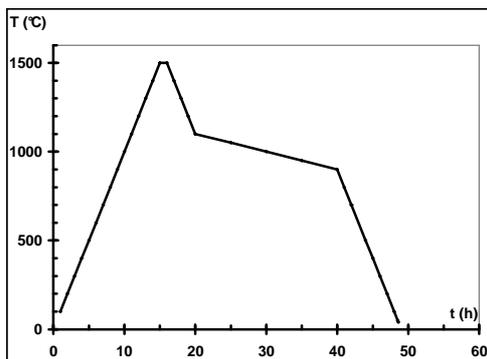


Figure 4.23 : Cycle thermique avec refroidissement lent autour de la transformation de la zircone

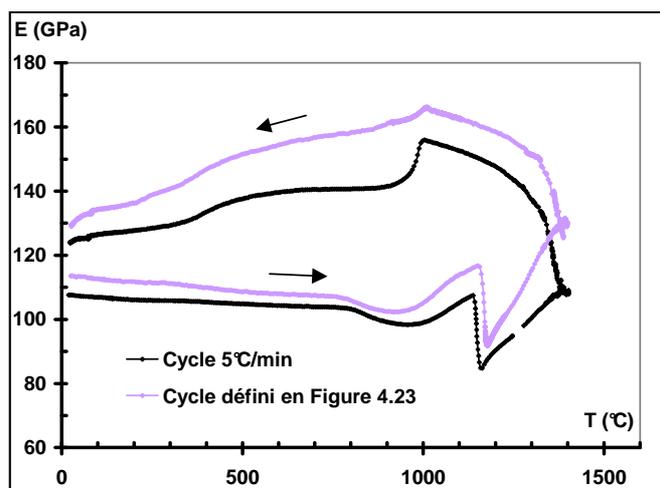


Figure 4.24 : Variation du module d'Young jusqu'à 1500°C de deux échantillons d'AZS au cours de deux cycles thermiques différents, l'un à 5°C/min, et l'autre défini sur la Figure 4.23

Les courbes obtenues pour deux échantillons de la tranche supérieure du bloc d'AZS sont représentées sur la Figure 4.24. Dans ce cas aussi, l'allure générale de la courbe demeure pratiquement inchangée. Un léger décalage en température est cependant observé lors de la transition m-t. L'observation majeure qui peut être faite concerne la chute de module qui est atténuée lors de la transition t-m. Une vitesse très lente permet donc de réduire l'endommagement provoqué par l'expansion volumique de la zircone.

La vitesse de rampe influence légèrement les températures et les cinétiques de transformation et la phase vitreuse accommode d'autant mieux les différentes contraintes que l'on va lentement.

A noter que, dans le cas du THTZ, L'application du cycle thermique défini en Figure 4.23 ne change pas non plus le comportement du matériau.

IV.2.3. Influence de la température maximale

L'analyse du comportement de l'AZS au cours de cycles thermiques jusqu'à 1500°C fait état d'une décroissance de module lors de la transition t-m de la zircone au refroidissement (cf. § II.2.1). Cet endommagement est amoindri mais toujours présent pour une cinétique de cyclage plus faible (cf. § IV.2.2). On note également, pour les deux matériaux, la présence non négligeable d'endommagement à la fin d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C.

On pourrait penser, dans le cas de l'AZS, à un effet de propagation de l'endommagement provoqué par la transformation t-m de la zircone. Une relaxation insuffisante des contraintes au cours du chauffage ou à très haute température pourrait aussi être une explication. Pour s'affranchir de ce dernier point, des paliers d'une heure à la température maximale ont été appliqués à certains cycles thermiques, mais cela n'apporte pas de changement notable, d'autant plus que, pour les cycles jusqu'à très haute température, la technique d'analyse ne permet pas d'enregistrer les variations de module au-dessus d'une certaine température. A plus basse température cependant, le palier d'une heure permet d'observer une augmentation isotherme de la rigidité du matériau. Les étapes de refroidissement sont néanmoins similaires pour les cycles avec ou sans palier, pour une même vitesse de montée en température.

Dans ce paragraphe, le but est d'analyser l'influence sur le comportement de l'AZS, et accessoirement du THTZ, de traitements thermiques menés de part et d'autre de la température de transition de la zircone.

IV.2.3.a. Cas de l'AZS

La Figure 4.25a illustre l'évolution du module d'Young jusqu'à 1000°C pour un échantillon de la tranche supérieure d'AZS. Ainsi, pour un cycle d'échographie ultrasonore réalisé en dessous de la température de transition de la zircone, le matériau s'endommage malgré tout. Ce phénomène est donc systématique.

Les variations du module d'Young ont été enregistrées pour deux échantillons d'AZS issus des tranches supérieure et inférieure, au cours de cycles thermiques jusqu'à 1175°C (palier 1 h) et 1350°C. On se situe donc juste au-dessus de la température de transition m-t de la zircone ou à la température d'effondrement du module d'Young sous l'effet de la baisse de viscosité de la phase vitreuse (cf. Figure 4.10). Les résultats obtenus sont présentés Figure 4.25b et c. Dans le cas du cycle jusqu'à 1175°C, contrairement à ce qui a été observé jusqu'à présent pour les cycles haute température, la transition t-m de la zircone au refroidissement vers 1000°C est ici associée à une augmentation de module. Le comportement au refroidissement pour le cycle 1350°C est semblable à celui des cycles 1500°C.

Ainsi, lorsque le processus de guérison des défauts à haute température n'est que peu activé, l'effet direct de la transformation t-m de la zircone au refroidissement est plus important que l'effet indirect. On se rapproche ainsi du comportement haute température du THTZ qui contient moins de phase vitreuse, et dans lequel on observe aussi une différence d'amplitude dans les effets entre la montée et la descente en température.

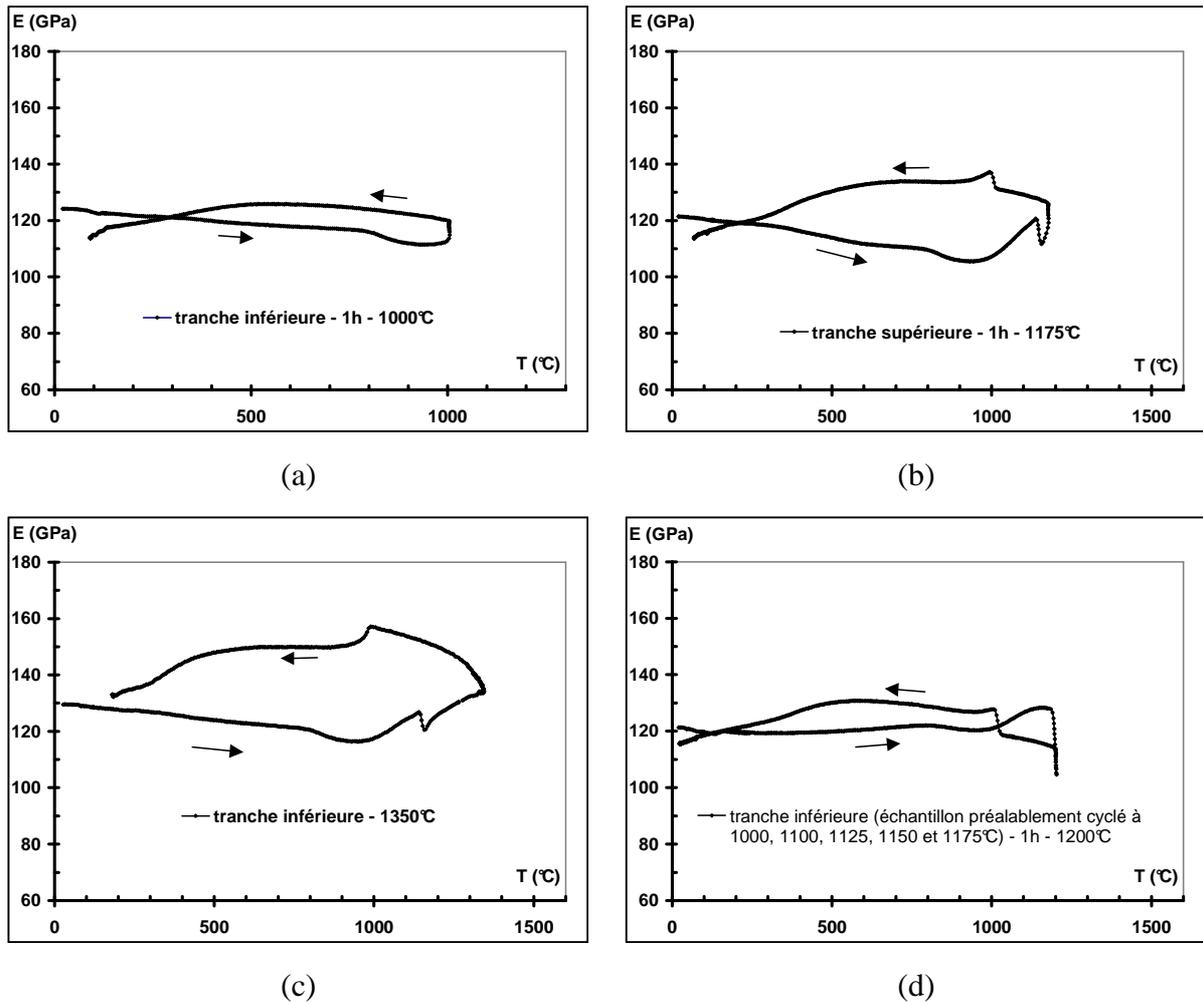


Figure 4.25 : Variation du module d'Young de plusieurs échantillons d'AZS au cours de différents cycles thermiques : palier de 1 h à 1000°C (a), : palier de 1 h à 1175°C (b), 1350°C (c), palier de 1 h à 1200°C après traitements thermiques cycliques successifs à 1000, 1100, 1125, 1150 et 1175°C (d)

Notons sur la Figure 4.25d que, lorsqu'un échantillon d'AZS est soumis à un cycle thermique jusqu'à 1200°C à la suite de plusieurs traitements thermiques cycliques successifs (ici, 5 cycles préalables avec paliers d'une heure à 1000, 1100, 1125, 1150 et 1175°C), les variations du module d'Young présentent également une croissance de module lors de la transformation t-m de la zirconie au refroidissement. Par ailleurs, les cycles thermiques successifs ont permis de relaxer les contraintes internes, ce qui justifie vraisemblablement la largeur moins importante de la boucle d'hystérésis en comparaison avec la Figure 4.25b. A noter également que ces cycles successifs semblent déplacer la température de transition m-t vers les hautes températures, à 1200°C pratiquement. Contrairement à un matériau "sain", les particules de zirconie monoclinique sont moins contraintes, et le passage dans la forme tétragonale pourrait être décalé vers les hautes températures.

IV.2.3.b. Cas du THTZ

L'endommagement causé par la transition t-m de la zircone est masqué par l'effet des différences de valeurs de modules intrinsèques des deux phases de cette dernière. Si le cycle thermique est conduit jusqu'à 1175°C, l'effet de cette transformation au refroidissement reste une augmentation, et il se produit toujours un endommagement à la fin du cycle (cf. Figure 4.26). Le phénomène d'endommagement est récurrent à la fin du refroidissement pour certains échantillons, en l'occurrence ceux à gros grains (cf. IV.2.1), même si la transformation de la zircone est exclue. De façon similaire avec l'AZS, un cycle à 1000°C a été réalisé (cf. Figure 4.26), et un endommagement est bien mis en évidence, ce qui montre qu'il existe un état de contrainte dû aux désaccords dilatométriques dans le matériau qui conduit à la fissuration de ce dernier.

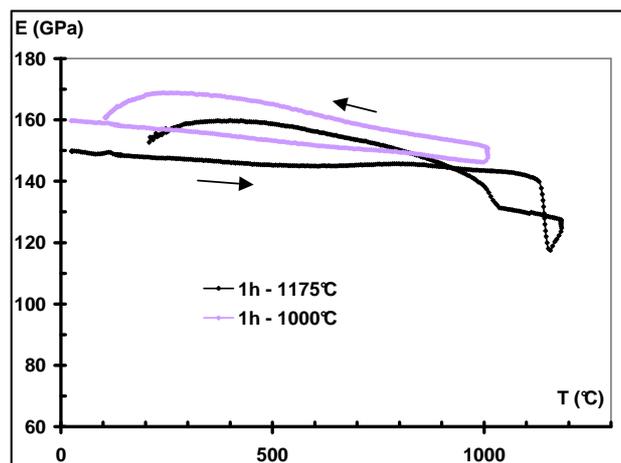


Figure 4.26 : Variation du module d'Young au cours de cycles thermiques jusqu'à 1000 et 1175°C pour deux échantillons de THTZ (paliers 1h)

IV.2.4. Comportement après un cycle thermique

Les variations du module d'Young au cours des différents cycles thermiques font état d'un endommagement à la fin du refroidissement, quelle que soit la température maximale atteinte. Une diminution supplémentaire de module est constatée à température ambiante, lorsque la mesure de module est réalisée quelque temps après le traitement thermique. Le matériau continue donc de se fissurer.

Ce phénomène a surtout été constaté dans le cas du THTZ. Après un cycle thermique jusqu'à 1550°C avec un palier d'une heure, le module d'Young a été enregistré en continu pendant près de 130 h. La Figure 4.27 présente la courbe obtenue. Le module d'élasticité a diminué de plus de 19% pendant cette durée.

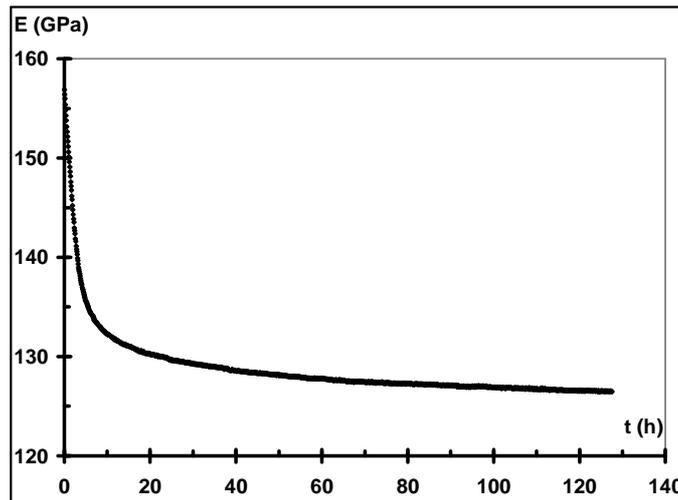


Figure 4.27 : Variation du module d'Young à température ambiante dans le THTZ après un cycle thermique jusqu'à 1550°C (palier 1 h)

Dans le cas de la zircone partiellement stabilisée (PSZ), la présence de vapeur d'eau conduit spontanément, à des températures relativement basses, à la transformation de la phase tétragonale en monoclinique, avec production de fissures à cause de l'expansion volumique associée.^[24] La zircone est cependant présente ici sous forme monoclinique. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer la dégradation des électrofondus à température ambiante après cyclage thermique :

- corrosion sous contraintes ;
- dégradation de la zircone monoclinique sous l'effet de la vapeur d'eau, par analogie avec le comportement d'une alumine polycristalline pour laquelle, d'après de récents travaux, contrairement à un environnement sec, l'humidité entraîne une baisse de ténacité plus importante à température ambiante.^[25]

Des essais sous différentes atmosphères devraient être réalisés afin de confirmer ces hypothèses.

Conclusion

Les comportements en échographie ultrasonore de l'AZS et du THTZ sont fortement influencés par les transformations microstructurales identifiées au sein des constituants. La phase vitreuse entraîne d'abord une légère chute de module lors de sa transition vitreuse, puis un effondrement plus important de module lorsque sa viscosité est plus faible à haute température. L'intensité de ces effets dépend de la teneur du matériau en cette phase. Elle contribue ainsi à une rigidification du matériau au début du refroidissement par la guérison des défauts. Quant à l'alumine, elle contribue à la rigidité du matériau, mais est très sensible à la fissuration au refroidissement. A travers l'étude d'autres matériaux et l'analyse de plusieurs paramètres, l'influence de la transformation de la zirconie est pour certains points mieux comprise. L'origine de l'endommagement a par ailleurs pu être établie.

La contraction volumique qui accompagne cette transition à la montée en température provoque autour des particules de zirconie des décohésions qui, en plus de l'effet des différences de modules intrinsèques des phases monoclinique et tétragonale, entraîne une intensification de la chute de module dans l'AZS et le THTZ. Ces décohésions semblent plus importantes autour des grains de zirconie directement noyés dans la phase vitreuse (zirconie libre). Au refroidissement, l'effet de la transformation inverse est variable suivant la nature de l'échantillon, la nature des particules de zirconie, la température maximale ou encore la vitesse de la rampe. Si le matériau bénéficie d'une importante guérison des défauts à haute température qui permet de le consolider, alors l'expansion volumique associée induit une importante fissuration qui masque complètement l'effet intrinsèque des phases de la zirconie. Ce phénomène est particulièrement observé au cours de cycles haute température dans le cas de l'AZS qui contient beaucoup de phase vitreuse, ainsi que des particules d'eutectique corindon – zirconie dans lesquelles les plaquettes de corindon n'arrivent pas à accommoder les contraintes liées au changement de volume des grains de zirconie. Par contre, dans le cas du THTZ qui contient moins de phase vitreuse, ou encore pour les cycles à plus basse température chez l'AZS, la guérison des défauts n'est pas très marquée, et l'effet indirect de la fissuration liée à l'expansion volumique est surpassé par l'effet intrinsèque de la zirconie. La phase vitreuse permet de résorber l'endommagement à la montée en température, autour de cette transformation, mais au refroidissement, cette dernière sert de point de départ à l'endommagement à plus basse température, surtout dans le cas de l'AZS.

Dans le dernier chapitre de ce document, nous traiterons des phénomènes rencontrés dans les deux types de réfractaires étudiés (bétons et électrofondus), particulièrement du point de vue des effets majeurs et communs qui peuvent être généralisés à la plupart des matériaux réfractaires hétérogènes. Une discussion sera également menée quant à l'utilisation de l'échographie ultrasonore dans la prédiction du comportement mécanique de ces matériaux.

Références bibliographiques du chapitre 4

1. **P. Bardhan and R. N. McNally**, "Fusion-casting and crystallization of high temperature materials," *Journal of Materials Science* Vol. 15 (1980): pp. 2409-2427.
2. **E. Lataste**, *Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation mécanique* Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
3. **K. Madi**, *Simulation numérique du comportement mécanique microstructural et macroscopique de réfractaires électrofondus* Thèse de Doctorat Centre des Matériaux - Ecole des Mines de Paris, (soutenance prévue en 2006).
4. **R. Stevens**, *An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics* 2nd ed (Twickenham: Magnesium Elektron Ltd, 1986).
5. **W. Tefft**, "Elastic constants of synthetic single crystal corundum," *J. Acoust. Soc. Am.* Vol. 38, (1965): pp. 824-826.
6. **W. J. Campbell and C. F. Grain**, *U.S. Bur. Mines RI5982* (1962)
7. **G. Aliprandi**, *Matériaux céramiques et céramiques techniques : I. Eléments de céramurgie et de technologie* (1979; réimpr., Paris: Septima, 1996).
8. **M. V. Nevitt, S.-K. Chan, J. Z. Liu, M. H. Grimsditch and Y. Fang**, "The elastic properties of monoclinic ZrO₂," *Physica B* Vol. 150 (1988): pp. 230-233.
9. **S.-K. Chan, Y. Fang, M. Grimsditch, Z. Li, M. V. Nevitt, W. M. Robertson and E. S. Zouboulis**, "Temperature dependence of the elastic moduli of monoclinic zirconia ," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.74, N° 7 (1991): pp. 1742-1744.
10. **M. Huger, D. Fargeot and C. Gault**, "High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials," *High Temperature - High Pressure* Vol. 34 (2002): pp. 193-201.
11. **R. E. Cohen, M. J. Mehl and L. L. Boyer**, "Phase transitions and elasticity in zirconia," *Physica B* Vol. 150 (1988): pp. 1-9.
12. **A. P. Mirgorodsky and P. E. Quintard**, "Lattice-dynamic treatment of vibrational and elastic properties of cotunnite-type ZrO₂ and HfO₂: comparison with ambient pressure polymorphs," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 82, N° 11 (1999): pp. 3121-3124.
13. **G. Fadda, L. Truskinovsky and G. Zanzotto**, "Unified Landau description of the tetragonal, orthorhombic, and monoclinic phases of zirconia," *Physical Review B* Vol. 66, 174107 (2002).
14. **R. F. S. Hearmon**, *An introduction to applied anisotropic elasticity* (Oxford: Oxford University Press, 1961), pp. 24-44.
15. **A. P. Mirgorodsky, M. B. Smirnov and P. E. Quintard**, "Lattice-dynamical study of the cubic-tetragonal-monoclinic transformations of zirconia," *Physical Review B* Vol. 55, N° 1 (1997): pp. 19-22.
16. **E. H. Kisi and C. J. Howard**, "Elastic constants of tetragonal zirconia measured by a new powder diffraction technique," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 81, N° 6 (1998): pp. 1682-84.
17. **N. N. Ault and H. F. G. Ueltz**, "Sonic analysis for solid bodies," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 36, N° 6 (1953): pp. 199-203.

18. **C. F. Smith and W. B. Crandall**, "Calculated high-temperature elastic constants for zero porosity monoclinic zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 47, N° 12 (1964): pp. 624-627.
19. **R. P. Ingel, P. A. Willging, B. A. Bender and T. W. Coyle**, "The physical and thermomechanical properties of monoclinic single crystals," in *Advances in ceramics: Science and technology of zirconia III* S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Vol. 24A (Westerville: The American Ceramic Society, Inc., 1988), pp. 459-469.
20. **J. Eichler, U. Eisele and J. Rödel**, "Mechanical properties of monoclinic zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 87, N° 7 (2004): pp. 1401-1403.
21. **S. M. Lang**, "Axial thermal expansion of tetragonal ZrO₂ between 1150° and 1700°C," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 47, N° 12 (1964): pp. 641-644.
22. **E. R. Begley and P. O. Herndon**, "Zirconia-alumina-silica refractories," in *High temperature oxides: Refractory glasses, glass-ceramics, and ceramics* A. M. Alper, Vol. 5-IV (New York and London: Academic Press, 1971), pp. 185-208.
23. **A. A. Wereszczak, J. Heide, T. P. Kirkland, G. V. Srinivasan and S. M. Winder**, "High temperature deformation of an AZS refractory," in *Ceramic Transactions, Vol. 82, Advances in fusion and processing of glass II* A. G. Clare and L. E. Jones, (Westerville: American Ceramic Society, 1998), pp. 379-384.
24. **X. Guo**, "On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol. 60, N° 4 (1999): pp. 539-546.
25. **J. J. Kruzic, R. M. Cannon and R. O. Ritchie**, "Effects of moisture on grain-boundary strength, fracture, and fatigue properties of alumina," *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 88, N° 8 (2005): pp. 2236-2245.

Chapitre 5 :

*Corrélations
microstructures, élasticité
et comportement
mécanique des réfractaires*

Chapitre 5 : Corrélations microstructures, élasticité et comportement mécanique des réfractaires

Le comportement des deux types de matériaux concernés par cette étude (bétons réfractaires et réfractaires électrofondus) fait ressortir plusieurs caractéristiques similaires. En effet, en dépit des différences entre bétons et électrofondus en termes de composition, technique d'élaboration ou domaine d'application, le suivi in situ de l'évolution du module d'Young met en évidence certains effets pouvant s'expliquer par des mécanismes communs. On peut citer l'effet des phases vitreuses, des transformations de phases, mais surtout l'effet de l'endommagement.

Ce dernier chapitre fait le point sur l'influence de ces différents phénomènes sur les propriétés d'élasticité, tout en mettant un accent particulier sur les deux phénomènes majeurs communs à l'une et l'autre famille, c'est-à-dire, l'effet des phases vitreuses et celui de l'endommagement. Les résultats des mesures de module seront complétés par des courbes de variation du coefficient d'atténuation qui fournissent des renseignements complémentaires, en particulier sur le comportement lié aux phases vitreuses. La cohérence des renseignements obtenus par mesure de modules d'élasticité à haute température avec le comportement mécanique de ces matériaux sera ensuite analysée. Pour ce faire, les résultats des autres études faites sur les mêmes matériaux dans le cadre du réseau PROMETHEREF seront exploités.

I. Comportement lié aux phases vitreuses dans les réfractaires

I.1. Origine des phases vitreuses

Dans les bétons réfractaires, les phases fusibles proviennent, d'une part, des différentes impuretés contenues dans les matières premières et, d'autre part, de certaines matières premières elles-mêmes. On note en effet la présence d'impuretés telles que Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 ou TiO_2 qui peuvent favoriser la formation d'eutectiques à bas points de fusion au cours du traitement thermique.^[1] Par ailleurs, même si la fumée de silice ajoutée dans la composition du béton ou encore la chaux contenue dans le ciment peuvent réagir avec l'alumine pour former d'autres composés, on peut considérer qu'ils contribuent également à la formation de phases vitreuses. En outre, la réaction de mullitisation des minéraux silico-alumineux (par exemple l'andalousite) constitue aussi une source potentielle de verre dont une partie, expulsée hors du grain, ne reste pas emprisonnée dans le composé multiphasé mullite – verre généré. Déterminer une teneur globale en phases vitreuses dans les bétons reviendrait donc à additionner toutes ces contributions. Cette quantification est néanmoins rendue difficile par le grand nombre de constituants des bétons et toutes les interactions possibles entre eux. Un des effets à considérer est celui de certains oxydes qui, même en quantités mineures, influencent énormément la nature des phases formées. C'est le cas par exemple d'oxydes alcalins (Na_2O , K_2O) qui exercent une influence inhibitrice sur la cristallisation de mullite, auquel cas la quantité de phase vitreuse serait plus importante (cf. Chapitre 1, § II.3.1.). Etant donné le nombre important de phases en présence et toutes les réactions chimiques susceptibles de se produire dans les bétons, les phases vitreuses formées sont très évolutives.

En ce qui concerne les électrofondus, c'est essentiellement la phase vitreuse intergranulaire renfermant la quasi-totalité des impuretés et des ajouts (Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , TiO_2) associées à la silice et à l'alumine qui induit le type de comportement imposé. Cette phase est moins évolutive que celle formée dans les bétons. Avec une teneur de 17% (contre seulement 6% pour le THTZ) en phase vitreuse, les propriétés de l'AZS subissent des modifications plus remarquables. L'avantage dans le cas des électrofondus est que nous avons

pu disposer d'une phase vitreuse de synthèse, dont l'étude nous a permis de mettre à jour des éléments essentiels caractéristiques du type de comportement associé à ces phases.

I.2. Comportement à "basse" température (20-1000°C)

Des études menées sur des phases vitreuses de synthèse de composition proche de celle contenue dans les deux électrofondus ont pu donner des indications sur leurs propriétés d'élasticité. Comme l'illustre la Figure 5.1, le passage de la transition vitreuse entraîne classiquement un changement de pente sur la courbe d'évolution du module d'Young, ainsi qu'une augmentation d'atténuation traduisant l'émergence d'un comportement visqueux. L'augmentation d'atténuation observée ici n'est pas très importante car les mesures ont été volontairement limitées en dessous de 1000°C (cf. Chapitre 4 § II.1.2.).

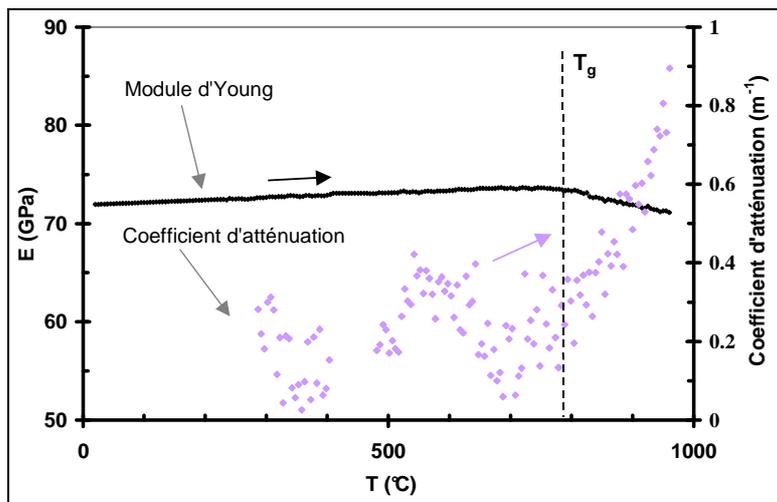


Figure 5.1 : Variation du module d'Young et du coefficient d'atténuation en fonction de la température dans un échantillon de verre de synthèse

Dans cette gamme de température, le passage de la transition vitreuse de la phase vitreuse intergranulaire des électrofondus vers 800°C entraîne une légère inflexion (décroissance) du module d'Young. Cet effet est surtout remarquable dans l'AZS qui contient plus de phase vitreuse (cf. Figure 5.2).

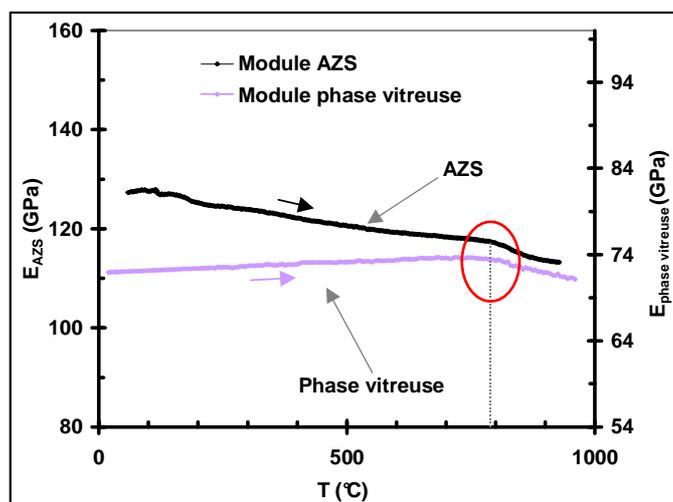


Figure 5.2 : Effet de la transition vitreuse sur les variations du module d'Young de l'AZS

Dans les bétons, des phases vitreuses ont été observées aux alentours de 900°C (cf. Chapitre 3, Figure 3.24 et Figure 3.26). La présence de fumée de silice dans les bétons peut néanmoins laisser supposer l'apparition de phases eutectiques à des températures plus basses, par association avec Na_2O ou K_2O .^[1] Aucun comportement intrinsèque à ces phases n'a cependant pu être identifié en échographie ultrasonore.

I.3. Comportement à "haute" température (1000-1500°C)

Au-dessus de 1000°C, bétons et électrofondus présentent une forte augmentation d'atténuation dont l'origine correspond vraisemblablement à la diminution importante de la viscosité des phases vitreuses. Les Figure 5.3 et Figure 5.4 comparent, en fonction de la température, les évolutions de l'atténuation et celles du module d'Young des bétons et des électrofondus à haute température. Afin de s'affranchir des incidences des différentes transformations microstructurales de la première chauffe et se rapprocher de l'histoire thermique des électrofondus, c'est une deuxième montée en température jusqu'à 1500°C qui a été prise en compte dans le cas des bétons. Par ailleurs, en ne considérant que les courbes de refroidissement, le point de départ se situe à haute température où l'on suppose que les deux types de matériaux présentent des contraintes internes négligeables.

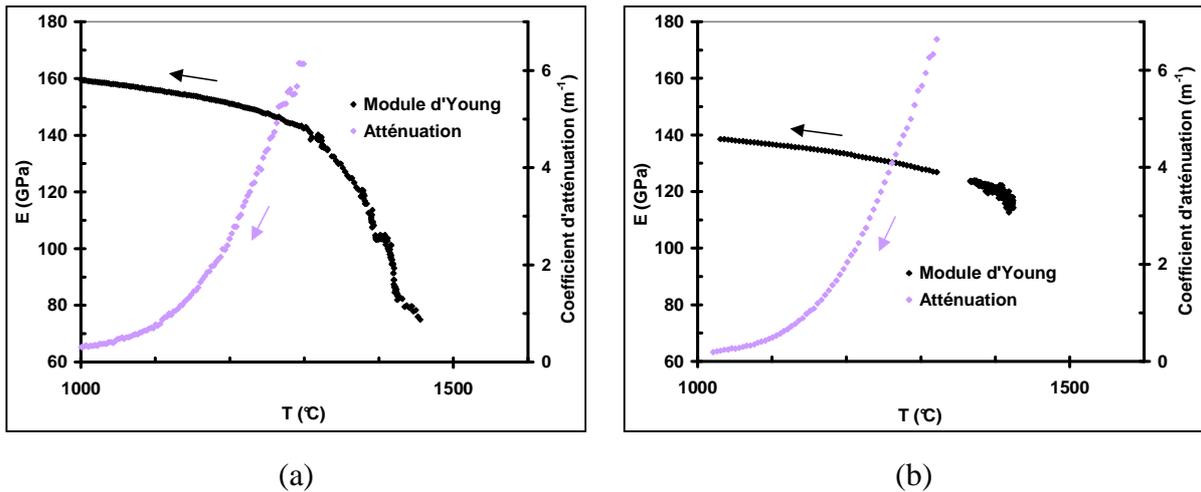


Figure 5.3 : Variations du module d'Young et du coefficient d'atténuation au cours du refroidissement à partir de 1500°C dans l'AZS (a) et le THTZ (b)

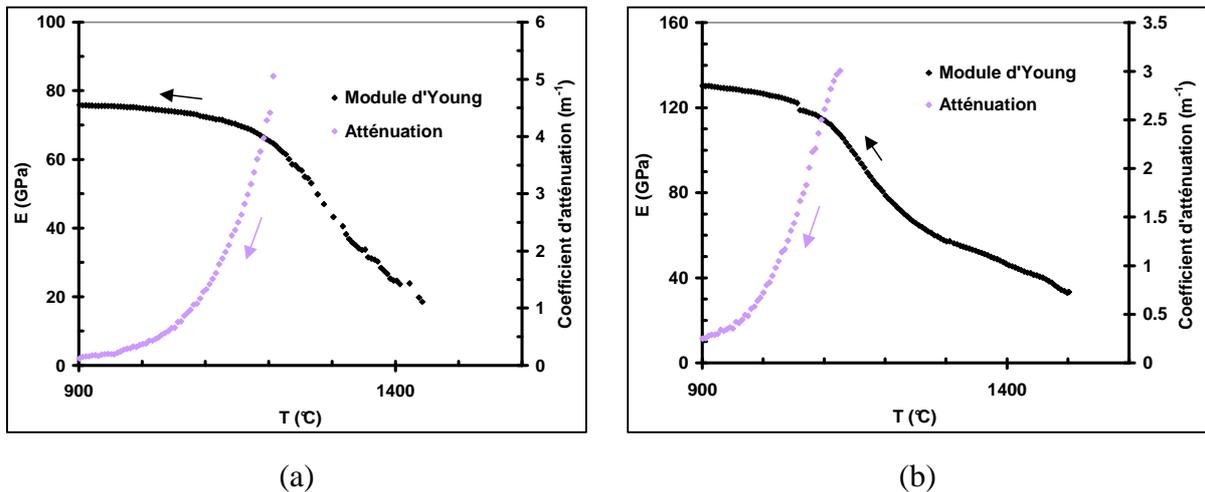


Figure 5.4 : Variations du module d'Young et du coefficient d'atténuation au refroidissement lors d'un deuxième chauffage à 1500°C dans les bétons And-LCC (a) et Bau-ULCC (b)

Aucune autre transformation n'existant au refroidissement dans ces domaines de température, les évolutions observées proviennent de l'effet des phases vitreuses. Le coefficient d'atténuation diminue au refroidissement lorsque la viscosité des phases vitreuses augmente. En corrélation, le module d'Young présente une augmentation lorsque la température diminue.

Si l'on devait émettre des hypothèses, ne serait-ce que d'un point de vue qualitatif, quant au lien entre ces observations et le comportement mécanique à chaud, on peut prévoir,

d'une manière générale, l'apparition d'un comportement viscoplastique à haute température, dû à une forte évolution de la viscosité de ces phases vitreuses.

Cependant, dans ce domaine de température, les phases vitreuses peuvent aussi permettre de résorber (guérir) l'endommagement. Nous reviendrons ultérieurement sur ce phénomène.

II. Endommagement d'origine thermique

Il s'agit ici d'un phénomène rencontré dans tous les matériaux étudiés au cours de différents traitements thermiques. Son étendue varie d'un type de matériau à l'autre, et même d'un échantillon à l'autre. Ce paramètre est très influencé par les transformations physico-chimiques et par la nature des constituants du matériau.

II.1. Origine de l'endommagement

D'après les différentes observations faites sur les matériaux étudiés, l'endommagement peut provenir des transformations physico-chimiques et des désaccords dilatométriques entre les constituants. Ce deuxième facteur est apparu prépondérant pour les deux types de réfractaires pourtant structurés par des procédés très différents : fusion à haute température puis solidification pour l'un (électrofondus), liaison hydraulique par un ciment alumineux à température ambiante pour l'autre (bétons).

II.1.1. Endommagement lié aux désaccords dilatométriques

Dans le cas de matériaux élaborés à haute température, des contraintes internes provenant des différentiels de dilatation entre les différentes phases apparaissent lors du refroidissement et peuvent induire des fissurations dans la microstructure. Le niveau de ces contraintes est d'autant plus élevé que l'on s'éloigne de la température d'élaboration. En l'absence de processus de relaxation, le matériau se retrouve alors à température ambiante dans un état contraint (cf. Figure 5.5a).

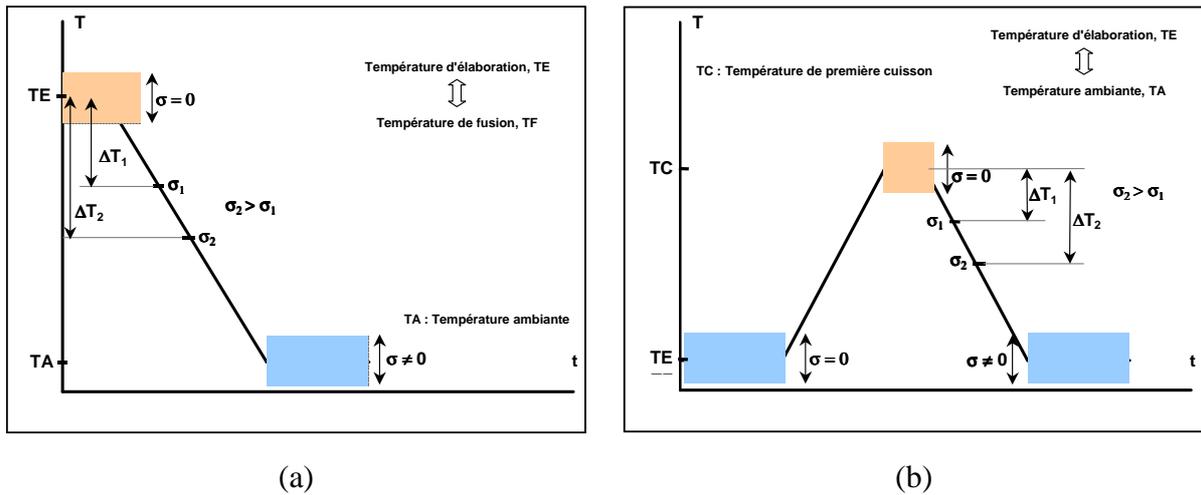


Figure 5.5 : Représentation schématique des cycles thermiques à l'origine des contraintes internes qui induisent un endommagement dans les électrofondus (a) et les bétons (b)

Nous avons supposé que les matériaux élaborés à température ambiante ne sont pas initialement contraints. Des contraintes internes peuvent ensuite se développer au cours de la première montée en température sous les effets des transformations microstructurales et des désaccords dilatométriques. A haute température, une relaxation des contraintes, favorisée par la présence de phases vitreuses, intervient. Des contraintes internes sont alors de nouveau créées pendant le refroidissement, ce qui conduit à une fissuration et à un état final contraint (cf. Figure 5.5b). A ce niveau, l'état de contrainte dans les bétons est équivalent à celui des électrofondus.

Par conséquent, il est pratiquement impossible d'élaborer un matériau réfractaire, par essence hétérogène, exempt d'endommagement.

Des hypothèses peuvent être émises quant à la nature des contraintes qui se développent autour des particules et entraînent des fissurations dans le matériau lors du refroidissement, en fonction des propriétés des phases mises en jeu. Si l'on considère un matériau biphasé constitué d'inclusions sphériques dans une matrice homogène isotrope dont le coefficient de dilatation thermique (α_m) est différent de celui des inclusions (α_p), le type de contraintes susceptibles de se développer autour des particules ainsi que le type d'endommagement qui pourrait en découler sont représentés sur la Figure 5.6 ($\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$).

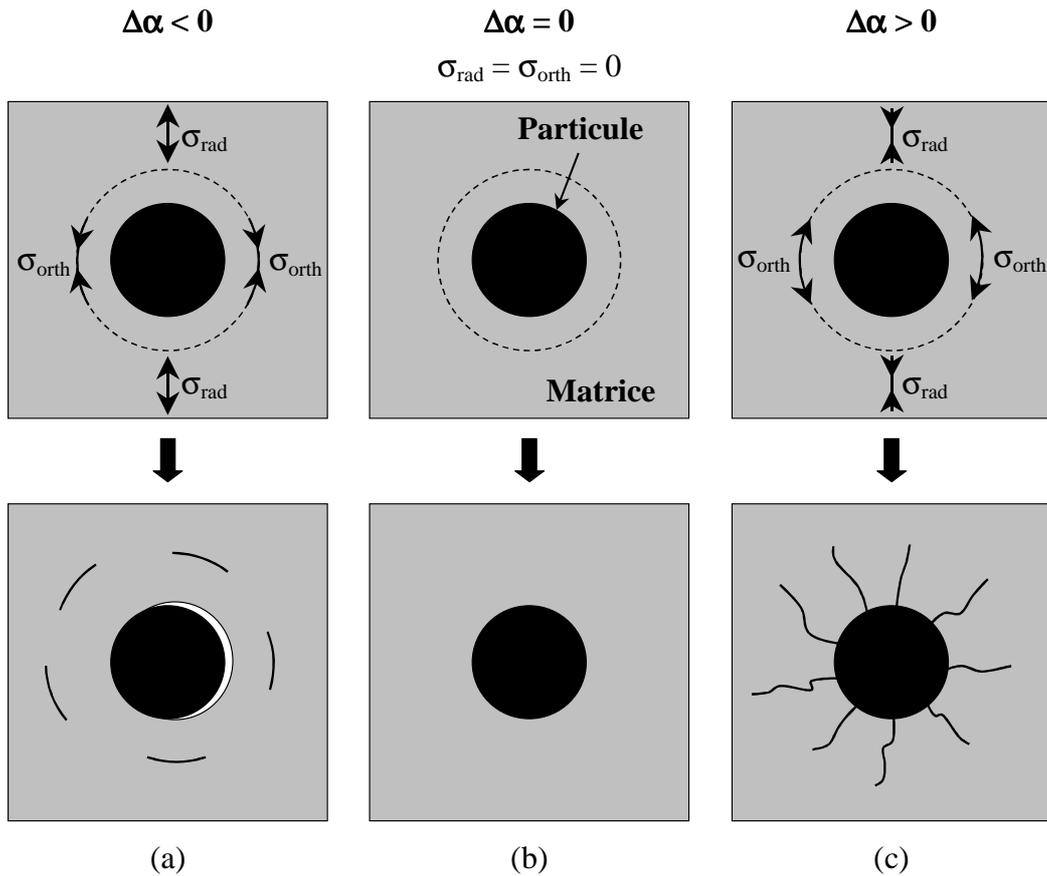


Figure 5.6 : Etat de contrainte autour d'une particule sphérique noyée dans une matrice sous l'effet de désaccords dilatométriques au cours d'un refroidissement

Lorsque le coefficient de dilatation de la matrice est inférieur à celui de la particule (cf. Figure 5.6a), le refroidissement engendre des contraintes de traction radiale (σ_{rad}) et de compression orthoradiale (σ_{orth}). Il en résulte, dans le cas d'une interface faible, des fissurations interfaciales (décohésions), ou alors, dans le cas contraire, des fissurations de la particule. On pourrait également envisager des fissurations (annulaires) dans la matrice dans le cas par exemple d'une interface forte. En l'absence de désaccords dilatométriques, aucun endommagement ne devrait être observé (cf. Figure 5.6b). Si la particule possède un coefficient de dilatation plus faible (cf. Figure 5.6c), le refroidissement impose cette fois des contraintes de compression radiale et de traction orthoradiale, et il en résulte une fissuration radiale.

Suivant les propriétés de l'une et l'autre phase, l'endommagement se présente donc soit sous forme de décohésions à l'interface, soit sous forme de microfissures dans la particule ou dans la matrice. Ce schéma de contraintes et d'endommagement résultant peut être

généralisé à tout matériau hétérogène contenant des inclusions isotropes. Dans le cas par exemple d'agrégats de bauxite (considérés comme isotropes) dans la matrice du béton Bau-ULCC, le schéma de la Figure 5.6b devrait s'appliquer, c'est-à-dire une absence de fissures, si l'on considère les valeurs des coefficients de dilatation des constituants (cf. Chapitre 3, Tableau 3.12). On retrouve en effet certains grains exempts de fissures (cf. Figure 5.7), mais en réalité, elles sont présentes la plupart du temps, puisque les mécanismes mis en jeu sont plus complexes, en particulier dans la matrice (cf. Figure 5.8).

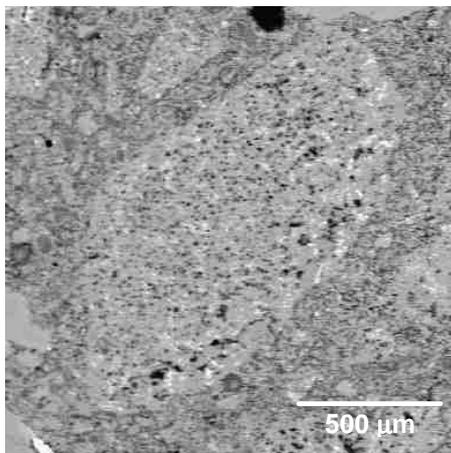


Figure 5.7 : Absence de fissures autour d'un grain de bauxite dans le béton à base de bauxite à température ambiante après traitement thermique d'un mois à 1200°C

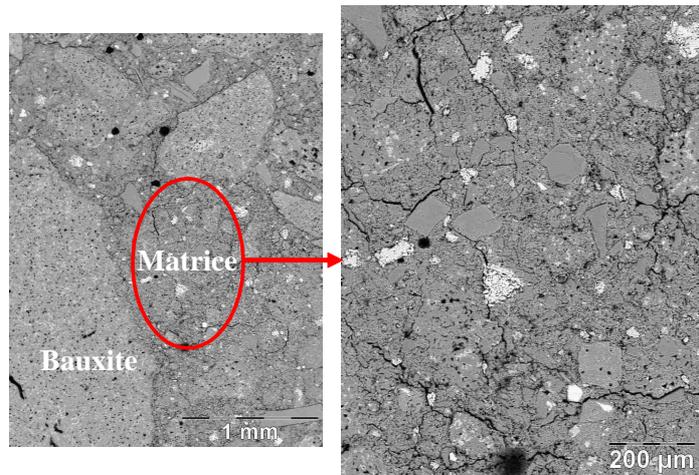


Figure 5.8 : Décohésions et fissurations observées par MEB dans la matrice du béton à base de bauxite à température ambiante après traitement thermique de 5 h à 1200°C

Dans le cas de matériaux hétérogènes contenant des inclusions présentant une anisotropie de dilatation (par exemple particules d'andalousite plus ou moins mullitisées), un autre schéma de fissuration est nécessaire. Le type de contraintes développées autour d'une particule se rapprocherait des cas exposés en Figure 5.6, avec des effets plus amplifiés suivant les directions où le différentiel de dilatation entre la matrice et la particule est plus élevé. Dans le cas particulier où le coefficient de dilatation de la matrice serait compris entre ceux de la particule suivant deux directions données (dans une configuration bi-dimensionnelle), les contraintes induites au refroidissement créeraient le type d'endommagement schématisé sur la Figure 5.9, c'est-à-dire des décohésions et des fissures dans la matrice, mais également des fissures au sein de la particule. La Figure 5.10 en présente une illustration dans le béton à base d'andalousite.

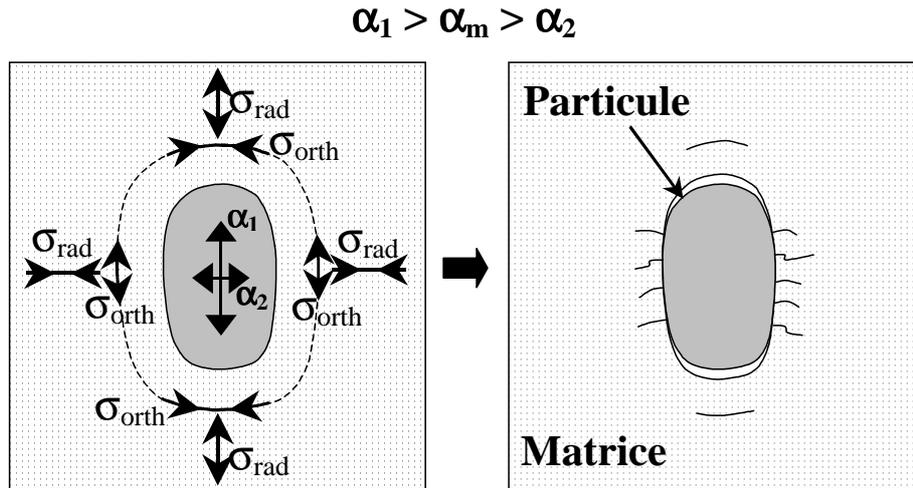


Figure 5.9 : Etat de contrainte autour d'une particule anisotrope noyée dans une matrice sous l'effet de désaccords dilatométriques au cours d'un refroidissement

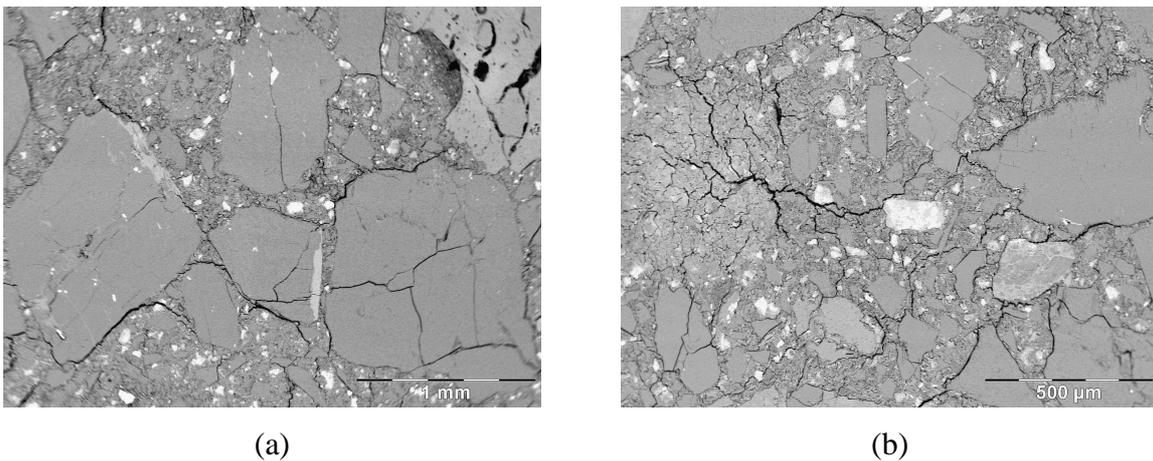


Figure 5.10 : Décohésions et fissurations observées par MEB à température ambiante après traitement thermique de 5 h à 900°C dans le béton And-LCC

Si l'on considère plusieurs particules anisotropes de même type dans une matrice, leur proximité induirait en outre des contraintes de cisaillement au niveau des interfaces, ce qui justifie la présence de contournements de grains par les fissures ou les décohésions. Les fissurations observées au sein des grains d'andalousite dans le béton And-LCC proviennent probablement d'une propagation des fissures ou des décohésions amorcées aux interfaces matrice/granulats à travers les fissures déjà existantes dans les grains bruts d'andalousite (cf. Annexe 3).

Quant aux électrofondus, des fissures autour (ou au sein) des particules de zircon et dans la phase vitreuse ont pu être observées au cours du refroidissement par des observations microstructurales au MEBE.^[2]

La Figure 5.11 illustre le type d'évolution prévisible en ce qui concerne les variations du module d'Young dans un matériau initialement endommagé ou qui subit un endommagement au cours du refroidissement à cause des désaccords dilatométriques.

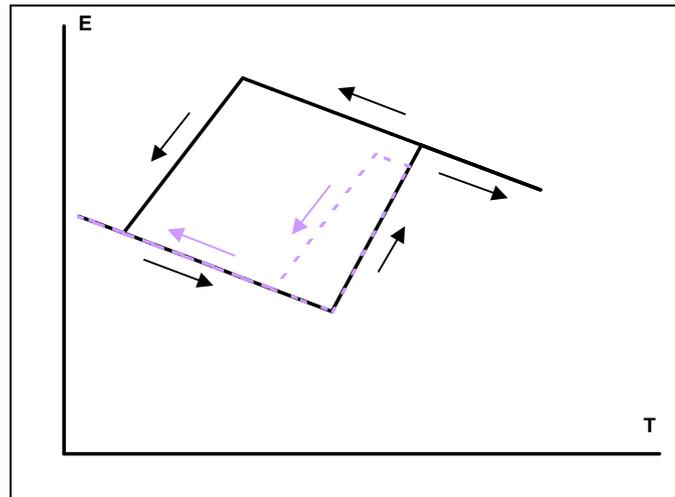


Figure 5.11 : Représentation schématique de l'effet d'un endommagement initial ou en fin de traitement thermique sur les variations du module d'Young

Pour un matériau endommagé, le module d'Young initial ou final est plus faible que la valeur escomptée (en comparaison aux valeurs intrinsèques des phases constitutives), et sa variation en fonction de la température décrit une courbe d'hystérésis. Cette dernière se traduit par des fermetures de fissures à la montée en température et des ouvertures au refroidissement. Nous reviendrons ultérieurement sur les paramètres qui gouvernent la fermeture et même la guérison des fissures. Cette boucle est plus ou moins ouverte suivant l'ampleur de la fissuration et suivant la température maximale du cycle thermique qui détermine l'étendue de la guérison des défauts. Ainsi, dans le cas de l'AZS, les variations de module de deux échantillons au cours de traitements thermiques jusqu'à 1000 et 1500°C montrent des cycles d'hystérésis plus larges pour la température la plus élevée (comparer les courbes schématiques de la Figure 5.11 aux courbes réelles de la Figure 5.12). L'effet de résorption de l'endommagement et de guérison par la phase vitreuse, est en effet moins important pour le cycle montant à 1000°C que pour le cycle atteignant 1500°C.

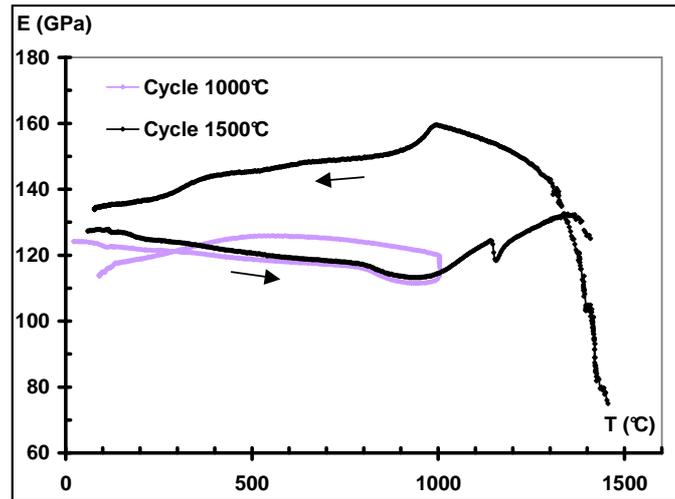


Figure 5.12 : Variations du module d'Young dans deux échantillons d'AZS caractérisées par des boucles d'hystérésis plus ou moins larges suivant la température maximale

II.1.2. Endommagement lié aux transformations physico-chimiques

A ces endommagements liés à des désaccords dilatométriques viennent éventuellement s'ajouter ceux issus de transformations physico-chimiques. Pour ne considérer que les phénomènes qui induisent un endommagement important, deux d'entre eux vont être discutés, notamment :

- la déshydratation des hydrates stables du ciment dont les changements volumiques associés impliquent la création de porosités et de décohésions ;
- la transformation allotropique de la zircone qui provoque des décohésions lors de la montée en température, et de la fissuration au refroidissement lorsque la microstructure est rigidifiée.

En l'absence de toute autre transformation physico-chimique, une transformation réversible d'une phase vers une autre moins rigide serait caractérisée par une évolution du module d'Young illustrée sur la Figure 5.13 en traits pleins. Le saut de module correspondant serait identique au chauffage et au refroidissement. Dans le cas de la zircone, la transition se produit à des températures différentes au chauffage et au refroidissement, d'où une réversibilité différée (partie en pointillés sur la Figure 5.13). Si la transformation n'est pas réversible, les effets de module seraient schématisés comme sur la Figure 5.14.

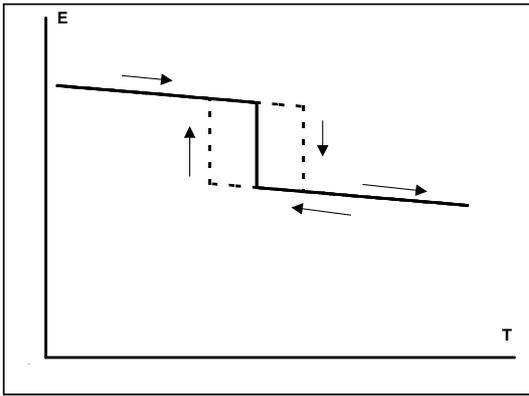


Figure 5.13 : Représentation schématique de l'effet d'une transformation de phase réversible sur les variations du module d'Young

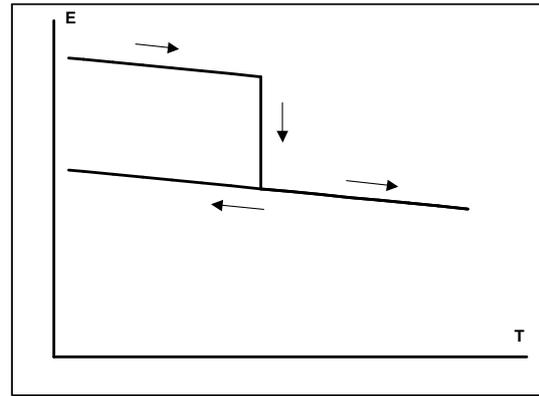


Figure 5.14 : Représentation schématique de l'effet d'une transformation de phase irréversible sur les variations du module d'Young

En présence de phases environnantes, des effets induits entraînent en plus un écart au comportement idéal, et les sauts de module deviennent dissemblables (cf. § II.1.2.b).

II.1.2.a. Effet de la déshydratation

La déshydratation des hydrates du ciment entraîne une réorganisation de la microstructure qui est plus influente sur les propriétés d'élasticité des bétons que sur celles des matrices. La baisse de module induite est en effet plus importante dans le cas des bétons et dépend de la teneur en ciment. La formation de composés anhydres lors du traitement thermique s'accompagne du retrait de la matrice, ce qui résulte en une création de porosités et de microfissures qui abaissent de manière plus conséquente la rigidité des bétons dont la structure est renforcée par des granulats de grande taille qui bloquent le retrait de la matrice. A la suite de cette transformation, le béton est endommagé de manière irréversible. Au retour à l'ambiante, sa rigidité est plus faible. Si l'on suppose que les effets intrinsèques aux phases mises en jeu entraînent une chute de module, les effets induits irréversibles accentuent cette dernière, et il en résulte une décroissance de module d'Young plus importante (cf. Figure 5.14).

II.1.2.b. Effet de la transformation de la zircon

Comme cela a été dit précédemment, l'influence de la transition de phase de ce composé sur les variations de module peut être de deux ordres, d'abord un effet "direct" provenant des différences de module intrinsèques des phases monoclinique et tétragonale, puis un effet "indirect" lié aux changements volumiques associés. L'état de contrainte autour des particules de zircon est déterminant pour l'intensité de l'effet induit. Les observations mentionnées dans le Chapitre 4 concernant les variations du module dans les deux matériaux électrofondus font état d'une baisse systématique de module lors de la transition m-t au chauffage. L'impact de la transformation inverse est plus variable : dans le THTZ, quelles que soient les conditions de température, on observe une croissance de module, par contre, pour l'AZS, le comportement dépend des conditions de température (vitesse de rampe, température maximale du cycle thermique).

A la montée en température, la baisse de module observée a été attribuée aux effets conjugués des modules intrinsèques des phases monoclinique et tétragonale et des décohésions péri-granulaires causées par la contraction volumique qui accompagne la transformation (effets comparables à ceux illustrés sur la Figure 5.6a). C'est un effet brusque et transitoire qui interrompt la guérison des défauts par les différentiels de dilatation et par la phase vitreuse (cf. Chapitre 4).

Au refroidissement, la transformation inverse t-m se produit dans un matériau dont l'état est non seulement différent de l'état initial, mais aussi de l'état correspondant à la même température lors du chauffage, surtout dans le cas de l'AZS. Le matériau est plus rigide au refroidissement qu'au chauffage, en raison de la guérison des défauts à haute température (1500°C). Ainsi, plus le matériau est rigide au passage de la transition t-m, plus l'endommagement induit par l'expansion volumique associée est important au point d'occulter l'effet "direct" lié aux propriétés de chacune des phases (cf. Figure 5.6c).

Des fissurations radiales autour des grains de zircon au passage de la transition t-m ont ainsi pu être observées au refroidissement par MEBE.^[2]

Ces effets directs et indirects peuvent être schématisés comme sur la Figure 5.15.

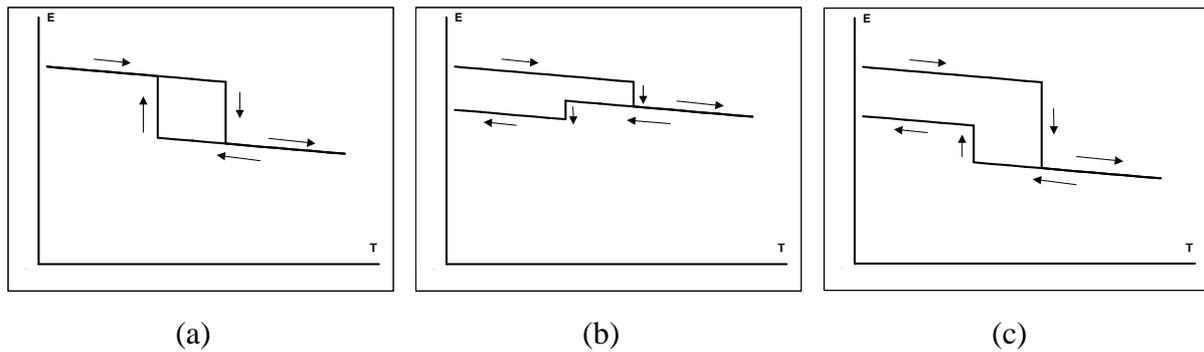


Figure 5.15 : Représentation schématique des effets intrinsèques et induits de la transformation de phase de la zircon : effets intrinsèques (a) ; effets induits (b) ; effets macroscopiques (c)

II.2. Résorption transitoire ou guérison éventuelle de l'endommagement

Ces phénomènes ont été évoqués précédemment dans la présentation du comportement des phases vitreuses et des origines de l'endommagement. Rappelons que le terme "résorption" qualifie une fermeture transitoire des défauts, tandis que la "guérison" désigne une fermeture plus complète, qui nécessite une différence de température plus importante (un apport d'énergie élevé) entre l'état de contrainte nulle à haute température et l'état de début de fissuration du matériau à plus basse température au refroidissement. Plusieurs mécanismes sont bénéfiques dans la résorption ou la guérison de l'endommagement. Citons par exemple :

- les effets mécaniques par différentiels de dilatation entre phases lors du chauffage ;
- l'effet lié aux phases vitreuses dont l'écoulement à haute température facilite leur redistribution, favorise la création de ponts entre les particules, mais également les diffusions de matières.

Rajoutons à ces deux effets ceux de la cristallisation de phases. Ces phénomènes peuvent dans certains cas se superposer. Les effets liés aux phases vitreuses sont néanmoins prépondérants à haute température, ils seront évoqués plus en détail par la suite. L'importance de l'influence de ces phases dépend de leur viscosité, de leur teneur, du taux d'endommagement et de la nature des phases (qui détermine l'étendue des désaccords dilatométriques).

Quelle que soit la nature des phénomènes qui interviennent, l'effet de la fermeture des décohésions sur l'évolution du module d'Young d'un matériau peut être permanent ou transitoire. Dans le cas (atypique) d'une guérison permanente, les variations du module d'Young en fonction de la température pourraient être schématisées comme sur la Figure 5.16.

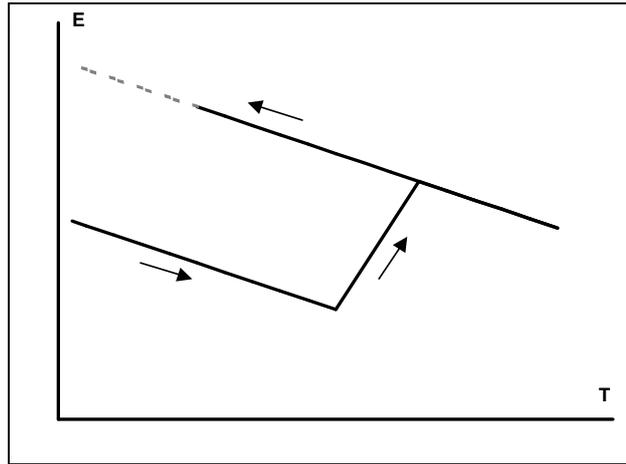


Figure 5.16 : Représentation schématique de l'effet d'une guérison permanente de l'endommagement sur les variations du module d'Young

Cette courbe représente au refroidissement un comportement similaire à celui d'un matériau stable. C'est approximativement le cas de certains échantillons de THTZ (cf. Chapitre 4, Figure 4.22). Il survient néanmoins un endommagement à basse température à la fin du refroidissement à cause des différentiels de dilatation entre les cristaux de zircon de orientations différentes au sein d'un polycristal, et entre les grains polycristallins de zircon et la phase vitreuse environnante. Dans le cas d'une deuxième montée en température jusqu'à 1200°C pour le béton Bau-ULCC on se rapproche également de ce comportement type (cf. Figure 5.17).

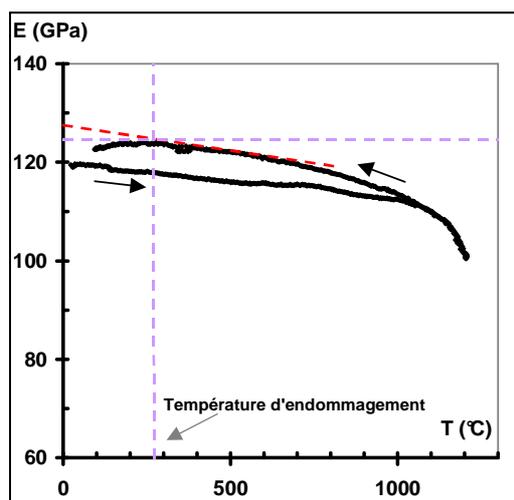


Figure 5.17 : Variations du module d'Young au cours d'une deuxième montée en température jusqu'à 1200°C dans un échantillon de béton Bau-ULCC

II.2.1. Résorption transitoire de l'endommagement

La résorption des défauts peut se faire de manière mécanique (sans le concours d'autres mécanismes physico-chimiques lors de la montée en température), si les différentiels de dilatation des phases en présence le permettent. Citons par exemple le cas de certains échantillons de THTZ situés en milieu de plaque dont la microstructure plus grossière favorise un endommagement plus important et des fermetures de décohésions dès 500°C (cf. Chapitre 4, Figure 4.11). La phase vitreuse étant encore élastique dans ce domaine de température, ce phénomène de fermeture a été attribué à un effet purement mécanique résultant de la dilatation différentielle des grains de zircon monoclinique anisotropes et du verre.

Lors d'un cycle thermique, ces effets sont alors transitoires et les variations du module d'Young suivent schématiquement, soit la courbe en pointillés représentée sur la Figure 5.11, soit la courbe illustrée en Figure 5.18, en comparaison d'un comportement réel (cf. Figure 5.19) observé dans le cas du béton And-LCC lors d'une deuxième montée en température avec palier de 5 h à 900°C. Dès le début du refroidissement, le module d'Young décroît, ce qui indique un simple mécanisme de fermeture de décohésion. Il faut atteindre des températures plus élevées pour obtenir des liaisons plus fortes.

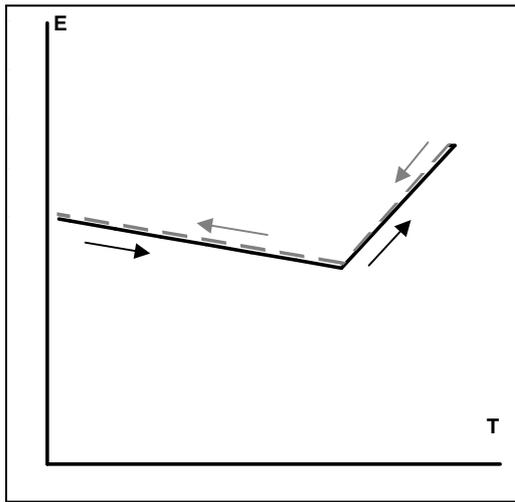


Figure 5.18 : Représentation schématique de l'effet d'une résorption transitoire de l'endommagement sur les variations du module d'Young

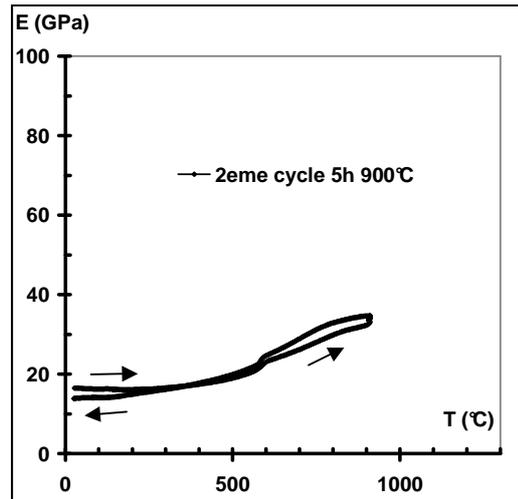


Figure 5.19 : Variations du module d'Young au cours d'une deuxième montée en température jusqu'à 900°C (palier de 5 h) dans le béton And-LCC

II.2.2. Guérison éventuelle par les phases vitreuses

Après la transition vitreuse de la phase intergranulaire contenue dans les électrofondus, la croissance de module d'Young observée a été attribuée à la fermeture des décohésions par les effets conjugués des différentiels de dilatation et de la phase vitreuse. Si l'on se focalise sur l'allure des courbes du module d'Young, lors du refroidissement, en l'absence de toute autre transformation (par exemple pour le cycle jusqu'à 1000°C dans le cas de l'AZS représenté sur la Figure 5.12), on peut constater un réel effet de guérison puisque l'endommagement n'intervient qu'en dessous de 500°C. Pour les cycles à plus haute température, cet effet se poursuit jusqu'aux environs de 1300°C après la transition m-t de la zirconie (qui cause un endommagement du matériau), puis à plus haute température lorsque la viscosité des phases vitreuses est plus faible. L'effet de guérison est alors important, ce qui se traduit par une rigidité élevée du matériau en début de refroidissement (cf. Figure 5.12, cas du cycle 1500°C). C'est un phénomène évidemment plus remarquable dans le cas de l'AZS dont le taux de phase vitreuse est plus élevé.

Dans le cas des bétons, les variations du module au cours de deuxièmes cycles thermiques menés au-dessus de 700°C pour le béton Bau-ULCC et 900°C pour And-LCC présentent, au cours du refroidissement, un endommagement plus différé (par rapport à la température maximale du cycle thermique) en comparaison aux cycles plus basse température

(cf. Chapitre 3, Figure 3.32 et Figure 3.36). La guérison des défauts est donc également importante dans ces cas.

Dans l'un et l'autre type de matériaux, la rigidité passe par un maximum plus ou moins marqué sous les effets contradictoires de la guérison des défauts et de la baisse de viscosité (mais aussi de la cristallisation de phases lors d'une première chauffe dans le cas des bétons), avant de décroître rapidement à haute température lorsque la chute de viscosité s'accroît. L'amplitude de ces effets varie en fonction de la nature et de la teneur en phases vitreuses. La cristallisation de phases concerne surtout les bétons, même si de petites quantités de mullite peuvent se former dans les électrofondus à la suite d'un traitement thermique à haute température.^[3]

Le découplage des effets inhérents aux phases vitreuses seules n'est pas facile dans le cas des bétons, à moins de considérer des cas particuliers. Pour des cycles haute température jusqu'à 1500°C, si l'on considère le second cycle en supposant que toutes les transformations physico-chimiques se sont déroulées lors de la première montée en température, alors, l'effet des phases vitreuses est plus important dans le cas du béton base andalousite. On note en effet une tendance à la guérison des défauts (cf. Chapitre 3, Figure 3.29). Dans le cas de cycles menés jusqu'aux températures intermédiaires, par exemple jusqu'à 900°C, le béton base bauxite semble plus sensible aux effets des phases vitreuses (cf. Figure 5.20 et Figure 5.21). Nous avons en effet vu dans le Chapitre 3 que l'augmentation isotherme de module est majoritairement due à l'effet des phases vitreuses qui contribue à une rigidité plus importante et à un endommagement à plus basse température au refroidissement.

A haute température, la faible viscosité des phases vitreuses facilite leur écoulement et une meilleure redistribution au sein du matériau, ce qui permet la formation de ponts vitreux dans les interstices existant auparavant (fissurations, décohésions). Grâce à ce mécanisme de guérison, les matériaux traités à haute température présentent des valeurs de module d'Young en début de refroidissement plus élevées que lors de la montée en température.

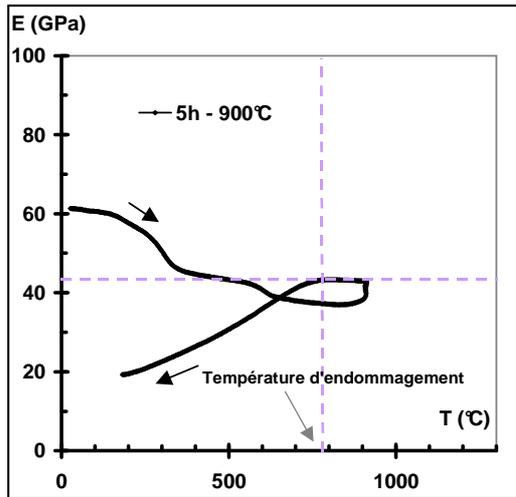


Figure 5.20 : Variations du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 900°C dans un échantillon de béton And-LCC

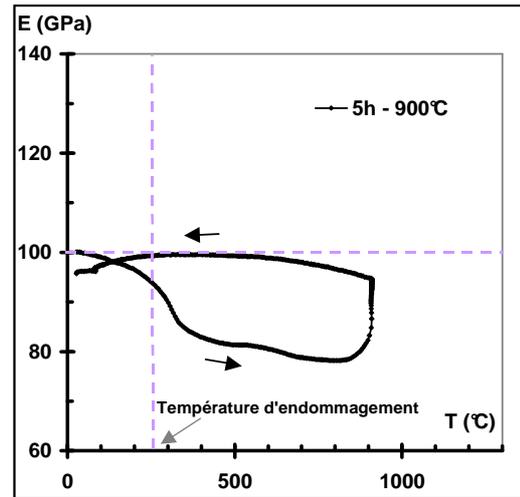


Figure 5.21 : Variations du module d'Young au cours d'un cycle thermique jusqu'à 900°C dans un échantillon de béton Bau-ULCC

II.3. Module d'Young et endommagement d'origine thermique : cas général

Au vu de tous les mécanismes élémentaires évoqués ci-dessus, si l'on considère un matériau initialement endommagé par différentiel de dilatation lors du refroidissement d'un cycle thermique antérieur, les variations de son module d'Young en fonction de la température peuvent être schématisées comme sur la Figure 5.22. En liaison avec cette évolution générale type du module d'Young, les effets microstructuraux correspondants au sein du matériau sont illustrés sur la Figure 5.23. D'une manière générale, en l'absence de transformations microstructurales majeures, la rigidité macroscopique d'un matériau endommagé est caractérisée par des effets purement mécaniques et par des mécanismes de guérison liés à la présence de phases vitreuses.

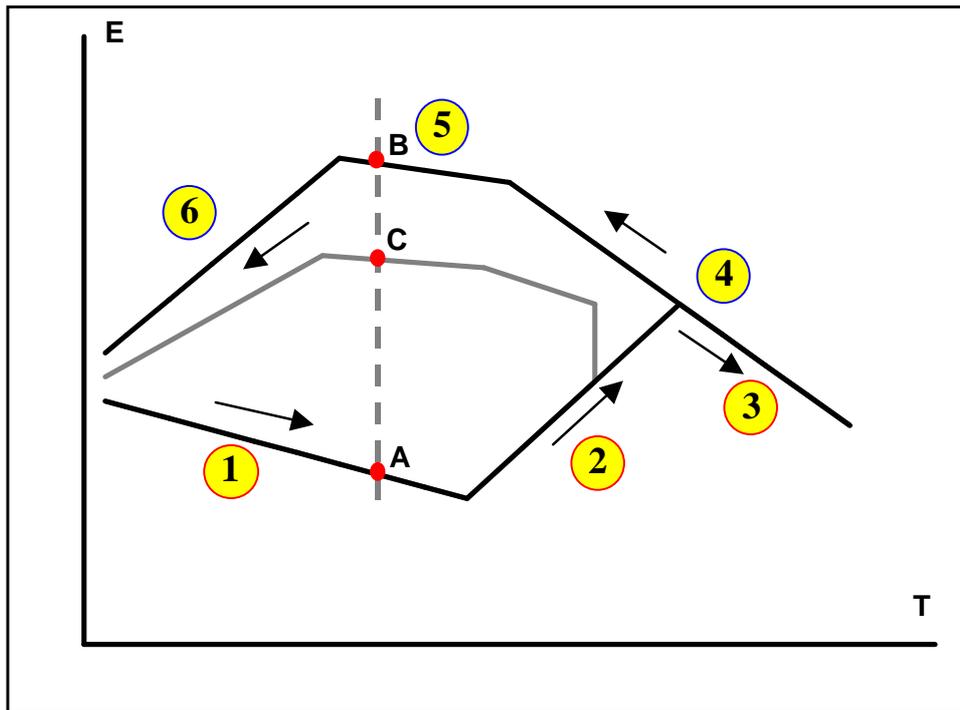


Figure 5.22 : Représentation schématique des variations en fonction de la température du module d'Young d'un matériau qui subit un endommagement

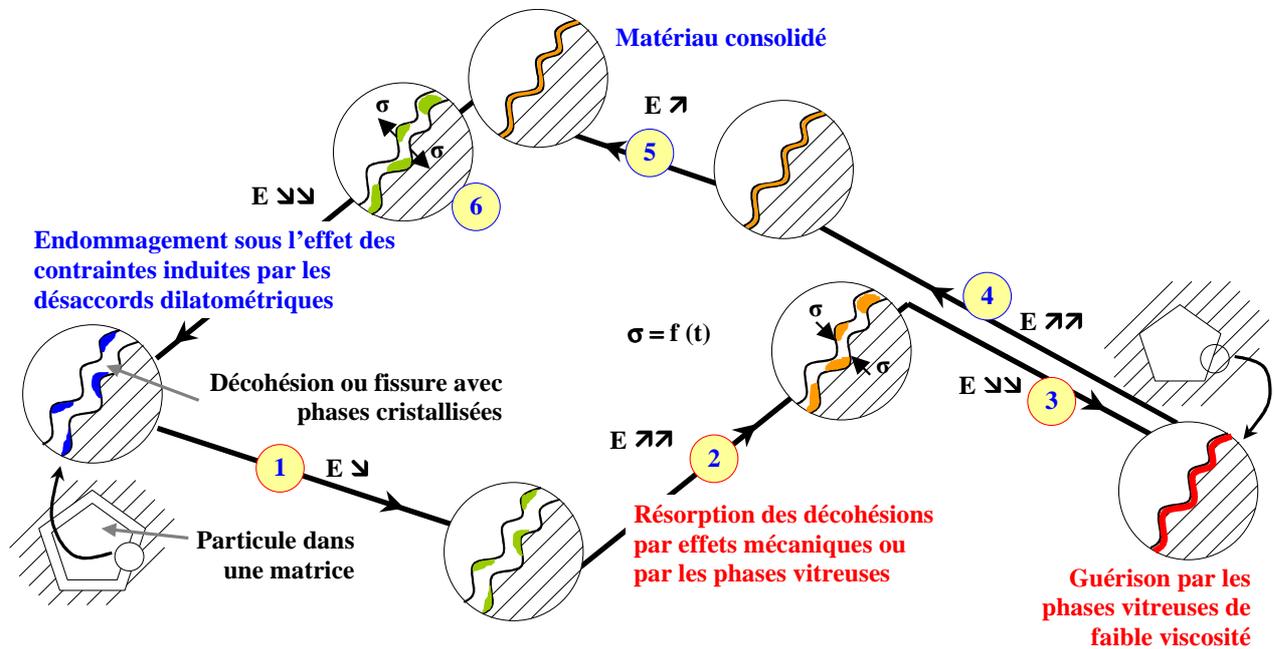


Figure 5.23 : Schéma illustrant à l'échelle des particules les effets mécaniques responsables des changements du module d'Young en fonction de la température dans un matériau endommagé

La courbe type de la Figure 5.22 illustre le comportement général rencontré dans l'étude des propriétés d'élasticité de matériaux hétérogènes avec des décohésions entre phases rigides entre lesquelles sont de plus intercalées des phases vitreuses. Pour des cycles thermiques menés à haute température, 6 étapes peuvent être identifiées. Elles sont en concordance avec celles décrites sur la Figure 5.23. Ces différentes étapes impliquent :

- Etape 1, décroissance de module. Cette dernière est l'évolution normale en fonction de la température du module d'Young.
- Etape 2, croissance du module. Elle correspond à des effets dilatométriques différentiels qui entraînent une tendance au rapprochement purement mécanique des lèvres des fissures ainsi que des fermetures de décohésions. Ces effets mécaniques peuvent être renforcés par la présence éventuelle d'une phase vitreuse.
- Etape 3, chute de module. Les phases vitreuses devenant très peu visqueuses, les propriétés d'élasticité s'effondrent. A l'issue de cette étape, les contraintes sont supposées être relaxées, et les défauts sont guéris par la formation de ponts vitreux. Les phases vitreuses sont mieux redistribuées à travers le matériau.
- Etape 4, croissance de module. La composante d'élasticité recommence à augmenter suivant la tendance de la viscosité des phases vitreuses. Le matériau est ainsi plus rigide à la fin de cette étape car il a bénéficié de la guérison de défauts à haute température.
- Etape 5, croissance régulière du module similaire à celle d'un matériau stable et augmentation de l'état de contraintes internes due aux différentiels de dilatation.
- Etape 6, baisse de module due au développement d'un endommagement lorsque les contraintes internes atteignent une valeur critique. Lors de traitements thermiques ultérieurs, les variations du module d'Young d'un tel matériau décrivent continuellement le cycle de la Figure 5.22.

Pour des cycles thermiques menés à des températures intermédiaires, le cycle décrit est similaire, sauf que l'étendue de la guérison des défauts à haute température est moins importante et conduit à une plus faible rigidité au début du refroidissement. On observe également une croissance isotherme du module d'Young en cours de vieillissement (courbe

en clair sur la Figure 5.22), preuve que la guérison des défauts se poursuit à température constante.

Les illustrations des Figure 5.22 et Figure 5.23 peuvent s'appliquer aux première et deuxième montées en température dans le cas des électrofondus et des bétons respectivement. Si la transformation de phase de la zirconie est exclue, alors le module d'Young des électrofondus suit ces différentes courbes en fonction de la température de traitement. Ces courbes s'appliquent également aux bétons subissant un traitement thermique à la suite d'une première montée en température au cours de laquelle toutes les transformations physico-chimiques se sont déroulées (cycles haute température). Comparé à And-LCC, le comportement du béton Bau-ULCC est plus décalé vers les hautes températures, en ce sens que pour un cycle thermique mené jusqu'à 1200°C par exemple, la courbe du module décrit le cycle en traits pleins pour Bau-ULCC et en pointillés pour And-LCC.

Si l'on considère deux échantillons de réfractaires ayant pour l'un subi un traitement thermique jusqu'au point A et pour l'autre jusqu'au point B (cf. Figure 5.22), étant donné les différences d'histoire thermique et de module d'Young, ces deux échantillons auront a priori des comportements mécaniques différents. L'échantillon en B est non seulement plus rigide grâce à la guérison des défauts à haute température, mais il pourrait également développer des propriétés mécaniques différentes de celles de A suivant la nature des transformations à haute température. Un échantillon pris dans la position C est moins rigide que B puisque la température maximale de son traitement thermique est plus basse, ce qui a rendu le processus de guérison des décohésions moins complet. L'impact de ces effets sur le comportement mécanique sera évoqué dans la dernière partie de ce chapitre.

III. Corrélations avec le comportement mécanique

Les études faites en échographie ultrasonore présentent une chute de module lors des phases d'endommagement du matériau traduisant l'amplitude du phénomène responsable de cette évolution. Un certain nombre de phénomènes influençant les propriétés d'élasticité des réfractaires ont été décrits ci-dessus, de même que leurs influences prévisibles sur le

comportement mécanique. Nous évoquons ici à titre d'illustrations quelques résultats de comportement mécanique obtenus dans les autres études du programme PROMETHEREF.

III.1. Cas des bétons

Dans le cas des bétons, l'endommagement plus important observé en fin de refroidissement dans And-LCC est attribué aux plus forts désaccords dilatométriques entre les phases constitutives. Cet endommagement fait suite à la fissuration qui se produit lors de l'étape de déshydratation (ou accessoirement à un autre type d'endommagement), et qui serait complètement ou partiellement résorbé par le traitement à haute température. Rappelons par ailleurs que cette première phase d'endommagement est également plus importante dans le cas de And-LCC, dont la teneur en ciment est plus élevée. Le béton base bauxite est plus rigide à température ambiante, et de plus il s'endommage moins que And-LCC à la suite de traitements thermiques. En service, And-LCC et Bau-ULCC ne devraient donc pas présenter des comportements thermomécaniques similaires.

L'analyse du comportement en flexion^[4] ou en traction^[5] des bétons étudiés montre une bonne corrélation avec ces observations. La Figure 5.24 présente l'évolution de la contrainte à rupture et du module d'élasticité apparent en flexion à température ambiante d'échantillons des deux bétons préalablement traités thermiquement à différentes températures.

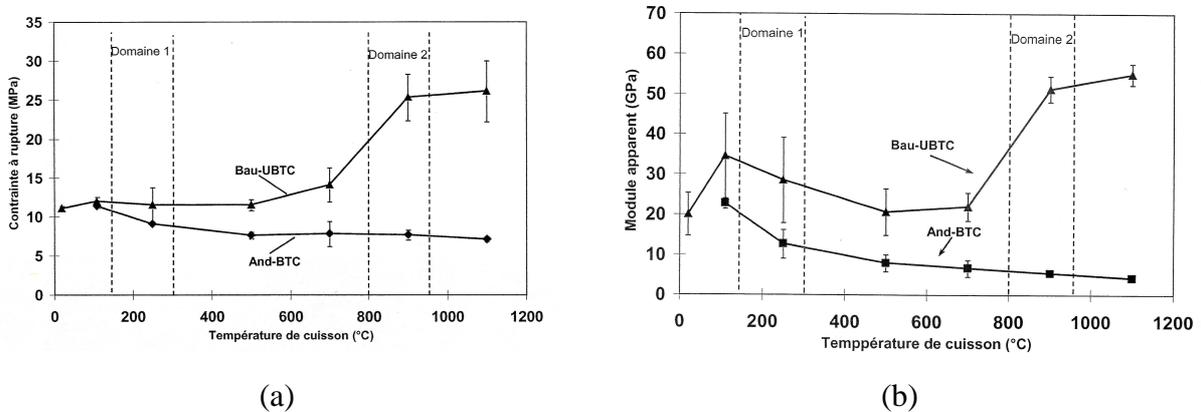


Figure 5.24 : Variations de la contrainte à rupture (a) et du module d'Young apparent (b) en flexion en fonction de la température de pré-cuisson dans les bétons And-LCC et Bau-ULCC^[4]

Il en ressort que pour des températures de pré-cuisson allant jusqu'à 1100°C, tandis que And-LCC exhibe un comportement toujours plus endommageable lorsque la température augmente, le béton Bau-ULCC présente une croissance de ses propriétés mécaniques entre 900 et 1100°C. Outre les évolutions microstructurales au sein des matrices, l'origine de cette différence de comportement peut se trouver dans le meilleur ancrage matrice – granulats observé dans le cas de la bauxite grâce à la présence de phases vitreuses autour de 900°C.

Le comportement en traction (cf. Figure 5.25)^[5] fait état d'une rigidité plus importante dans le cas du béton base bauxite et révèle une baisse de rigidité progressive avec la température de cuisson pour le béton And-LCC. Notons ici une bonne adéquation entre les valeurs du module d'Young calculées à partir des essais de traction et celles obtenues par échographie ultrasonore en fin de cycle thermique.

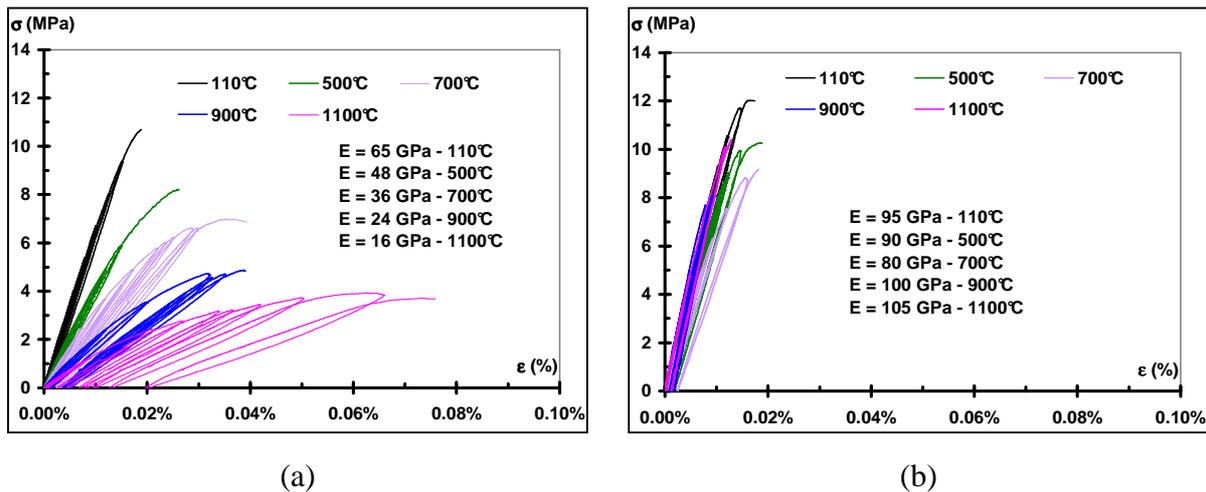


Figure 5.25 : Comportement en traction à température ambiante après cuisson à différentes températures des bétons And-LCC (a) et Bau-ULCC (b)^[5]

Les deux bétons passent généralement d'un comportement linéaire élastique à un comportement non linéaire avec déformation permanente dû à un état endommagé résultant du traitement thermique. Le béton base bauxite est beaucoup moins tolérant à la déformation, et de plus, tel que cela a été constaté en échographie ultrasonore et par des essais de flexion, il est beaucoup plus rigide après traitement thermique au dessus de 900°C grâce à l'apport des phases vitreuses, des transformations microstructurales et au caractère rugueux et poreux de la bauxite.

Dans un contexte industriel, le choix d'un matériau pour une application appropriée n'est pas seulement guidé par sa résistance, mais aussi par le type de sollicitations appliquées : les chargements à contraintes imposées, les chargements à déformations imposées (plus fréquents dans les structures réfractaires) ou une combinaison de ces deux types de sollicitation.^[6,7] Dans le cas des centrales thermiques où il existe un gradient de température dans la paroi du revêtement réfractaire ainsi que des transitoires thermiques, le type de sollicitation mécanique prédominant serait des chocs thermiques, donc des charges à déformations contrôlées. Compte tenu de son aptitude plus importante à la fissuration lors de traitements thermiques, le béton base andalousite devrait présenter une plus grande résistance aux chocs thermiques.

Nous avons vu précédemment que l'histoire thermique du matériau influence ses propriétés d'élasticité. Considérons par exemple deux échantillons du béton base andalousite qui à l'origine sont cuits à 1200°C, et qui subissent des essais de flexion 4 points dans deux conditions différentes correspondant aux points A et B des Figure 5.22 et Figure 5.26 :

- A, montée en température jusqu'à 800°C puis essai,
- B, montée en température jusqu'à 1200°C, palier 5 h, refroidissement jusqu'à 800°C puis essai.

La Figure 5.27 présente les résultats obtenus.^[8] Les irrégularités au pied de courbe proviennent de l'expérimentation, notamment des phénomènes de mise en place des rouleaux de chargement sur l'éprouvette. Dans la condition A, le matériau présente un comportement plus non linéaire avec un adoucissement marqué, conséquence de l'endommagement causé par le premier cycle thermique. Dans le cas B, cet endommagement a été résorbé pendant la montée en température et lors du palier. Ainsi, avant que l'endommagement ne survienne de nouveau à la fin de ce second cycle, le matériau bénéficie d'un état plus rigide. On peut constater une bonne cohérence entre ces évolutions et les résultats obtenus par échographie ultrasonore.

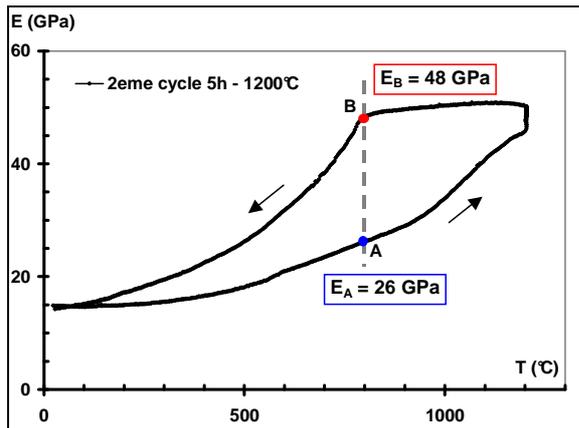


Figure 5.26 : Variation du module d'Young d'un échantillon du béton And-LCC au cours d'un deuxième cycle thermique jusqu'à 1200°C (palier 5 h)

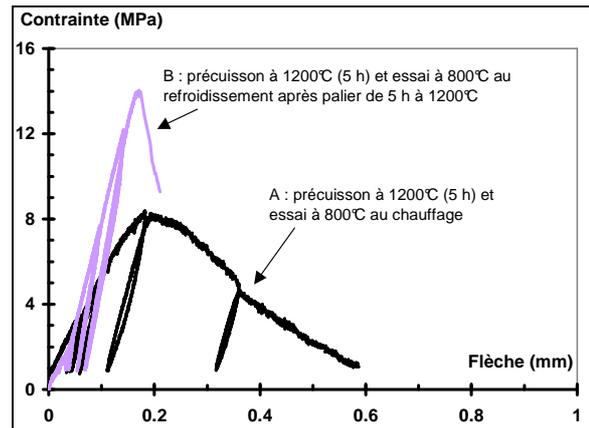


Figure 5.27 : Comportement en flexion 4 points de deux échantillons du béton And-LCC à histoires thermiques différentes^[8]

III.2. Cas des électrofondus

L'endommagement identifié dans l'AZS et le THTZ provient de la transformation allotropique de la zircone et des différentiels de dilatation qui induisent des contraintes internes. Le processus d'élaboration de ces matériaux ainsi que l'étape d'attrempage dans les fours verriers sont largement influencés par ces deux phénomènes. Il en est de même des effets liés à la phase vitreuse intergranulaire qui sert à absorber les différentes contraintes.

Considérons des échantillons d'AZS analysés en flexion 4 points et présentant initialement les caractéristiques suivantes décrites sur la Figure 5.22 en A, B et C :

- A, montée en température jusqu'à 1100°C puis essai,
- B, montée en température jusqu'à 1500°C, palier 1 h, refroidissement jusqu'à 1100°C puis essai,
- C, montée en température jusqu'à 1400°C, palier 1 h, refroidissement jusqu'à 1100°C puis essai.

Sur la Figure 5.28, on peut également visualiser les points A et B dans le cas d'un traitement thermique jusqu'à 1500°C. Les résultats présentés sur la Figure 5.29^[2] font état d'une baisse de rigidité allant dans le sens des effets décrits sur la courbe de la Figure 5.22 qui généralise toutes les observations faites en ce qui concerne les variations de module d'Young

dans les matériaux réfractaires étudiés. L'évolution de la rigidité apparente des échantillons, R_A ou R_B , est en bonne adéquation avec les valeurs de module d'Young, E_A et E_B , déterminées par échographie ultrasonore.

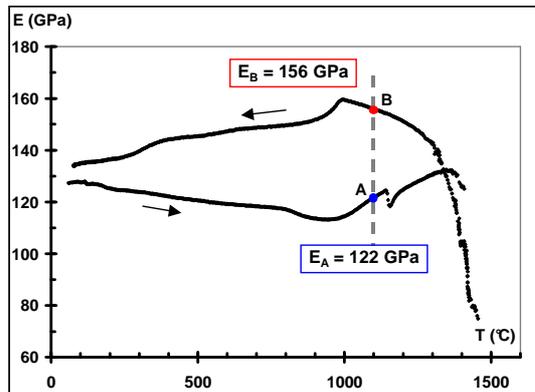


Figure 5.28 : Variation du module d'Young d'un échantillon d'AZS au cours d'un deuxième cycle thermique jusqu'à 1500°C

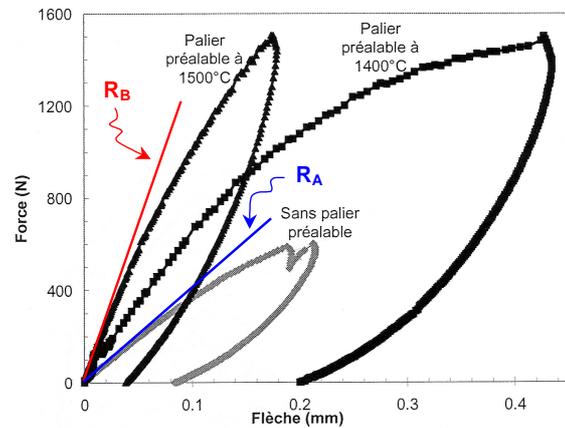


Figure 5.29 : Comportement en flexion 4 points à 1100°C de trois échantillons d'AZS à histoires thermiques différentes^[2]

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de faire le point sur toutes les observations faites sur les variations du module d'Young dans les réfractaires étudiés. L'accent a été mis sur le caractère générique de l'endommagement qui, finalement, est un paramètre incontournable dans le domaine des réfractaires, que ce soit dans les processus d'élaboration ou lors de l'utilisation en service. En plus de certaines transformations physico-chimiques, le rôle crucial des phases vitreuses dans la résorption de l'endommagement a été discuté. Grâce à quelques exemples illustratifs du comportement mécanique des matériaux, des corrélations concluantes ont été établies, montrant l'apport de la détermination in-situ des variations du module d'Young en fonction de la température à la connaissance du comportement des réfractaires.

Références bibliographiques du Chapitre 5

1. **E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie**, *Phase diagrams for ceramists* M. K. Reser, 2nd ed., (1964, réimpr., Columbus: The American Ceramic Society, 1969).
2. **E. Lataste**, *Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation mécanique* Thèse de Doctorat Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
3. **C. Gault et G. Petitjean**, "Propriétés élastiques à haute température de réfractaires utilisés en verrerie," *Rivista della Staz. Sper. Vetro* N° 5 (1982): pp. 147-152.
4. **H. Marzagui**, *Etude de deux bétons réfractaires silico-alumineux : microstructures et comportements thermomécaniques en traction et en flexion* Thèse de Doctorat Université de Toulouse III, (2005).
5. **M. Ghassemi Kakroudi**, *Comportement en traction à haute température de bétons réfractaires* Thèse de Doctorat Université de Limoges, (soutenance prévue en 2007).
6. **C. A. Schacht**, "Thermomechanical behavior of refractories ," *Key Engineering Materials* Vol. 88 (1993): pp. 193-218.
7. **C. A. Schacht**, "Thermomechanical design considerations for castables linings," *Journal of the Canadian Ceramic Society* Vol. 66, N° 3 (1997): pp. 175-182.
8. **H. Marzagui et T. Cutard**, CROMeP, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Communication privée, (2005).

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés d'élasticité de deux bétons réfractaires et de deux réfractaires électrofondus, deux types de matériaux représentatifs de deux grandes catégories de réfractaires. Des informations essentielles quant au comportement général des réfractaires hétérogènes ont ainsi pu être obtenues.

A travers des essais d'échographie ultrasonore à haute température, le suivi in situ des variations du module d'Young en fonction de la température a été réalisé. Le comportement des bétons réfractaires (l'un à base de bauxite et l'autre à base d'andalousite) et des électrofondus (un AZS et un THTZ) s'est révélé particulièrement influencé par les transformations de phases et les phénomènes d'endommagement et d'écoulement de phases vitreuses.

On retrouve dans les deux bétons les comportements classiquement décrits et dépendant de plusieurs phénomènes :

- la déshydratation des hydrates issus de la prise hydraulique du ciment ;
- la cristallisation de nouvelles phases ;
- la guérison des défauts à haute température par les phases vitreuses de faible viscosité et le frittage ;
- l'endommagement causé par les hétérogénéités de dilatation entre les constituants.

Ces effets concernent particulièrement les cycles haute température (1500°C). Dans les domaines de "températures intermédiaires" ($\leq 1200^\circ\text{C}$), plusieurs transformations physico-chimiques interviennent, et les deux monolithiques présentent une instabilité plus ou moins importante suivant la nature des constituants et des mécanismes mis en jeu. L'effet de cette instabilité ne s'est pourtant pas révélé très important sur le module d'Young.

Les deux bétons présentent néanmoins des comportements différents, particulièrement du point de vue de l'endommagement qui se produit lors du refroidissement au cours de traitements thermiques sous l'influence de désaccords dilatométriques. Ceci tient à la nature de leurs constituants et surtout des granulats.

Les granulats d'andalousite présentent une importante anisotropie de dilatation qui favorise le développement de contraintes internes, qui, couplées au caractère faible des liaisons avec la matrice (la surface lisse des cristaux d'andalousite n'est en effet pas propice à une bonne adhérence avec la matrice environnante), contribuent à l'apparition d'un endommagement récurrent quelle que soit la température maximale du traitement thermique. Cet endommagement a pu être mis en évidence par des observations microstructurales après traitements thermiques du béton, mais également par des essais d'échographie ultrasonore sur des échantillons compactés de poudre d'andalousite.

Les grains de bauxite polycristallins, que nous pouvons donc considérer comme isotropes, présentent une microstructure poreuse qui favorise une bonne adhérence (renforcée par l'effet des phases vitreuses à haute température) avec la matrice. Il en résulte un endommagement moindre en comparaison du béton à base d'andalousite. Les résultats d'essais mécaniques réalisés par ailleurs sur ces deux bétons sont en adéquation avec ces observations et mettent en évidence un comportement plus endommageable et plus tolérant à la déformation pour le béton à base d'andalousite. Pour une utilisation dans un contexte de chocs thermiques, ce dernier présenterait donc de meilleures performances. Les résultats d'échographie ultrasonore pour des cycles thermiques réalisés jusqu'aux températures intermédiaires semblent montrer par ailleurs que le béton à base de bauxite devient plus sensible à l'endommagement lorsque des traitements isothermes de longues durées sont effectués. Cet effet est attribué à diverses transformations microstructurales dont la formation de mullite qui peut s'accompagner d'une expansion volumique importante entraînant des fissurations.

Le comportement des matériaux électrofondus est, quant à lui, influencé par :

- la transformation allotropique de la zircone ;
- la viscosité de la phase silico-alumineuse intergranulaire ;
- les désaccords dilatométriques ;
- la topologie microstructurale.

Les deux électrofondus présentent un comportement similaire au chauffage, avec, à basse température, des phénomènes de résorption "mécanique" de l'endommagement sous l'effet des différentiels de dilatation entre les particules anisotropes de zircone monoclinique ou entre celles-ci et la phase vitreuse. A plus haute température, on retrouve les effets intrinsèques (pris en compte dans des calculs de prédiction par un modèle analytique simple) et induits de la transition m-t de la zircone qui vont dans le sens d'une décroissance de module, suivie par les effets de guérison de la phase vitreuse de viscosité plus faible. Ces mécanismes de guérison sont plus importants dans l'AZS qui présente un taux de phase vitreuse plus important en comparaison au THTZ. Au début du refroidissement, on constate dans le cas de l'AZS, pour des cycles haute température, une rigidité importante qui est en fait propice à un endommagement lors de la transition t-m de la zircone. Cette dernière s'accompagne en effet d'une expansion volumique des particules de zircone, qui induit une fissuration, majoritairement au sein des particules d'eutectique alumine – zircone. Les cycles plus basse température, ne conduisant qu'à une guérison partielle et présentant une rigidité plus faible en début de refroidissement, font plutôt état d'une croissance de module, l'expansion volumique dans ce cas permet de résorber les défauts. C'est ce type de comportement qui a été constaté dans le cas du THTZ à toutes les températures de traitements. Le caractère anisotrope des particules de zircone monoclinique est responsable de l'endommagement en fin de cycle thermique observé dans les deux types de matériaux, quelle que soit la température maximale du traitement. L'émission acoustique a pu être mise à profit dans la caractérisation qualitative de l'apparition de ces endommagements. Un endommagement post-traitement thermique, attribué à plusieurs mécanismes possibles dont de la fatigue statique, a par ailleurs été constaté dans le cas du THTZ.

Finalement, nous avons mis en évidence le caractère générique des effets de l'endommagement et des phases vitreuses (communs aux deux familles de réfractaires) qui

peuvent être généralisés à tous les réfractaires hétérogènes, matériaux par essence endommagés au cours de traitements thermiques, surtout par l'effet des différentiels de dilatation. L'histoire thermique du matériau exerce une forte influence sur le comportement mécanique, conclusion importante tirée des essais d'échographie ultrasonore et confirmée par des essais mécaniques statiques réalisés par ailleurs dans d'autres études sur les mêmes matériaux. La mesure dynamique du module d'Young par échographie ultrasonore s'est donc révélée être une technique de prédiction du comportement mécanique et de pré-définition des essais mécaniques pertinents à réaliser.

Dans la suite de ce travail, il serait intéressant d'exploiter et d'interpréter quantitativement les résultats d'émission acoustique réalisés in situ. Ceci permettrait de mieux localiser et de cibler l'importance de chacun des phénomènes induits par les traitements thermiques dans le comportement des réfractaires étudiés. Par ailleurs, une modélisation plus appropriée du comportement des matériaux à partir des propriétés intrinsèques des constituants, prenant en compte les particularités microstructurales des réfractaires telles que la topologie microstructurale, l'anisotropie de certaines phases ou le caractère multiphasé, ainsi que les décohésions aux interfaces, constituerait une meilleure base de prédiction. Une analyse plus poussée des mesures du coefficient d'atténuation apporterait en plus des éléments quant aux paramètres de viscosité qui interviennent dans le comportement de ces réfractaires.

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Evaluation de l'atténuation

Une onde acoustique se propageant le long d'un matériau subit un amortissement inhérent à son atténuation. L'amplitude et l'intensité de l'onde diminuent avec la distance. Outre les phénomènes de diffraction de l'onde, l'atténuation est liée soit à l'absorption (une partie de l'onde est convertie en chaleur), soit à la diffusion (une partie de l'onde est propagée dans des directions autres que celle de l'onde incidente) par le matériau. Le coefficient d'atténuation est donc la somme d'un terme d'absorption (proportionnel à la fréquence) et d'un terme de diffusion (fonction de l'anisotropie et de la structure du matériau). Dans les solides, les phénomènes d'absorption sont principalement causés par le frottement intérieur et les phénomènes d'hystérésis. Les solides hétérogènes présentant des propriétés acoustiques différentes entre l'inclusion et la matrice environnante sont également le siège de phénomènes de diffusion. Cette perte énergétique dépend de facteurs tels que la nature de l'onde, l'anisotropie du matériau, la densité des inclusions et de la matrice, mais aussi du rapport λ/D entre la longueur d'onde (λ) et la dimension moyenne des inclusions (\bar{D}).^[1,2]

En l'absence de tout phénomène de diffraction, la décroissance de l'amplitude d'une onde incidente d'une valeur A_0 à une valeur A au bout d'une distance r peut être exprimée par la relation :

$$A = A_0 \cdot e^{-\alpha \cdot r} \quad \text{Equation A.1}$$

où α représente le coefficient d'atténuation du matériau considéré.

Considérons le signal d'échographie ultrasonore représenté sur la Figure 2.5 (cf. Chapitre 2) qui permet de visualiser les trois premiers échos.

Les deux milieux de propagation sont différents et caractérisés par différentes impédances acoustiques (Z_1, Z_2). L'impédance acoustique Z d'un milieu est définie comme le produit de la masse volumique et de la vitesse de phase du mode de vibration considéré. Dans le cas d'une propagation en mode barre longue, l'expression de Z fait intervenir la section S du milieu considéré (cf. Equation A.2).

$$Z = \rho \cdot V \cdot S \quad \text{Equation A.2}$$

L'onde incidente qui arrive au niveau de l'interface est pour partie réfléchiée et pour partie transmise. Les coefficients de réflexion (R_{12}) et de transmission (T_{12}) entre les milieux 1 et 2 en incidence normale peuvent alors être exprimés en fonction des impédances acoustiques par les expressions :^[3]

$$R_{12} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} \quad \text{Equation A.3}$$

$$T_{12} = \frac{2Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad \text{Equation A.4}$$

Les amplitudes A_0, A_1, A_2 et A_3 correspondent respectivement à l'onde incidente, au premier écho d'interface et aux premier et deuxième échos de fond dans l'échantillon. A partir des amplitudes de ces échos il est possible de déterminer l'atténuation de l'onde dans le matériau considéré. A_0, A_1, A_2 et A_3 peuvent être exprimées en fonction des coefficients de réflexion et de transmission, pour une fréquence f donnée, par les relations^[4] :

$$A_1(f) = A_0(f) \cdot R_{12}(f) \quad \text{Equation A.5}$$

$$A_2(f) = A_0(f) \cdot [T_{12}(f) \cdot T_{21}(f)] \cdot e^{-2 \cdot \alpha \cdot L} = A_0(f) \cdot [1 - [R_{12}(f)]^2] \cdot e^{-2 \alpha \cdot L} \quad \text{Equation A.6}$$

$$A_3(f) = A_0(f) \cdot \left[1 - [R_{12}(f)]^p \right] \cdot R_{12}(f) \cdot e^{-4 \cdot \alpha \cdot L} \quad \text{Equation A.7}$$

où,

$$[R_{12}(f)]^p + [T_{12}(f) \cdot T_{21}(f)] = 1 \quad \text{Equation A.8}$$

Le coefficient d'atténuation peut alors être déduit par l'expression :

$$\alpha(f) = \frac{1}{2 \cdot L} \cdot \text{Ln} \left[\frac{A_1(f) \cdot [A_2(f)]^p}{A_3(f) \cdot \left[[A_2(f)]^p + A_1(f) \cdot A_3(f) \right]} \right] \quad \text{Equation A.9}$$

Annexe 2 : Considérations autour du coefficient de réflexion pour l'optimisation de la géométrie des éprouvettes

Pour cette annexe, on se référera à la Figure 2.5 du Chapitre 2. Dans l'hypothèse d'une proportionnalité entre les amplitudes des signaux et les pressions acoustiques et en l'absence de toute atténuation dans le matériau, les relations suivantes entre A_0 , A_1 , A_2 et A_3 et le coefficient de réflexion R peuvent être considérées :

$$A_1 = A_0 \cdot R \quad \text{Equation A.10}$$

$$A_2 = A_0 \cdot (1 - R^2) \cdot (-1) \quad \text{Equation A.11}$$

$$A_3 = A_0 \cdot (1 - R^2) \cdot (-R) \cdot (-1)^2 \quad \text{Equation A.12}$$

Ainsi, pour un coefficient de réflexion variant entre -1 et 1 , la Figure A. 1 présente (en traits pleins) la variation théorique des amplitudes de ces échos en fonction de celle de l'onde incidente.

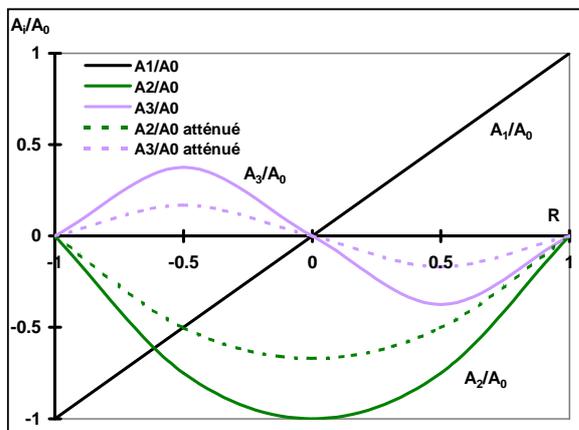


Figure A. 1 : Variation des amplitudes A_1 , A_2 et A_3 par rapport à A_0 en fonction du coefficient de réflexion R

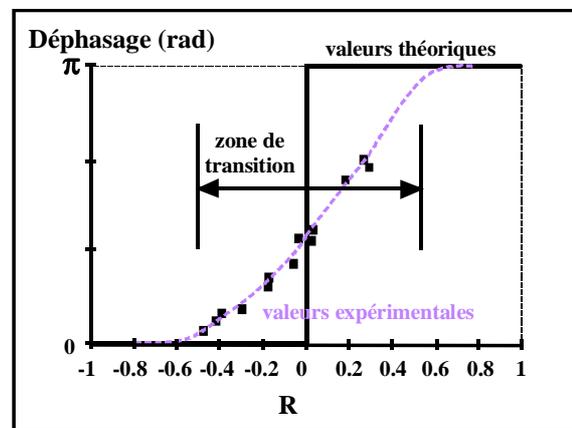


Figure A. 2 : Variation en fonction du coefficient de réflexion du déphasage entre l'écho d'interface (A_1) et le premier écho de fond (A_2)^[5,6]

La valeur du coefficient de réflexion et donc des impédances acoustiques des milieux de propagation (cf. Equation A.3), détermine le signe de l'amplitude de l'écho et son déphasage par rapport à l'onde incidente. La mesure du temps de retard entre deux échos peut

se faire invariablement sur des échos en phase ou en opposition de phase. L'exactitude de la mesure est cependant tributaire des conditions de déphasage. La Figure A. 2 présente l'évolution du déphasage entre l'écho d'interface (A_1) et le premier écho de fond (A_2) en fonction du coefficient de réflexion.^[5,6] Expérimentalement, le déphasage décrit une zone de transition autour de $R = 0$ dans laquelle il passe progressivement de 0 à π sans discontinuité (courbe théorique). Il convient donc de se rapprocher au mieux des pôles 0 et π et de s'éloigner de cette zone, afin de réduire les erreurs dues au déphasage. Une valeur de R proche de $0,5$ en valeur absolue serait donc appropriée pour obtenir des amplitudes d'échos satisfaisantes pour les calculs.

A ces considérations de déphasage, il faut rajouter celles de l'atténuation propre du matériau ou causée par un traitement quelconque, et du rapport signal sur bruit qui détermineront l'amplitude réelle observée. L'effet de l'atténuation tend à minimiser les amplitudes A_2 et A_3 des échos de fond dans le matériau (cf. Figure A.3).

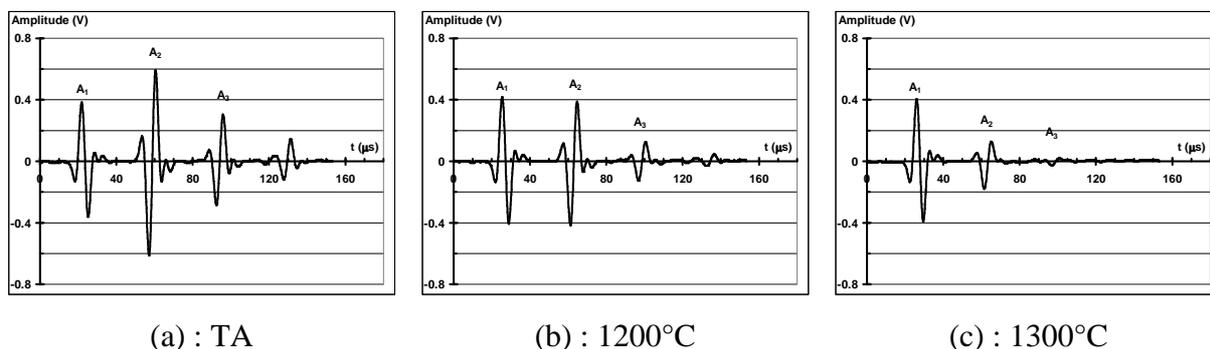


Figure A.3 : Diminution progressive des amplitudes des échos de fond A_2 et A_3 au sein d'un électrofondu AZS en fonction de la température à cause de l'atténuation croissante

Afin de conserver une amplitude d'échos de fond assez importante, la valeur du coefficient de réflexion serait ainsi plutôt décalée vers $\pm 0,4$ (courbe en pointillés sur la Figure A. 1

Toutes ces considérations sur le coefficient de réflexion sont prises en compte par des ajustements au niveau de la section du guide d'onde et des dimensions latérales de l'éprouvette.

Annexe 3 : Transformations microstructurales dans l'andalousite

Le comportement de ce granulats en fonction de la température est assez complexe. La discussion sera menée par intervalles de température distincts afin d'apporter le plus de clarté possible à tous les éléments. Les différents phénomènes rencontrés seront successivement présentés pour les plages de température suivantes : 20-900°C, 900-1200°C et 1200-1500°C.

Domaine 20-900°C : effet de la transition α - β du quartz

La Figure A.4 présente le comportement dilatométrique de deux échantillons pressés d'andalousite traités à 700 et 900°C. Ce sont de petites barrettes de 10 mm de longueur découpées dans les pastilles pressées sans aucun pré-traitement.

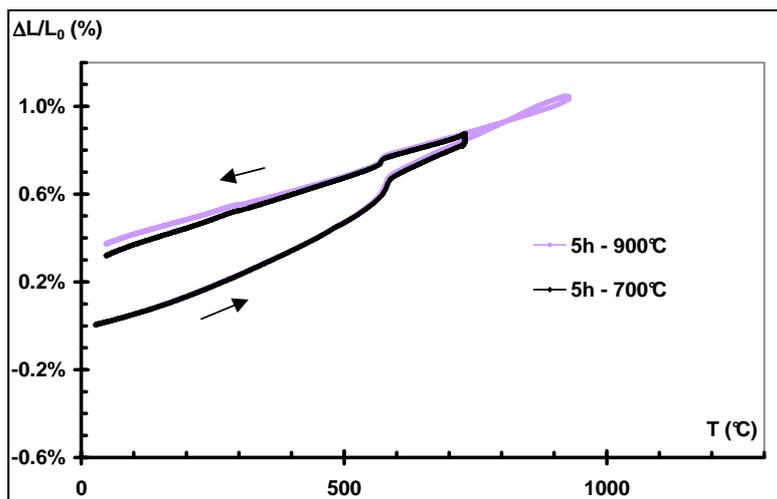


Figure A.4 : Analyse dilatométrique d'échantillons pressés d'andalousite au cours de cycles thermiques jusqu'à 700°C et 900°C (palier 5h)

Mentionnons pour commencer, l'expansion dilatométrique entre 500 et 600°C qui correspond à la transition du quartz α vers le quartz β qui se produit à 573°C. Cette transformation est en effet associée à une expansion volumique intrinsèque de 0,8%.^[7] Ce phénomène entraîne ici une expansion linéaire d'environ 0,1%, ce qui, proportionnellement, correspondrait à une teneur en quartz de plus de 30% alors que l'andalousite n'en contient a priori que 3 à 5%. Ceci pourrait être lié à la localisation des grains de quartz et à leur

orientation, d'autant plus qu'il existe une anisotropie de dilatation au sein des cristaux de quartz avec une expansion deux fois plus importante perpendiculairement à l'axe c.^[8] Puisque ces grains sont soit intégrés à la structure des grains d'andalousite, soit libres, l'effet de l'expansion volumique associée à la transition α - β serait plus ou moins macroscopiquement accentué, suivant leur orientation dans le compact de poudre.

L'effet de cette transition au refroidissement est par contre de plus faible amplitude. Cette irréversibilité peut s'expliquer par un état de contrainte différent des grains de quartz entre la montée et la descente en température.

D'autre part, pendant l'isotherme de 5h à 700°C, les particules d'andalousite continuent de se dilater, mais pour le cycle à 900°C, on observe plutôt un très léger retrait. Au cours du refroidissement, le coefficient d'expansion linéaire entre 900°C et 700°C (gamme de température arbitraire) est d'environ $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur ainsi mesurée sur compact de poudre, donc sur échantillon polycristallin, n'est pas éloignée du coefficient moyen du monocristal d'andalousite (de $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour lequel, avant mullitisation, le coefficient d'expansion linéaire suivant l'axe a est plus de 5 fois supérieur à celui de l'axe c (cf. Tableau 3.3). Dans un assemblage de grains, cette anisotropie de dilatation de l'andalousite pourrait favoriser la création de contraintes intergranulaires. Ceci n'explique cependant pas l'observation de fissures à la surface des grains à température ambiante ou par exemple après un traitement thermique de 5h à 850°C (cf. Figure A.5). Cet endommagement pourrait provenir de contraintes intragranulaires liées aux effets dilatométriques des différents minéraux associés, parmi lesquels le quartz, qui seraient en incrustation dans les monocristaux d'andalousite. Ce sont des effets qui se produisent également lors de la genèse de l'andalousite.^[9]

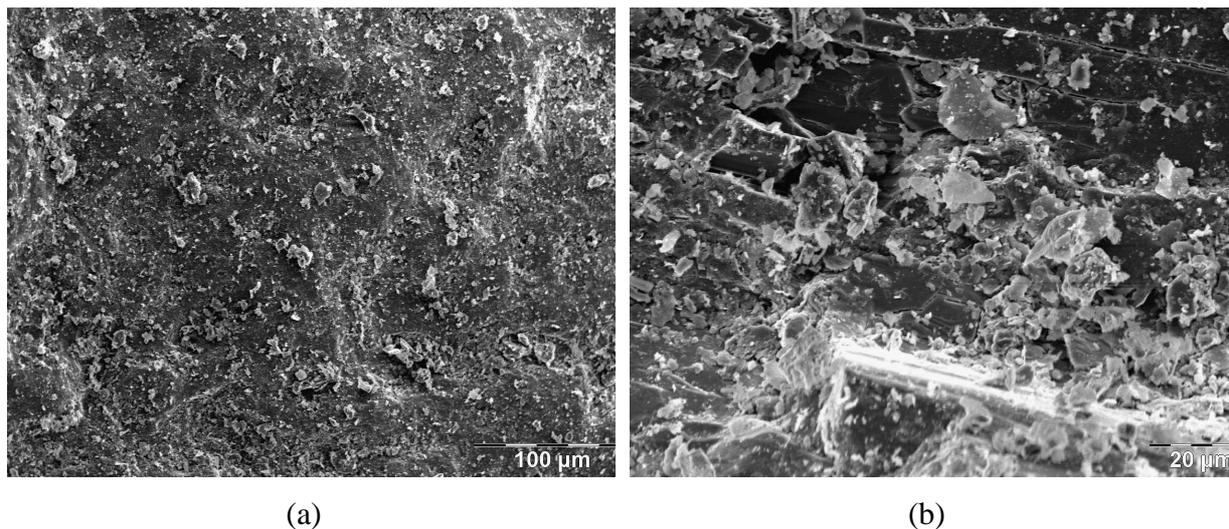


Figure A.5 : Etat de surface de grains d'andalousite : grain brut (a) ; grain pré-traité pendant 5h à 850°C (b)

Domaine 900-1200°C : fusion des impuretés

Dès 1000°C, une phase vitreuse est expulsée des grains alors qu'à 850°C leur texture ne montre pas cet effet (cf. Figure A.6).

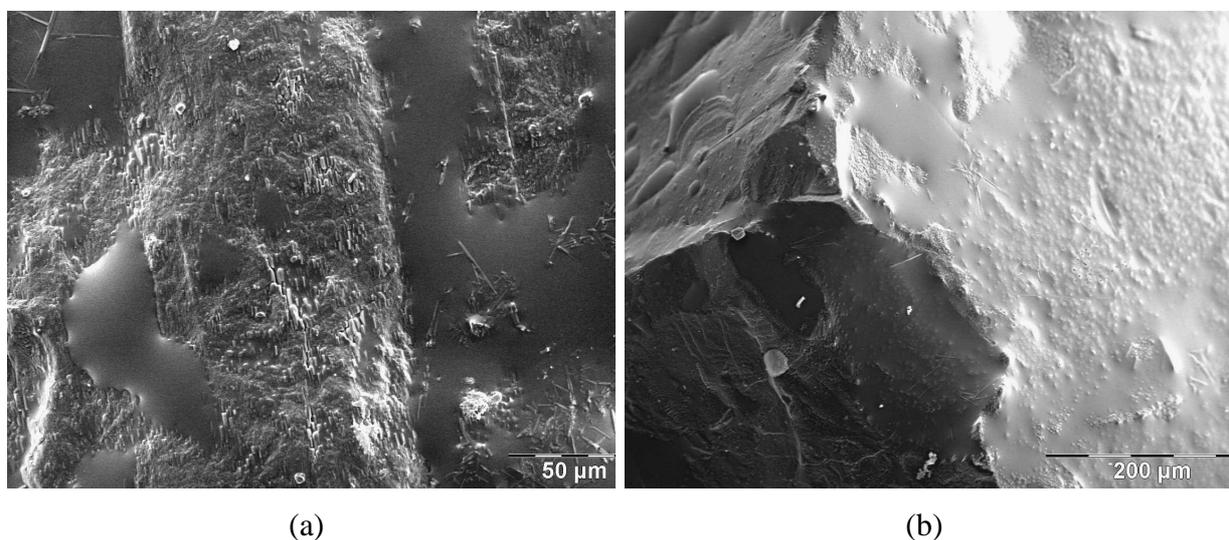


Figure A.6 : Etat de surface de grains d'andalousite pré-traités pendant 5h à 1000°C (a) et 1200°C (b)

La quantité de cette phase étant très variable d'un grain à l'autre et même réduite à l'état de gouttelettes pour certains grains, ce verre ne provient vraisemblablement pas

uniquement de la fusion des espèces à bas point de fusion (micas). La structure de l'andalousite pourrait déjà être déstabilisée, ce qui causerait une exsudation du verre à l'extérieur du grain. Comme le montre le spectre EDS représenté sur la Figure A.7, ce verre est riche en silice et contient du potassium issu de la fusion des micas.

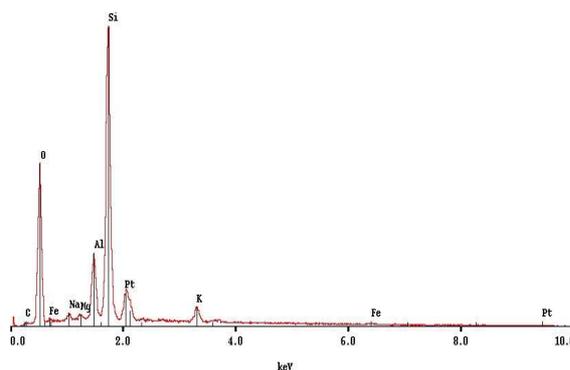


Figure A.7 : Spectre EDS de la phase vitreuse à la surface d'un grain d'andalousite après un traitement de 5h à 1000°C (voir Figure A.6)

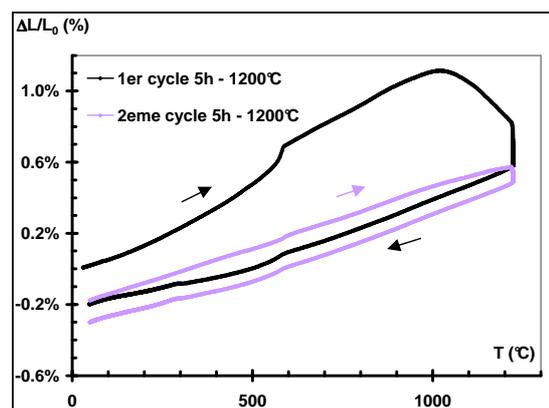


Figure A.8 : Analyse dilatométrique d'un échantillon pressé d'andalousite au cours de deux cycles thermiques jusqu'à 1200°C (palier 5h)

La courbe dilatométrique de la Figure A.8 montre l'effet de la présence de ces phases fondues avec le retrait qui se produit aux environs de 1000°C. La densification est continue pendant le palier de 5h après la fusion des espèces associées à l'andalousite. En comparaison avec les courbes d'expansion linéaire à plus basse température, ce processus se produit ici avec une amplitude non négligeable puisqu'un moteur, en l'occurrence la phase vitreuse, le permet. Tel qu'observé en diffraction des RX, la mullitisation peut se produire dès 1200°C (cf. paragraphe suivant). Au bout de 5h, ce processus n'est pas suffisamment avancé, puisque au refroidissement, dans l'intervalle de température fixé 900-700°C, le coefficient de dilatation oscille autour de $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ au cours des deux cycles thermiques. Cette valeur est équivalente à celle mesurée pour les traitements thermiques à plus basse température.

Signalons aussi qu'après la transition inverse du quartz au refroidissement, les courbes de dilatométrie présentent un changement de pente qui entraîne une diminution du retrait de l'échantillon. Il sera démontré plus tard que ce phénomène peut être mis en corrélation avec un endommagement post-traitement thermique.

Domaine 1200-1500°C : mullitisation

La mullitisation de l'andalousite se produirait par un processus de dissolution-précipitation favorisé par la présence de phase vitreuse locale due aux impuretés à bas point de fusion tandis que l'andalousite est encore solide et conduit à la formation d'environ 80% de mullite accompagnée de 20% d'un verre riche en silice. C'est en fait un matériau multiphasé formé de monocristaux de mullite, avec une partie du verre piégée dans un réseau capillaire tubulaire et une partie expulsée du grain. La mullite néoformée (qui se développe à partir de la surface du grain vers le cœur) conserve la forme du grain d'andalousite initial et est orientée parallèlement à l'axe c de ce dernier (réaction topotactique).^[10,11,12,13,14,15] Tel que le signalent ces différentes études, l'observation d'une section polie d'un grain d'andalousite après un traitement de 5h à 1550°C (Figure A.9a et b) présente bien la texture mullitisée sous forme d'un composé multiphasé renfermant des monocristaux de mullite avec un réseau capillaire tubulaire occupé par la phase vitreuse. En outre, les granulats bruts traités pendant 5h à 1500°C permettent de mettre en évidence le phénomène d'expulsion du verre à l'extérieur du grain (Figure A.9c et d).

Cette phase vitreuse qui recouvre la majeure partie de certains grains mullitisés présente une cristallisation anarchique d'aiguilles de mullite qui seraient le résultat de la diffusion de l'alumine dans le verre expulsé du grain. Ce phénomène de cristallisation désordonnée est d'ailleurs observé à plus basse température dès 1000°C, lorsque le verre commence à être expulsé (Figure A.10). La mullite se formerait donc à des températures relativement basses. La texture en aiguilles proviendrait de leur formation dans un milieu vitreux.^[16]

D'ailleurs, une observation au MEB du faciès polis d'un échantillon pressé d'andalousite à l'issue d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C montre aussi la texture caractéristique d'amas d'andalousite fritté et mullitisé (Figure A.11).

Les diagrammes de diffraction des RX réalisés après traitements thermiques de granulats d'andalousite broyés à différentes températures (cf. Figure A.12) permettent en effet de mettre en évidence la présence de mullite dès 1200°C, phase presque exclusivement présente à 1600°C tel que mentionné dans la littérature.

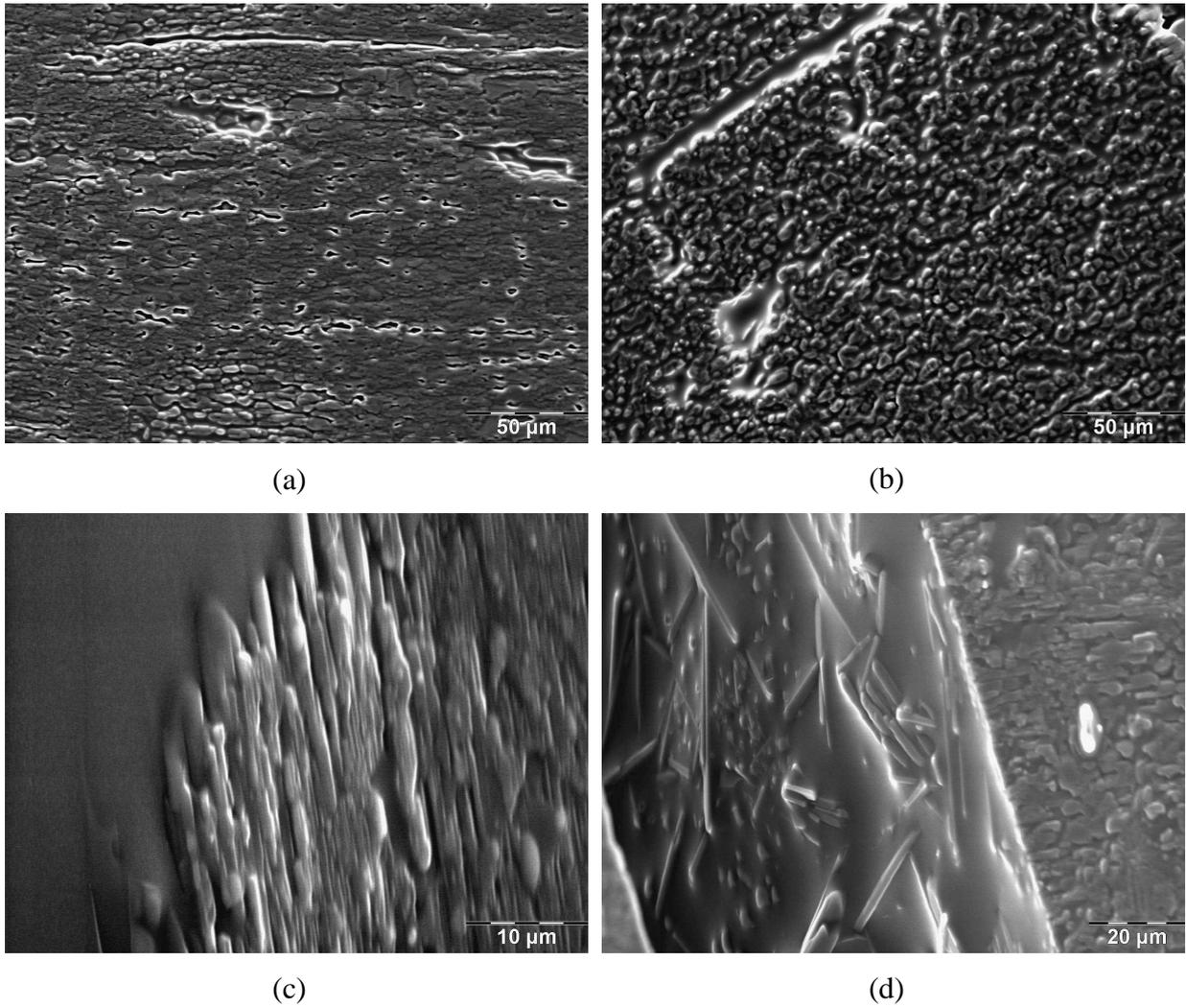


Figure A.9 : Morphologie de grains d'andalousite après traitements de 5h à 1550°C (a, b) et 1500°C (c, d)

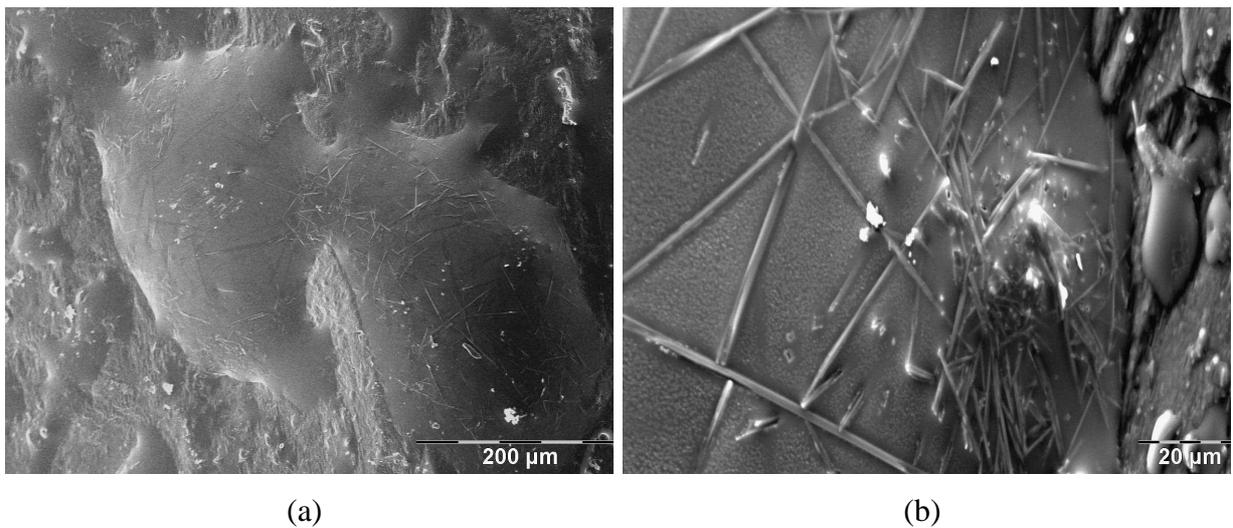


Figure A.10 : Cristallisation anarchique d'aiguilles de mullite dans la phase vitreuse expulsée de grains d'andalousite brut ou mullitisé à la suite de traitements de 5h à 1000°C (a) et 1400°C (b)

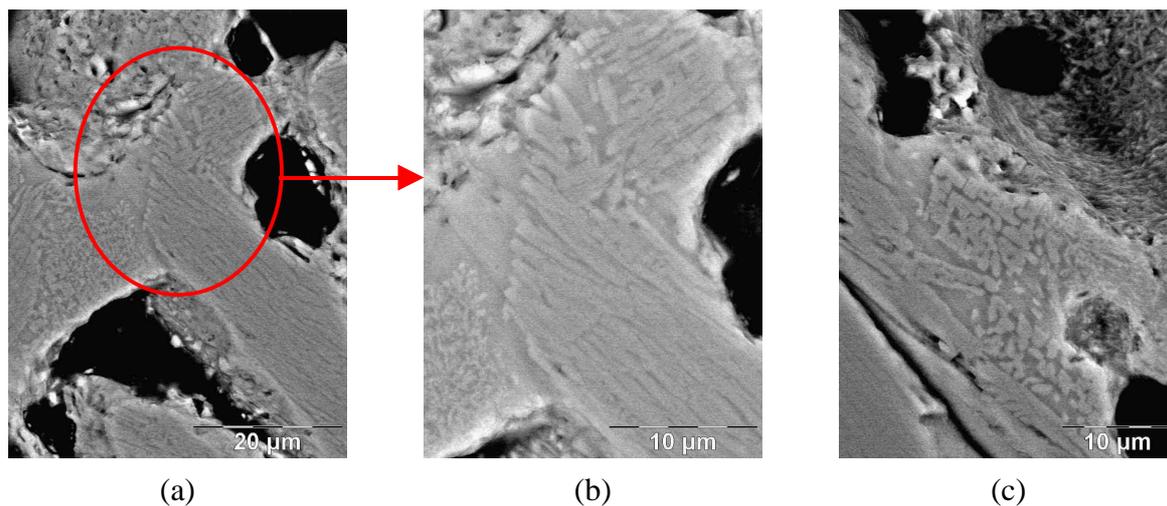


Figure A.11 : Aspect de surface mullitisé d'un compact d'andalousite après un traitement thermique jusqu'à 1500°C sans palier isotherme

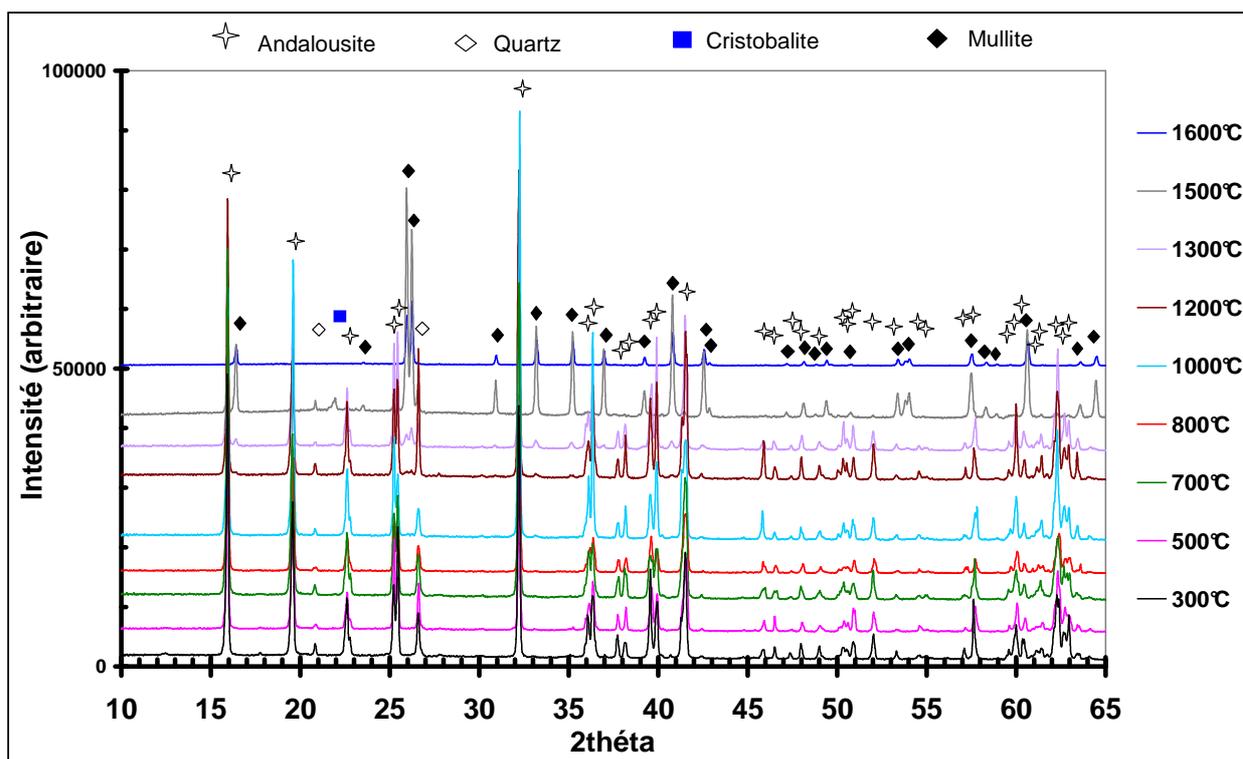


Figure A.12 : Diagrammes de diffraction des RX de l'andalousite broyée après traitements thermiques à différentes températures (palier 2h)

L'analyse dilatométrique (Figure A.13) d'un échantillon pressé d'andalousite au-dessus de 1200°C permet d'apprécier l'effet de l'expansion volumique associée à la réaction de mullitisation.

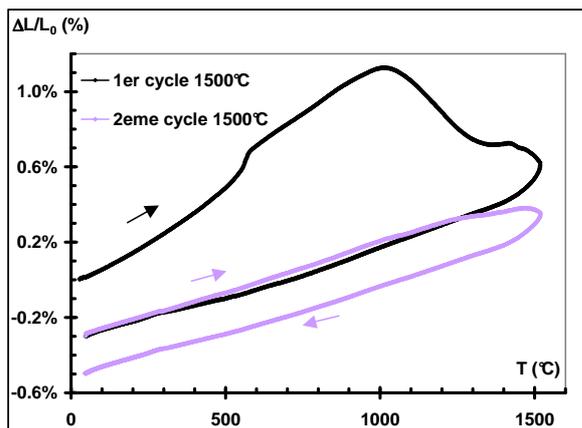


Figure A.13 : Analyse dilatométrique d'un échantillon pressé d'andalousite au cours de deux cycles thermiques jusqu'à 1500°C

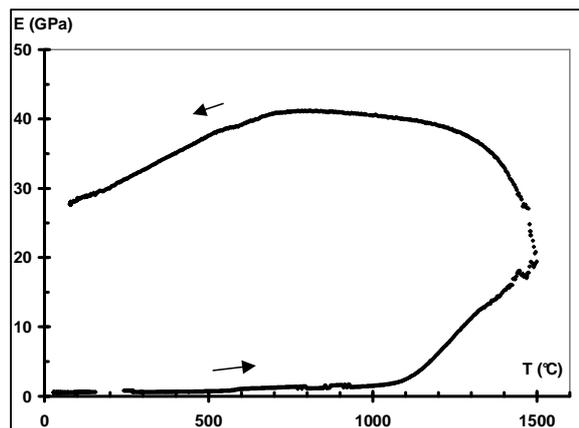


Figure A.14 : Variation du module d'Young d'un échantillon d'andalousite pressé et pré-traité thermiquement pendant une heure à 1000°C au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C

Cette réaction se poursuit lors du second cycle, ce qui démontre qu'elle n'est pas achevée pour un cycle mené jusqu'à 1500°C, conclusion déjà tirée en diffraction des RX. Cette courbe présente également les effets décrits précédemment : transition du quartz, fusion des espèces minérales associées à l'andalousite. Le coefficient de dilatation de l'andalousite mullitisée varie entre 5 et $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans l'intervalle 900-700°C au cours des deux cycles thermiques. Cette valeur est équivalente à celle de la mullite pure. Le verre inclus dans le composé biphasé mullite - verre de l'andalousite mullitisée ne semble pas modifier considérablement les propriétés dilatométriques de la mullite formée. De façon analogue aux cycles à 1200°C, ces courbes présentent aussi un changement de pente à la fin du refroidissement.

Si l'on considère maintenant le comportement de l'andalousite par échographie ultrasonore, analysé sur barrette parallélépipédique (de dimensions $8 \times 8 \times 75 \text{ mm}^3$) issue d'un carreau pressé et pré-traité thermiquement pendant 1h à 1000°C, la Figure A.14 présente la courbe obtenue pour un cycle thermique jusqu'à 1500°C sans palier isotherme.

Les phénomènes observés seront mis en corrélation avec les différentes transformations microstructurales présentées précédemment. Il faut néanmoins signaler que cette courbe de variation de module ne présente en aucun cas le comportement de cristaux d'andalousite, surtout à la montée en température, mais celui d'un agglomérat de poudre plus ou moins compacté de cristaux d'andalousite. Ainsi, le module d'Young initial est presque nul. Ensuite, il augmente de manière sensible au-dessus de 1000°C.

Lors de la montée en température, les interprétations apportées pour la compréhension des variations du module d'Young seraient fortement dépendantes de la nature de l'échantillon en termes de taille des particules ou de taux de compacité. L'étape de refroidissement est donc la plus importante dans cette étude de module. Ainsi, après la transition du quartz, la fusion des espèces minérales associées à l'andalousite, notamment celle des micas et des autres impuretés, se produit au-dessus de 1020°C, ce qui conduit à la création de liaisons entre les particules du compact, et entraîne un début de retrait en dilatométrie, ainsi qu'une augmentation du module d'Young. La croissance du module est ensuite adoucie autour de 1300°C. A cette température, le retrait dilatométrique est interrompu par l'expansion volumique associée à la mullitisation. Vers 1450°C, le module présente une légère chute tandis qu'on observe un retrait de frittage en dilatométrie. Les phases vitreuses qui ont résorbé les interstices du compact de poudre deviennent moins visqueuses et entraînent ce phénomène. Son amplitude très faible montre néanmoins que le taux de phases vitreuses n'est pas important et que ce n'est qu'une étape transitoire, d'autant plus que la croissance du module se poursuit juste après (de plus de 100% entre 1500°C et 1200°C), du fait de la rigidification de ces phases. Le matériau est ainsi stabilisé. L'augmentation de module au refroidissement entre 1200 et 750°C se fait donc ensuite de façon continue tandis que la contraction progressive du matériau est en cours. Cependant, à la fin du refroidissement, une chute importante de module intervient. Ceci peut être mis en parallèle avec le changement de pente observé au refroidissement vers 680°C sur la courbe de dilatométrie (cf. Figure A.13). Un endommagement a donc été généré. Le caractère biphasé verre - mullite de l'andalousite mullitisée pourrait en effet conduire à des différentiels de dilatation au sein du grain. Par ailleurs, après un cycle à 1500°C sans isotherme, il a été constaté par DRX et par dilatométrie que l'andalousite n'est pas complètement mullitisée. Etant donné leur caractère anisotrope, suivant l'orientation des particules d'andalousite (axes cristallographiques), des contraintes locales plus ou moins importantes peuvent être générées par ces différentiels de dilatation. De la même façon, des fissures sont observées au sein de granulats bruts traités thermiquement à 1300 ou 1400°C comme l'illustrent la Figure A.10b et la Figure A.15. Au sein d'un même grain d'andalousite, étant donné que la mullitisation n'est pas encore achevée, on pourrait imaginer une périphérie complètement mullitisée et un cœur non mullitisé. Des contraintes internes seraient donc créées lors du refroidissement entre cette partie centrale du grain plus anisotrope et la partie externe moins anisotrope. Rappelons que des fissures sont également observées à plus basse température. Après le traitement de 5h à 1400°C, les gouttes de verre sont traversées par les fissures. Ceci démontre bien que la

création de ces fissures est un phénomène postérieur à la formation à haute température et à la rigidification du verre lors du refroidissement.

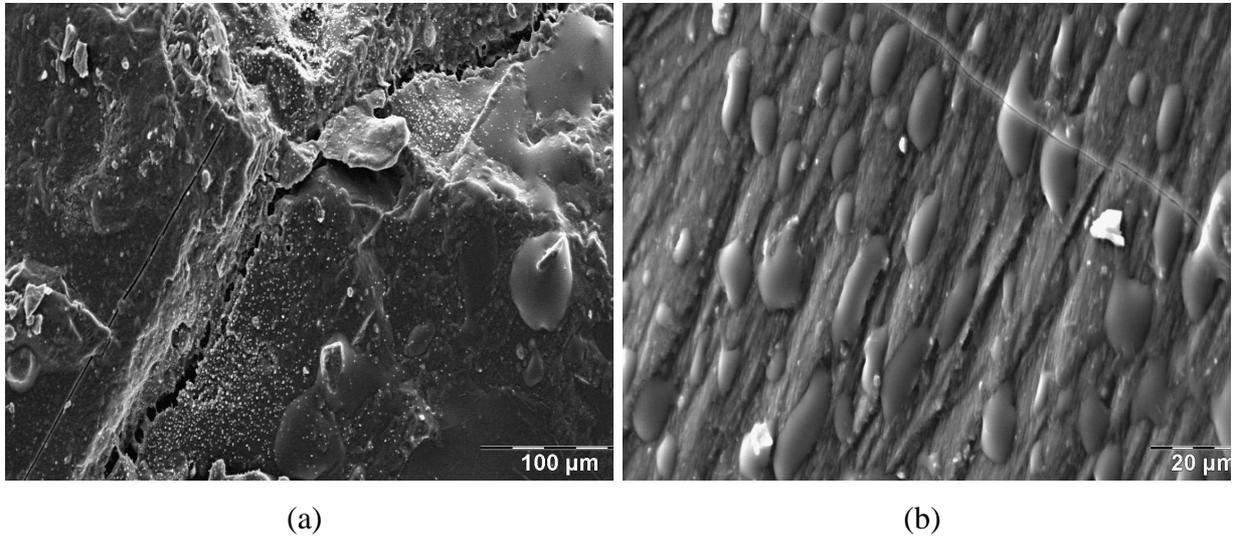


Figure A.15 : Fissures observées à la surface de granulats d'andalousite bruts à la suite de traitements de 5h à 1300°C (a) et 1400°C (b)

Annexe 4 : Diffractogrammes des RX des matrices des bétons étudiés

Ces diffractogrammes ont été réalisés à température ambiante après traitements thermiques à différentes températures.

Cas de la matrice And-LCC

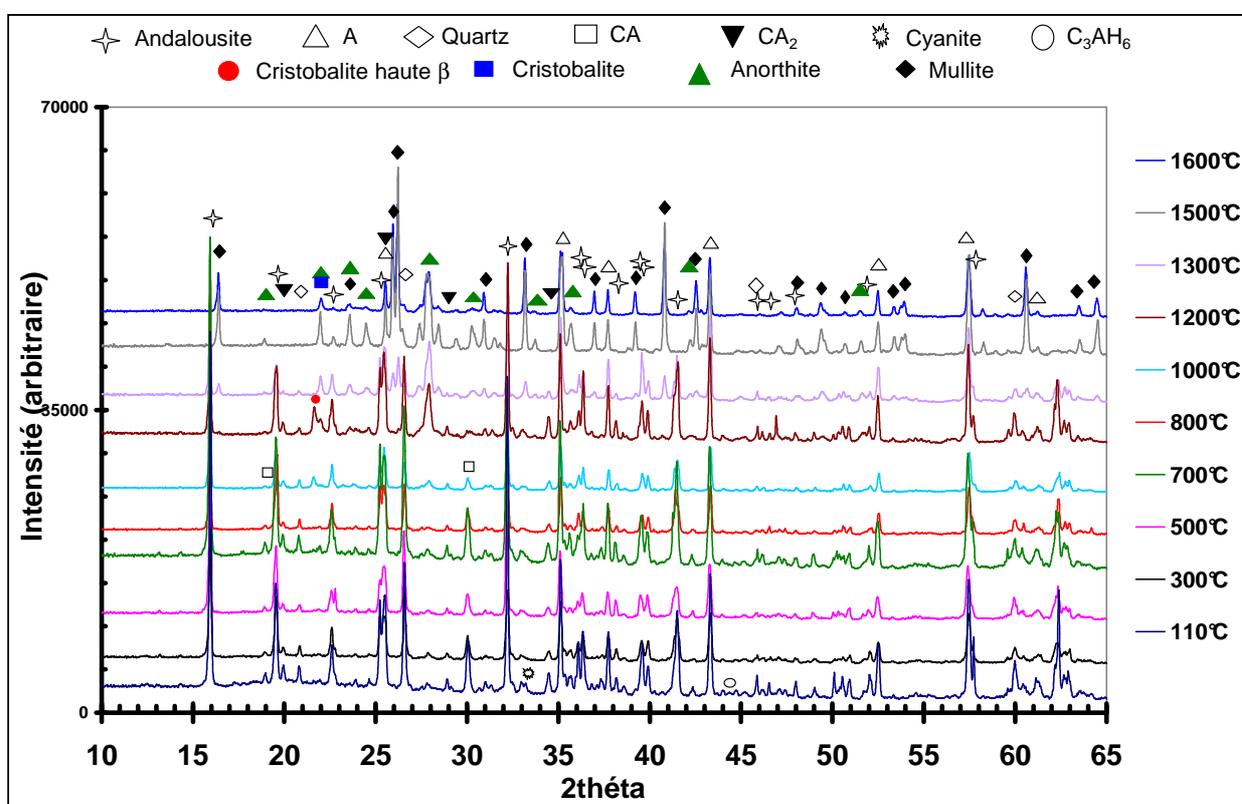


Figure A.16: Diagrammes de diffraction des RX à température ambiante de la matrice du béton And-LCC après différents traitements thermiques

Cas de la matrice Bau-ULCC

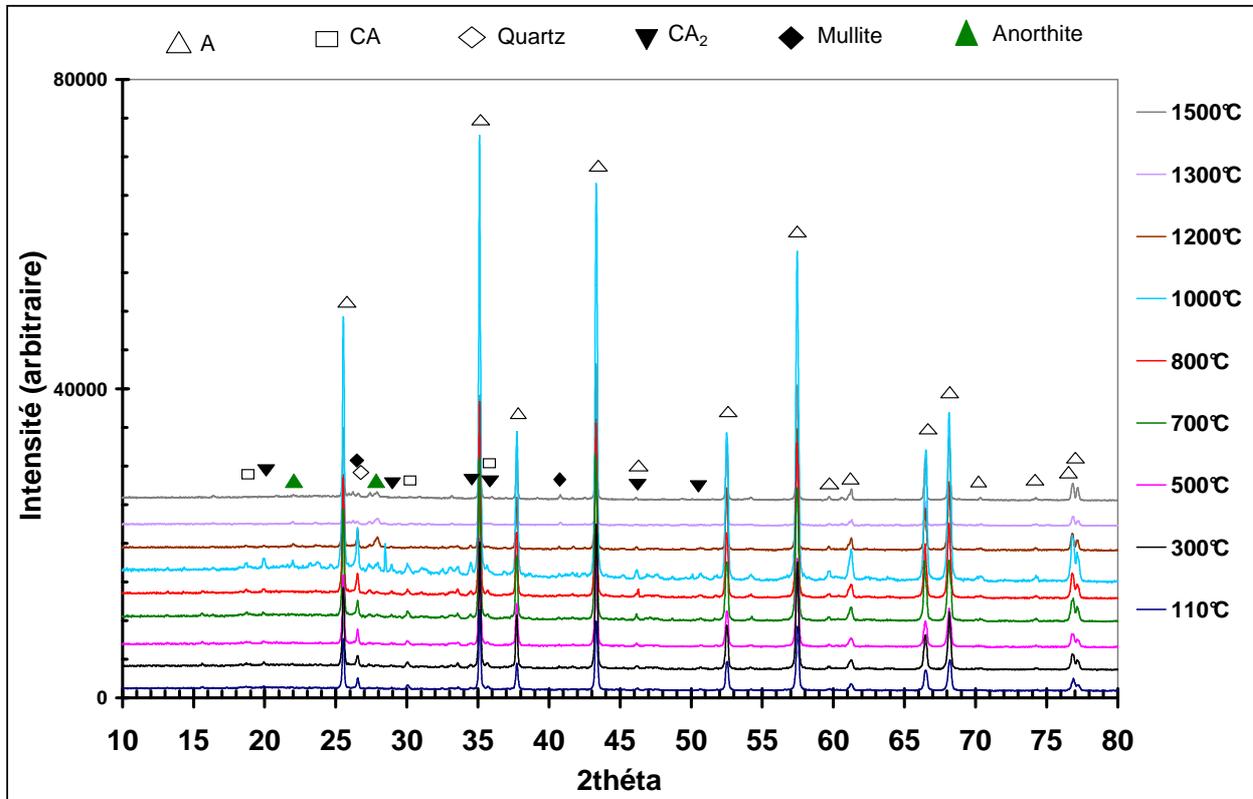
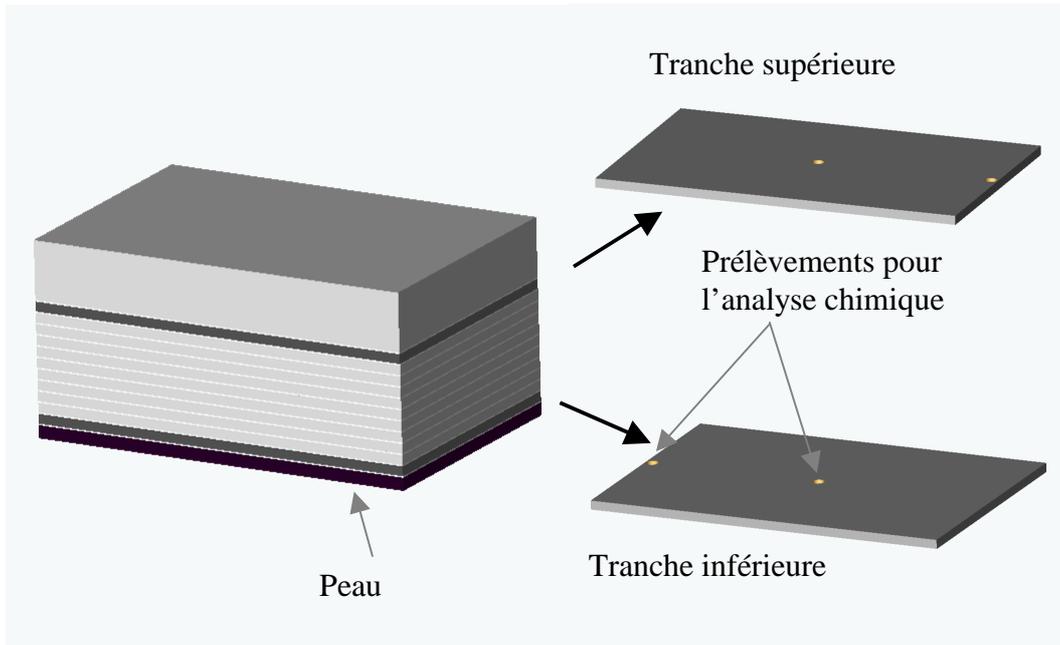


Figure A.17: Diagrammes de diffraction des RX à température ambiante de la matrice du béton Bau-ULCC après différents traitements thermiques

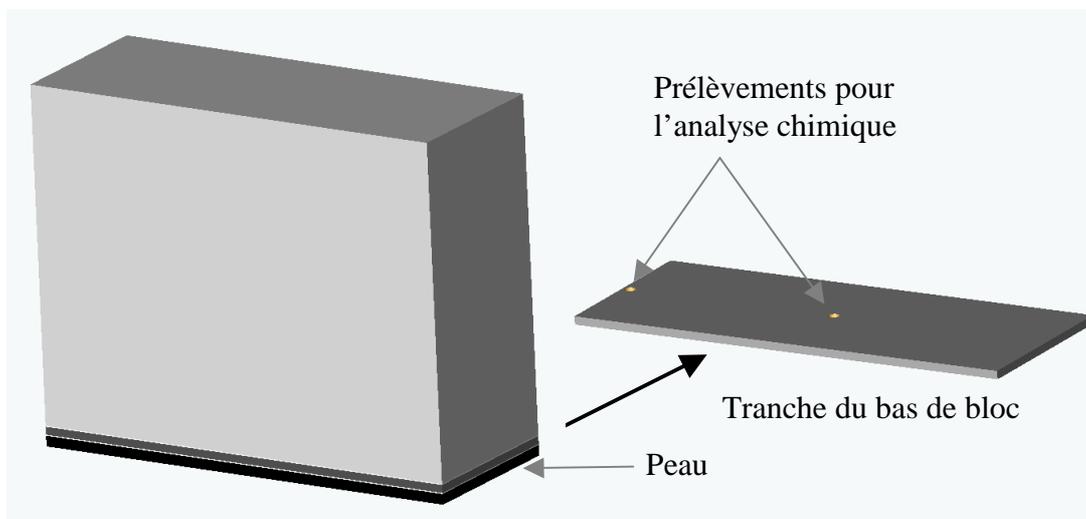
Annexe 5 : Découpage des tranches d'électrofondus et composition chimique

Découpage des blocs et échantillonnage pour l'analyse chimique

Cas de l'AZS



Cas du THTZ



Composition chimique

Les analyses chimiques ont été réalisées à cœur et en périphérie d'après les prélèvements indiqués ci-dessus. Les résultats sont fournis par le CREE Saint-Gobain (cf Tableau A.1 et Tableau A.2).

Tableau A.1 : Composition chimique des deux tranches du bloc d'AZS (d'après Saint-Gobain CREE)

% massique	Bas de bloc		Haut de bloc	
	Cœur	Périphérie	Cœur	Périphérie
ZrO ₂	44.6	39.5	50.7	39.8
Al ₂ O ₃	40.8	45.3	36.7	45.3
SiO ₂	11.5	12.9	10.1	13.0
Na ₂ O	0.95	1.11	0.81	1.09
CaO	0.05	0.06	0.05	0.06
Fe ₂ O ₃	0.08	0.11	0.07	0.10
TiO ₂	0.09	0.09	0.08	0.09

Tableau A.2 : Composition chimique de la tranche de THTZ (d'après Saint-Gobain CREE)

% massique	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Cœur	95.7	1.02	2.89	0.18	0.03	0.04	0.10
Périphérie	95.4	0.96	3.22	0.23	0.03	0.04	0.10

Annexe 6 : Influence du milieu environnant la zirconne sur les variations du module d'Young

Cette étude a été possible grâce à l'exploitation des résultats d'essais réalisés sur des matériaux électrofondus différents de ceux choisis pour l'étude. Nous disposons de trois AZS fournis par saint Gobain, dans lesquels la zirconne se retrouve essentiellement, soit intégrée dans les particules d'eutectique alumine et zirconne dans l'un (noté AZS-eut), soit sous forme libre dans les deux autres (AZS-zir1 et AZS-zir2). Le Tableau A.3 résume quelques caractéristiques de ces matériaux qualifiés de "spéciaux".

Tableau A.3 : Composition chimique et minéralogique type des matériaux "spéciaux" (à partir des données de Saint-Gobain CREE)

	AZS-eut	AZS-zir1	AZS-zir2	
Composition chimique (% massique)				
ZrO ₂	36	15,5	17,1	
Al ₂ O ₃	52,8	70,5	65,7	
SiO ₂	10	12,4	14	
Na ₂ O	0,9	1,6	1,8	
CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	0,3			
Composition minéralogique				
% massique	Zirconne	36	15,5	17,1
	Corindon	50	65	60,9
	Phase vitreuse	14	19,5	22
% volumique	Zirconne	26,3	10,4	11,3
	Corindon	50,2	59,8	55,4
	Phase vitreuse	23,4	29,9	33,3

Quant à leur microstructure, la Figure A.18 en donne une illustration sur quelques échantillons.

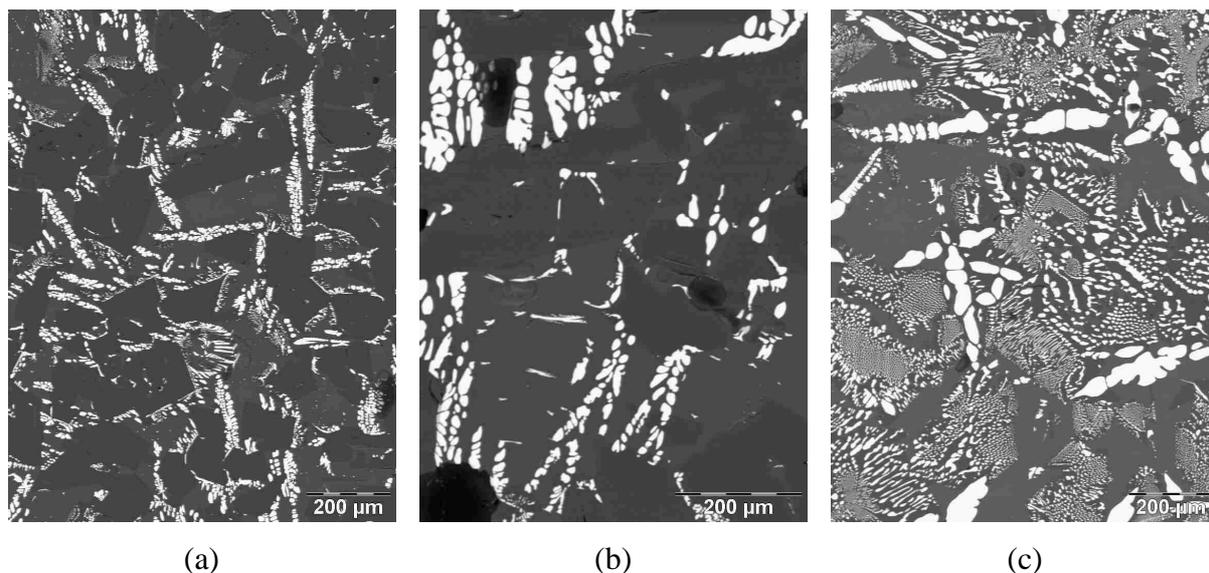


Figure A.18 : Microstructure des matériaux "spéciaux" étudiés : AZS-zir1 (a) ; AZS-zir2 (b) ; AZS-eut (c)

Comportement de deux AZS à composition simplifiée : zircone libre et phase vitreuse (AZS-zir1 et AZS-zir2)

D'une manière simplifiée, la microstructure de ces matériaux présente de la zircone libre associée à des plaquettes de corindon, le tout noyé dans une phase vitreuse dont la composition est supposée être équivalente à celle des matériaux étudiés (cf. Figure A.18a et b). Ces matériaux ont été élaborés différemment, au laboratoire pour l'AZS-zir1 et industriellement pour l'AZS-zir2. L'analyse de leur comportement pourrait apporter des éléments de compréhension quant au comportement de la zircone dans un environnement de phase vitreuse.

La Figure A.19 permet de comparer pour l'un et l'autre matériau, la courbe d'expansion linéaire et les résultats de l'échographie ultrasonore.

Ces deux matériaux présentent pratiquement les mêmes compositions chimiques, la différence majeure venant de la teneur en corindon qui est plus importante (de 4% environ) dans l'AZS-zir1, ce qui lui confère sans doute sa rigidité légèrement supérieure à température ambiante. Les comportements en température sont néanmoins similaires, avec une boucle d'hystérésis un peu plus large pour l'AZS-zir2. Ces différences de comportement sont attribuables à la dispersion déjà rencontrée dans les deux familles de matériaux étudiés et qui dans ce cas auraient également un lien avec le contexte d'élaboration (industriel et laboratoire) qui implique des tailles de bloc différentes. L'AZS-zir2 montre aussi une très

faible décroissance de module lors de la transformation m-t, mais aucun des deux matériaux ne présente d'effet notable lors de la transformation inverse. D'autre part, l'AZS-zir2 semble plus marqué par la transition vitreuse sans doute à cause de la présence d'une quantité de phase vitreuse légèrement supérieure.

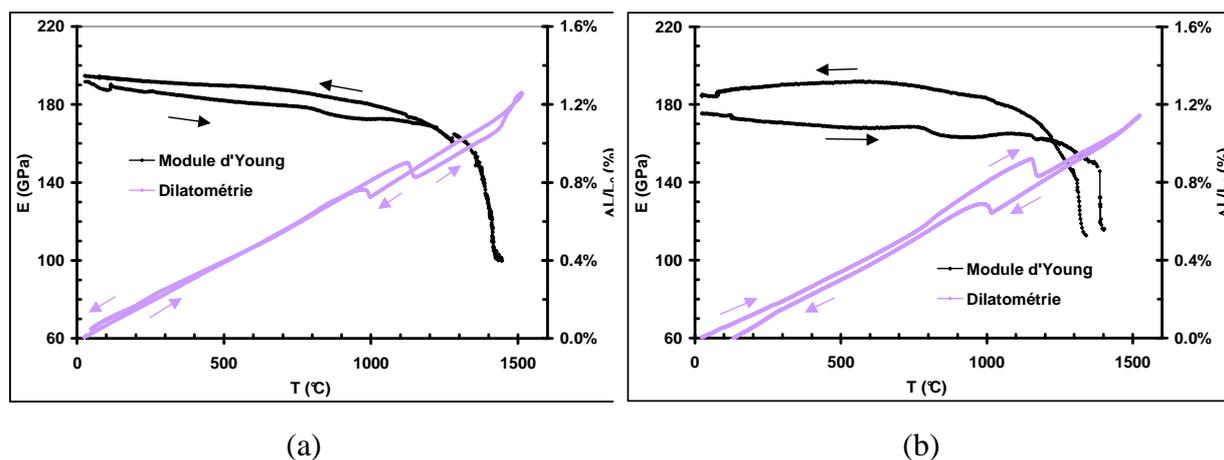


Figure A.19 : Variation du module d'Young et analyse dilatométrique des matériaux "spéciaux" AZS-zir1 (a) et AZS-zir2 (b) au cours de cycles thermiques jusqu'à 1500°C

En comparaison des courbes de variation du module d'Young dans l'AZS et le THTZ, celles de ces deux AZS "spéciaux" présentent quelques différences :

- des valeurs de module plus élevées à température ambiante, grâce à une teneur plus importante en alumine ;
- la quasi-absence des effets de la transition de phase de la zirconie lors de la montée et de la descente en température dans le cas des AZS "spéciaux" ; l'effet intrinsèque lié à cette transition (cf. Chapitre 4, Figure 4.15) n'est pas observé ici sans doute à cause de la faible teneur en zirconie ;
- un endommagement ici plus faible (matérialisé par des boucles d'hystérésis réduites) en comparaison aux matériaux étudiés, ce qui tendrait à montrer que les AZS à base de zirconie libre sont moins endommagés à la fin de leur élaboration.

Comportement d'un AZS à composition simplifiée : eutectique zirconium/alumine et phase vitreuse (AZS-eut)

Dans ce cas, la zirconium est essentiellement noyée dans une matrice de corindon. En se basant sur la composition de l'AZS-eut donnée dans le Tableau A.3, il est possible, à partir du modèle de Hashin et Shtrikman de prévoir des évolutions du module d'Young en fonction de la température à partir des propriétés des constituants. Pour cela, ce matériau est simplifié à des particules d'eutectique alumine – zirconium dans une matrice vitreuse (cf. Figure A.20). Les résultats sont présentés sur la Figure A.21.

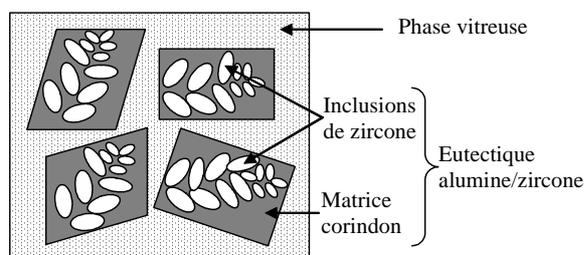


Figure A.20 : Représentation biphasée d'une coupe de la microstructure de l'AZS-eut

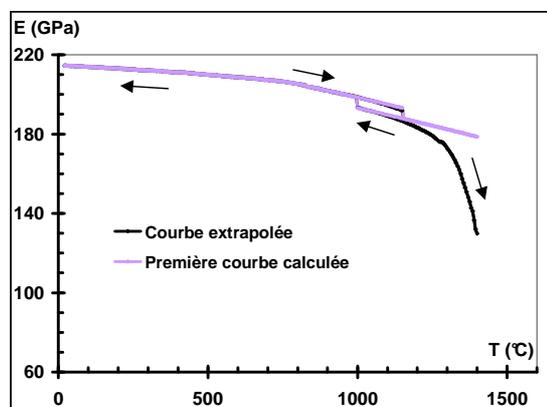


Figure A.21 : Variations du module d'Young de l'AZS-eut à partir du modèle de Hashin et Shtrikman

La courbe en clair sur la Figure A.21 provient des calculs réalisés avec les propriétés de la phase vitreuse initialement extrapolées au-dessus de 1000°C par une droite, comportement pas très réaliste pour un verre car il faut prendre en compte le ramollissement à haute température. Nous avons cependant constaté, dans le cas de cet AZS, une correspondance entre les données expérimentales (cf. Figure A.22) et calculées dans l'intervalle 1000-1200°C. Il nous a donc paru intéressant d'assimiler la partie haute température de la courbe calculée à la courbe expérimentale (cf. courbe foncée sur la Figure A.21). Ceci nous a permis de recalculer la variation du module d'Young de la phase vitreuse par une méthode inverse. Le résultat de cette extrapolation est représenté sur la Figure 4.14 du Chapitre 4.

L'allure de la courbe calculée est donc similaire à celle obtenue dans le cas du THTZ, avec néanmoins une différence dans les amplitudes des décrochements liés à la transformation allotropique de la zircone. Cette différence pourrait de prime abord être attribuée à la différence de teneur en zircone.

La Figure A.22 permet d'observer sur un même graphe les variations du module d'Young ainsi que la courbe d'expansion linéaire.

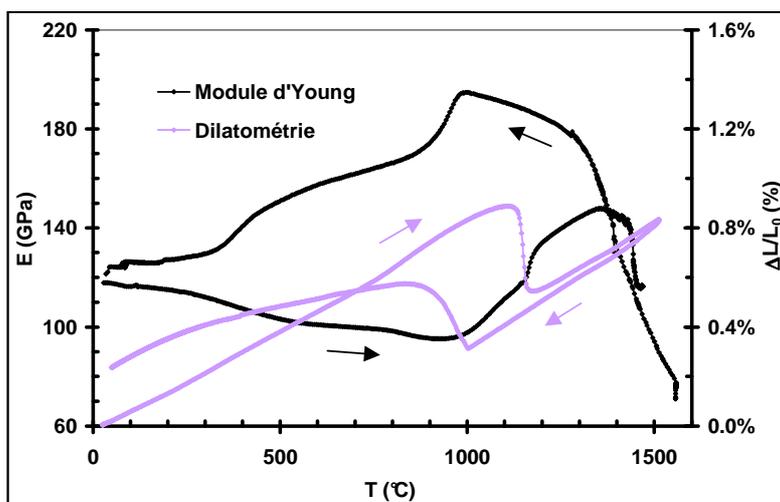


Figure A.22 : Variation du module d'Young et analyse dilatométrique de l'AZS-eut au cours de cycles thermiques jusqu'à 1500°C

Ce matériau présente une boucle d'hystérésis plus large que celle de l'AZS étudié. La transition m-t au chauffage cause tout au plus un changement de pente de la courbe de variation du module (pas de baisse de module), mais l'endommagement est plus marqué au moment de la transformation inverse, et ce jusqu'à la fin du refroidissement. D'autre part, la valeur atteinte dans ce cas juste avant la transformation de la zircone au refroidissement est beaucoup plus élevée que celle constatée précédemment pour l'AZS "classique" étudié (environ 195 contre 160 GPa). La courbe de dilatométrie de l'AZS-eut n'est pas très différente de celle de l'AZS étudié.

Annexe 7 : Résultats d'émission acoustique obtenus sur les électrofondus

Le dispositif expérimental développé au laboratoire est représenté sur la Figure A.23.^[17]

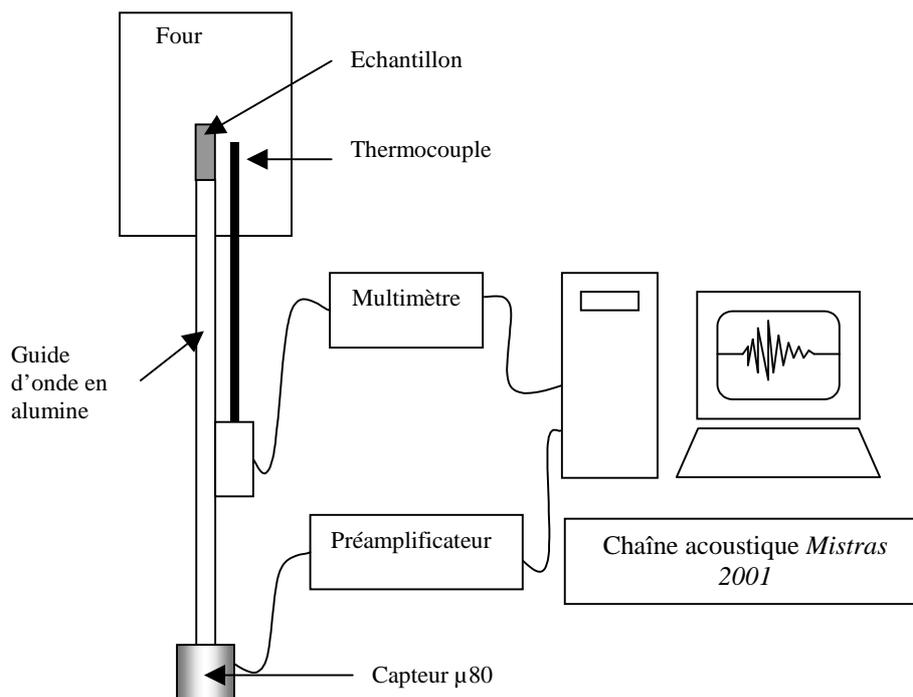


Figure A.23 : Schéma de principe du dispositif utilisé pour la caractérisation de l'activité acoustique des électrofondus au cours de traitements thermiques^[17]

Ce montage, équipé d'une chaîne d'émission acoustique Mistras 2001, utilise le même dispositif d'essai que celui de l'échographie ultrasonore. Le capteur piézoélectrique large bande, de type micro 80, enregistre les différents signaux issus de l'échantillon par l'intermédiaire du guide d'onde en alumine. Les essais ont été menés dans les mêmes conditions que ceux réalisés par échographie ultrasonore dans le but de suivre l'évolution de l'endommagement dans les électrofondus. Les paramètres retenus pour l'acquisition des signaux d'activité acoustique optimisés spécifiquement pour les matériaux étudiés sont les suivants :

- PDT (Peak Definition Time), 200 μ s ;

- HDT (Hit Definition Time), 400 μ s ;
- HLT (Hit Lockout Time), 1000 μ s ;
- seuil d'acquisition, 35 dB ;
- préamplification 40 dB.

Les données d'émission acoustique sont corrélées aux évolutions de température afin de déterminer les températures caractéristiques des divers phénomènes. Les résultats obtenus ne seront interprétés que d'un point de vue qualitatif.

La Figure A.24 présente les résultats obtenus en terme de salves cumulées normalisées pour l'AZS et le THTZ. Il s'agit des premier et second cycles thermiques dans le cas du THTZ et de l'AZS, respectivement.

Dans le cas du THTZ, en comparaison avec la courbe d'échographie ultrasonore (cf. Chapitre 4, Figure 4.11), plusieurs phénomènes correspondant aux mêmes intervalles de température peuvent être identifiés. Il s'agit de :

- une activité acoustique remarquable vers 450°C qui correspond vraisemblablement au mécanisme de fermeture mécanique des décohésions observé aux environs de 500°C en échographie ultrasonore ;
- une légère inflexion de l'activité lors du passage de la transition vitreuse autour de 800°C ;
- la transformation m-t de la zircone au chauffage vers 1150°C ;
- une zone d'absence d'émission acoustique au-dessus de 1150°C sans doute liée à la baisse importante de la viscosité de la phase vitreuse qui induit notamment une forte augmentation de l'atténuation des signaux au-dessus de 1000°C, ce qui a sans doute pour effet de filtrer le signal émis ;
- la transformation inverse t-m au refroidissement vers 1000°C ;
- une recrudescence de l'activité acoustique après cette transition, à cause de l'endommagement engendré par les différentiels de dilatation.

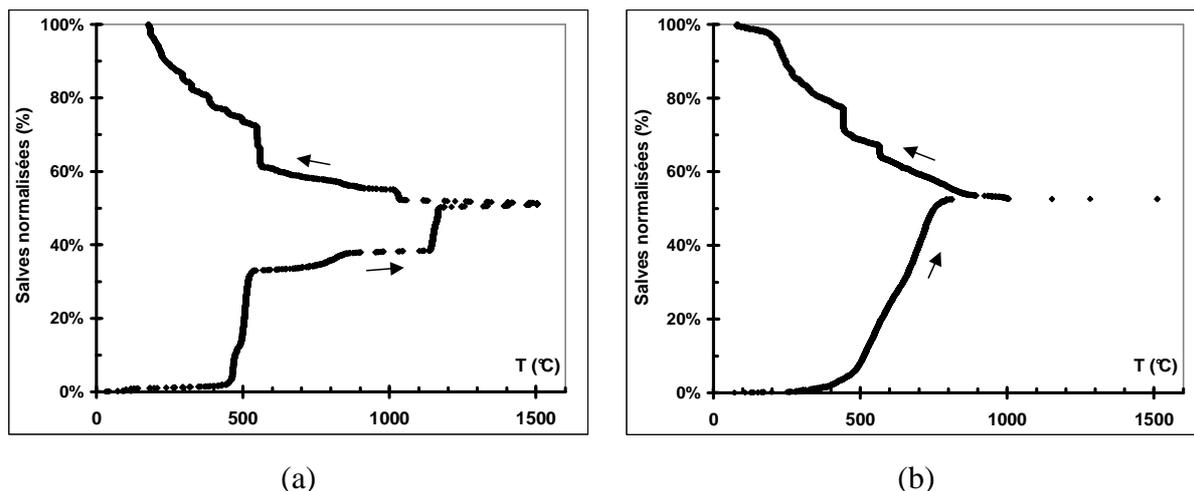


Figure A.24 : Activité acoustique du THTZ (a) et de l’AZS (b) représentée par le nombre de salves cumulées normalisées au cours d’un traitement thermique jusqu’à 1500°C (palier 1 h)

L’AZS présente moins de phénomènes caractéristiques, ce qui peut s’expliquer par le plus fort taux de phase vitreuse qui atténue les signaux émis. A la montée en température, la forte activité acoustique est sans doute due aux mécanismes de frottement qui accompagnent la dilatation des particules. Au refroidissement, l’activité acoustique devient remarquable aux alentours de la température de transition t-m de la zircone puis elle s’intensifie par la suite. En comparaison au THTZ, l’amorce de cette étape est plus douce, ce qui pourrait laisser supposer que, comme au chauffage, la phase vitreuse permet d’accommoder les contraintes résiduelles jusqu’à ce que sa viscosité soit plus élevée (passage de la transition vitreuse), ce qui permet d’observer l’effet de la fissuration par le différentiel de dilatation qui s’ensuit.

Références bibliographiques des annexes

1. **J. Szilard**, "Physical principles of ultrasonic testing," in *Ultrasonic testing: non-conventional testing techniques* J. Szilard (Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1982), pp. 1-23.
2. **W. P. Mason and H. J. McSkimin**, "Energy losses of sound waves in metals due to scattering and diffusion," *J. Appl. Phys.* Vol. 19, N° 10 (1948): pp. 940-946.
3. **D. Ensminger**, *Ultrasonics: the low and high intensity applications* (New York: Marcel Dekker, 1973).
4. **E. R. Generazio**, "The role of the reflection coefficient in precision measurement of ultrasonic attenuation," *Materials Evaluation* Vol. 43, N° 8 (1985): pp. 995-1004.
5. **M. Huger**, *Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés* Thèse de Doctorat Université de Limoges, (1992).
6. **T. Cutard**, *Caractérisation ultrasonore à haute température et sous contrainte de traction de composites céramique-céramique* Thèse de Doctorat Université de Limoges, (1993).
7. **C. A. Jouenne**, *Traité des céramiques et matériaux minéraux* (Paris: Septima, 1975).
8. **J. H. Chesters**, *Refractories: Production and properties* (London: The Iron and Steel Institute, 1973).
9. **M.-L. Bouchetou, J.-P. Ildefonse, J. Poirier and P. Daniellou**, "Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance," *Ceramics International* Vol. 31 (2005): pp. 999-1005.
10. **P. Dubreuil and V. M. Sobolev**, "Andalusite: a promising material for manufacturing high-quality refractories," *Refractories and Industrial Ceramics* Vol. 40, N° 3-4 (1999): pp. 152-158.
11. **H. Schneider and A. Majdic**, "Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite (Al_2SiO_5) into 3/2-mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and silica (SiO_2)," *Ceramurgia International* Vol. 5, N° 1 (1979): pp. 31-36.
12. **J.-P. Ildefonse, V. Gabis, M. Rigaud, L. Rebouillat, P. Daniellou and P. Dubreuil**, "Mullitization of andalusite in bricks and castables," *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, Kyoto, 19-22nd Nov. 1995*, (1995): pp. 899-908.
13. **J.-P. Ildefonse, V. Gabis, F. Cesbron**, "Mullitization of andalusite in refractory bricks," *Key Engineering Materials* Vols. 132-136 (1997): pp. 1798-1801.
14. **A. Hülsmans, M. Schmücker, W. Mader and H. Schneider**, "The transformation of andalusite to mullite and silica: part I. transformation mechanism in $[001]_A$ direction," *American Mineralogist* Vol. 85 (2000): pp. 980-986.
15. **A. Hülsmans, M. Schmücker, W. Mader and H. Schneider**, "The transformation of andalusite to mullite and silica: part II. transformation mechanisms in $[100]_A$ and $[010]_A$ directions," *American Mineralogist* Vol. 85 (2000): pp. 987-992.
16. **R. F. Davis and J. A. Pask**, "Mullite," in *High temperature oxides: Refractory glasses, glass-ceramics, and ceramics* A. M. Alper, Vol. 5-IV (New York and London: Academic Press, 1971), pp. 37-76.

17. J. P. Bailliez, *Propriétés mécaniques de matériaux réfractaires : caractéristique de l'endommagement résultant du différentiel de dilatation existant au sein de produits multiphasés* Rapport de stage de recherche Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, (2005).