

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF  
UFAS (ALGERIE)

## THESE

Présentée à la faculté des sciences de l'ingénieur  
Département d'optique et de mécanique de précision

Pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Option : Optique et mécanique de précision

*Présentée par :* **KOLLI MOSTAFA**

***ELABORATION ET CARACTERISATION  
THERMOMECHANIQUE DE REFRACTAIRES A BASE  
DE KAOLIN DD3***

Soutenu le : 26 / 04 / 2008

Devant la commission d'examen :

Président	N. BOUAOUADJA	Professeur	Université de Sétif
Rapporteur	M. HAMIDOUCHE	Professeur	Université de Sétif
Examineurs :	A. HARABI	Professeur	Université de Constantine
	H. OSMANI	Professeur	Université de Sétif
	A. BELKACEM BOUZIDA	Professeur	Université de Batna

## REMERCIEMENTS

*Louange à dieu le tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté, l'espérance et la patience pour finaliser ce travail.*

*J'adresse mes plus profonds remerciements et les témoignages de mes gratitudees à mon directeur de thèse Monsieur Mohamed Hamidouche, professeur à l'université Ferhat Abbas, qui a assuré avec son expérience et sa patience la direction de ce travail. J'associe aussi toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Noureddine Bouaouadja, directeur du laboratoire des matériaux non métalliques LMNM, pour son aide illimitée, son soutien moral et scientifique et ses encouragements permanents.*

*Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à monsieur le Professeur émérite Gilbert Fantozzi du laboratoire Matériaux ingénierie & sciences MATEIS de l'INSA de Lyon, pour l'accueil, le soutien et les facilités qu'il m'a réservés.*

*Je remercie profondément monsieur le Professeur Hocine Osmani pour ses discussions et ses idées durant mes stages à l'INSA.*

*Mes remerciements vont aussi à Messieurs: le Professeur A. Harabi de l'université de Constantine et le Professeur A. Belkacem Bouzida de l'université de Batna pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*J'adresse aussi mes plus vifs remerciements à tous les membres du laboratoire LMNM, Messieurs : Loucif Kamel, Chaabane Bousbaa, Mohamed Medjoubi, Toufik mahdaoui, Farouk Benali et mes collègues et amis: Hacene Bahri, Belkhir Nabil, Toumiat Ameer, Nadjmeddine Bounar, ....*

*Mes remerciements vont également à Messieurs Bouzid Abderezzak, Hassan Ellataoui, Mourad Arioua, Hocine Belhouchet, Jérôme Chevalier, Emilie Lataste, Sandrine Cardinal, Reynaud Pascal pour leurs aides lors de mes différents séjours à l'INSA de Lyon.*

*Je n'oublie pas aussi de remercier tous mes collègues enseignants du département d'Optique et de Mécanique de Précision en particulier et ceux de la faculté des sciences de l'ingénieur et de l'université Ferhat Abbas Sétif en général.*

*Ma reconnaissance va à ma petite et grande famille et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

## RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement thermomécanique d'un réfractaire élaboré par pressage uniaxial à partir d'un kaolin local DD3 et de sa chamotte.

Dès le départ, nous avons caractérisé les matières premières utilisées. Lors de l'élaboration, nous avons optimisé la température de cuisson. Les traitements effectués aux températures 1350°C et 1400°C durant une heure engendrent de meilleures caractéristiques mécaniques aussi bien à froid qu'à chaud.

La structure est constituée d'aiguilles enchevêtrées de mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) liées avec une phase vitreuse. Celle-ci constitue près du tiers de la masse totale du réfractaire. Ce dernier contient, selon la température de cuisson, une porosité totale autour de 30%. Les caractéristiques structurales et microstructurales du réfractaire sont à l'origine de la bonne tenue aux chocs et à la fatigue thermiques.

Les essais mécaniques à chaud ont montré que ce matériau possède de bonnes caractéristiques mécaniques aux températures moyennes (700°C – 900°C). Ce comportement est dû à la viscosité de la phase vitreuse qui garantit un bon pontage dans cet intervalle de températures. La résistance au fluage est satisfaisante.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, le kaolin DD3 peut servir de matière première pour l'élaboration de réfractaires alumino-silicates.

**Mots clés :** Kaolin, mullite, phase vitreuse, réfractaire, thermomécanique, choc thermique, fluage.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE 1. GENERALITES SUR LES REFRACTAIRES</b>	<b>7</b>
<b>1.1- HISTORIQUE</b>	<b>8</b>
<b>1.2- DEFINITIONS</b>	<b>8</b>
<b>1.3- CLASSIFICATION</b>	<b>10</b>
1.3.1- Classification par nature minéralogique et chimique	11
1.3.2- Classification suivant la présentation et l'utilisation	12
<b>1.4- ELABORATION DES REFRACTAIRES</b>	<b>14</b>
1.4.1- Broyage	14
1.4.2- Malaxage	18
1.4.3- Mise en forme	19
1.4.3.1- Pressage à sec	19
1.4.3.2- Coulage en barbotine	25
1.4.3.3- Extrusion et injection des pâtes plastiques	30
1.4.4- Traitement thermique	31
1.4.4.1- Séchage	31
1.4.4.2- Extraction des auxiliaires organiques de mise en forme (déliantage)	32
1.4.4.3- Cuisson	33
<b>CHAPITRE 2. SYSTEME ALUMINE-SILICE &amp; KAOLIN</b>	<b>34</b>
<b>2.1- SYSTEME ALUMINE-SILICE</b>	<b>35</b>
2.1.1- Silice	37
2.1.2- Alumine	38
2.1.3- Mullite	42

<b>2.2- ARGILES</b>	<b>45</b>
2.2.1- Structure des minéraux argileux	45
2.2.2- Forme des cristaux	47
2.2.3- Origine des argiles	48
<b>2.3- KAOLIN</b>	<b>48</b>
<b>2.4- KAOLINITE</b>	<b>49</b>
<b>2.5- TRANSFORMATION DE LA KAOLINITE</b>	<b>50</b>
<b>CHAPITRE 3. COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DES REFRACTAIRES</b>	<b>58</b>
<b>3.1- INTRODUCTION</b>	<b>59</b>
<b>3.2- RESISTANCE MECANIQUE</b>	<b>59</b>
<b>3.3- COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION A HAUTE TEMPERATURE</b>	<b>60</b>
<b>3.4- PROPRIETES ELASTIQUES</b>	<b>62</b>
<b>3.5- CRITERES DE CHOIX D'UN REFRACTAIRE</b>	<b>65</b>
<b>3.6- FLUAGE</b>	<b>66</b>
3.6.1- Déformation en fluage	66
3.6.2- Fluage secondaire	67
3.6.3- Mécanismes de fluage	68
3.6.4- Influence de l'endommagement sur le fluage	69
3.6.5- Effet de la nature du chargement (traction, compression) sur le fluage	69
3.6.6- Fluage et durée de vie	70
3.6.7- Essais de fluage	70
3.6.8- Analyse de Hollenberg	71
3.6.9- Effet de la charge et de la température	73
3.6.10- Energie d'activation	74
3.6.11- Fluage des produits réfractaires	74
3.6.12- Effet de la porosité	75
3.6.13- Effet de la phase vitreuse sur le fluage	75

<b>3.7- CHOC THERMIQUE</b>	<b>77</b>
3.7.1- Définition du choc thermique	78
3.7.2- Types de choc thermique	78
3.7.3- Résistance au choc thermique	79
3.7.4- Effets de certains facteurs sur la résistance aux chocs thermiques	82
3.7.5- Détermination expérimentale de la résistance aux chocs thermiques	82
3.7.6- Essais normalisés de choc thermique	83
<b>3.8- COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DE LA MULLITE</b>	<b>84</b>
3.8.1- Comportement mécanique à chaud	84
3.8.2- Fluage	86
3.8.3- Résistance au choc thermique	86
<b>CHAPITRE 4. MATERIAUX &amp; TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>87</b>
<b>4.1- MATIERES DE BASE</b>	<b>88</b>
4.1.1- Kaolin DD3 (liant)	88
4.1.2- Chamotte (Dégraissant)	91
<b>4.2- COMPORTEMENT AU COMPACTAGE DU KAOLIN DD3</b>	<b>95</b>
<b>4.3- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU KAOLIN DD3</b>	<b>96</b>
<b>4.4- TRANSFORMATION DU KAOLIN DD3</b>	<b>99</b>
<b>AU COURS DE SA CUISSON</b>	
<b>4.5- MISE EN FORME DES REFRACTAIRES</b>	<b>103</b>
<b>4.6- CARACTERISATION</b>	<b>105</b>
4.6.1- Caractérisation physico-chimique	105
4.6.1.1- Perte en masse et retrait	105
4.6.1.2- Densités et porosité	105
4.6.1.3- Quantification de la phase vitreuse	106
4.6.1.4- Spectrométrie IRTF	107
4.6.2- Caractérisation thermomécanique	108
4.6.2.1- Essais mécaniques	108
4.6.2.2- Mesure du module d'élasticité dynamique	111
4.6.2.3- Essais de fluage	112
4.6.2.4- Essais de choc thermique	113

<b>CHAPITRE 5. CARACTERISATION A FROID</b>	<b>115</b>
<b>5.1- MICROSTRUCTURE</b>	<b>116</b>
<b>5.2- PERTE EN MASSE ET RETRAIT</b>	<b>118</b>
<b>5.3- DENSITES ET POROSITE</b>	<b>120</b>
<b>5.4- QUANTIFICATION DE LA PHASE VITREUSE</b>	<b>121</b>
<b>5.5- RESISTANCE MECANIQUE</b>	<b>128</b>
<b>5.6- MODULE D'ELASTICITE</b>	<b>131</b>
<b>CHAPITRE 6. CARACTERISATION THERMOMECANIQUE</b>	<b>132</b>
<b>6.1- COMPORTEMENT MECANIQUE A CHAUD</b>	<b>133</b>
6.1.1- Compression	133
6.1.2- Flexion	135
6.1.3- Essai Brésilien	136
6.1.4- Evolution des caractéristiques mécaniques	137
6.1.4.1- Résistance mécanique	137
6.1.4.2- Déformation à la contrainte maximale	140
6.1.4.3- Modules d'élasticité	140
<b>6.2- COMPORTEMENT AU FLUAGE</b>	<b>142</b>
<b>6.3- RESISTANCE AUX CHOCS THERMIQUES</b>	<b>149</b>
6.3.1- Essais avec différents écarts de température $\Delta T$	149
6.3.2- Essais de choc thermique cyclique	150
<b>CONCLUSION GENERALE &amp; PERSPECTIVES</b>	<b>153</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>156</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Les réfractaires sont des matériaux qui peuvent être utilisés de façon permanente à de hautes températures, tout en conservant leurs formes physiques et leurs identités chimiques. Ils sont très importants dans l'industrie car ils interviennent dans presque la totalité des processus qui utilisent la chaleur. En plus de l'importante utilisation dans la fusion des métaux, ils interviennent également dans les industries du verre, des céramiques, du ciment, de la chaux, des huiles ...

Les réfractaires se différencient essentiellement par leur nature chimique. Ceux appartenant au système silice-alumine représentent le plus large groupe en terme du nombre de variétés qu'il contient et de la part dans le marché total des réfractaires. Les argiles kaoliniques, caractérisées par leur abondance et leur très faible coût d'extraction représentent un intérêt particulier.

Notre pays dispose de plusieurs gisements de kaolin (Djebel Debbagh, Tamazert, ...). En plus de leur facilité d'extraction, les kaolins de Djebel Debbagh contiennent des taux d'alumine relativement élevés contre un pourcentage assez faible en impuretés.

Bien que les matières premières soient très disponibles, les besoins locaux en réfractaires sont assurés presque entièrement par l'importation. Dans cette optique, nous avons jugé utile d'étudier la possibilité d'élaborer un réfractaire à base de matières premières locales. Les premiers travaux réalisés, dans ce domaine, au laboratoire des matériaux non métalliques (U.F.A.S) remontent au début des années quatre-vingt dix.

Le travail qui m'a été confié était de caractériser le kaolin de Djebel Debbagh et d'optimiser la technique d'élaboration à travers les trois variantes: coulage en barbotine, moulage en pâte plastique et pressage à sec. A l'issue d'un nombre important d'essais préliminaires, nous avons conclu que la voie sèche est la plus apte à fournir de bons résultats.

Pour tester l'aptitude du réfractaire élaboré à être utilisé dans des conditions réelles (solicitations mécaniques à haute température), il a été soumis à différents tests thermomécaniques (essais mécaniques à chaud, essais de fluage, essais de choc thermique).

La présente thèse est agencée de la façon suivante :

- La première partie, consacrée aux rappels bibliographiques, est composée de trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous présentons les définitions et les classifications des matériaux réfractaires et les détails relatifs à leur élaboration.

Le second chapitre traite des réfractaires du système Alumine-Silice en général et du kaolin en particulier.

Le comportement et la caractérisation thermomécaniques des réfractaires font l'objet du troisième chapitre.

- La seconde partie, de cette étude, est réservée à l'aspect expérimental. Elle comprend trois chapitres:

Dans le quatrième chapitre, nous décrivons les matériaux utilisés (compositions, comportements, transformations au cours de la cuisson,...). Ensuite, nous présentons les processus d'élaboration et les techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique et thermomécanique.

Le cinquième chapitre contient les résultats et les discussions relatifs à la caractérisation à froid.

Le dernier chapitre est réservé à l'interprétation des résultats obtenus lors de la caractérisation à chaud du réfractaire.

Enfin, cette thèse est achevée par une conclusion générale et des perspectives.

*Chapitre 1.*  
**Généralités sur les réfractaires**

## 1.1- HISTORIQUE :

Il est estimé que l'homme savait déjà cuire la terre en Mésopotamie aux environs du 6<sup>ème</sup> millénaire avant notre ère. Il a remarqué que l'argile, avec sa très grande plasticité, présente le plus grand intérêt. Outre la facilité de son façonnage, elle présente une certaine résistance au feu. Par la suite, l'argile a été utilisée dans la fabrication des premiers ustensiles qui étaient destinés essentiellement au chauffage de la nourriture ou à faire bouillir l'eau.

Les briques d'argile façonnées ont été utilisées pour servir de matériaux de construction pour l'habitation mais il n'est pas sûr comment et quand est-ce qu'elles ont été utilisées dans la confection des fours. Il est prouvé que vers 1500 AC l'homme les a déjà utilisés dans les fours destinés à la fabrication du verre, du cuivre et de l'acier à partir de minéraux naturels [Nish 84].

Jusqu'au 16<sup>ème</sup> siècle, la température dans les fours utilisés n'était pas très élevée. Le besoin en réfractaires de hautes performances a commencé à s'accroître au début du 18<sup>ème</sup> siècle avec la révolution industrielle. Cela a nécessité le développement de nouveaux réfractaires pouvant répondre à de nouvelles exigences dues aux nouveaux besoins [Nish 84]. Au début du siècle passé, on savait augmenter la réfractarité de l'argile par augmentation de la teneur en alumine, un facteur mis en évidence par Bowen et Greig (1924). Les années 1920-1930 étaient riches en matière de recherche scientifique dans le domaine des réfractaires. Le développement des techniques de diffraction des rayons X, a permis de mettre en évidence les diverses structures cristallines des argiles et les différents systèmes élémentaires ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) [Lee 98]. Ces développements scientifiques ont conduit à de nouvelles variétés de réfractaires qui ont servi à leur tour au développement de la science des matériaux en particulier et des technologies industrielles en général.

## 1.2- DEFINITIONS :

D'une manière générale, les matériaux réfractaires sont définis comme étant des matériaux qui conservent leurs caractéristiques physico-chimiques (forme physique, identité chimique...) jusqu'à des valeurs très élevées de température (1500°C au minimum) [Coop 86] [Lema 98] [Thum 04].

La norme ISO (R 836-68) stipule que les matériaux réfractaires sont des matières et produits non métalliques (mais n'excluant pas ceux contenant un constituant métallique), dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C au minimum [Lapo 86] [Lema 98].

La norme industrielle Japonaise n'accorde pas de restrictions à la nature chimique des matériaux réfractaires, seulement la réfractarité ou la résistance pyroscopique doit dépasser 1580°C [Nish 84]. Ces définitions sont les plus adoptées. Elles font référence à la résistance pyroscopique des produits ou matières réfractaires, c'est-à-dire à leur ramollissement en fonction de la température et non pas à leur point de fusion. La notion de résistance pyroscopique est due au fait que les produits réfractaires industriels ne sont pas des corps cristallisés purs, ils sont le plus souvent constitués d'un mélange de corps cristallisés (phase cristalline) et de corps à fusion pâteuse (phase vitreuse). Lorsqu'ils sont portés à haute température, ils ne subissent donc pas de fusion franche, mais un ramollissement progressif provoqué par le ramollissement puis la fusion complète de la phase vitreuse suivie par la fusion des éléments cristallisés [Lapo 86].

La détermination de la résistance pyroscopique ou réfractarité se fait par des essais normalisés (ISO ou AFNOR) en portant à température croissante des éprouvettes du matériau considéré et de comparer leur comportement avec des cônes ou montres pyroscopiques étalons [Harb 92]. La résistance pyroscopique du matériau correspond à la température où le cône est incliné en demi-cercle sur sa base (figure 1.1). La recommandation ISO 1146 définit une série de cônes pyroscopiques de référence [Lapo 86]. À titre d'exemple, les températures de chute des cônes Seger (à partir du 17<sup>ème</sup> cône équivalent à 1500°C) sont données dans le tableau 1.1.



**Figure 1.1** : Cônes après chauffage à différentes températures.

Les industries à grande consommation de réfractaires sont les industries de fusion des métaux (65% de la production totale), du verre, de production des ciments et des céramiques [Lee 00]. Durant leur utilisation, les réfractaires sont soumis à des sollicitations thermomécaniques et thermochimiques sévères [Poir 06] [Schm 02]. Ainsi, en plus de la résistance pyroscopique ou la réfractarité, on exige souvent des réfractaires qu'ils aient aussi [Anez 04] [Lee 00] [Lema 98] [Lino 03] [Thum 04]:

- Une résistance mécanique suffisante à toutes les températures d'utilisation.
- Une bonne résistance aux chocs thermiques.
- Une bonne résistance contre l'érosion à hautes températures et souvent une faible conductivité thermique.
- Une bonne résistance contre la corrosion [Poir 06]. En général, les réfractaires sont préparés par des oxydes, ce qui leur confère une grande stabilité envers l'oxydation et par conséquent une forte inertie chimique [Lapo 86] [Nish 84].

Numéro du cône	Température (°C)	Numéro du cône	Température (°C)
17	1500	32 ½	1720
18	1520	33	1730
19	1540	33 ½	1740
20	1560	34	1760
26	1580	35	1780
27	1600	36	1800
27 ½	1620	37	1830
28	1640	38	1860
29	1660	39	1880
30	1680	40	1900
31	1700	41	1940
32	1710	42	1980

**Tableau 1.1 :** Température de chute des cônes pyroscopiques de type Seger [Lapo 86].

Dans la pratique, il ne faut évidemment pas utiliser un produit à la température de sa résistance pyroscopique, mais au moins 150°C en dessous (dans le cas où seule, la température entre en jeu). Les autres sollicitations d'emploi (mécaniques, chimiques) peuvent réduire la température d'utilisation vers des limites beaucoup moins inférieures.

### 1.3- CLASSIFICATION :

Du fait de la grande diversité des matériaux réfractaires, ils sont classés fréquemment selon divers aspects:

### 1.3.1- Classification par nature minéralogique et chimique :

La classification adoptée sur le plan international en 1975 et reprise par l'AFNOR est représentée dans le tableau 1.2.

	Subdivisions	Teneur limite en oxyde principale
Système $Al_2O_3-SiO_2$	Produits à haute teneur en $Al_2O_3$ – groupe 1	$Al_2O_3 \geq 56 \%$
	Produits à haute teneur en $Al_2O_3$ - groupe 2	$45 \% \leq Al_2O_3 \leq 56 \%$
	Produits argileux	groupes
		30 $30 \% \leq Al_2O_3 < 33 \%$ subdivisions
		33 $33 \% \leq Al_2O_3 < 37 \%$ ajoutées par
		37 $37 \% \leq Al_2O_3 < 40 \%$ AFNOR à
		40 $40 \% \leq Al_2O_3 < 42 \%$ ISO 1109
		42 $42 \% \leq Al_2O_3 < 45 \%$
	Produits silico-argileux	$10 \% \leq Al_2O_3 < 30 \%$ , $SiO_2 \leq 85 \%$
	Produits siliceux	$85 \% \leq SiO_2 < 93 \%$
	Produits de silice	$SiO_2 \geq 93 \%$
Produits à base de : $MgO-Cr_2O_3-SiO_2$	Produits basiques : - produits de magnésie - produits de magnésie-chrome - produit de chrome-magnésie - produits de chromite  - produit de forstérite - produit de dolomie	$MgO \geq 80 \%$ $55 \% \leq MgO < 80 \%$ $25 \% \leq MgO < 55 \%$ $Cr_2O_3 \geq 25 \%$ $MgO \leq 25 \%$
Produits spéciaux	► Produits à base de : - Carbone - Zircon $ZrSiO_4$ - Zircone $ZrO_2$ - Carbure de silicium $SiC$ ► Produits à base de plusieurs oxydes (autre que ceux des produits basiques). ► Produits à base d'oxydes purs : $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $ThO_2$ ,... Ces produits sont réservés à des usages spéciaux et aux laboratoires.	-Carbures (autre que le carbure de Silicium) -Nitrures -Borures - Spinelles (autre que la chromite)

**Tableau 1.2** : Classification chimique des produits réfractaires (façonnés denses) [Lapo 86].

On distingue trois familles principales ou systèmes chimiques:

- Le système Silice-Alumine, qui va de la silice à l'alumine.
- Le système des réfractaires basiques, constitué principalement par des oxydes basiques, simples ou combinés; ces oxydes sont essentiellement: la magnésie, la chromite et la chaux, cette dernière est associée à la magnésie dans la dolomie.
- Les autres produits, désignés sous le terme général de produits spéciaux correspondent à des matériaux généralement plus réfractaires et d'emplois plus spécifiques. Ils comprennent des oxydes et silicates non répertoriés dans l'un des deux groupes précédents: zircon, zircone, oxydes purs, et des produits d'autres natures: carbone, carbures, nitrures .....

Une autre classification chimique, très utilisée, les répartit en réfractaires oxydes et non-oxydes et mélange des deux (connus sous le nom de réfractaires composites) [Gazu 04]. Les oxydes peuvent être acides, basiques ou amphotères (neutres) [Coop 86] [Lema 98]. Ces termes font référence à l'atmosphère dans laquelle le réfractaire est utilisé plutôt qu'à la nature chimique du réfractaire lui même. Ces termes sont issus des procédures de mise en forme des métaux et aciers qui classent les scories selon leurs natures chimiques, acides ou basiques. Les réfractaires de silice et ceux du système Silice-Alumine avec un pourcentage élevé de silice sont des réfractaires acides. La magnésie, la dolomie et la chromite font parties des réfractaires basiques. La portion du système Alumine-Silice à fort pourcentage d'alumine est essentiellement neutre. La chromite est un réfractaire strictement neutre, mais souvent mis dans le groupe des réfractaires basiques puisqu'on la trouve presque toujours en combinaison avec la magnésie [Coop 86]. Le tableau 1.3 donne quelques exemples d'oxydes réfractaires selon leur nature chimique.

Nature	Oxydes
acides	SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
amphotères	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> .
basiques	MgO, CaO.

**Tableau 1.3** : Quelques oxydes réfractaires et leur nature chimique [Lema 98].

### 1.3.2- Classification suivant la présentation et l'utilisation :

Les réfractaires peuvent être classés suivant leurs apparences et leurs utilisations [Lapo 86] [Lema 98].

### **a- Matériaux réfractaires façonnés :**

Ils représentent le type le plus utilisé. Ils se présentent sous formes de briques, pièces de formes, blocs, ...etc. Ils sont fabriqués en grande série, par divers procédés, suivant des formes normalisées avec des caractéristiques connues.

### **b- Réfractaires non façonnées :**

Aujourd'hui, de plus en plus, les applications industrielles nécessitent des matériaux non façonnés appelés les monolithiques. Le terme monolithique englobe tous les matériaux qui ne sont pas mis en forme avant leur application ou utilisation.

Du point de vue historique, il a été rapporté dans la bibliographie [Carn 92] que c'est H.S-C Deville (1856) qui a mis en œuvre le premier réfractaire monolithique (un creuset par des agrégats et un ciment alumineux). La fabrication des bétons réfractaires à l'échelle industrielle a débuté aux USA vers 1929 et depuis, l'utilisation n'a pas cessé de s'élargir. La cause de cette extension réside dans les avantages qu'offre ce type de matériaux par rapport aux réfractaires façonnés [Carn 92] [Harb 92] [Nish 84] [Simo 00]:

- Le processus de fabrication est très court et donc économique puisqu'il évite le façonnage et la cuisson préalables.
- Pour une meilleure efficacité thermique et opératoire, les fours sont souvent construits avec des tailles grandes et des formes compliquées. Cela est parfois possible avec les réfractaires façonnés mais nécessitent un travail délicat et une main d'œuvre qualifiée et nombreuse.
- Dans les réfractaires façonnés, les joints entre les différentes briques constituent des points d'amorçage de la rupture due aux contraintes thermiques ou thermomécaniques ce qui n'est pas le cas pour les monolithiques là où la construction est continue et homogène.
- La réparation et l'entretien des réfractaires monolithiques sont relativement rapides et faciles.

### **c- Produits réfractaires électrofondus :**

Dans certaines situations, une densité maximale est quelque fois recherchée. C'est le cas des réfractaires dans les fours de fusion à marche continue dont une résistance maximale à la corrosion est souhaitée. Les réfractaires électrofondus répondent à cette exigence [Alip79]. Ils sont obtenus par fusion dans des fours électriques à arc d'un mélange d'oxydes réfractaires

et coulage du mélange fondu dans un moule [Dous Te] [Lapo 86]. Les produits réfractaires électrofondus sont caractérisés par :

- Une grande stabilité aux températures élevées (1500 à 1600 °C).
- Une très grande compacité (la porosité est couramment inférieure à 3 % et souvent à 1 %).
- Une bonne résistance mécanique à froid et à haute température.
- Une grande dureté.
- Une très bonne résistance à la corrosion [Alip79] [Dous Te] [Lapo 86].

Par contre les réfractaires électrofondus et à cause de la faible porosité sont très sensibles aux chocs thermiques. Les quatre principaux types des produits électrofondus sont [Dous Te] : Les produits de mullite, les produits d'alumine, les produits de la famille silice-alumine - oxyde de zirconium et les produits de chrome – magnésie.

#### **d- Matériaux fibreux céramiques :**

Ces matériaux sont fabriqués à partir de matières premières réfractaires et livrés sous forme de fibres [Alip79] [Dous Te]. On distingue essentiellement les produits de : silice, alumine, silicate d'alumine, carbure de silicium, chromite, nitrure de bore et la zircone.

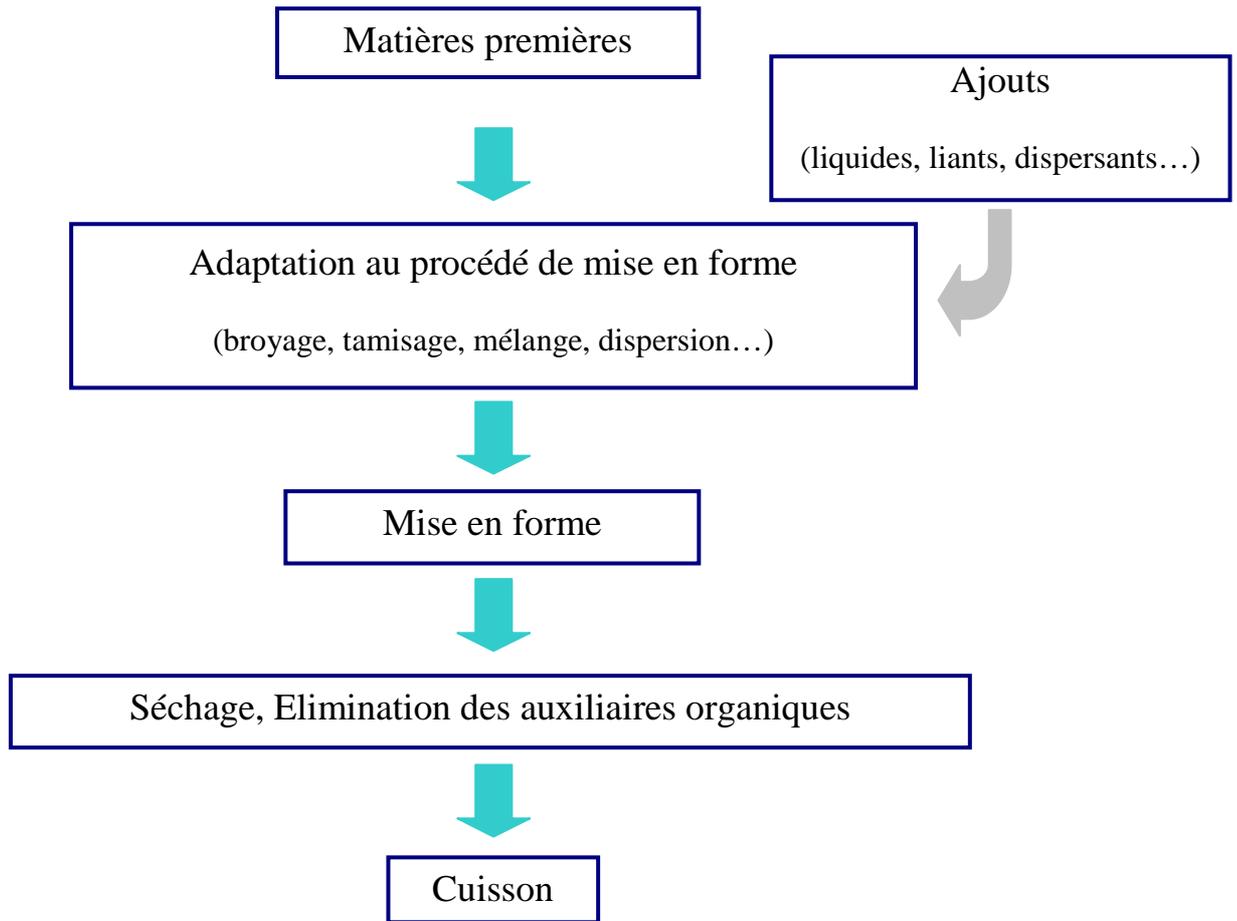
### **1.4- ELABORATION DES REFRACTAIRES :**

Les produits réfractaires sont des matériaux ayant des liaisons iono-covalentes. Ces liaisons très fortes qui favorisent une réfractarité élevée, leurs confèrent une grande dureté, une absence de ductilité avec une faible ténacité (aux basses températures). Ces caractéristiques interdisent leur fabrication par les méthodes conventionnelles comme pour les métaux.

Le façonnage des réfractaires s'effectue principalement selon les procédés de la céramurgie des poudres. Ces procédés ont pour but de transformer les matières premières crues (sous forme de poudres et d'agrégats) en des pièces finies de caractéristiques physiques, mécaniques et chimiques particulières. L'organigramme de la figure 1.2 résume les étapes générales de fabrication des réfractaires.

#### **1.4.1- Broyage :**

La préparation de la poudre est une étape importante dans le processus de fabrication des réfractaires. Avant de procéder au mélange des différents constituants d'une composition, il est souvent nécessaire de réduire les matières premières en poudre de granularité bien déterminée (forme, taille).



**Figure 1.2 :** Etapes générales de fabrication d'un produit réfractaire.

#### 1.4.1.1- Granularité :

On entend par granularité d'un produit l'ensemble des facteurs qui caractérisent la forme et la grosseur des grains. La granulométrie étant essentiellement la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau [Joue 01]. Elle est un facteur critique dans la mise en forme et le traitement thermique (frittage) [King 75].

#### A- Forme des grains :

Les particules de la poudre se différencient par leur forme. Cette dernière est dictée par la nature du réseau cristallin et par les procédés d'obtention de cette poudre. Les particules peuvent ainsi se présenter sous forme de sphères, d'ellipsoïdes, de plaquettes, de fibres ou d'aiguilles... [Boch 01] [Joue 01]. Une forme esquilleuse est préférable à la forme sphérique car la surface de contact avec l'argile est plus grande ce qui assure une meilleure cohésion du produit. Les surfaces rugueuses s'accrochent mieux à l'élément plastique liant que les

surfaces lisses et la possibilité, pour les grains, d'entrer en contact les uns avec les autres peut être plus grande [Joue 01].

## **B- Granulométrie :**

L'étude de la granulométrie des poudres est d'un intérêt particulier dans l'industrie des réfractaires. En général, la granulométrie est ajustée de façon à obtenir de hautes densités d'entreposage. Le principe est basé sur le choix de particules avec des tailles et des fractions de sorte que les vides laissés par et entre les grosses particules seront occupés par les particules successivement les moins grosses. Cela minimise les changements dimensionnels durant le séchage et la cuisson et améliore ainsi les propriétés des produits élaborés.

Deux modes d'entreposage des particules sont employées: entreposage discontinu et entreposage continu.

### **1. Entreposage discontinu :**

Dans ce type d'entreposage, on utilise des fractions ou des classes granulométriques de grains séparées. Le mélange peut donc être binaire, ternaire ou quaternaire. Il faut noter que l'utilisation d'un plus grand nombre de classes granulométriques est techniquement peu intéressant. Dans la pratique industrielle, on utilise un mélange binaire avec des proportions comprises entre 30 et 40% de particules fines pour 60-70% de gros grains afin d'obtenir un mélange de compacité maximale [Joue 01].

### **2. Entreposage continu :**

Pour ce type d'entreposage, la distribution des tailles des grains est continue. Plusieurs modèles de distribution sont proposés dans la littérature : à savoir le modèle d'Andreasen, le modèle de Furnas et la formule de Bolomey-Fuller pour les bétons. Du fait de sa simplicité, le modèle d'Andreasen est généralement très utilisé. Il est présenté par la formule suivante :

$$CPFT = \left( \frac{d}{D} \right)^q \quad 1.1$$

CPFT (Cumulative Percent Finer Than), Volume cumulé des particules en %.

d : Taille des particules.

D: Taille maximale des particules.

q : Coefficient caractérisant la largeur de la distribution  $(1/3 < q < 1/2)$ .

Ce modèle considère la continuité de la distribution à partir de la taille maximale D et sans taille minimale (les particules fines sont infiniment petites). Les résultats d'Andreasen montrent qu'un meilleur entreposage est obtenu par un coefficient q égal à 0,37 [Ding 00] [Joue 01]. Furnas [Joue 01], tenant compte du fait que la compacité maximale est limitée par les grains de dimensions les plus petites (de diamètre x), a proposé la formule suivante :

$$CPFT = \frac{(d^q - x^q)}{(D^q - x^q)} \quad 1.2$$

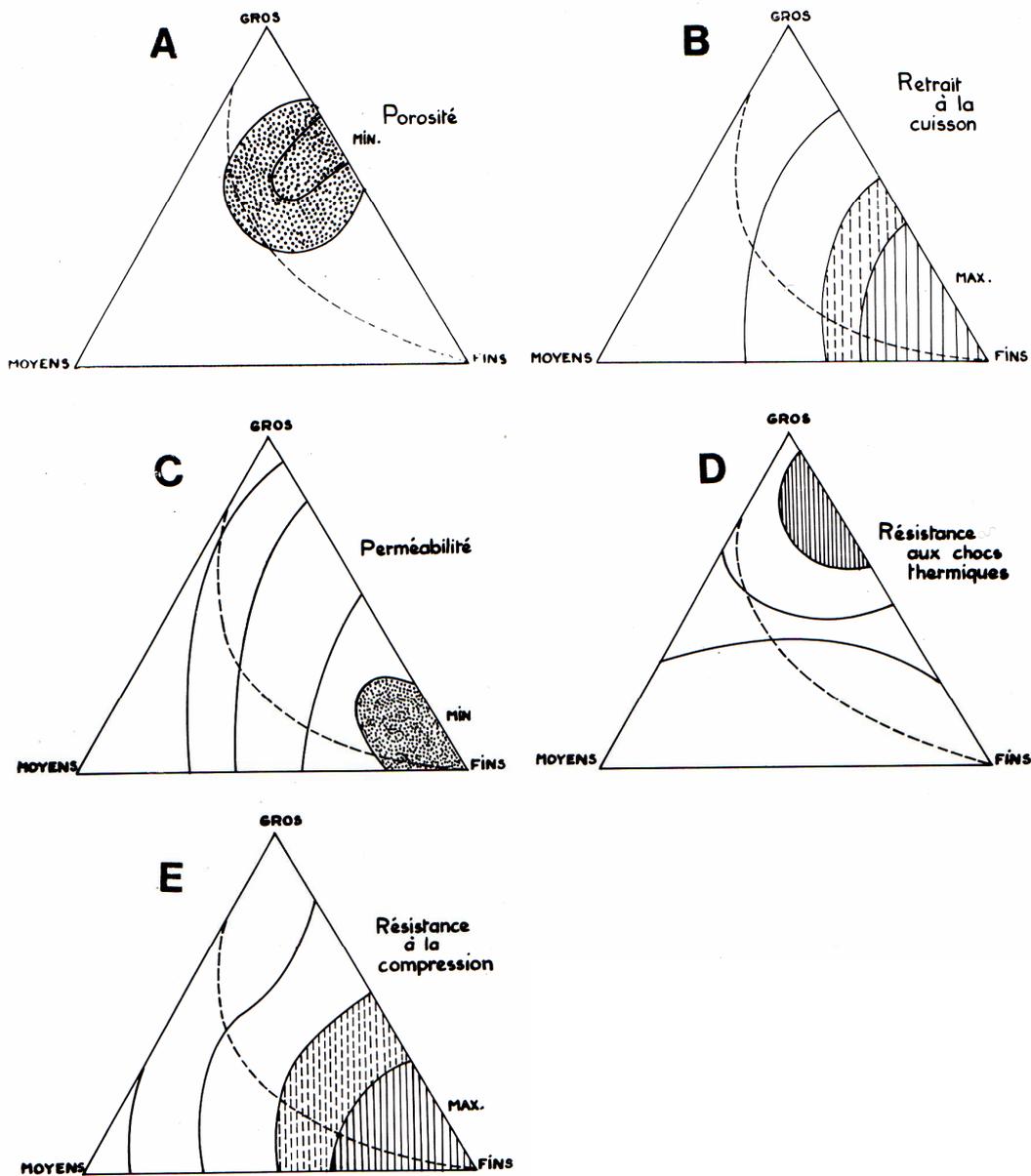
Dans la pratique, les distributions granulométriques obtenues après broyage dépendent sensiblement des moyens de broyage. Il est souvent impossible d'obtenir la distribution granulométrique optimale avec un simple broyage. Par exemple, les appareils qui agissent par compression (broyeur à cylindres lisses, ...) donnent des courbes de Gauss plus ou moins symétriques. Les appareils qui travaillent par percussion comme les broyeurs à marteaux donnent des branches d'hyperbole [Joue 01]. Il faut, donc, procéder à des tamisages successifs, à un classement des différentes fractions, et par la suite, au mélange des fractions désirées dans des proportions données.

Les mélanges qui, dans la théorie, favorisent un meilleur entreposage ne le permettraient pas dans la pratique. En plus de la faible probabilité d'atteindre l'entreposage théorique conçu (idéal), la morphologie des particules n'est pas souvent sphérique.

#### **1.4.1.2- Exemple pratique pour les produits aluminosilicates:**

Généralement ces réfractaires sont composés de gros grains de chamotte liés par un liant finement broyé [King 75]. D'après C. A. Jouenne [Joue 01], Dr Konopicky a résumé les caractéristiques d'un exemple de produits façonnés (voie non plastique), à partir de trois lots de chamottes (F1 : grains < 0.1mm, F2 : entre 0.1 et 1mm, F3 : grains > 1mm). Les résultats sont présentés dans la figure 1.3.

Ainsi, on peut voir que les briques les moins poreuses ne contiennent pas de grains de moyenne grosseur. Le compactage maximal est obtenu avec un pourcentage du gros de 50 à 70%, le reste étant fin. Pour avoir une bonne résistance au choc thermique il faut que les gros grains soient en proportion élevée (>70%)



**Figure 1.3 :** Variation des propriétés des briques réfractaires sous l'influence de la composition granulométrique : a) porosité, b) retrait à la cuisson, c) perméabilité, d) résistance aux chocs thermiques, e) résistance à la compression [Joue 01].

#### 1.4.2- Malaxage :

Les constituants de départ sont souvent divers (forme, taille, densité...). Le processus de malaxage permet d'améliorer l'homogénéité chimique et physique du mélange [Kalp 84] [King 02] [Reed 95]. Cela conduit à une uniformité des réactions au sein du matériau et à des propriétés assez proches à travers tout le corps [King 75]. L'opération de malaxage doit être

effectuée sous des conditions contrôlées (durée, température, milieu, ...). Un malaxage excessif peut changer les caractéristiques des particules de départ (forme, taille, dureté...) et influencer ainsi le procédé de mise en forme et les propriétés finales du produit [Kalp 84].

### **1.4.3- Mise en forme :**

Il s'agit du façonnage de la matière première de départ en pièces de formes appropriées ayant une certaine consolidation. Suivant la quantité d'eau contenue dans le mélange (eau - matière sèche), on peut distinguer trois principaux modes de mise en forme: pressage à sec, moulage ou étirage d'une pâte plastique et coulage de barbotine. Le choix du procédé de mise en forme dépend de plusieurs paramètres tels que : la taille et la forme du produit à réaliser, l'état de surface, les tolérances dimensionnelles, les caractéristiques microstructurales, la productivité désirée, le coût des équipements et les aspects sécuritaire et environnemental [Boch 01] [Reed 95].

#### **1.4.3.1- Pressage à sec :**

Le pressage à sec des céramiques est une méthode fondamentale pour produire des composants de haute qualité [Lewi 96]. L'opération consiste en la compaction et la mise en forme simultanées d'une poudre ou de granules dans une matrice rigide (pressage uniaxial) ou moule flexible (pressage isostatique) dans le but d'avoir un produit cru qui peut être manipulé après, sans risque de cassure ni de déformation [Kalp 84] [Reed 95]. Le pourcentage d'eau utilisée est faible (3 à 9%), par conséquent, les produits élaborés sèchent rapidement et le retrait après séchage sera moindre [King 75] [Reed 95]. Le pressage à sec est largement utilisé dans la production des réfractaires [Bala 02] [King 75], du fait de son économie [Bala 02] [Ewsu 03] [Viet 05] et de sa capacité à fournir de meilleures réfractaires avec une fabrication en grande série [Alip 79] [Lapo 86] [Reed 95]. Il est très utilisé surtout dans le cas de certains produits spéciaux [Jian 00] [King 75] [Reed 95].

#### **A- Pressage uniaxial :**

Dans le pressage uniaxial, on exerce sur la poudre entreposée dans la matrice entre les poinçons une pression selon leur unique axe (Figure 1.4).

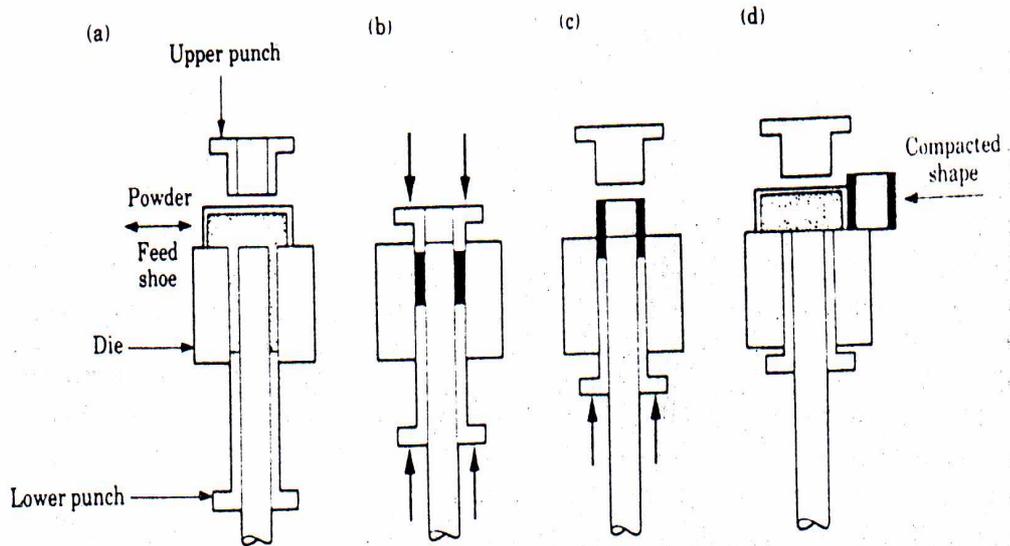
Le pressage peut être effectué par déplacement d'un seul piston (unilatéral), le cas le plus échant, ou par déplacement simultané des deux pistons, inférieure et supérieure

(bilatéral). La séquence des étapes intervenant lors du pressage a été résumée en trois stades (figure 1.5) [Reed 95]:

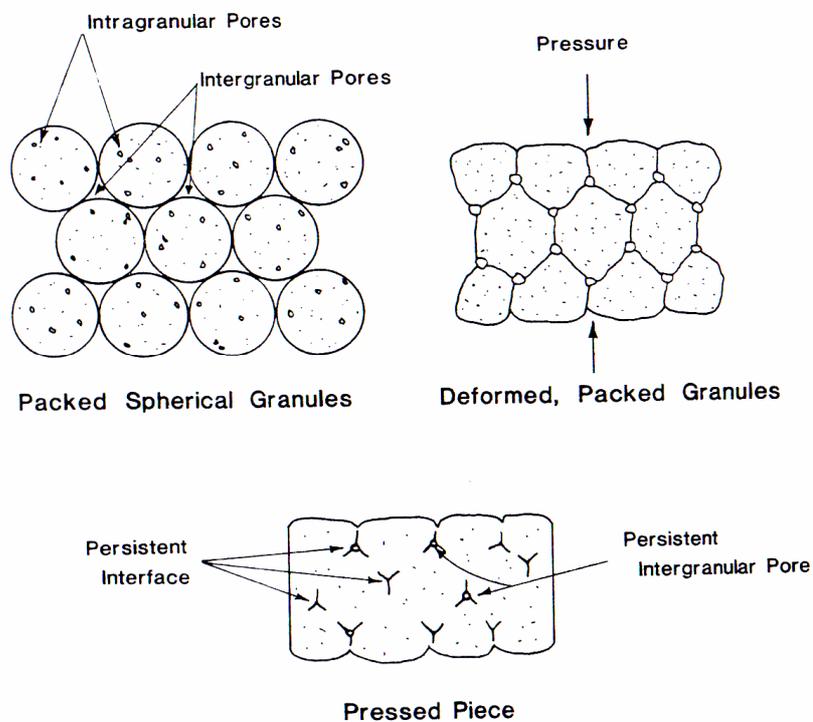
**Stade 1 :** Ecoulement et réarrangement des particules.

**Stade 2 :** Fragmentation des gros grains et diminution de la porosité entre les grains.

**Stade 3 :** Densification par diminution de la microporosité intragranulaire.



**Figure 1.4 :** Schéma de principe du pressage uniaxial [Kalp 84].



**Figure 1.5 :** Illustration des étapes de compactage et évolution de la porosité [Reed 95].

De nombreuses expressions ont été proposées dans la bibliographie pour décrire le comportement des poudres lors de leur compaction [Benr 05]. Un modèle universel a été proposé par Heckel [Gaba 99] [Rama 97]:

$$\ln \left[ \frac{1}{\left(1 - \frac{D}{D_{th}}\right)} \right] = k.P + A \quad 1.3$$

D : Densité du comprimé à la pression P,  $D_{th}$  est la densité théorique, k est une constante du matériau et  $A = \ln [1/(1-D_0/D_{th})]$ ,  $D_0$  est la densité de la poudre tassée.

L'énergie élastique, emmagasinée dans le comprimé, produit lors de l'éjection un phénomène d'augmentation des dimensions, appelé rebondissement. Ce dernier est plus grand pour les pressions de compactage les plus élevées. Un excès de rebondissement peut causer des défauts (fissuration) à la surface de la pièce [Ewsu 03] [Jian 00].

La friction est un facteur important intervenant lors du pressage, car elle affecte l'uniformité de la transmission de la pression à travers la poudre. Les forces de frottement poudre- poudre et poudre/matrice conduisent à des gradients de pression et donc de densité au sein de la pièce crue [Ewsu 03] [Jian 00] [özka 97] [Viet 05]. Cela engendre un gradient de retrait et par conséquent un gradient de contraintes lors de la cuisson. Ces contraintes peuvent mener, dans certains cas, à la fissuration des pièces cuites [Garc 02] [Reed 95] [Scho 06].

Durant le pressage, le déplacement de la masse de la poudre est plus important au centre qu'au voisinage des parois de la matrice (gradient radial). Ce mouvement diminue pour des distances croissantes à partir du piston mobile (gradient axial) [Reed 95].

La pression axiale  $P_z$ , transmise dans un comprimé de rayon r, diminue exponentiellement avec la profondeur (z) [Ewsu 03] :

$$P_z = P_a \cdot \exp \left( \frac{- 2 z \mu \alpha}{r} \right) \quad 1.4$$

$P_a$  : Pression appliquée.

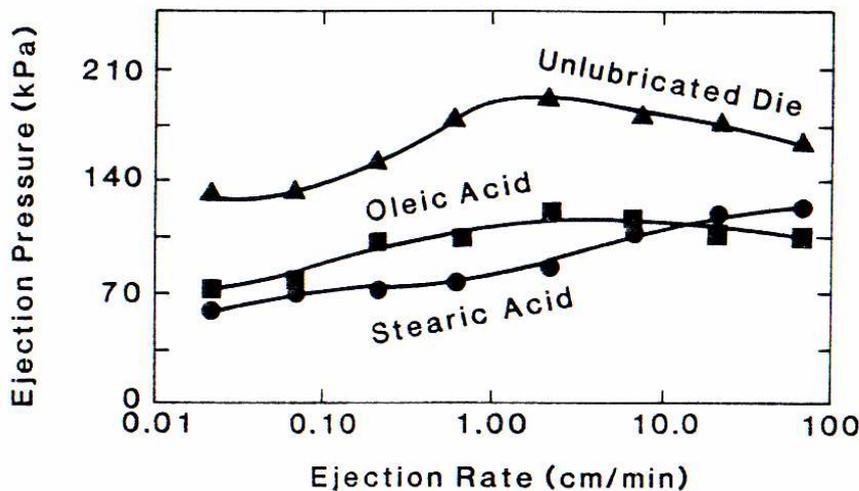
$\mu$  : Coefficient de frottement avec la paroi de la matrice.

$\alpha$ : Facteur relié au frottement entre les particules.

Généralement, avec la poudre, on utilise des lubrifiants qui ont pour fonctions de:

- Minimiser les défauts internes produits lors du pressage en favorisant un meilleur réarrangement des particules [Bala 02].
- Permettre une meilleure transmission de la pression [Boch 01]. Ainsi, les gradients de densité au sein des comprimés sont minimisés [özka 97] [Viet 05]. Dans la majorité des cas, la densité moyenne des comprimés a été trouvée améliorée [Bris 97] [Klem 97] [Viet 05].
- Faciliter l'éjection des comprimés, et préserver la matrice de l'usure [Reed 95].

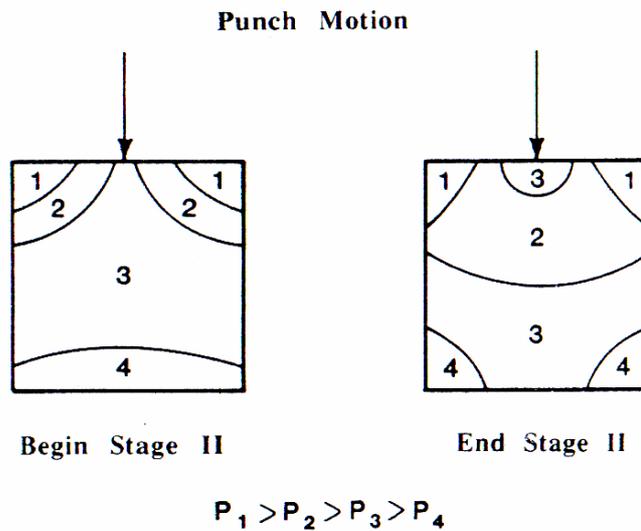
Les lubrifiants peuvent être fluides ou solides (fines particules laminaires de surfaces lisses) [Bala 02]. L'effet du lubrifiant sur la pression nécessaire pour l'éjection des comprimés peut être apprécié sur la figure 1.6.



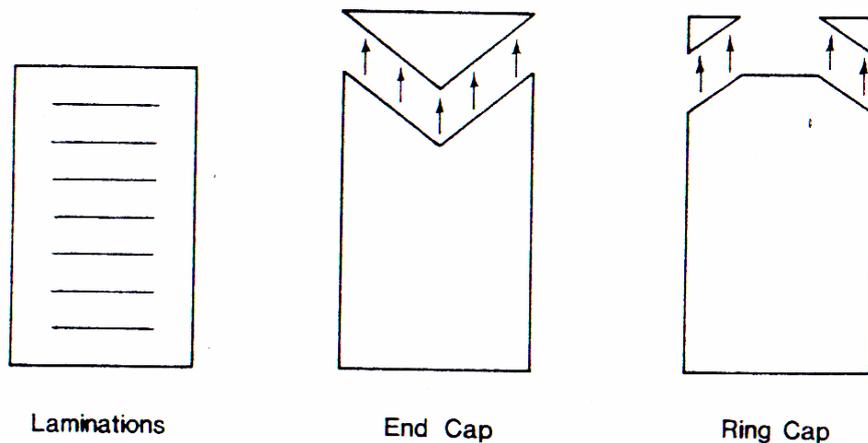
**Figure 1.6:** Effet du lubrifiant sur la pression nécessaire à l'éjection [Reed 95].

La figure 1.7 montre la distribution de la pression au sein d'un comprimé cylindrique au début et à la fin du deuxième stade. La pression est maximale près des coins du piston mobile et diminue pour devenir plus faible près des coins du piston fixe. Les gradients de la densité et du rebondissement élastique sont dus à cette distribution non uniforme de la pression. Après éjection, les pièces comprimées peuvent présenter certains types de défauts (figure 1.8) [Lewi 96]. Pour remédier à ces défauts, on peut [Reed 95]:

- Augmenter la ductilité des granules (par ajout de plastifiant) et augmenter la mobilité des grains.
- Diminuer les frottements entre la pièce et la matrice par l'utilisation de lubrifiants.
- Accroître la résistance mécanique de la pièce crue (par ajout de liant).



**Figure 1.7 :** Répartition de la pression au sein d'un comprimé cylindrique au début et à la fin de la deuxième étape [Reed 95].



**Figure 1.8 :** Défauts échéants sur les comprimés [Reed 95].

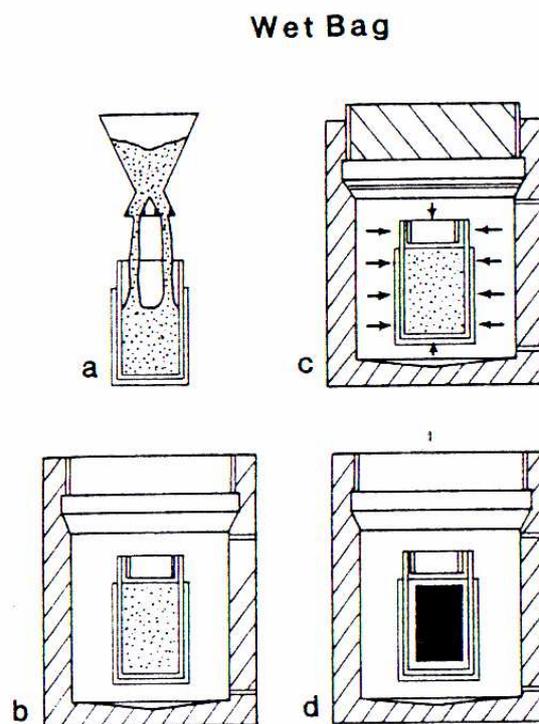
### **B- Pressage isostatique :**

Le principe est basé sur la loi de Pascal: Une pression appliquée sur un liquide (ou un gaz) statique se propage également et exerce sur les surfaces atteintes des forces directement proportionnelles aux surfaces [Alip 79]. Les produits très longs, à forme complexe, ou à grand volume (tubes, bougies d'allumage, buses réfractaires de coulée) ne sont pas facilement exécutables par pressage uniaxial et sont le plus souvent fabriqués par pressage isostatique. Cette méthode offre l'avantage de permettre une répartition homogène de la pression au sein de la pièce [Eudi Te] [Kalp 84] [Reed 95] et permet, ainsi, de produire des pièces avec une

densité élevée et très uniforme (billes de broyage, ...). Dans la pratique, deux types de pressage isostatique sont employées : pressage en moule humide et pressage en moule sec [Eudi Te] [King 02] [Reed 95].

### B.1- Pressage en moule humide (figure 1.9):

Le moule déformable (caoutchouc synthétique, silicone, polyuréthane) est rempli de la poudre puis il est fermé pour assurer l'étanchéité. Ensuite, il est désaéré puis immergé dans le liquide contenu dans la chambre pour être comprimé. Ce procédé est utilisé dans la fabrication des pièces volumineuses et /ou de formes complexes [Reed 95].

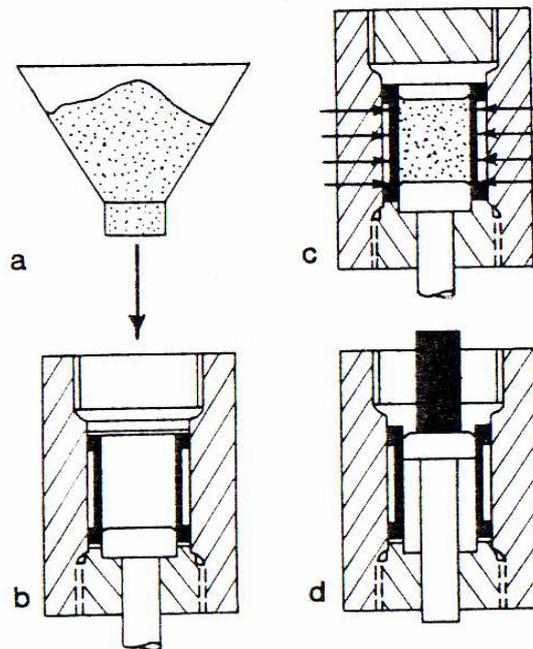


**Figure 1.9** : Principe du procédé de pressage en moule humide [Reed 95].

### B.2- Pressage en moule sec :

Dans ce procédé la pression est appliquée radialement par le fluide qui se situe entre une coquille rigide et le moule déformable (figure 1.10). Ce procédé s'applique pour de petites pièces allongées et dans la production est en cadence très élevée (bougies de voitures) [Eudi Te] [Reed 95].

### Dry Bag



**Figure 1.10 :** Principe du procédé de pressage en moule sec [Reed 95].

#### **C- Pressage à chaud :**

Quelquefois, les matériaux pressés puis frittés n'auront pas de densités satisfaisantes. Par exemple, certains réfractaires (borures, nitrures, etc.) même s'ils sont portés à des températures proches des températures de fusion ne se densifient pas ou bien se dissolvent (décomposent) en d'autres composés. Dans ce cas, l'application de la pression à haute température peut être utile. Cette technique, outre la densification qu'elle autorise, offre l'avantage de limiter la croissance des grains. Elle est réservée aux produits spéciaux (technologies avancées) en employant des matrices en graphite, des températures de 2200°C et des pressions de 700 kg/cm<sup>2</sup> peuvent être atteintes [Alip 79].

#### **1.4.3.2- Coulage en barbotine :**

Dans ce procédé, on prépare la barbotine à partir de la poudre, d'un liquide suspensif approprié (généralement de l'eau) et d'un agent défloculant [King 02]. Ensuite, cette barbotine est coulée dans un moule poreux ou en bande. Cette méthode de mise en forme est simple et économique et permet la reproductibilité des formes [Alip 79]. Elle exige la connaissance de la rhéologie des systèmes céramiques utilisés dans l'élaboration [Beze 06] [Koll 02] [Penn 01]. Celle-ci dépend de la forme des particules, de leur concentration, de leur

répartition granulométrique, mais également des forces d'interactions entre les particules dans la suspension [Benr 05] [Bout 95] [Cunh 06] [Papo 02].

L'état des suspensions est caractérisé par l'équation rhéologique qui relie la déformation ( $\gamma$ ) à la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ). Généralement cette relation s'écrit sous la forme  $\tau = f(\dot{\gamma})$ ; où ( $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ ) est la vitesse de déformation ou le gradient de la vitesse de cisaillement [Benr 05] [Meun 03]. La viscosité, dynamique ou apparente, ( $\eta$ ) est le rapport de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) sur le gradient de vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ), son unité est le Pa.s. Elle représente la résistance à l'écoulement d'un fluide.

Les différents comportements rhéologiques rencontrés dans les systèmes céramiques sont représentés sur la figure 1.11 [Boch 01]. La loi qui régit le comportement de la plupart des suspensions céramiques est une loi puissance :

$$\tau = K \dot{\gamma}^n + \tau_s \quad 1.5$$

$\tau$  : Contrainte de cisaillement.

$\dot{\gamma}$  : Vitesse de cisaillement.

K : Constante caractéristique du fluide

n : Indice d'écoulement.

Dans le cas où la contrainte seuil  $\tau_s$  est nulle et si  $n = 1$ , le système est Newtonnien,

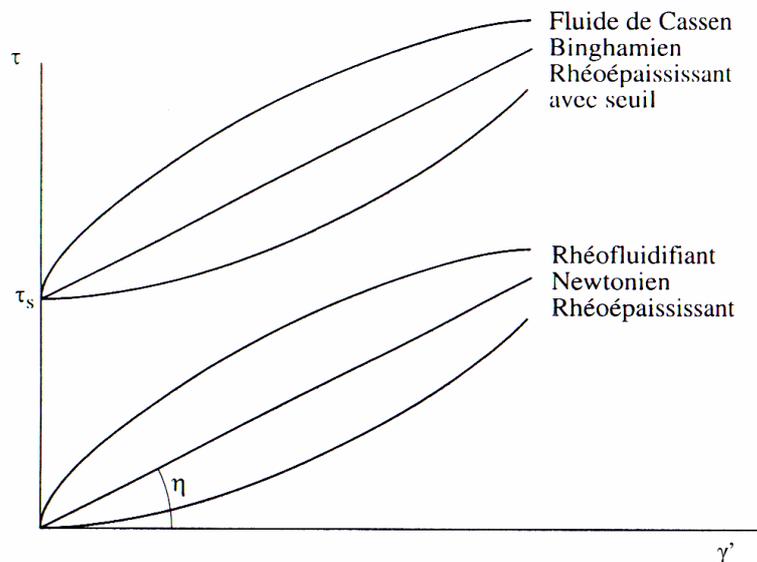
Si  $n < 1$ , le système est rhéofluidifiant ou pseudoplastique,

Si  $n > 1$ , le système est rhéopaisissant ou dilatant.

Le paramètre n est tiré de la pente de la courbe  $\ln(\tau) = f(\ln \dot{\gamma})$  [Beze 06].

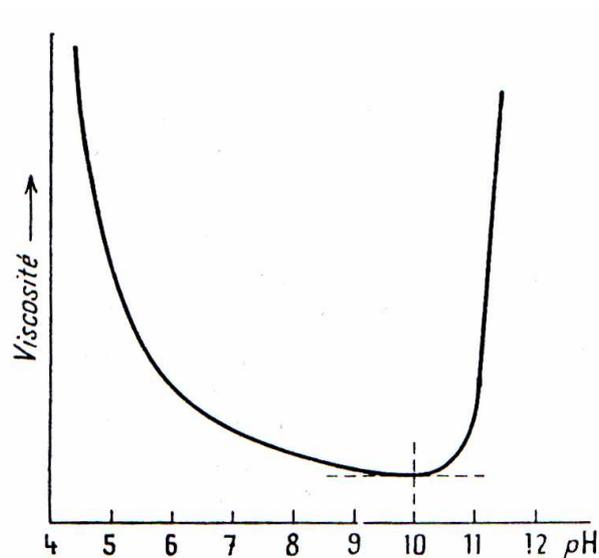
Des études, effectuées sur du kaolin [Murr 00] [Yuan 97], ont montré que le comportement rhéologique dépend de plusieurs facteurs: la taille, la forme et la distribution des particules, la chimie des impuretés et l'aptitude à la dispersion. D'après Jouenne [Joue 01], le comportement rhéologique d'un kaolin très pur, dépend de sa concentration dans l'eau. Pour l'eau pure et les suspensions à un taux de matière sèche faible, le gradient de vitesse en fonction de la contrainte de cisaillement est une droite caractérisant des liquides newtoniens. A partir de 20% de kaolin, les suspensions deviennent de plus en plus pseudo-plastiques (rhéofluidifiants), la viscosité diminue lorsque la tension de cisaillement augmente, mais comme le prolongement des courbes passe encore par l'origine, cela signifie que ces

suspensions ne possèdent pas encore de propriétés plastiques. A des concentrations plus élevées, apparaît une rigidité.



**Figure 1.11** : Différents comportements rhéologiques des systèmes céramiques [Boch 01] [Cous 99].

Quand à l'effet du pH sur la viscosité apparente, on peut constater, d'après la figure 1.12, qu'elle diminue très rapidement quand le pH passe des faibles valeurs à 7 environ ; au-delà, la diminution est moins importante jusqu'à un minimum situé vers des pH compris entre 9 et 10.5, puis croit très rapidement.



**Figure 1.12**: Variation de la viscosité d'une barbotine argileuse en fonction du pH [Joue 01].

Les techniques de coulage en barbotine englobent essentiellement :

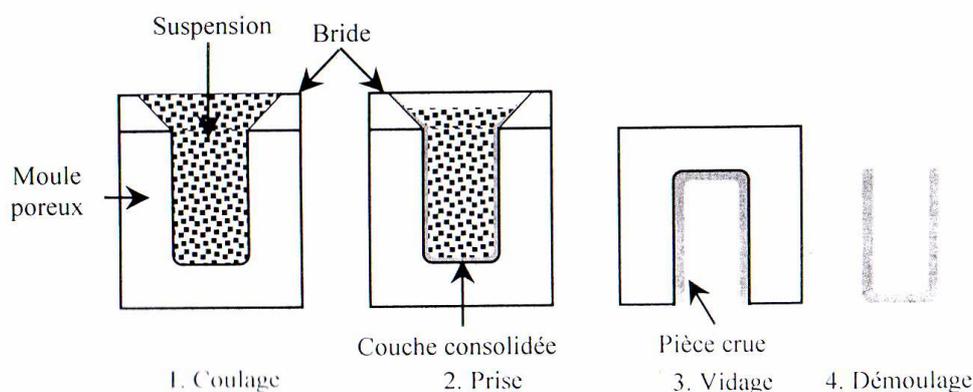
### A- Coulage en moule poreux:

Cette méthode consiste à couler la barbotine dans un moule poreux, généralement en plâtre. La migration capillaire du liquide dans la porosité du moule conduit à la formation d'une couche consolidée de particules à la surface du moule. Les principaux avantages du coulage en moules poreux sont: La possibilité de réaliser des formes complexes, le faible coût et une microstructure en cru dense et homogène grâce à des suspensions convenablement dispersées. L'inconvénient majeur, de cette technique, réside dans la faible cadence de production.

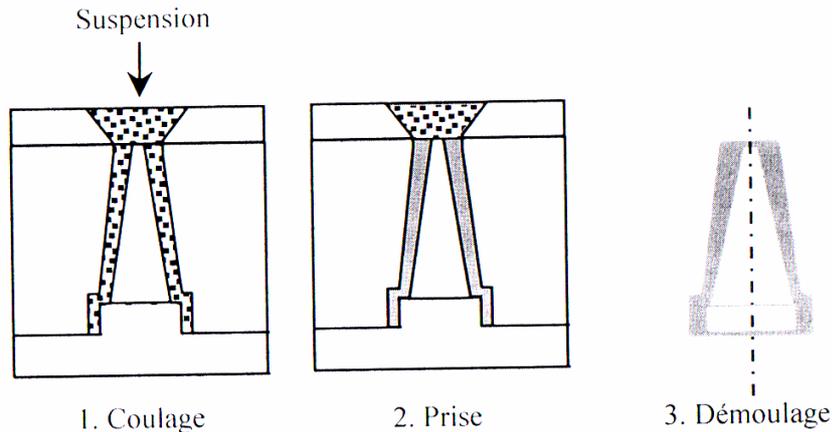
Dans le coulage à ciel ouvert (figure 1.13), la forme extérieure de la pièce est définie par le moule et lorsque l'épaisseur de la paroi consolidée est suffisante (temps de prise équivalent), la suspension est vidée. Après un certain temps de séchage, la pièce crue doit présenter une cohésion suffisante pour être démoulée sans aucun risque. Souvent, un faible retrait au séchage facilite l'étape de démoulage. Les épaisseurs obtenues par ce procédé sont faibles et constantes.

Le coulage de la barbotine peut aussi être effectué dans un moule fermé (figure 1.14). Dans ce cas, les parois des pièces à réaliser peuvent être épaisses ou d'épaisseurs plus ou moins variables [Boch 01].

La structure poreuse de la couche initialement solidifiée, donc la granulométrie de la poudre (taille et distribution) et l'état de dispersion de la suspension, influencent directement la cinétique de prise. Le temps de prise peut varier de quelques minutes pour réaliser une paroi mince avec une suspension de porcelaine partiellement coagulée, à une heure dans le cas d'une suspension parfaitement dispersée de particules submicroniques. Il peut atteindre plusieurs jours pour le coulage de pièces réfractaires très épaisses [Boch 01].



**Figure 1.13:** Coulage à ciel ouvert [Boch 01].



**Figure 1.14** : Coulage dans un moule fermé [Boch 01].

Les principaux défauts rencontrés dans les pièces crues obtenues par coulage en moule poreux sont [Boch 01] :

- Présence de pores de grande taille due à un mauvais dégazage de la suspension.
- Orientation préférentielle de particules anisotropes (plaquettes d'argile, mica) sur une faible épaisseur à la surface de la pièce qui conduit à un retrait différentiel et des contraintes lors du séchage et du frittage
- Microstructure non homogène, due à la sédimentation des grosses particules.

### **B- Autres techniques de coulage:**

- **Coulage sous pression** : L'apport d'une pression supplémentaire généralement inférieure à 5 MPa, par rapport à la faible pression capillaire du moule ( $< 0.2$  MPa), va forcer le fluide à travers la couche en formation et à travers le moule poreux. Ainsi, le temps de prise sera réduit. L'automatisation de ce procédé autorise une productivité élevée, raison pour laquelle son utilisation est large dans l'industrie des céramiques sanitaires et de table. D'autres procédés basés sur l'aspiration du fluide à travers le moule poreux, sont aussi utilisés [Boch 01].

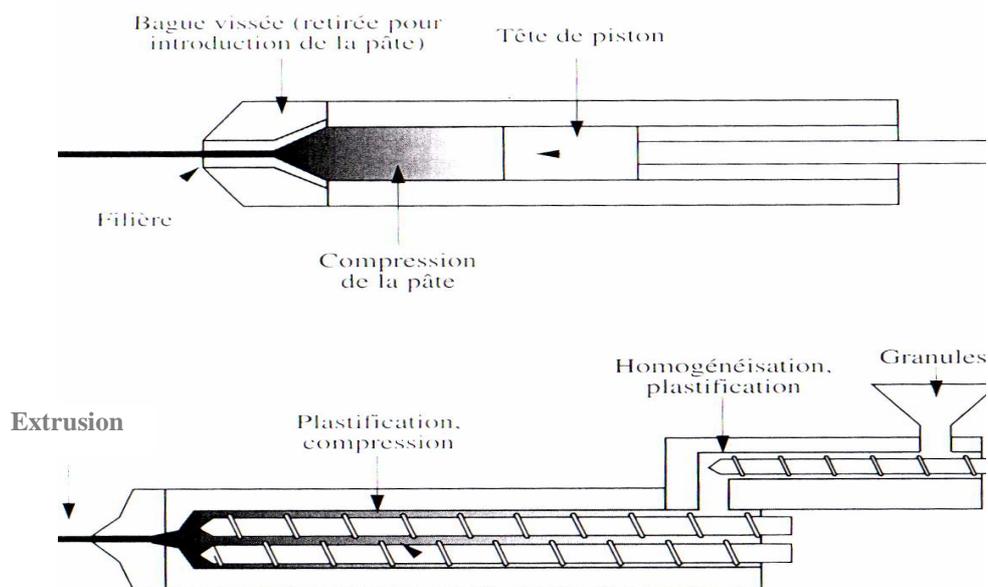
- **Coulage en bande** : Le coulage en bande est utilisé pour la réalisation des feuilles céramiques de faible épaisseur (25 à 1000  $\mu\text{m}$ ) et de grande surface. Le principe consiste à déposer une suspension sur un support. L'évaporation du liquide conduit à la formation d'une bande facilement décollable. Le coulage doit être réalisé dans des conditions de température et d'hygrométrie constantes pour assurer un maintien des propriétés rhéologiques et

d'évaporation. Cette technique offre la possibilité de réaliser des matériaux en multicouches (céramiques laminaires) [Boch 01].

### 1.4.3.3- Extrusion et injection des pâtes plastiques :

Une pâte qui peut être plus ou moins déformée sous l'action mécanique, sans perdre sa cohésion et sans qu'elle montre une tendance à reprendre sa forme initiale, est dite plastique [Joue 01]. Le caractère plastique de la pâte est apporté par la nature intrinsèque des argiles ou par les auxiliaires organiques ajoutés (plastifiants).

L'opération d'extrusion consiste à forcer, à l'aide d'un piston ou d'une vis, le mélange plastique à travers une filière qui matérialise la section transversale du produit. La longueur désirée est obtenue par coupage en sortie de l'extrudeuse (figure 1.15). Cette technique est utilisée dans la production des briques, des tubes protecteurs, des parois des fours tubulaires....



La technique d'injection des réfractaires est similaire à la technique d'injection des matières plastiques ou métalliques. Elle consiste à forcer la pâte plastique dans l'empreinte du moule constitué par deux ou plusieurs parties. Outre ses différentes parties qui définissent les formes extérieures, le moule peut contenir des noyaux qui matérialisent les formes intérieures.

En fonction de la pression appliquée, on distingue deux techniques d'injection : l'injection haute pression et l'injection faible pression.

L'extrusion et l'injection permettent une grande reproductibilité et une cadence élevée. Les formes sont complexes et les tolérances dimensionnelles et géométriques sont étroites.

#### **1.4.4- Traitement thermique :**

Jusqu'ici, les produits réfractaires, mis en forme, possèdent une résistance mécanique juste suffisante pour les manipuler ou les déplacer et ne permettant pas leur utilisation. Un processus de traitement thermique (séchage, déliantage, cuisson) les rendant sous leurs propriétés finales est indispensable.

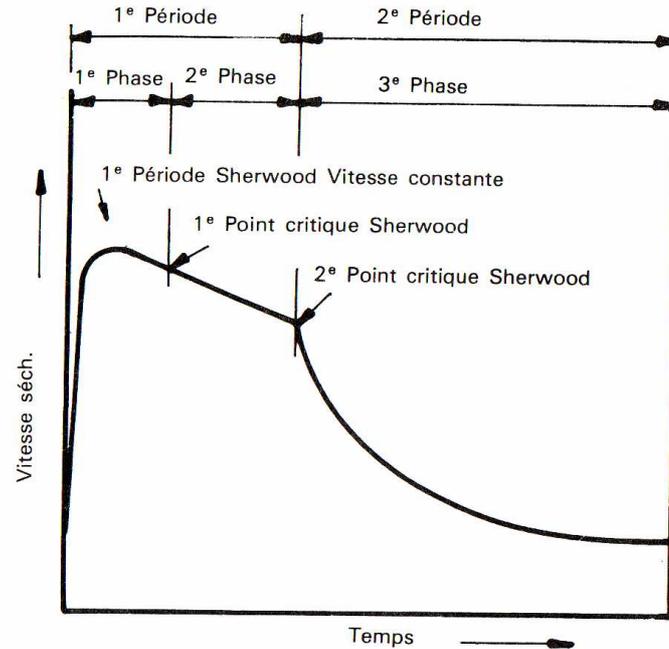
##### **1.4.4.1- Séchage :**

Dans chaque procédé, qui exige l'utilisation d'un liquide pour la mise en forme, une opération ultérieure de séchage est exigée. Le but est de dégager le liquide contenu dans les produits façonnés par transport à travers le matériau et évaporation libre à partir de sa surface [Alip 79] [Reed 95]. Donc, les deux facteurs à considérer sont la vitesse de diffusion à travers la masse à sécher et la vitesse d'évaporation vers le milieu environnant. Cette opération doit être soigneusement conduite [Jast 87] [Lee 00] pour éviter la génération des contraintes par rétrécissement non uniforme ou par pression des vapeurs [Reed 95]. Il faut que la vitesse d'évaporation ne soit pas supérieure à celle de diffusion.

L'eau contenue dans les produits réfractaires peut être de trois types [Alip 79]:

- 1- **L'eau interstitielle ou libre** : Elle remplit les vides entre les particules ainsi que les pores. L'élimination demande une faible énergie et cause un certain retrait.
- 2- **L'eau zéolithique** : Celle qui reste autour de chaque particule (surtout les argiles) par l'effet des forces de liaison de Van der Waals. Son élimination nécessite, donc, une énergie supplémentaire et ne cause pas de retrait.
- 3- **L'eau de constitution** : Celle qui rentre dans l'édifice cristallin et qui ne peut être éliminée qu'avec des énergies importantes, donc des températures très élevées.

Au cours d'une opération de séchage trois phases peuvent être distinguées (figure 1.16). Dans les deux premières phases s'évapore surtout l'eau qui se trouvait au début en surface de la pièce. Dans la troisième phase s'évapore l'eau contenue à l'intérieur [Alip 79].



**Figure 1.16 :** Courbe de séchage de Sherwood [Alip79].

#### 1.4.4.2- Extraction des auxiliaires organiques de mise en forme (déliantage):

Cette opération consiste en l'élimination des liants organiques introduits pour faciliter la mise en forme ou présents inévitablement dans les matières premières. Elle s'effectue souvent par décomposition thermique de ces liants. Elle doit être effectuée soigneusement, car mal conduite, elle génère des défauts au sein de la pièce. Ces défauts sont représentés par les contraintes résiduelles, la fissuration, le déplacement des grains et la formation des résidus carbonés.

Lors de la montée en température du cycle thermique imposé, différents phénomènes physiques et chimiques prennent naissance. Changement de l'état solide vers l'état liquide du liant et par conséquent, une redistribution au sein de la pièce par immigration capillaire et élimination des produits volatils ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4...$ ) par diffusion et évaporation en surface.

La cause principale de formation des défauts durant cette opération est la mauvaise évacuation des produits volatils de dégradation, pouvant engendrer des surpressions au sein de la porosité et une microfissuration, voire un éclatement de la pièce. Il faut donc que la quantité d'espèces volatiles produite par dégradation thermique ne soit pas supérieure à la quantité évacuée par diffusion et évaporation. Ainsi, les vitesses de montée en température doivent être aussi faibles que possibles [Boch 01].

### 1.4.4.3- Cuisson :

La cuisson est l'opération finale et décisive de la fabrication des produits réfractaires façonnés [Alip79]. Son rôle principal est de consolider les pièces sous leurs formes définitives avec leurs propriétés souhaitées [Jast 87] [King 02]. Ce traitement thermique de consolidation de la structure est appelé : Frittage.

Dans le frittage le système de particules individuelles ou le corps poreux évolue vers un état renforcé de compacité maximale [Alip 79] [Kuan 97]. Les températures de frittage courantes sont de l'ordre de 0.6 à 0.8 Tf (température de fusion) [Boch 01]. Dans le cas des céramiques, elles peuvent aller de 1000°C à plus de 2000°C [Kuan 97]. De nombreux facteurs peuvent influencer l'opération de frittage [Alip 79] [Boch 01] [Kuan 97] :

- La nature du matériau fritté : présence de phase liquide, inhibiteurs de croissance des cristaux, compacité de départ de la poudre employée...
- Les conditions de frittage : température, temps, atmosphère, pression ...

Durant le processus de cuisson, l'un des deux phénomènes (ou les deux ensemble) suivants aura lieu : une mobilité atomique à l'état solide ou écoulement d'un liquide visqueux.

La plupart des produits céramiques usuels et en particulier, les produits traditionnels, contiennent même, à température ambiante et en quantités plus ou moins considérables, une phase vitreuse qui joue essentiellement le rôle de liant parmi les différents éléments cristallins. Cette phase amorphe prend son origine des minéraux fondants [Alip 79] [Laur 04]. Lors de l'opération de cuisson, la phase amorphe de viscosité relativement faible (entre  $10^9$  et  $10^4$  dPa.s) s'écoule. La densification se fait, sans présence de phase liquide, par réarrangement des particules causé par l'écoulement visqueux de la phase vitreuse. La vitesse de ce mouvement dépendra de la viscosité de la phase amorphe impliquée [Boch 01] [Laur 04]. C'est le cas du kaolin pur jusqu'à 1500°C et de nombreuses céramiques élaborées à partir de matières premières argileuses [Laur 04].

A des températures plus élevées, donc des viscosités plus faibles, la formation d'une phase liquide met en jeu des phénomènes supplémentaires :

- Dissolution des petits cristaux de la phase solide dans la phase liquide, suivie d'une re-précipitation sur les cristaux les plus gros, c'est le phénomène de dissolution-re-précipitation
- Coalescence et croissance des particules [Cher 89] [Laur 04].

Dans le cas des réfractaires industriels, l'état de compacité maximale n'est pas souvent souhaité. Pour les isolants, on doit garder un certain taux de porosité pour améliorer leur résistance aux chocs thermiques. En général, les produits argileux, présentent des températures de cuisson qui sont comprises entre 1250°C et 1500°C [Alip 79] [Lapo 86].

*Chapitre 2.*

**Système Alumine-Silice et kaolin**

Dans ce chapitre nous présentons les réfractaires du système alumine-silice en général et ceux à base d'argile kaolinitique, en particulier.

## 2.1- SYSTEME ALUMINE-SILICE:

Les réfractaires les plus utilisés font partie du système Alumine-Silice [Brad 93]. Les aluminosilicates représentent le plus large groupe en terme du nombre de variétés qu'il contient et de leur part dans le marché total des réfractaires [Coop 86] [Lapo 86] [Mars 00].

Entre l'alumine et la silice, constituants les plus abondants de l'écorce terrestre, il existe un grand nombre de composés naturels pouvant servir de matières premières à la fabrication des matériaux réfractaires aluminosilicatés [Lapo 86]. La figure 2.1 représente le diagramme binaire alumine - silice avec les matières premières et une classification des produits.

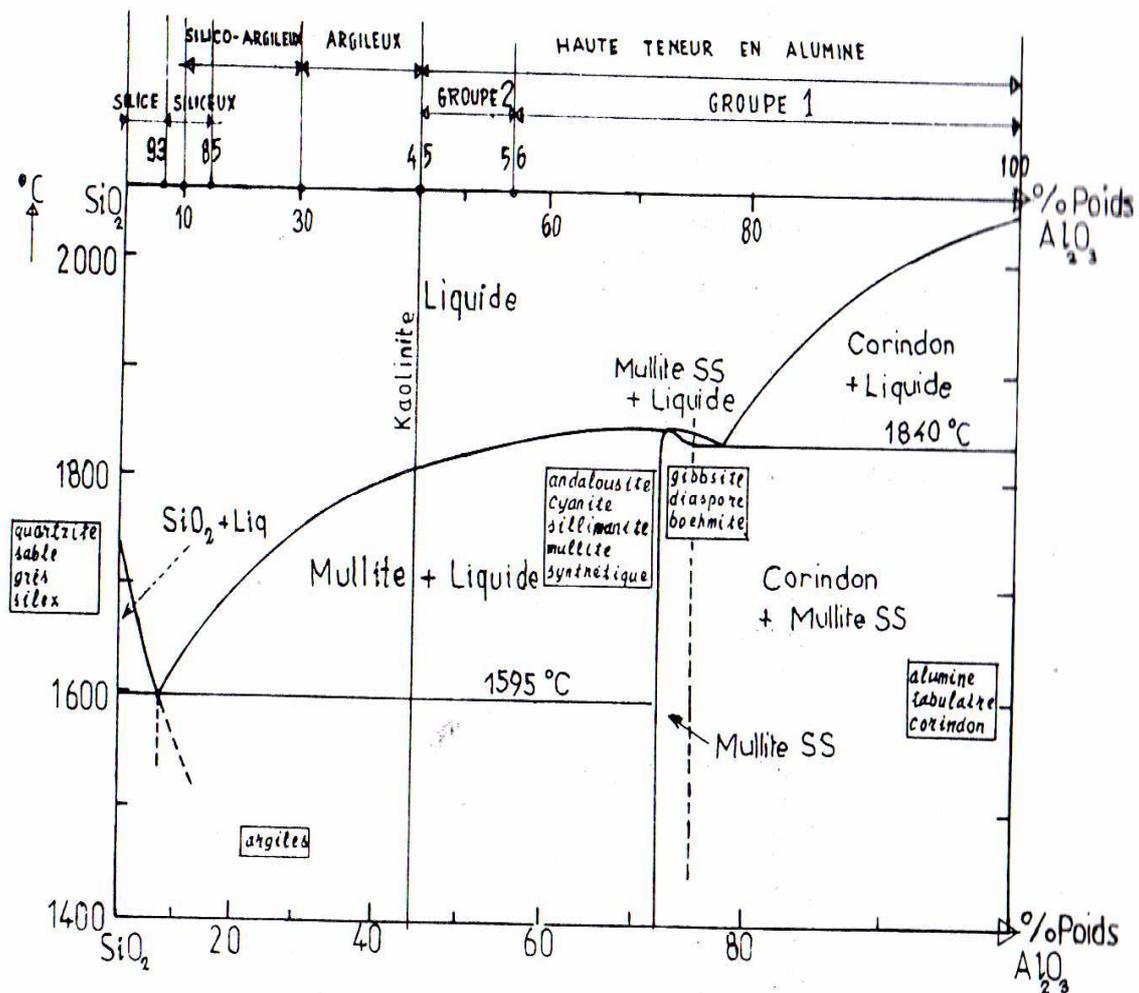


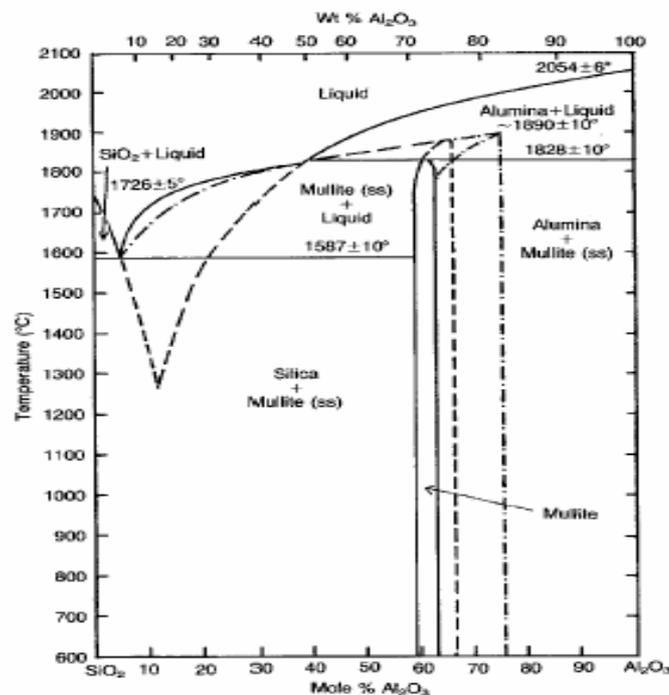
Figure 2.1 : Diagramme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> et matières premières [Lapo 86].

Ce diagramme de phase est le plus important diagramme binaire dans la technologie des réfractaires [Holm 01] [Lapo 86]. Il représente pour les céramistes ce que représente le diagramme fer-carbone pour les métallurgistes. Entre ses deux extrémités (l'alumine et la silice), il existe, à haute température un composé appelé « mullite » de formule  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ce composé définit dans ce diagramme, deux domaines de composition minéralogique et de réfractarité différentes [Lapo 86] :

- Le système silice-mullite, avec un eutectique (5.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 94.5%  $\text{SiO}_2$ ) de point de fusion:  $1595^\circ\text{C}$ . Jusqu'à cette température, les phases solides à l'équilibre sont la silice et la mullite.

- Le système mullite-alumine, avec un eutectique (79%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 21%  $\text{SiO}_2$ ) de point de fusion  $1840^\circ\text{C}$ . Jusqu'à cette dernière température, les phases solides à l'équilibre sont la mullite et le corindon.

Sur ce diagramme, on peut remarquer que la mullite présente une fusion congruente à une température d'environ  $1850^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire qu'elle fond pour donner directement un liquide quand la température continue de croître. Aksey et Pask [Boch 01] ont modifié ce diagramme (figure 2.2) en montrant que la mullite a une fusion incongruente à  $1830^\circ\text{C}$ .



**Figure 2.2 :** Diagramme Alumine-Silice d'après Aksay et Pask: les lignes en pointillés correspondent à des extensions métastables [Boch 01, King 75, Xiao 00].

Un raffinement ultérieur de ce diagramme a été effectué par Klug et al. [Boch 01] qui ont confirmé la fusion incongruente de la mullite et les extensions métastables. Il faut noter que la présence d'impuretés, telles que les oxydes : de fer, de calcium, de magnésium... etc, dans la plupart des réfractaires du système alumine- silice affectent les données de ce diagramme d'équilibre [Jast 87].

### 2.1.1- Silice :

L'oxyde de silicium est le constituant le plus abondant de l'écorce terrestre. Il s'agit d'une matière polymorphe qu'on rencontre dans la nature sous forme amorphe (opale, galets de mer,...) ou cristallisée (quartz, cristobalite et tridymite) [Boch 01] [Joue 01] [Lapo 86]. Les quartzites représentent les matières premières les plus utilisées pour la production des réfractaires de silice [Lapo 86]. Ces derniers contiennent plus de 93% de silice (Voir classification). Ils se trouvent, selon le diagramme silice-alumine, dans la zone située entre l'eutectique du système silice - mullite et la silice pure. Dans cette zone, la teneur en alumine doit être faible car elle cause une baisse rapide de la réfractarité. La silice possède plusieurs variétés cristallines dont le domaine de stabilité dépend de la température (Figure 2.3).

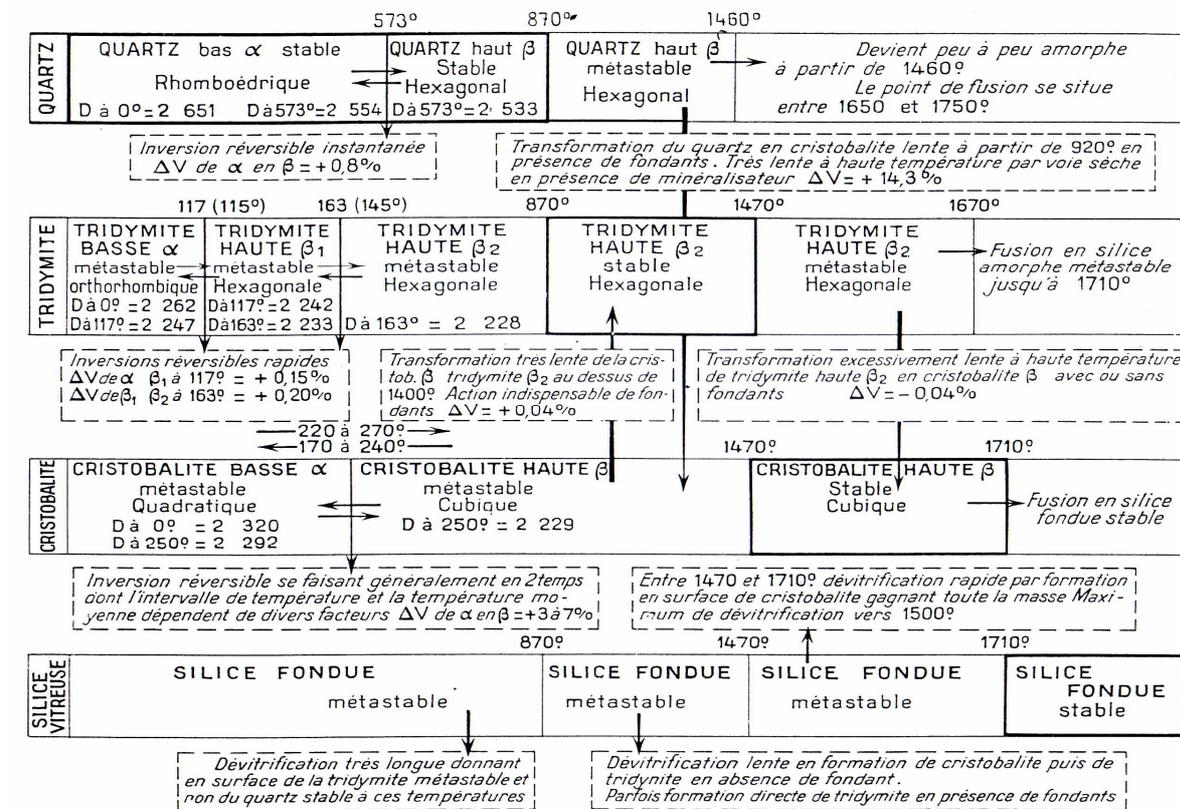
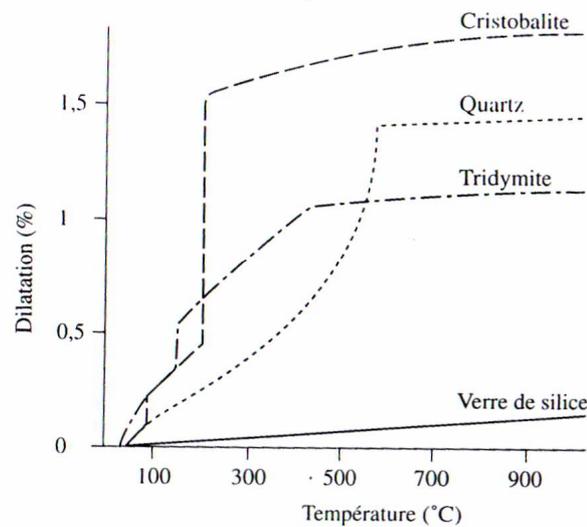


Figure 2.3 : Transformations et divers états de la silice [Joue 01].

La densité absolue du quartz est de  $2.65 \text{ g/cm}^3$ , celle de la tridymite de  $2.27 \text{ g/cm}^3$  et celle de la cristobalite de  $2.32 \text{ g/cm}^3$ . Par conséquent, la transformation microstructurale du quartz à haute température s'accompagne d'une augmentation de volume. Ces trois types de silice cristalline ont des caractéristiques de dilatation très différentes (voir figure 2.4). Pour obtenir un réfractaire de silice possédant en plus de la rigidité, une bonne stabilité dimensionnelle à haute température, cette transformation doit être complète (teneur en quartz résiduel de 0.5 à 1%). Pour faciliter cette transformation, divers agents minéralisateurs peuvent être ajoutés (CaO, Oxydes de fer) mais au détriment de la réfractarité [Lapo 86].



**Figure 2.4 :** Dilatation des différentes formes de silice [Boch 01].

### 2.1.2- Alumine :

L'alumine est très abondante dans la nature, elle vient en seconde position après la silice (25% environ) [Alip 79]. Elle est essentiellement produite à partir des roches de bauxite traitées par le procédé Bayer. L'industrie des réfractaires représente le premier consommateur d'alumine, suivie par les industries des abrasifs, des porcelaines techniques (corps de bougies d'allumage, ...) [Boch 01].

#### \* Classement des aluminés :

L'alumine pure ou le corindon est un minéral assez rare [Alip 79][Lapo 86]. Le corindon est souvent associé à d'autres oxydes, comme :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( le rubis est une solution solide d'oxyde de chrome dans l'alumine, le saphir bleu contient de l'oxyde de titane, tandis que le saphir blanc représente la forme la plus pure du corindon). L'émeri est le

représentant commun de ces matériaux: il contient outre l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de petites quantités de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Plus fréquents sont les minéraux composés d'hydrates d'alumine, comme, par exemple, l'hydragilite ou gibbsite et la diaspore. Le tableau 2.1 donne une classification générale des alumines [Alip 79].

Phase	Formule	Système cristallin
<b><i>Alumines hydratées</i></b>		
Gibbsite	$\alpha \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique
Bayerite	$\beta \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique
Nordstrandite	$\text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique
Boehmite	$\alpha \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Orthorhombique
Diaspore	$\beta \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Orthorhombique
<b><i>Alumines de transition</i></b>		
Khi		Cubique
Eta		Cubique (spinelles)
Gamma		Tétraгонаl
Delta		Tétraгонаl
Lota		Orthorhombique
Thêta		Monoclinique
Kappa		Orthorhombique
<b><i>Corindon</i></b>		
	$\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$	Rhomboédrique
	$\text{Al}_2\text{O}$	Cubique
	$\text{AlO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Cubique (spinelles)
<b><i>Alumine bêta</i></b>		
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal
	$\text{K}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal
	$\text{MgO} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal
	$\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal
	$\text{SrO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal
	$\text{BaO} \cdot 6 \text{AlO}$	Hexagonal
<b><i>Alumine zêta</i></b>		
	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$	Cubique

**Tableau 2.1** : Classement et structure cristalline des alumines [Alip 79].

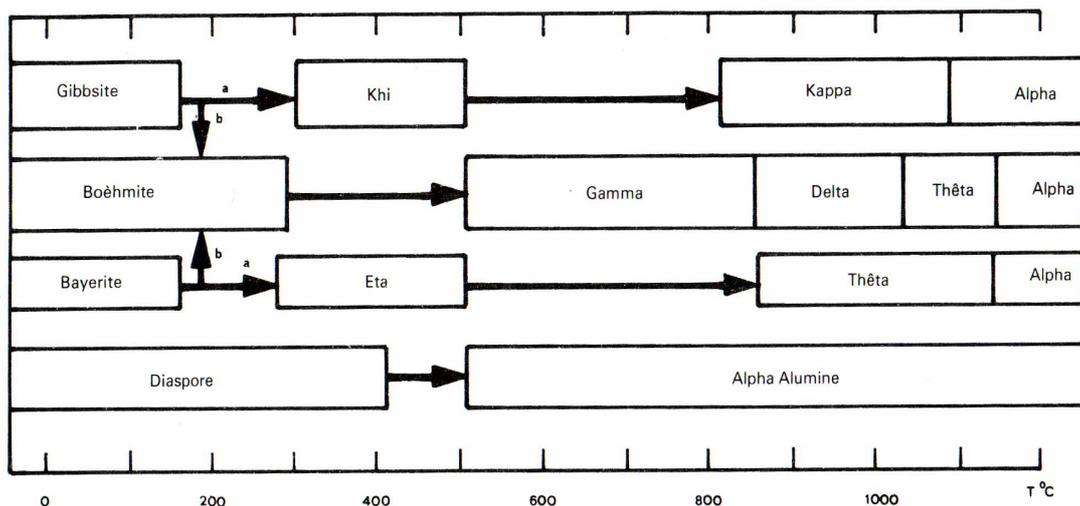
La Gibbsite, ou l'alumine-alpha trihydratée ( $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) est rare à l'état bien cristallisé. La bayerite, alumine-bêta trihydratée ( $\beta \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) peut être produite artificiellement à partir de la Gibbsite ou de la Boehmite qui est l'alumine-alpha

monohydratée ( $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). La diaspore représente l'alumine bêta monohydratée [Lapo 86].

Les alumines de transition comprennent les phases qui se trouvent entre la boémite et le corindon. Ces structures sont tous préparées par transformation hydrothermique des oxydes d'aluminium et par oxydation de l'aluminium. Bien que désignés, comme oxydes, quelques-uns sont probablement à l'état hydraté. Les alumines de transition ont été classées en deux groupes :

- Basse température comprenant les phases : Khi, éta, gamma, phases qui se déshydratent au-dessus de 600°C.
- Haute température, comprenant les phases : kappa, thêta et delta, pratiquement anhydre, obtenue entre 900°C et 1000°C.

La figure 2.5 montre les séquences de déshydratation des alumines hydratées.



**Figure 2.5** : Séquence de déshydratation des alumines hydratées (sous air) [Alip 79].

- Les alumines tabulaires sont des alumines constituées de cristaux bien développés d'alumine alpha essentiellement sous forme de tablettes.

- L'alumine fondue, produite à partir de l'alumine calcinée, est obtenue par fusion à des températures supérieures à 2200°C.

- L'alumine bêta est plus légère que la forme alpha et sa formule la plus courante est  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Sur le plan des propriétés chimiques, l'alumine est classée comme un réfractaire neutre ou amphotère. Elle est l'un des oxydes les plus stables, aussi bien en milieu oxydant

que réducteur [Alip 79]. De point de vue réactivité, l'alumine de transition ( $Al_2O_3-\gamma$ ), à structure métastable et à surface spécifique très élevée, est plus réactive que l'alumine alpha [Boch 01]. Sur le plan des propriétés électriques, l'alumine est considérée comme étant l'un des meilleurs isolants électriques, d'où ses applications comme matériau diélectrique. Optiquement, l'alumine pure est incolore et transparente dans le visible [Boch 01].

Le tableau 2.2 illustre les principales applications céramiques des poudres d'alumine et les propriétés souhaitées.

<b>Applications</b>	<b>Principales caractéristiques souhaitées</b>
Isolateurs haute tension	Résistance mécanique et électrique, résistance aux effets d'arc, pureté, tenue aux chocs thermiques
Bougies d'allumage	Résistance mécanique et électrique, retrait contrôlé, durabilité, usinabilité en cru, tenue aux chocs thermiques
Céramiques pour l'électronique	Résistance aux hautes températures, haute résistance électrique, conductibilité thermique, facilité de métallisation
Carreaux, émaux	Propriétés mécaniques et chimiques, fusion et viscosité contrôlées, réglage des effets de surface
Substrats métallisés	Bonne conductibilité thermique, facilité de métallisation
Supports de catalyse	Préparation de cordiérite, conductibilité thermique, contrôle des surfaces.
Filtres céramiques pour métal fondu	Contrôle des surfaces, bonne conductibilité thermique, résistance aux chocs thermiques
Vaisselle, sanitaire	Résistance mécanique et chimique, blancheur
Céramiques pour la mécanique	Résistance mécanique, conductibilité thermique, tenue aux corrosions, à l'abrasion et aux chocs thermiques
Tribologie	Microstructure uniforme, compromis entre dureté et ténacité

**Tableau 2.2:** Préconisations de choix de poudres d'alumine [Boch 01].

Sur le plan des propriétés mécaniques, une alumine dense et à grains fins a un module d'Young d'environ 400 GPa, un coefficient de Poisson de 0.25, une dureté Vickers de 20 GPa et une résistance mécanique en flexion de 300 MPa à 500 MPa. Pour les applications à haute température, les pièces d'alumine frittée permettent des emplois à des longues durées, à des températures dépassants 1600°C, avec des niveaux de contraintes n'excédants pas quelques MPa. La ténacité à 20°C vaut 3.5 MPa $\sqrt{m}$  ce qui est honorable pour une céramique. Le

coefficient de dilatation thermique (entre 20°C et 1000°C) est de  $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ . Cette dilatabilité relativement élevée se conjugue au haut module d'Young pour abaisser le premier paramètre de résistance aux chocs thermiques: Ainsi, l'alumine résiste mal aux chocs thermiques.

### 2.1.3- Mullite :

La mullite est connue comme étant le constituant le plus commun et le plus important du système alumine - silice [Hild 04] [More 97]. Elle est rare dans la nature [Acha 03] [Alip 79] [Boch 01] [Hild 01] [Lapo 86]. Son gisement naturel le plus important se trouve en Ecosse occidentale (île de Mull), où elle s'est formée dans des conditions exceptionnelles, très semblables à celles demandées pour la production de la mullite artificielle: Hautes températures et pressions relativement basses [Alip 79] [Boch 01]. La synthèse de la mullite comprend les méthodes conventionnelles, le traitement hydrothermal, le procédé sol-gel et la pulvérisation par pyrolyse. La synthèse de la mullite à partir de la kaolinite par frittage conventionnel est très connue [Chen 00-2] [Kim 05] [Yamu 02]. La mullite est largement utilisée comme réfractaire [Choi 02] [Kim 05] [Ledb 98], dans les fours de traitement thermique ou de cuisson des céramiques ou de fusion des alliages métalliques [More 97].

La composition chimique de la mullite montre des variations relativement importantes dans sa teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Alip 79] [Baud 02] [Embl 92] [Hami 02]. Elle est considérée comme un composé non- stoichiométrique  $\text{Al}_2 [\text{Al}_{2+2x} \text{Si}_{2-2x}] \text{O}_{10-x}$  [Ledb 98] [Mait 05] [Take 01] [Xiao 00]. Le nombre x est compris entre 0.17 et 0.59 et correspond au domaine 69.0 - 84.3 % en masse d'alumine dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [Hami 02] [Mait 05] [Take 01] [Xiao 00]. Dans certaines références bibliographiques [Hild 01] [Soro 03], on trouve des facteurs x allant jusqu'à 0.9. Les mullites notées 3:2 et 2:1 sont des mullites stoichiométriques quand x prend respectivement les valeurs 0.25 et 0.4 [Hild 01] [Schr 06] [Xiao 00]. Jusqu'à ces dernières années, la fusion de la mullite n'est pas élucidée totalement, le point le plus discuté était la question de savoir si la mullite présente une fusion congruente ou incongruente [Alip 79] [Xiao 00]. D'ailleurs, les différences entre les différents diagrammes de phase  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  établis à nos jours, résident dans l'existence ou non d'un point de fusion congruent ou incongruent [Hami 02].

Les dimensions de la maille élémentaire de la mullite sont les suivantes :  $a= 7.55 \text{ \AA}$ ,  $b=7.69 \text{ \AA}$  et  $c=2.88 \text{ \AA}$  [Hami 02].

La morphologie est variable:

- En absence de phase liquide, la mullite est toujours en agrégats irréguliers et jamais en forme d'aiguilles [Alip 79].

- En présence de phases liquides, il se forme soit des agrégats irréguliers [Alip 79], soit des cristaux aciculaires [Cast 01].

- Lors de la cristallisation à partir de bain fondu, on a toujours des cristaux aciculaires. Ils peuvent, avec de faibles vitesses de refroidissement (mullites fondues techniques) atteindre des dimensions macroscopiques [Alip 79].

La mullite est attractive dans la technologie des réfractaires et des céramiques de pointe, non seulement à cause du faible coût des matières premières, mais surtout pour ses caractéristiques intéressantes [Hami 02] [Ilde 97] [Mait 05] [Tang 02] [Zawr 01]. Elle est caractérisée par :

- Une grande réfractarité ( $T_f > 1830^\circ\text{C}$ ) [Bouc 05] [Hami 02] [Hami 03].
- Un fluage assez bas [Akse 03] [Choi 02] [Desc 97] [Ohir 96] [More 97].
- Une forte résistance mécanique à chaud [Acha 03] [Arel 02] [Bouc 05] [Ilde 97] [Li 01].
- Une faible conductivité thermique [Acha 03] [Bouc 05] [Hild 04] [Ilde 97] [Kim 05].
- Une bonne stabilité chimique [Akse 02] [Arel 02] [Ilde 97] [More 97] [Tang 02].
- Une faible dilatation thermique (de 5 à  $6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) [Bouc 05] [Hild 04] [Ilde 97] [Li 01].
- Une résistance aux chocs thermiques moyenne [Akse 02] [Akse 03] [Choi 02] [Tang 02].
- Une très grande dureté (comprise entre 10 et 15 GPa selon les poudres de départ et les conditions d'élaboration). Elle diminue de l'ordre de 30% en passant de la température ambiante à  $900^\circ\text{C}$  [Hami 02].

Le tableau 2.3 donne à titre d'exemple les propriétés usuelles de la mullite alors que le tableau 2.4 résume ses propriétés en fonction du type de grains [Embl 92] :

Propriété	Observations
Structure du cristal	Orthorhombique
Densité	3.166
Dilatation thermique	Régulière et réversible
Réfractarité	PCE 39 pour les deux mullites : fondues et frittées
Durabilité chimique	Résiste aux métaux fondus, aux scories et aux bains de verre

**Tableau 2.3** : Caractéristiques usuelles de la mullite [Embl 92].

Grains	Propriété
Grains fondus	Porosité apparente: 0.5 % Impureté mineur: 0.25 % Na Mullite cristalline: 95.7 % Cristaux massifs
Grains frittés	Porosité apparente : 2.5 %. Impuretés mineurs : 1.7% K, Fe, Ca, Mg Phase vitreuse: 11.2 % Corindon: 7.9% Mullite cristalline: 80.9% Réseaux entrecroisés de lattes.
Sphères creuses de mullite	Dimensions : 0.5→1.5 mm Densité apparente : 710 kg/m <sup>3</sup> Porosité totale : 57% Composition : similaire à la mullite frittée

**Tableau 2.4:** Quelques propriétés des grains de mullite [Embl 92].

- La mullite possède un module d'élasticité très élevé. Pour une mullite élaborée par frittage naturel à partir d'une poudre dont la granulométrie moyenne est de 2 µm, M. Hamidouche [Hami 92] a mesuré un module d'élasticité dynamique de 214 GPa. La déformation élastique est, donc, extrêmement limitée [Boch 01]. Le coefficient de Poisson de la mullite est de l'ordre de 0.28 [Ledb 98].
- En général, la contrainte à la rupture de la mullite en flexion et à la température ambiante est comprise entre 200 MPa et 400 MPa alors que sa ténacité varie entre 1.8 et 2.8 MPa√m [Boch 01].
- Le réseau enchevêtré des cristaux de mullite trouvé dans la mullite frittée donne de hautes valeurs de résistance mécaniques. Les cristaux massifs de mullite fondue donne particulièrement une bonne résistance au fluage à haute température. Les réfractaires contenant de la mullite résistent bien aux chocs thermiques, à l'écrasement, à la

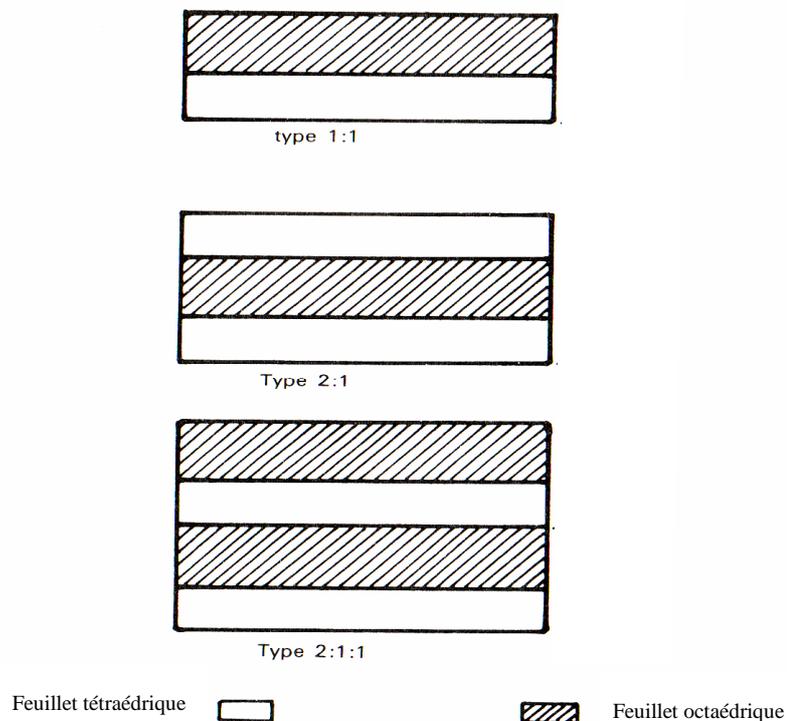
corrosion par les scories. L'inertie et la stabilité thermique de la mullite font de lui le matériau le plus souhaitable pour la préparation des moules de fonderie (moulage en cire perdu) produisant des tolérances serrées [Embl 92].

## 2.2- ARGILES :

Les argiles sont les plus importants minéraux exploités industriellement [Bent 98] [Murr 00]. Elles sont largement utilisées dans les différents domaines: agriculture, construction, ingénierie, médecine .....etc. Les applications classiques les plus importantes sont dans les industries des céramiques, des produits cosmétiques, du papier, des peintures, des plastiques, des produits pharmaceutiques ..... etc. [Murr 00] [Saik 03]. Avec l'essor de la recherche scientifique de nouveaux matériaux immergents sont apparus ces dernières années [Murr 00].

### 2.2.1- Structure des minéraux argileux:

Les minéraux argileux appartiennent au groupe des phyllosilicates (du grec « phullon » qui signifie « feuille ») [Meun 03]. Les divers types de minéraux argileux résultent des différents agencements des feuillets tétraédriques et octaédriques (figure 2.6).



**Figure 2.6 :** Architecture générale des principaux types de minéraux argileux [Alip 79].

Le feuillet élémentaire de type 1:1 (groupe de la kaolinite) est caractérisé par la combinaison d'un feuillet tétraédrique avec une couche octaédrique. Le feuillet de type 2 :1 (groupe talc, montmorillonites, micas) est donné par la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques [Tomb 06]. Dans le type 2 :1 :1 (chlorites) à des unités de type 2 :1 s'intercale une autre couche octaédrique [Alip 79]. Le tableau 2.5 rassemble les différents groupes et sous groupes des phyllosilicates avec leurs diverses espèces chimiques.

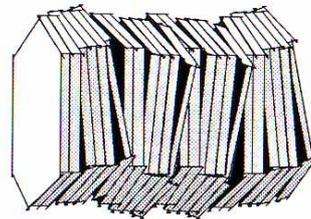
La distance séparant deux feuillets 1:1 voisins correspond à l'épaisseur de l'ensemble (couche tétraédrique + couche octaédrique: théoriquement:  $2.11 + 2.15 = 4.26 \text{ \AA}$ ) à laquelle s'ajoute l'épaisseur de l'espace interfoliaire qui dépend de la longueur des liaisons hydrogènes reliant la couche tétraédrique d'un feuillet à la couche octaédrique du feuillet voisin. La distance inter- feuillets de la kaolinite est proche de  $7.15 \text{ \AA}$  [Laur 04] [Meun 03].

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèce	Formules
1 :1	<b>kaolinite</b>	Kaolinites	Dickite Nacrite Kaolinite Métahalloysite Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$
		Serpentines	Antigorite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
2 :1	<b>Talc</b>	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Talc	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Smectite	Montmorillonite	$(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	<b>Smectite</b>	Smectites dioctaédriques	Montmorillonite	$(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Smectites trioctaédriques	Saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	<b>Vermiculites</b>	Vermiculites dioctaédriques	Vermiculite dioctaédrique	$(\text{Al}, \text{Fe}..)_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Vermiculites trioctaédriques	Vermiculite	$(\text{Mg}, \text{Fe}...)_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	<b>Micas</b>	Micas dioctaédriques	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Micas trioctaédriques		Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
2 :1 :1	<b>Chlorite</b>	Chlorite dioctaédriques	Sudoite	$\text{Al}_4(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
		Chlorite trioctaédriques	Espèces différentes	$(\text{Mg}, \text{Fe}...)_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

**Tableau 2.5** : Schéma de classification des phyllosilicates [Alip 79].

### 2.2.2- Forme des cristaux:

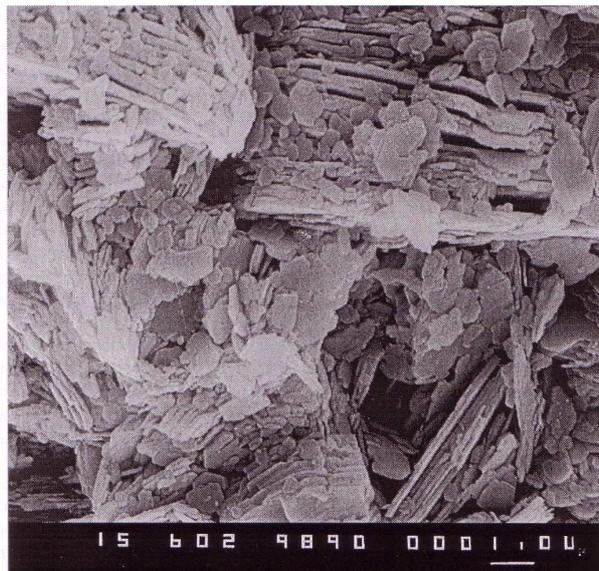
Les cristaux d'argile ont des formes très différentes suivant l'espèce minérale. Pour une espèce donnée, les formes changent suivant les conditions de cristallisation: température, composition chimique, pH des solutions et durée de cristallisation. D'une façon générale, les cristaux de smectite sont très petits (cristallites de moins de  $1\mu\text{m}$ ) et ont une épaisseur très faible (quelques nm, c'est-à-dire, ils contiennent seulement quelques feuillets). Les cristaux de kaolinite sont plus grands que ceux des smectites et ils ont très souvent la forme des prismes hexagonaux [Laur 04] [Meun 03], de dimensions variables entre 0,3 et  $10\mu\text{m}$  de diamètre et 0,05 à  $2\mu\text{m}$  d'épaisseur [Laur 04]. Cette dernière croit jusqu'à ce qu'elle prenne la forme « d'accordéons » de plusieurs dizaines de microns (figure 2.7) [Meun 03].



*kaolinite*

**Figure 2.7 :** Morphologie des cristaux de kaolinite [Meun 03].

La figure 2.8 montre une micrographie (obtenue par MEB) d'agrégats de plusieurs plaquettes de kaolinite.



**Figure 2.8 :** Plaquettes et agrégats de kaolinite [Murr 00].

Une argile est souvent caractérisée par sa surface spécifique. Celle-ci correspond à la somme des surfaces de tous les sites échangeables accessibles à un ion ou à une molécule donnée. La valeur maximale pour un phyllosilicate est égale à la somme des surfaces de toutes les faces de chacun des feuillets élémentaires [Meun 03]. Sur le plan électrique, les charges permanentes des phyllosilicates sont dues aux substitutions cationiques dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ) ou les couches octaédriques ( $\text{R}^{3+}$  par  $\text{R}^{2+}$ ). Ainsi, les cristaux des phyllosilicates se comportent du point de vue électrique comme des condensateurs plans.

### **2.2.3- Origine des argiles:**

#### **2.2.3.1- Argiles d'origine primaire :**

Elles sont produites par l'altération de minéraux (généralement des feldspath, restés en place) et contenant donc peu d'impuretés, peu d'eau et parties de la roche mère non altérées [Alip 79].

#### **2.2.3.2- Argiles d'origine secondaire :**

Leurs dépôts se sont formés loin du lieu d'altération de la roche mère, par transport naturel (fleuves, vent...). Dans ce cas les impuretés sont plus nombreuses et les roches formées par sédimentation peuvent contenir différents types de minéraux: kaolinites, micas, illites, muscovites, quartz, chlorites, pyrites, sidérites ( $\text{Fe CO}_3$ ), limonites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), composés organiques..... etc. Selon la nature des impuretés, les argiles présentent des couleurs allant du gris bleuâtre au rouge [Alip 79]. Les argiles du même dépôt peuvent se différencier par leurs propriétés [Timo 02].

### **2.3- KAOLIN:**

Le terme kaolin a été utilisé, pour longtemps, pour désigner l'argile chinoise extraite du village « Kauling » [Chen 97]. Actuellement, le terme kaolin désigne les minéraux ayant une composition en kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) supérieure à 50% [Andr 06]. Ils peuvent être différents selon les conditions géologiques de leur formation, leurs compositions minéralogiques moyennes et leurs propriétés physiques et chimiques [Murr 00]. Selon Murray et Keller [Murr 00], il existe une multitude de kaolins, ce qui nécessite leur caractérisation convenable pour déterminer de façon rationnelle l'utilisation appropriée de chacun d'eux [Murr 00]. Les gisements les plus importants et exploités dans le monde sont en Angleterre et en Géorgie et Caroline (Etats-Unis) et en Amazonie (Brésil) [Murr 00].

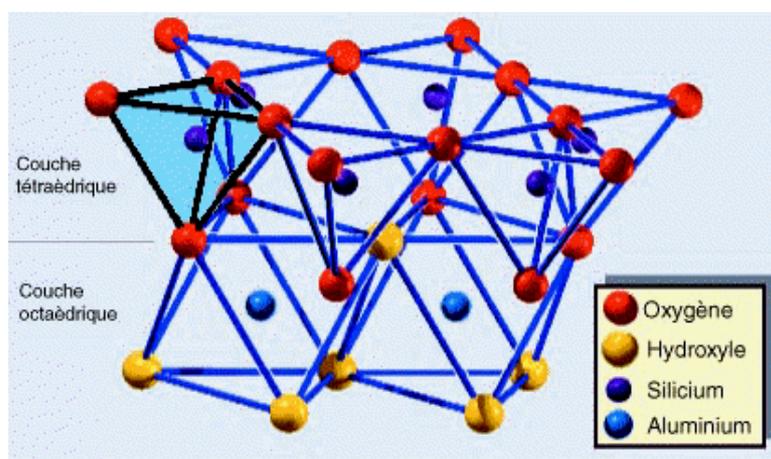
Le kaolin est souvent blanchâtre. La présence d'impuretés, particulièrement à base de fer ou de titane, donne au kaolin une certaine coloration. Généralement, le kaolin naturel brut contient d'autres impuretés telles que le quartz, feldspath... [Laur 04] [Saik 03]. Le kaolin présente une grande surface spécifique (comprise entre 10 et 100 m<sup>2</sup>/g) et une masse volumique d'environ 2,6 g/cm<sup>3</sup> [Laur 04].

Le kaolin est largement utilisé dans la fabrication des ustensiles en porcelaine, des isolants électriques, des sanitaires et des matériaux réfractaires [Ants 01] [Ogac 05]. L'usage du kaolin dans l'industrie des réfractaires provient du fait qu'il présente l'avantage d'être très peu onéreux et disponible en gisements facilement exploitables [Koll 02] [Saad 93]. Le kaolin calciné est utilisé dans la formulation de ces matériaux pour réduire le rétrécissement et augmenter la réfractarité [Murr 00].

## 2.4- KAOLINITE:

Les espèces chimiques types qui présentent un intérêt pour les réfractaires sont représentées par la kaolinite qui est l'élément fondamental de la plupart des argiles employées dans l'industrie céramique [Alip 79] [Boch 01] [Ogac 05]. Les feuillets élémentaires sont constitués par l'association d'une couche octaédrique d'aluminium sous-jacente à une couche hexagonale de tétraèdres de silicium. Les sommets des octaèdres qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des ions hydroxyles OH<sup>-</sup> [Alip 79]. La structure de la kaolinite, Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> ou encore Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O est représentée sur la figure 2.9.

Généralement, la kaolinite est associée à l'halloysite. Celle-ci se distingue par la présence de molécules d'eau en position inter-foliaire et par sa propriété de former des feuillets enroulés sur eux-mêmes [Meun 03].



**Figure 2.9:** Structure de la kaolinite.

## 2.5- TRANSFORMATION DE LA KAOLINITE:

Durant la cuisson de la kaolinite, on assiste à un enchaînement de transformations structurales et microstructurales, souvent complexes. Les séquences de transformation ont été largement étudiées. De nombreux schémas de transformation, suggérant la composition chimique et la structure des phases intermédiaires et finales, ont été proposés. Ces schémas montrent des différences, parfois même énormes, surtout pour les hautes températures. Les causes principales de ces différences sont attribuées à:

- L'origine de la kaolinite étudiée (degré de cristallinité, ...).
- La granularité de la kaolinite.
- La teneur en impuretés.
- Les techniques expérimentales utilisées, leurs sensibilités et les conditions opératoires (taille de l'échantillon, vitesse de chauffe ou de refroidissement, ...)

L'autre cause probable, des différences constatées, provient de la difficulté de mettre en évidence les phases nouvellement formées à cause de leurs faibles tailles et de leur faible cristallinité.

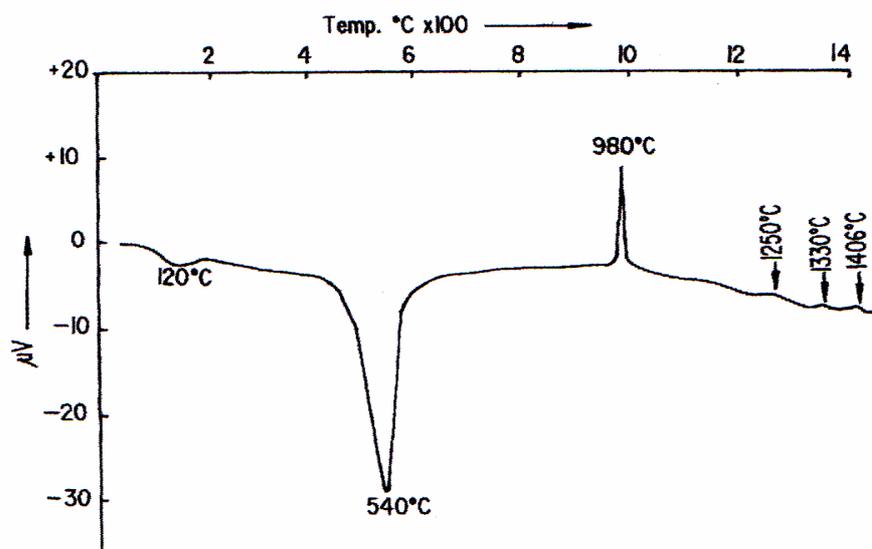
En général, lors de la cuisson de la kaolinite, on peut constater les phénomènes suivants:

**1- Dégagement de l'eau adsorbée au-dessus de 100°C:** La courbe de l'analyse thermique différentielle (ATD), de la figure 2.10, révèle un phénomène endothermique à 120°C [Chak 03]. Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) de la figure 2.11, montrent aussi une faible perte de masse. Ces deux phénomènes suggèrent la libération de l'eau adsorbée ou l'eau de surface (hygroscopique). Cela ne cause aucun changement dans la chimie ou la structure de la kaolinite [Chen 04] [Joue 01].

**2- Deshydroxylation:** La décomposition de la kaolinite en métakaolinite a lieu entre 400°C et 630°C. La deshydroxylation n'aura pas lieu brusquement car c'est une réaction activée thermiquement et fonction du temps et de la température [Brin 59-2]. Cette constatation est prouvée par l'ATD de la figure 2.10 où on peut voir le deuxième phénomène endothermique qui débute vers 400°C et prend son maximum à environ 540°C. Les résultats de l'ATG présentent aussi une perte en masse marquée à cette température (figure 2.11). Le départ de l'eau de structure se poursuit après mais très faiblement jusqu'à environ 920°C. Les travaux de Brindley et Nakahira [Brin 59-1] [Brin 59-2], ont montré que la première difficulté

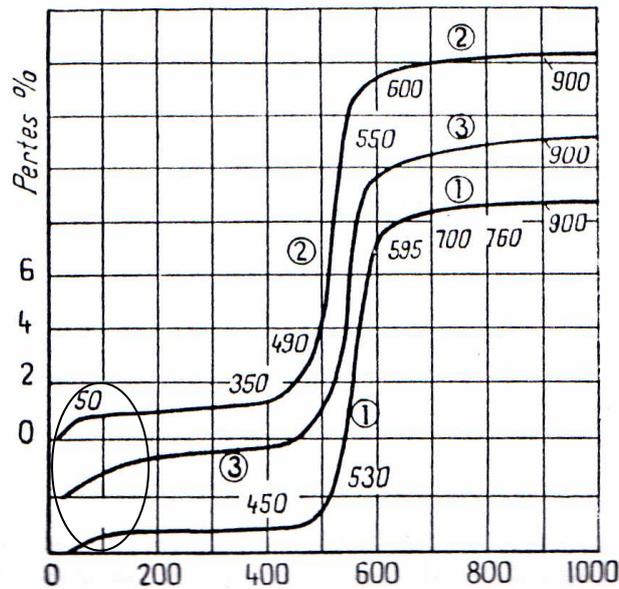
rencontrée dans la compréhension de cette étape de transformation est la non cristallinité de la métakaolinite résultant. Les spectres DRX ne présentent pas de pics distincts [Gono 01] [Lee 99] mais les spectres de diffraction électronique mettent en évidence une certaine cristallinité [Chak 03] [Lee 99].

La déshydroxylation peut troubler les feuillets octaédriques Al (O,OH)<sub>6</sub>, mais elle n'a pas d'effet important sur les feuillets tétraédriques SiO<sub>4</sub>. Il est supposé que les hydroxyles externes sont plus exposés à l'environnement actif que les hydroxyles internes. Pour cette raison, les hydroxyles externes des couches octaédriques seront plus facilement éliminés par chauffage. Les hydroxyles restants peuvent jouer un rôle important en maintenant la structure tout entière avec les feuillets tétraédriques SiO<sub>4</sub> [Chen 04] [Lee 99]. Plusieurs chercheurs ont montré par FTIR et NMR (spectrométrie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al) qu'à peu près 10% des groupes hydroxyles demeurent résiduels dans la métakaolinite après ce deuxième phénomène endothermique [Brow 85] [Joue 01] [Lee 99].



**Figure 2.10:** Tracé de l'ATD de la kaolinite de Rajmohol [Chak 03].

La deshydroxylation est influencée par différents facteurs, tel que la taille des particules, le degré de cristallinité et de pureté de la kaolinite de départ, l'atmosphère ambiante, la vitesse de chauffage, la teneur en impuretés, ..... [Davi 85].



**Figure 2.11:** Courbes thermogravimétriques de trois différents kaolins [Joue 01].

**3- Formation de la phase spinelle :** Dans le langage scientifique courant, le terme spinelle désigne le composé  $MgAl_2O_4$ . En partant de l'écriture  $Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4$ ,  $Mg^{2+}$  peut être remplacé par d'autres cations divalents comme  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ , et  $Al^{3+}$  peut être remplacé par d'autres cations trivalents comme  $Fe^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$ . Donc, il peut s'écrire sous la forme  $AB_2O_4$  [Brin 59-3] [Simo 00]. Dans le spinelle normal, les atomes A occupent les sites tétraédriques et les atomes B les sites octaédriques. Le spinelle inverse est écrit  $B(AB)O_4$  pour indiquer que les ions B occupent les sites tétraédriques, alors que les ions (AB) occupent les sites octaédriques [Brin 59-3]. Le terme spinelle a été ensuite étendu à une large gamme de composés qui peuvent s'écrire  $AB_2X_4$  où les éléments A et B sont des métaux. Le spinelle  $MgAl_2O_4$  présente la plus haute réfractarité ( $T_f = 2105^\circ C$ ) [Simo 00] [Boch 01].

A côté des spinelles II-III, que nous venons de considérer, la structure spinelle peut s'adapter à des cations avec d'autres degrés d'oxydation nominaux: les spinelles II-IV, comme  $Mg_2SiO_4$ , les spinelle I-VI, comme  $Na_2WO_4$  et les spinelles I-II, comme  $K_2Zn(CN)_4$ . L'alumine gamma a une structure spinelle lacunaire: Les ions d'aluminium sont tous trivalents, mais l'équilibre électrique est respecté en considérant qu'une entité bivalente  $M^{2+}$  correspond à  $2/3 Al^{3+}$  plus  $1/3 V_{Al}^X$  (Notation de Kröger des défauts ponctuels), où  $V_{Al}^X$  désigne une lacune constitutionnelle, dont la charge effective par rapport à l'occupation normale du site est nulle.

Parmi les spinelles les plus connus, on peut citer la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que l'on peut aussi écrire  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , et qui est aussi appelée ferrite (au masculin, à la différence de la ferrite qui est la forme cubique centrée du fer) [Boch 01].

La phase spinelle apparaît au cours du chauffage du kaolin à environ  $920^\circ\text{C}$  [Brin 59-3] [Chen 04] [Lee 99] et persiste jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$  [Brin 59-3] ou  $1150^\circ\text{C}$  [Chen 04] [Lee 99] (suivant la kaolinite utilisée et le traitement particuliers suivi [Brin 59-3]). D'après les résultats de Lee [Lee 99], cette phase ne se forme pas simultanément avec la mullite tel qu'il a été supposé avant, mais prend naissance avant la phase mullite, avant le premier pic exothermique à environ  $980^\circ\text{C}$ . Il semble que la phase spinelle soit formée par une transformation topotactique de la métakaolinite avant sa décomposition, à cause de l'existence concomitante de la phase spinelle et de la métakaolinite à  $920^\circ\text{C}$  [Lee 99]. Le spinelle formé présente une orientation préférée, en relation avec celle de la kaolinite originaires [Chen 02] [Lee 99]. Selon Lee [Lee 99], ce spinelle ne présente pas la forme cubique tel que supposé antérieurement [Brin 59-2].

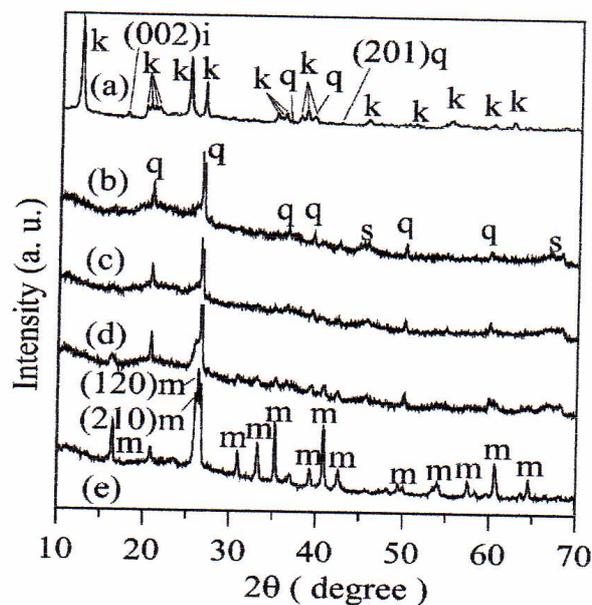
La nature de la phase spinelle qui est espérée à être la phase Al-Si ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , était très difficile à déterminer du fait de la taille petite des cristaux et de la faible cristallinité. Certains travaux identifient cette phase comme étant de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_8 \text{Al}_{13.5} \square_{2.5} \text{O}_{32}$ ) [Hugh 79] [Mait 05], d'autres et se basant sur le principe de continuité des transformations la considère comme spinelle contenant du Si de composition  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  c'est-à-dire ( $\text{Si}_8 \text{Al}_{10.67} \square_{5.33} \text{O}_{32}$ ) [Brow 85],  $\square$  : lacune. D'autres chercheurs proposent la formule  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  c'est-à-dire ( $\text{Si}_{4.92} \text{Al}_{3.08} \text{Al}_{11.69} \square_{4.31} \text{O}_{32}$ ) ou  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{Si}_4 \text{Al}_4 \text{Al}_{12} \square_4 \text{O}_{32}$ ) [Mait 05]. Récemment un nouveau concept de remplacement progressif de l'Al par le Si dans la phase spinelle a été proposée [Lee 99].

**4- Formation de la mullite :** L'effondrement graduel de la métakaolinite, à partir d'environ  $940^\circ\text{C}$ , favorise la formation de cristaux nanométriques de mullite, en plus de la formation de la silice amorphe libre [Lee 99]. Il a été montré que l'orientation des cristaux de mullite est aléatoire [Lee 99], contredisant ainsi les résultats de certains chercheurs qui suggèrent une relation cristallographique avec la métakaolinite ou la phase spinelle [Brin 59-3] [Chen 04]. La phase spinelle déjà produite persiste avec la mullite et la métakaolinite qui n'est pas transformée.

Au début, la taille de la mullite est petite (moins de 10nm). Ensuite, elle augmente brusquement à partir de  $1200^\circ\text{C}$ . La croissance de la mullite est accélérée par le processus de nucléation instantanée et la diffusion à petite distance [Chen 04]. Sa quantité croît avec la

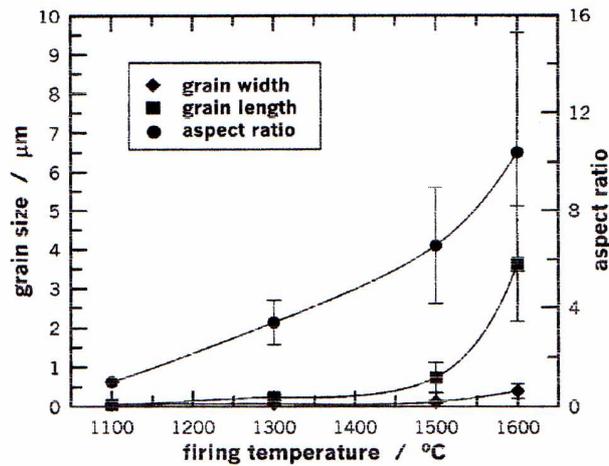
température [Chen 00-2] [Chen 04], comme cela est montré sur les spectres de diffraction des rayons X de la figure 2.12. Plusieurs chercheurs admettent qu'au début, la mullite est riche en alumine (mullite 2/1) et se transforme graduellement, avec l'élévation de la température, vers la forme la plus stable (mullite 3/2) [Brow 85] [Chen 02] [Lee 99].

Certaines études, relatives à la transformation kaolinite-mullite, montrent que les minéralisateurs peuvent réduire considérablement la température de formation de la mullite [Yamu 02]. Il a été stipulé que la formation de la mullite à des températures moindres est possible en présence de  $Fe^{2+}$  [Hugh 79]. N. S. Soro [Soro 03] a confirmé qu'une plus grande quantité de mullite est obtenue et qu'au-dessus de 1300°C, la croissance des grains est plus favorable. Baudin et Villar [Ribe 05] ont montré que la présence de 0.28 % en masse de ( $Na_2O + K_2O + CaO$ ), comme principales impuretés, favorise un développement microstructural qui comprend trois étapes essentielles : Dissolution des grains de mullite, formation d'une phase liquide et la croissance des grains de mullite à partir de la phase liquide.



**Figure 2.12** : Spectres de DRX pour (a) un kaolin brut et des échantillons frittés à : (b) 950°C, (c) 1000°C, (d) 1050°C pour 24 h et (e) 1300°C pour 30min (k : kaolinite, q : quartz, i : mica, s : spinelle Al-Si et m : mullite) [Chen 04].

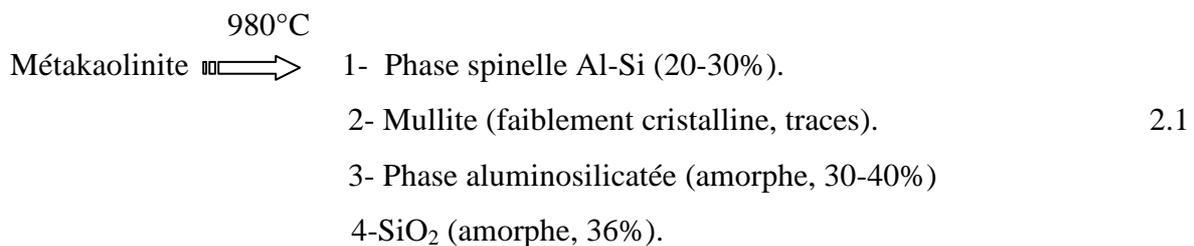
La morphologie de la mullite développée évolue avec la température [Chen 02]. La figure 2.13 montre que le facteur d'aspect augmente de façon monotone avec la température et atteint la valeur 10 après un frittage à 1600°C.



**Figure 2.13:** Largeur, longueur et facteur d'aspect des grains de mullite en fonction de la température de chauffage, le temps de maintien est 1h [Chen 02].

**5- Réaction Exothermique à 980°C:** Plusieurs recherches ont attribués la réaction exothermique aux alentours de 980°C (figure 2.10) à la formation d'un ou de plusieurs types de phases spinelles, de la phase amorphe et/ou de la mullite [Chen 00-2] [Gono 01] [Hugh 79] [Soro 03]. Il a été mentionné que la phase spinelle et la mullite commencent leurs formations à des températures inférieures à 980°C [Lee 99]. La nucléation graduelle de la mullite et la ségrégation accentuée de la silice amorphe semble être la principale cause de l'apparition de ce phénomène exothermique à cette température [Lee 99].

Les phases présentes à cette température ont été estimées quantitativement par A. K. Chakraborty [Chak 03]:

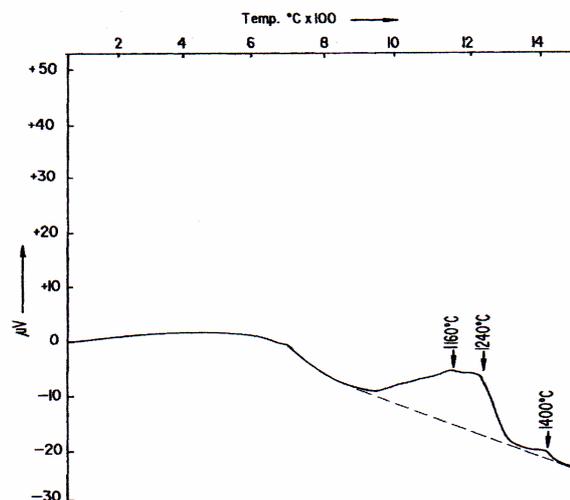
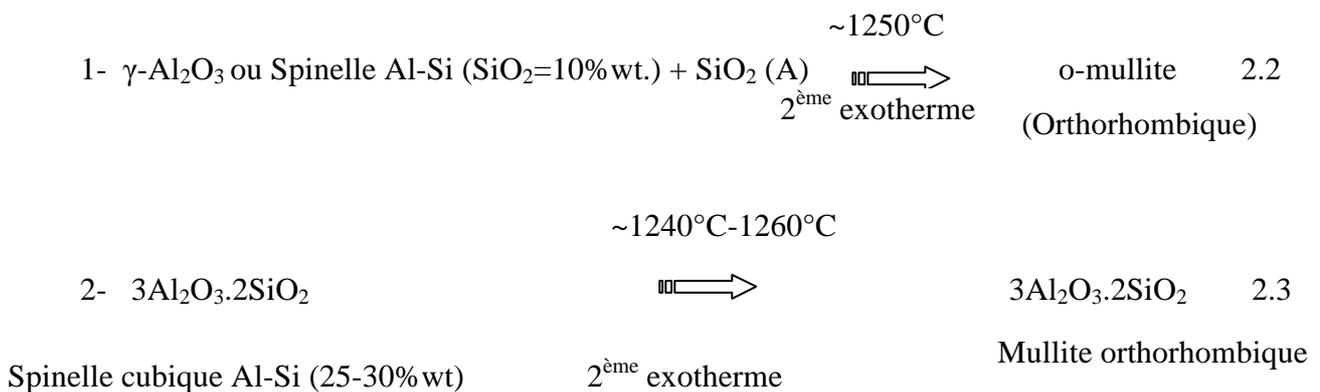


La présence de certains minéraux, dans le kaolin, affecte cet événement exothermique. Le  $\text{Fe}^{2+}$ , par exemple, diminue la température d'apparition de ce phénomène alors que le  $\text{Fe}^{3+}$  a peu ou pas d'effet sur la température et l'intensité du pic [Hugh 79]. Le degré de cristallinité et de pureté de la kaolinite de départ semble aussi être déterminant dans cette étape de transformation. Une kaolinite parfaitement cristalline favorise la formation de la mullite plus que le spinelle. Des impuretés de MgO favorisent la formation du spinelle, alors que CaO favorise la formation de la mullite [Hugh 79] [Okad 86].

## 6- Décomposition de la phase spinelle et cristallisation de la silice:

La décomposition complète de la phase spinelle par séparation des feuillets, tétraédriques (Si) et octaédriques (Al), s'achève aux environs de 1200°C. Cela déclenche la cristallisation de la cristobalite à partir de la silice amorphe, et le développement considérable des cristaux de mullite [Lee 99].

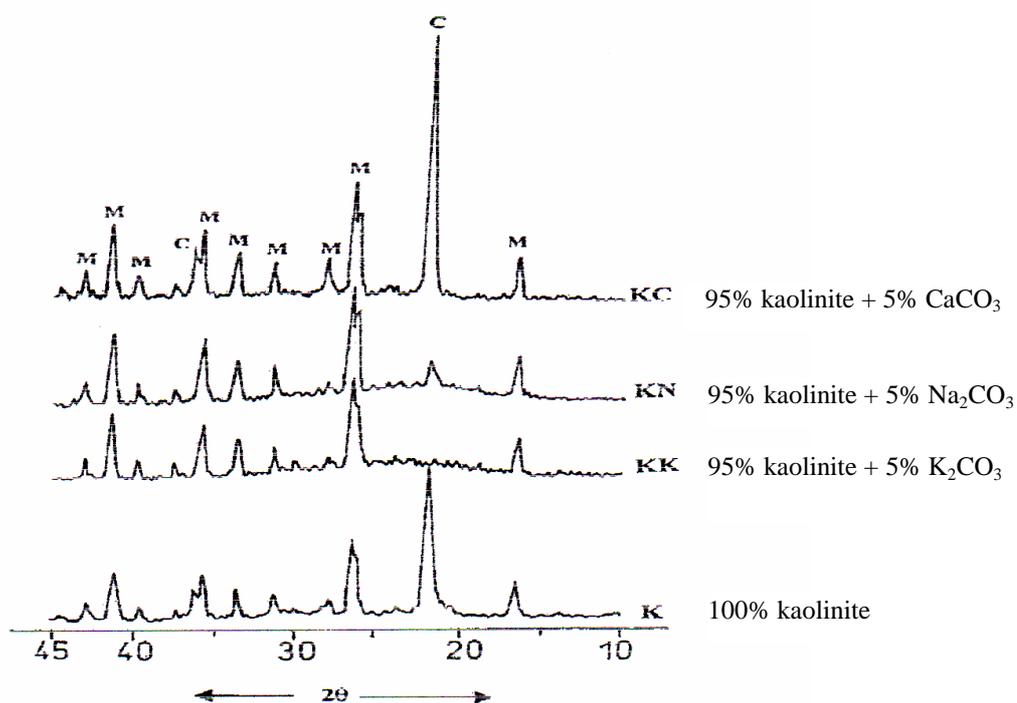
**7- Croissance de la mullite:** A. K. Chakraborty [Chak 03] a effectué une analyse thermodifférentielle de la kaolinite précalcinée à 1000°C et a observé un large phénomène exothermique entre 1000 et 1400°C (figure 2.14). Il l'a attribué au phénomène de mullitisation, où la mullite qui a déjà commencé sa croissance par nucléation dans la phase aluminosilicate amorphe montre un maximum de cristallisation à 1160°C. Le phénomène observé à 1240°C correspond à la transformation polymorphique du spinelle ou sa réaction avec la silice pour donner plus de mullite [Chak 03].



**Figure 2.14 :** ATD d'un kaolin précalciné à 1000°C [Chak 03].

**8- Amorphisation de la cristobalite:** La dernière étape de transformation semble être la vitrification de la cristobalite [Chen 00-2] [Dubo 95] [Gono 01]. Cette vitrification est justifiée par l'élargissement graduel de la base des pics des spectres de la diffraction des rayons X avec une diminution progressive des intensités et enfin une disparition totale des pics. Cette transformation se produit à une température généralement supérieure ou égale à 1400°C [Dubo 95] [Gono 01] [Koll 07-1] selon le kaolin étudié [Dubo 95].

La présence, dans le kaolin de départ, de certains fondants tel que CaO, K<sub>2</sub>O favorise la vitrification de la cristobalite à des températures moindres [Yamu 02]. Les travaux effectués par A. Yamuna [Yamu 02] montrent que l'ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CaCO<sub>3</sub> influencent fortement la transformation de la kaolinite. Les carbonates Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CaCO<sub>3</sub> donnent lieu à la formation de la mullite et de la cristobalite alors que K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> conduit à la formation de la mullite et une phase vitreuse (voir spectres DRX de la figure 2.15). L'ajout de CaCO<sub>3</sub> donne naissance à des cristaux aciculaires de mullite.



**Figure 2.15 :** Spectres de DRX d'échantillons à base de kaolin frittés à 1350°C, C : cristobalite, M : mullite [Yamu 02].

*Chapitre 3.*

**Comportement thermomécanique des réfractaires**

### 3.1- INTRODUCTION:

L'importance de la connaissance des propriétés thermomécaniques des produits réfractaires provient du fait que durant leur utilisation, ils sont exposés à des contraintes mécaniques représentées par l'expansion thermique et le poids des équipements et des matériaux qu'ils supportent [Macg 93] [Scha 93]. Habituellement, les contraintes thermiques temporaires en compression causées par la dilatation sont comprises entre 3.45 et 20.7 MPa, alors que les contraintes de compression causées par le poids des structures supportées sont entre 0.17 et 1.38 MPa [Macg 93].

Généralement, l'évolution des propriétés mécaniques des réfractaires à base d'argiles est étroitement liée à la variation des paramètres structuraux et microstructuraux. Ces paramètres, tels que la nature des phases cristallines ou amorphes, la taille et la forme des grains, le taux de porosité,...etc, sont fonction de la composition minéralogique des matières de départ, et des conditions d'élaboration (mise en forme et cycle thermique imposé, atmosphère et durée de cuisson) [Saad 94].

### 3.2- RESISTANCE MECANIQUE :

Depuis longtemps, la résistance mécanique était utilisée essentiellement dans l'industrie des réfractaires comme un moyen de contrôle de qualité. Les éprouvettes utilisées sont des barreaux à section rectangulaire (ou carrée, ou circulaire) découpés à partir d'une brique [Brad 93]. L'échantillon est testé dans un essai de compression (test d'écrasement), par chargement le long de son axe ou dans un essai de traction indirecte (essai brésilien), pour la forme cylindrique, par chargement le long de son diamètre. Les valeurs de la résistance dans un essai Brésilien sont inférieures à celles mesurées en flexion qui sont à leurs tour beaucoup moins importantes à celles mesurées en compression [Brad 93] [Scha 93]. Dans les réfractaires, les agrégats (grosseur de quelques mm) servent de concentrateurs de contraintes plus que les fissures préexistantes ce qui conduit à des résistances relativement faibles (inférieure à 30 MPa) [Brad 93].

La résistance mécanique est fortement influencée par la porosité [Carn 92] [Cutl 57] [Doye 03] [Dutt 88] [Jast 87] [King 02]. Son évolution en fonction de la porosité est de la forme:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{(-aP)} \quad 3.1$$

$\sigma_0$ : Résistance à zéro porosité.

P : Porosité.

a : Constante empirique.

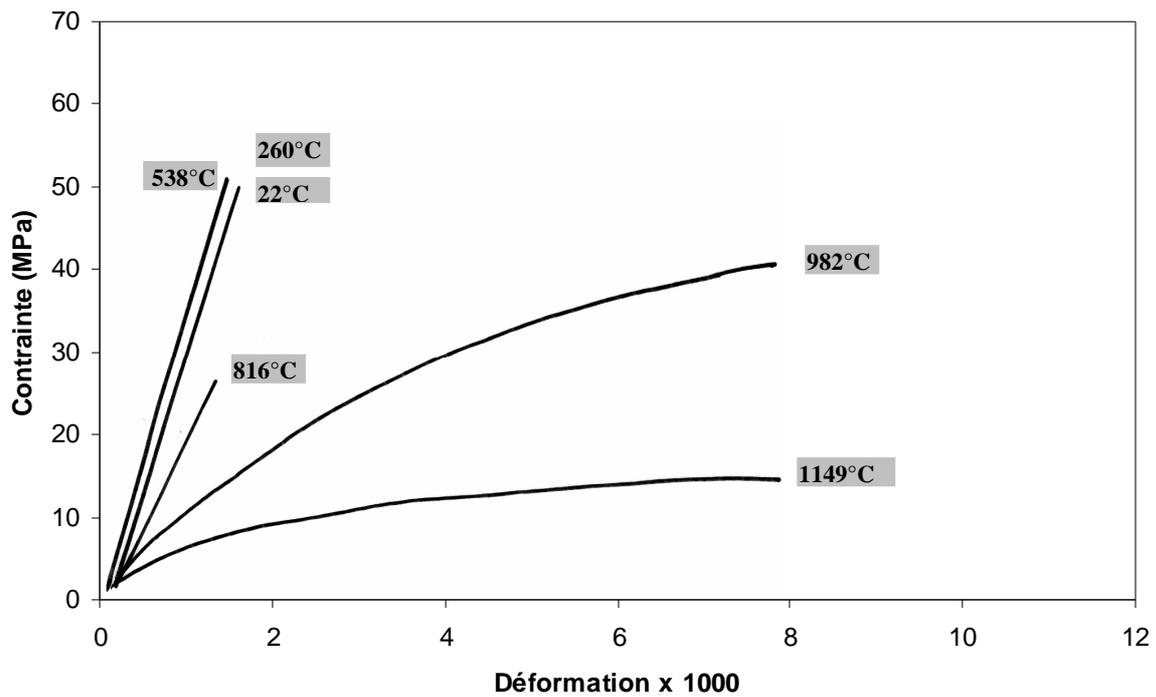
Généralement, la constante (a) est comprise entre 3 et 4 [Carn 92].

Durant l'utilisation, les réfractaires sont exposés à des conditions thermomécaniques extrêmement sévères représentées par des températures élevées combinées à des sollicitations mécaniques constantes ou répétées [Mars 00]. Ainsi, les différents essais à appliquer sur les réfractaires doivent simuler ces conditions.

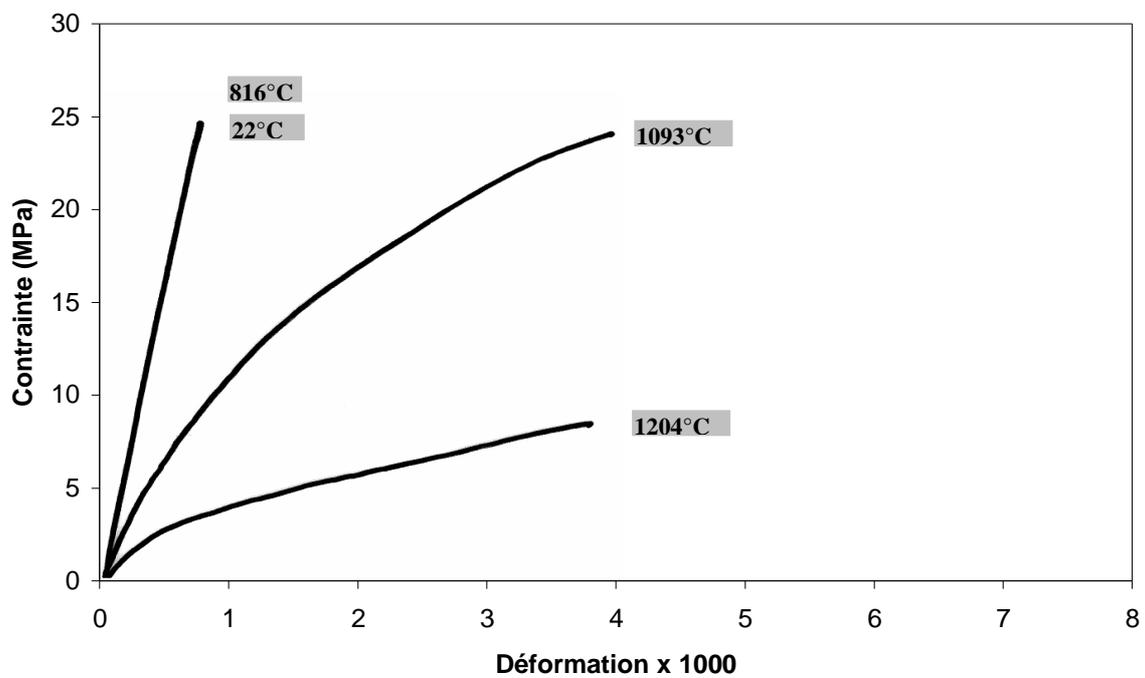
### **3.3- COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION A HAUTE TEMPERATURE:**

La caractérisation mécanique des réfractaires à haute température est d'une grande importance [Lee 00]. A des températures modérées et pour de faibles niveaux de contraintes, une légère concavité montante est souvent observée au début des courbes contrainte-déformation. Cette concavité, souvent négligée, est due à la présence au sein du matériau de diverses inclusions à différents modules d'élasticité et qui vont mener à une redistribution des contraintes internes et des déformations [Carn 92]. La figure 3.1 montre les courbes contrainte-déformation en compression statique d'un réfractaire argileux (composition chimique suivante:  $\text{SiO}_2$  : 52.9% ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 42.0% ;  $\text{TiO}_2$  : 2.4% ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 1.0% ;  $\text{CaO}$  : 0.2% ;  $\text{MgO}$  : 0.3% ;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$  : 1.2%). Sa masse volumique est comprise entre 2.3 et 2.37  $\text{g/cm}^3$  et sa porosité apparente entre 10% et 13% [Scha 93]. Ce réfractaire montre un comportement élastique jusqu'à 816 °C. Au-delà, il commence à présenter de la plasticité. Sur la figure 3.2, la brique à 70% alumine montre une plus grande rigidité que la brique argileuse (figure 3.1), pour toutes les températures [Scha 93].

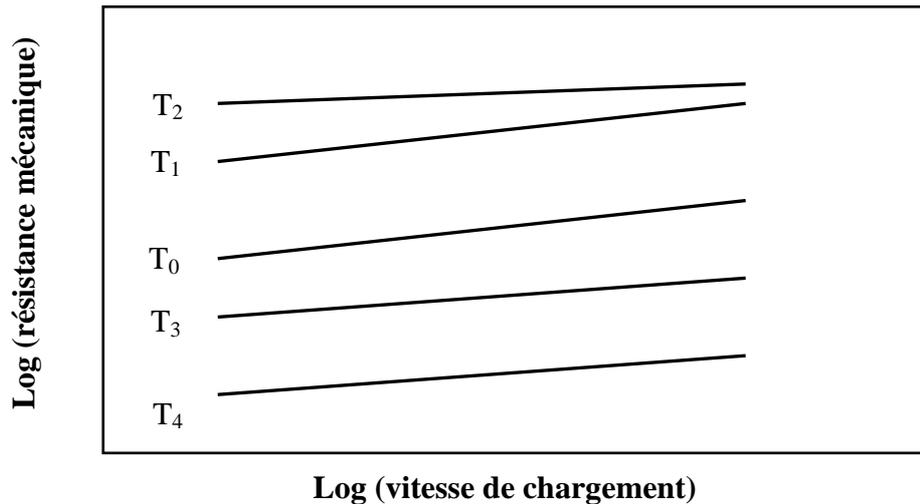
L'effet de la vitesse de chargement, sur la résistance mécanique des réfractaires, est identique à celui de la plupart des autres matériaux. De fortes résistances mécaniques sont enregistrées pour des chargements rapides (Figure 3.3). Ce comportement est dû à l'effet de la propagation lente des fissures sur la résistance mécanique. La résistance mécanique des réfractaires présente un maximum aux températures intermédiaires ( $T_2$ ) [Brad 93] [Koll 07-2] [Koll 07-3]. Les dolomies ont un maximum de résistance entre 400°C et 800°C, les aluminosilicates entre 800°C et 1200°C, alors que les réfractaires de magnésie et de chrome-magnésie présentent généralement un maximum de résistance au-dessus de 1200°C [Brad 93].



**Figure 3.1:** Contrainte–déformation d’une brique d’argile réfractaire sous l’essai de compression [Scha 93].



**Figure 3.2:** Contrainte –déformation d’une brique à 70% alumine sous l’essai de compression [Scha 93].



**Figure 3.3:** Dépendance de la résistance des réfractaires en fonction de la vitesse de chargement et de la température (l'ordre de croissance des températures :  $T_0 \rightarrow T_4$ ) [Brad 93].

### 3.4- PROPRIETES ELASTIQUES:

Les propriétés élastiques sont représentées par les trois modules techniques : Le module d'Young  $E$ , le module de cisaillement  $G$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ . Ces trois modules sont liés par la relation suivante [Brad 93]:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad 3.2$$

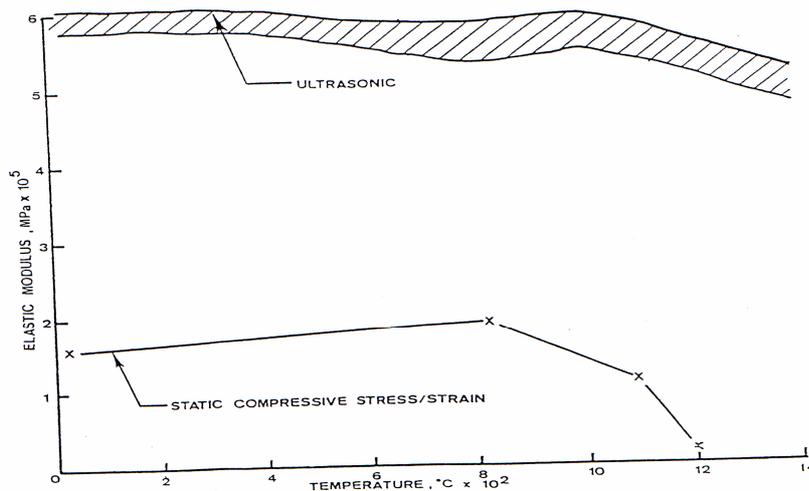
La mesure du module d'élasticité s'effectue par la méthode quasi-statique utilisant la courbe contrainte - déformation, la technique de la vitesse de propagation du son ou l'essai dynamique consistant en la mesure de la fréquence de résonance [Lata 05].

Depuis longtemps, l'essai de flexion 3 (ou 4) points était appliqué pour la détermination du module d'élasticité des produits réfractaires [Brad 93] [Lata 05]. La nature statique ou quasi statique de l'essai favorise de nombreuses contributions non élastiques à la flèche (déformation) [Lata 05]. Ces processus qui comprennent essentiellement la propagation lente des fissures et le fluage (sous haute température), mènent à la surestimation de la flèche, et donc à une sous-estimation du module d'élasticité. Les deux autres techniques dynamiques (vitesse du son et la fréquence de résonance) sont les très utilisées ces dernières décennies. L'absorption des ondes ultrasonores dans les réfractaires est parfois importante à cause de la présence des joints de grains, des microfissures internes et d'un taux élevé de porosité. Pour

ces raisons, la technique de la vitesse du son est mieux adaptée aux matériaux denses et à structure fine [Brad 93] [Carn 92].

La méthode dynamique de résonance est basée sur le fait que chaque matériau présente une fréquence de résonance caractéristique. A travers la mesure de cette fréquence, la densité et les dimensions de l'échantillon, le module d'élasticité peut être calculé [Late 05].

Une céramique d'alumine complètement dense a un module d'Young statique de l'ordre de 400 GPa, alors que celui des différents réfractaires de la classe 70% d'alumine varie de 10 à 80 GPa [Brad 93]. La figure 3.4 montre l'évolution, en fonction de la température, du module élastique d'une brique à 70% d'alumine mesuré par différentes méthodes. Il est évident que le module dynamique est beaucoup plus grand que le module statique. Cela est dû au fait que dans le premier cas le niveau des charges appliquées durant l'excitation est faible. Cet état est comparable à des faibles charges dans un essai mécanique où la tangente de la courbe contrainte-déformation exprimant le module élastique est plus grande [Scha 93].



**Figure 3.4 :** Comparaison des modules d'élasticité d'une brique 70% Alumine [Scha 93].

Le module élastique des réfractaires est une combinaison extrêmement complexe de plusieurs facteurs. En fait, les réfractaires sont d'habitude constitués de plusieurs phases cristallines et de phases vitreuses avec la présence de pores et microfissures [Brad 93].

- L'effet de la porosité sur le module d'élasticité  $E$  des céramiques a été étudié, plusieurs relations ont été proposées [Brad 93] [Dutt 88] [Ková 99]. La plus connue est la suivante:

$$E = E_0 \cdot e^{(-aP)} \quad 3.3$$

Où  $E_0$  est le module à zéro porosité et  $P$  la porosité, la constante «  $a$  » est comprise entre 2 et 3 [Carn 92].

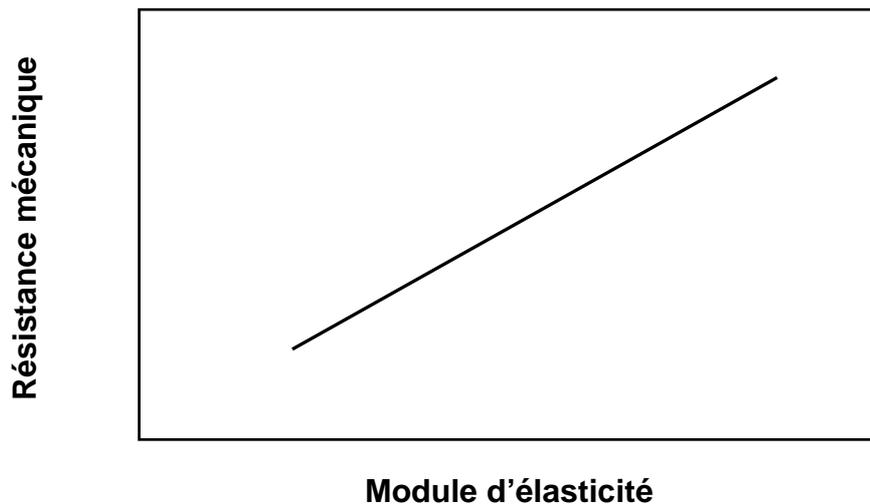
- L'effet des microfissures sur le module d'élasticité est beaucoup plus complexe. Une équation typique de leur effet sur le module d'Young est donnée par la relation :

$$E = \frac{E_0}{\left[1 + \frac{(16(1-\nu^2)Nc^3)}{3}\right]} \quad 3.4$$

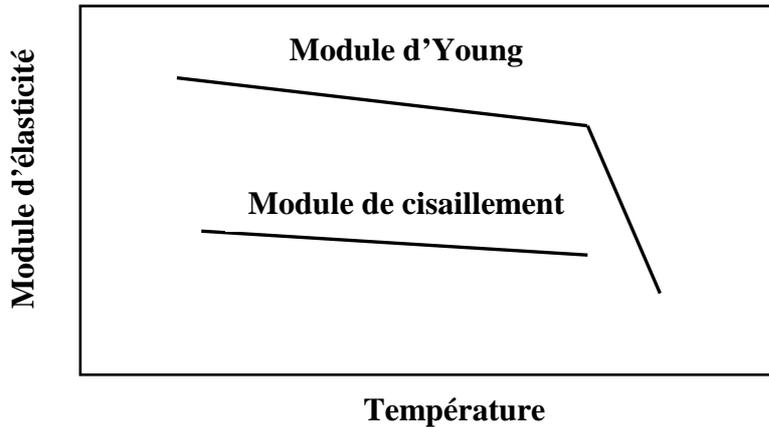
Où  $E_0$  est le module d'Young en l'absence de microfissures (matériaux sain) et  $N$  se réfère au nombre de microfissures de dimension «  $c$  » par unité de volume.

L'équation 3.4 montre que des fissures plus grandes ou une densité plus grande de fissures contribue à la diminution des valeurs du module d'élasticité [Brad 93].

Le module d'élasticité est en relation étroite avec la résistance mécanique. La tendance typique, pour un réfractaire, est souvent linéaire tel qu'illustrée sur la figure 3.5. Avec l'augmentation de la température, les modules  $E$  et  $G$  de la plupart des réfractaires diminuent linéairement (figure 3.6). Certains matériaux réfractaires font exception de ce comportement du module élastique en température [Carn 92] [Koll 07-2] [Koll 07-3] [Scha 93]. Par exemple, dans un matériau fortement fissuré, les microfissures ont tendance à se fermer avec l'augmentation de la température et on assiste, ainsi, à une augmentation modeste du module d'élasticité [Brad 93] [Koll 07-3] [Lata 05]. L'effet des microfissures et de la porosité sur le coefficient de Poisson est peu étudié. D'une façon générale, les réfractaires ont des coefficients de Poisson compris entre 0.05 et 0.2. Cette dernière valeur est caractéristique des produits façonnés (briques cuites) [Brad 93].



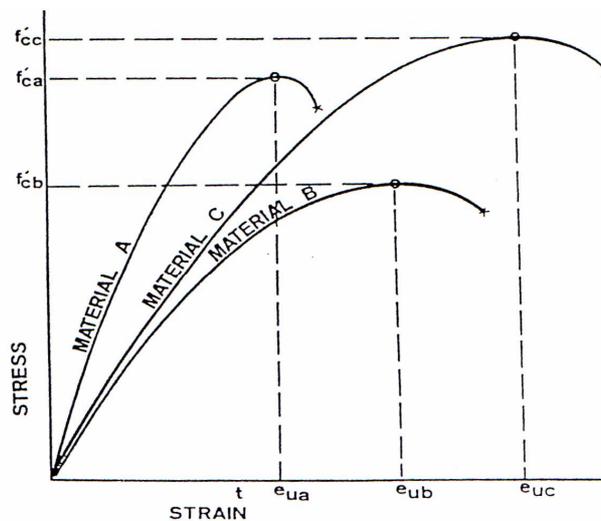
**Figure 3.5:** Relation schématique entre la résistance mécanique et le module d'élasticité d'un certain nombre de réfractaires [Brad 93].



**Figure 3.6:** Evolution typique des modules d'élasticité en température [Brad 93].

### 3.5- CRITERES DE CHOIX D'UN REFRACTAIRE:

Selon C. A. Schacht [Scha 93], les réfractaires sont soumis essentiellement à des déformations imposées et la contrainte à la rupture ne doit pas être le seul critère de choix d'un produit. Sur la figure 3.7, qui décrit les comportements possibles (contrainte-déformation) des matériaux réfractaires, on note que le matériau (A) présente une résistance meilleure que le réfractaire (B). Cependant, si les deux réfractaires sont identiquement déformés à un niveau de déformation  $e_{ub}$ , le réfractaire (A) se rompt alors que celui à faible résistance (B) ne se rompt pas. Le réfractaire (C) présente une meilleure résistance à l'écrasement et une meilleure déformation à l'écrasement par rapport aux réfractaires (A) et (B).



**Figure 3.7 :** Comparaison des contraintes et des déformations extrêmes de trois différents réfractaires [Scha 93].

### 3.6- FLUAGE:

La déformation et le comportement à la rupture des céramiques à des températures très élevées sont gouvernés par les effets du fluage [Baku 00-1] [Munz 01]. Au 19<sup>ème</sup> siècle, plusieurs accidents inexplicables ont témoigné la rupture de certains matériaux à des niveaux de contraintes sous-critiques. Par la suite, ces accidents ont été attribués au comportement inélastique se produisant à certains niveaux de température (supérieure à 0.3 de la température de fusion  $T_f$ ) [Munz 01]. Il a été démontré expérimentalement qu'à une charge constante la déformation augmente, ce phénomène est appelé fluage [Alte 03].

Le besoin d'utilisation, en température, des céramiques dans des applications structurales a entraîné un développement rapide dans les études expérimentales du fluage [Cann 83].

#### 3.6.1- Déformation en fluage:

Un échantillon chargé avec une contrainte de traction  $\sigma$ , à haute température, subit une déformation dépendante du temps. Après une déformation élastique ( $\epsilon_0 = \epsilon_{el} = \sigma / E$ ), la vitesse de déformation ou de fluage ( $\dot{\epsilon}' = d \epsilon / dt$ ), diminue d'une manière monotone avec le temps (stade I). Ensuite, la vitesse de fluage atteint un palier dans le stade II. Dans le stade III, une accélération du fluage a lieu menant à la rupture de l'échantillon. La région I est appelée zone du fluage primaire, la région II zone du fluage secondaire ou stationnaire et la région III zone du fluage tertiaire [Alte 03] [Anto Te] [Garo 70] [Gree 98] [Munz 01]. Sur la figure 3.8, est schématisée la variation de la déformation de fluage en fonction du temps et la variation de la vitesse de fluage en fonction du temps et de la déformation.

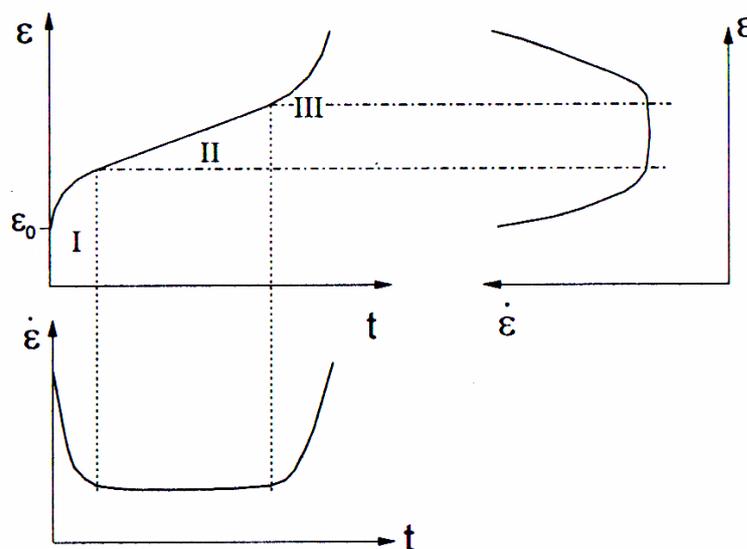
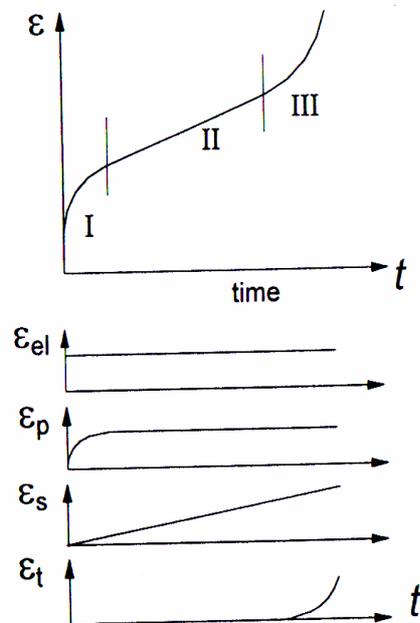


Figure 3.8 : Formes typiques des courbes de fluage [Munz 01].

Lors du fluage, la déformation totale est la contribution de différentes déformations élémentaires: déformation élastique  $\varepsilon_{el}$ , déformation de fluage primaire  $\varepsilon_p$ , déformation de fluage secondaire  $\varepsilon_s$ , déformation de fluage tertiaire  $\varepsilon_t$  (figure 3.9) [Alte 03] [Garo 70] [Gree 98] [Munz 01].



**Figure 3.9** : Séparation de la déformation totale [Munz 01].

Sous de faibles contraintes ou à de basses températures, le troisième stade n'est généralement pas atteint. Alors que sous des contraintes élevées, ou à des températures élevées le deuxième stade peut être remplacé par un point d'inflexion [Fant 00]. Dans certains cas, la rupture se produit dans le premier stade par croissance sous-critique des fissures. Dans tel cas, l'analyse des résultats se base sur l'utilisation du minimum de vitesse de fluage à la place de la vitesse du stade stationnaire non achevé [Munz 01].

### 3.6.2- Fluage secondaire:

Le premier stade de fluage est d'une durée relativement très courte alors qu'au dernier succède peu après la rupture. D'habitude, c'est le second stade qui présente un intérêt pratique pour l'analyse des résultats de fluage [Fant 00] [Hami 02][Rhan 97].

Suite à la forme linéaire du deuxième domaine, la relation entre la déformation  $\varepsilon_s$  et le temps  $t$  est de la forme [Munz 01]:

$$\epsilon_s = \epsilon'_s \cdot t \quad 3.5$$

$\epsilon'_s$  : Vitesse de déformation.

La vitesse de fluage stationnaire  $\epsilon'_s$  peut être décrite par la loi générale suivante [Cher 89] [Chok 86] [Hami 02] [Scha 04]:

$$\epsilon'_s = \left(\frac{AGb}{KT}\right) \cdot D_0 \left(\frac{b}{d}\right)^m \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \cdot \exp(-\Delta Q/RT) \quad 3.6$$

A : Constante sans dimensions.

G : Module de cisaillement.

b : Vecteur de Burgers.

K : Constante de Boltzman.

T : Température absolue.

$D_0$  : Facteur de fréquence.

$\Delta Q$  : Energie d'activation en fluage.

R : Constante des gaz parfaits.

d : Taille des grains.

m : Exposant de la taille des grains.

$\sigma$  : Contrainte appliquée.

n : Exposant de contrainte.

La modélisation des mécanismes de fluage a conduit à la prédiction de l'exposant de contrainte n. Pour les mécanismes des dislocations (cas des métaux) des valeurs entre 3 et 6 sont attendues. Pour le fluage diffusion ou l'écoulement visqueux de la phase vitreuse, l'exposant n=1 est espéré. Si le glissement aux joints de grains est accompagné par la cavitation des joints de grains, n=2 est attendu [Munz 01]. Des travaux sur les réfractaires du système  $Al_2O_3-SiO_2$  ont montré que le facteur n est compris entre 1 et 1.4 et peut atteindre la valeur n= 2 [Cann 83].

### 3.6.3- Mécanismes de fluage :

Les mécanismes, contribuant au fluage des céramiques, sont essentiellement: la diffusion [Cann 88] [Fant 00] [Muto 98], le glissement aux joints de grains [Blan 98-] [Blan 98-2] [Fant 00], la cavitation et la microfissuration [Bald 98] [Chan 93] [Chen 00-1] [Fant 00]

[Gros 91]. La nucléation, la croissance et la coalescence des cavités mènent à la formation de fissures qui engendrent la rupture du matériau [Blan 98-1] [Blan 98-2].

Généralement, plusieurs mécanismes agissent simultanément ou successivement lors du fluage [Fant 00].

### **3.6.4- Influence de l'endommagement sur le fluage:**

Le processus de cavitation et de formation des fissures contribue à la déformation totale [Cher 95] [Hass 83] [Muto 98] et fait augmenter l'exposant de contrainte  $n$  [Fant 00]. La contribution peut être soit par transfert des contraintes locales à partir de la fissure ou la cavité vers la matière voisine (fluage soutenu par fissuration), soit par fluage dit élastique dû à la diminution de la rigidité lors de la croissance de la fissure [Dona 92] [Hass 83]. Ce dernier mécanisme est sans effet important surtout aux températures élevées (quelques pourcents) [Dona 92] [Hass 83]. Le premier mécanisme est très important car il peut accroître la vitesse de déformation avec un facteur de 2 à 4.

Dans le cas d'un matériau fissuré, la vitesse de fluage peut être décrite avec la relation suivante [Hass 83]:

$$\varepsilon'_s = \varepsilon' (1 + 4N.a^3 .n^{1/2}) \quad 3.7$$

Où ( $N$ ) représente le nombre de fissures par unité de surface, ( $a$ ) le rayon des fissures et ( $\varepsilon'$ ) la vitesse de fluage du matériau sans fissure.

La cavitation peut augmenter l'énergie d'activation [Hass 83] et rendre la vitesse de fluage dépendante du temps [Fant 00].

### **3.6.5- Effet de la nature du chargement (traction, compression) sur le fluage :**

Généralement, les mécanismes de déformation s'opèrent de façon indépendante de la nature des contraintes sauf pour la cavitation et les mécanismes d'ouverture des fissures [Cohr 84]. Plusieurs études de fluage des céramiques contenant une phase vitreuse ont révélé que la cavitation intense est une caractéristique du fluage en tension. En compression, le nombre de cavités est moindre [Chua 88] [Ferb 90] [Lofa 97]. Ainsi, sous le même niveau de contraintes, les déformations totales et les vitesses de fluage secondaire sont plus importantes en tension qu'en compression [Cohr 84] [Fett 92] [Lofa 97] [Talt 78]. La différence de l'ampleur de la cavitation est supposée comme étant la source de l'asymétrie du comportement en fluage

entre la compression et la tension [Chen 90] [Chua 88] [Cohr 84] [Lofa 97]. Cet effet est fortement prononcé dans la région du fluage secondaire, par conséquent, l'exposant de contrainte  $n$  est différent [Munz 01]. M. K.Ferber [Ferb 90] a trouvé des facteurs  $n$  égaux à 5.6; 1.7 et 6.5 respectivement en traction, compression et flexion (4points) dans le cas du fluage d'une alumine contenant 4% de  $\text{SiO}_2$ .

### 3.6.6- Fluage et durée de vie:

Il a été constaté que le temps avant la rupture  $T_r$  est inversement proportionnel à la vitesse de fluage secondaire [Caba 94] [Garo 70]. Pour les céramiques, une fonction puissance a été suggérée [Garo 70]:

$$T_r = C.\varepsilon_s'^{-p} \quad 3.8$$

Où  $p$  et  $C$  sont des constantes pour un matériau donné,  $p$  est souvent supérieure à l'unité.

### 3.6.7- Essais de fluage :

L'étude expérimentale du fluage est effectuée souvent par des essais de traction, de compression ou de flexion [Ferb 90]. Dans le cas des céramiques, les essais les plus communément utilisés sont les essais de flexion (3 et 4 points) [Cohr 84] [Fett 88-2] [Jaku 98] [Talt 78]. Ces essais peuvent être réalisés plus facilement relativement aux tests effectués en traction directe ou en compression [Ferb 90] [Chen 90] [Chua 86] [Lee 96] [Lee 03]. La flexion permet de caractériser, simultanément, le comportement en traction et en compression [Krau 90] [Talt 78]. Ce type d'essai permet de s'affranchir des problèmes de fixation et d'alignement que l'on rencontre toujours dans l'essai de traction et du problème de préparation d'échantillons percés dans l'essai de compression. Les éprouvettes utilisées en flexion (parallélépipédique) sont de forme facile à réaliser [Chen 90] [Cohr 84] [Ferb 90] [Lee 03] [Talt 78]. L'inconvénient majeur de ce type d'essais est la distribution inhomogène des contraintes dans l'échantillon testé et la variation durant l'essai de fluage [Chua 88] [Cohr 84] [Lee 96].

Lors du fluage en flexion, l'hypothèse du comportement linéaire élastique n'est plus valable [Fett 92], puisque des déformations plastiques relativement importantes persistent. Le champ de contraintes dans l'échantillon est complexe, son évaluation ainsi que l'estimation de la déformation doivent tenir compte du comportement plastique du matériau. Ainsi, la mesure

de la déformation en surface d'un échantillon en flexion présente une très grande difficulté [Finn 66].

### 3.6.8- Analyse de Hollenberg:

Cette analyse suppose l'utilisation d'un état stationnaire régi par une loi de comportement de la forme :  $\varepsilon' = A \sigma^n$  (loi de Norton). Les contraintes maximales en surfaces dans un essai de flexion 4 points (figure 3.10) sont données par :

$$\sigma_{\max} = \left[ \frac{(2n+1)}{3n} \right] \sigma_{el} \quad 3.9$$

où  $\sigma_{el}$  est la contrainte élastique calculée par la formule suivante:

$$\sigma_{el} = \frac{3(L-l)F}{2bh^2} \quad 3.10$$

Les déformations des fibres externes sont directement proportionnelles aux flèches mesurées aux points d'application de la charge  $Y_L$ :

$$\varepsilon_{\max} = K(n).Y_L \quad 3.11$$

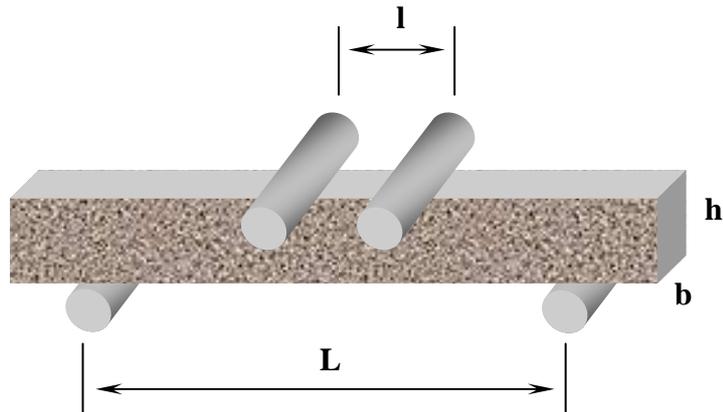
$$K(n) = \frac{2h(n+2)}{(L-l)[L+l(n+1)]} \quad 3.12$$

En plus de sa dépendance du facteur n, la constante de proportionnalité K(n) est fonction de L et l. Une valeur de 2 pour le rapport L/l mène à une précision expérimentale raisonnable avec une moindre sensibilité de K(n) envers le facteur n [Holl 71].

Dans le cas où on mesure la flèche au centre de l'échantillon  $Y_C$  on utilise les relations suivantes [Carb 97] [Gros 91] [Rhan 97] [Sama 96]:

$$\varepsilon_{\max} = K'(n).Y_c \quad 3.13$$

$$K'(n) = \frac{2h(n+2)}{\{(L-l)[L+l(n+1)] + l^2(n+2)/2\}} \quad 3.14$$



**Figure 3.10:** Essai de fluage en flexion 4 points.

Expérimentalement, on doit estimer la valeur de  $n$  pour calculer les vitesses de déformation, et vérifier en fin de compte que l'on obtient dans le diagramme  $\text{Log } \dot{\epsilon}' = f(\sigma)$  des valeurs proches de ce qu'on s'est donné au départ [Carb 97].

L'analyse d'Hollenberg [Holl 71] a supposé que l'axe neutre est toujours au centre de l'éprouvette. Cela veut dire que les propriétés du fluage en traction et en compression sont similaires. Du fait que la microfissuration et la cavitation ont lieu préférentiellement en tension, cette hypothèse semble pour certains auteurs [Chua 86] [Dryd 00] [Lee 96] pas toujours valide. L'autre hypothèse, c'est que les flèches sont petites (déformation  $< 5\%$ ). Si cela n'est pas le cas, plusieurs problèmes découlent (glissement aux points d'application de la charge, les charges ne sont pas appliquées de façon perpendiculaire, ..... ) [Holl 71]. L'analyse d'Hollenberg reste limitée au stade stationnaire et la partie élastique de la déformation est complètement ignorée et aucune redistribution des contraintes due aux effets de fluage ne peut être calculée [Fett 88]. Malgré cela, cette analyse est très utilisée du fait de sa validité dans la majorité des cas en plus de sa simplicité.

D'autres analyses [Chua 86] [Finn 66] [Talt 78] tiennent compte de l'asymétrie rencontrée dans l'essai de fluage en flexion ayant pour conséquence un déplacement de l'axe neutre vers la zone de compression [Krau 90] [Snow 97]. Si on considère les deux équations du fluage en traction et en compression du matériau :

$$\dot{\epsilon}'_t = A_t \cdot \sigma^{n_t} \quad 3.15$$

$$\dot{\epsilon}'_c = A_c \cdot \sigma^{n_c} \quad 3.16$$

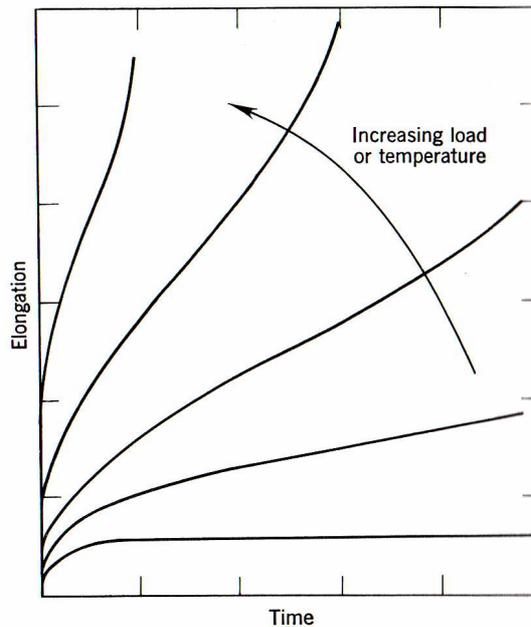
On peut résumer les différentes analyses dans le tableau suivant :

Analyse de I. Finnie [Finn 66]	$A_t \neq A_c$ ( $n_c = n_t = 1$ )
Analyse de P.K. Talty [Talt 78]	$n_c = n_t = N$ , $N$ peut être égal à 1.
Analyse de T.J. Chuang [Chua 86]	$A_t \neq A_c$ et $n_c \neq n_t$

**Tableau 3.1 :** Analyse du fluage en cas d'asymétrie du comportement.

### 3.6.9- Effet de la charge et de la température:

La température de l'essai et la contrainte appliquée affectent la forme et les constantes des courbes de fluage. Si la température est élevée la déformation est plus rapide et la durée du fluage secondaire est moindre. La même tendance est observée avec l'augmentation de la contrainte (figure 3.11).



**Figure 3.11 :** Effet de la température et de la contrainte sur le fluage [King 75].

Dans le stade du fluage secondaire, et si seule la contrainte qui varie, la formule de la vitesse de fluage (3.8) se réduit à une loi puissance de la contrainte ou loi de Norton [Anto Te] [Garo 70] [King 75] :

$$\dot{\epsilon}'_s = A \cdot \sigma^n \quad 3.17$$

Lorsque le domaine des contraintes est large, un seul exposant (n) est incapable de décrire la relation entre la vitesse de déformation et la contrainte appliquée [Anto Te] [Munz 01]. On observe des valeurs élevées de (n) pour les contraintes élevées. Cela est une conséquence du changement du mécanisme de fluage [Munz 01].

### 3.6.10- Energie d'activation :

Il a été mis en évidence depuis longtemps que le fluage met en jeu des processus activés thermiquement [Garo 70]. La cinétique de ces processus dépend de la température T suivant une loi simplifiée de la forme:

$$\dot{\epsilon}_s = D \cdot e^{(-Q/RT)} \quad 3.18$$

R : Constante des gaz parfaits.

Q : Energie d'activation apparente.

L'énergie d'activation Q est souvent surestimée, car le facteur D est supposé constant (la variation du module de cisaillement G en fonction de la température est négligée) [Cann 83] [Fant 00]. Cependant, pour des faibles valeurs de l'exposant de contrainte n (inférieures à 2), la différence est minime [Cann 83] [Fant 00].

L'énergie d'activation apparente peut être tirée de la courbe de  $\log(\dot{\epsilon}_s)$  en fonction de  $1/T$  qui représente une droite avec une pente égale à  $(-Q/R)$  [Munz 01]. Des travaux sur les réfractaires du système  $Al_2O_3-SiO_2$  ont montré que l'énergie d'activation varie de 170 à 740 KJ/mol [Cann 83].

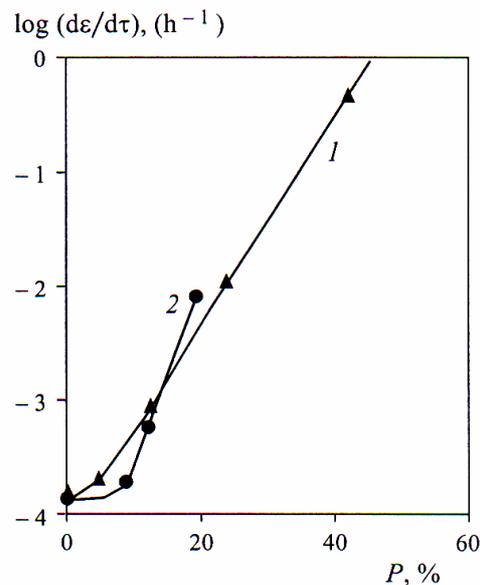
### 3.6.11- Fluage des produits réfractaires:

Les réfractaires du commerce sont les céramiques les plus complexes. Ils sont des matériaux hétérogènes qui ont des microstructures complexes et des constituants ayant des propriétés contradictoires [Schm 02]. Ils contiennent une ou plusieurs phases cristallines, une phase vitreuse, des fois de composition variable et de la porosité [Baku 00-1] [Baku 00-2] [King 75]. L'effet des différents paramètres de la structure sur le fluage diminue dans l'ordre suivant: macropores, phase vitreuse, micropores, joints de grains, en particulier ceux passant à travers les micropores, dislocations et lacunes [Baku 00-1] [Baku 00-2].

### 3.6.12- Effet de la porosité :

La porosité favorise fortement la déformation [Harb 92] [Macg 93]. En présence de pores, la force appliquée agit sur une section effective inférieure à la section apparente. Cette section dépend de la taille et de la forme des pores. A 32% de porosité, la section transversale de l'échantillon est de l'ordre de 68% [Baku 00-2].

Les éléments de la figure 3.12 montrent une dépendance exponentielle de la vitesse de déformation avec la porosité, pour le cas de l'alumine alpha. Cette tendance a été trouvée aussi pour les céramiques de silice [Baku 00-1] [Baku 00-2].



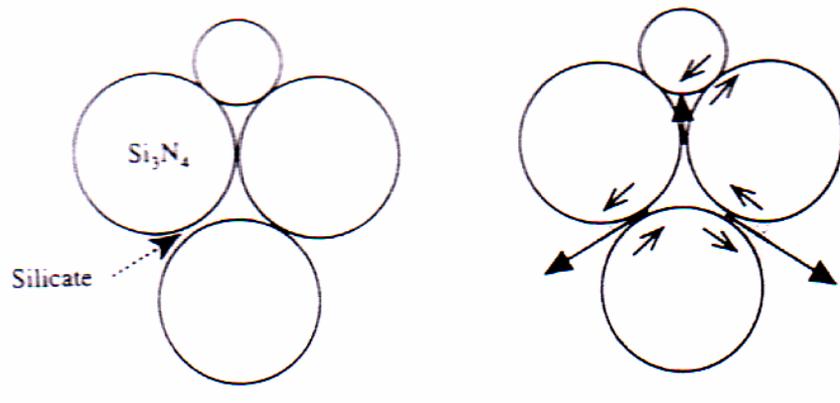
**Figure 3.12:** Vitesse de fluage en fonction de la porosité pour le corindon (1) et pour un verre de silice (2) à une température de 1500°C et une charge de 10 MPa [Baku 00-1].

### 3.6.13- Effet de la phase vitreuse:

Plusieurs céramiques contiennent une quantité significative de phase amorphe [Fant 00]. Ce verre peut résulter de l'utilisation d'additifs de frittage favorisant la densification, ou de la présence d'impuretés dans les matières premières utilisées [Carb 97].

Cette phase joue un rôle important dans la détermination du comportement en fluage, surtout lorsque la quantité est considérable et la distribution est uniforme [Baku 00-2] [Dona 92] [King 75] [Koll 07-2] [More 97] [Torr 97] [Harb 92]. La phase cristalline cause l'augmentation de la viscosité apparente du système [Baku 00-1] [Harb 92]. Dans certains réfractaires ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), même si la phase vitreuse est présente en très faibles quantités (film de 1 nm), son écoulement gouverne la déformation [Dryd 00] [Jin 99].

En général, le fluage s'accompagne d'un écoulement visqueux à partir des régions intergranulaires sous compression vers celles soumises à la tension (modèle de Dryden). Dans le cas où on assiste à une auto-réorientation des grains [Muto 98], une migration et redistribution de la phase vitreuse intergranulaire a lieu tel que schématisé sur la figure 3.13 [Luec 95]. Quand la phase vitreuse est présente en grande quantité, le fluage peut avoir lieu par le simple écoulement de celle-ci.



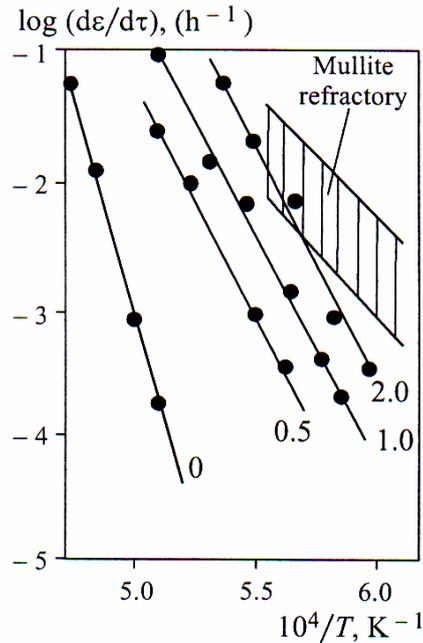
**Figure 3.13 :** Diagramme schématique de la redistribution en 2 D de la silice avec la formation de cavité dans les poches de verre [Luec 95].

La relation 3.19 montre l'effet de l'épaisseur du joint de grain ( $\delta$ ) et sa viscosité ( $\eta$ ) et la taille des grains ( $d$ ) sur la vitesse de fluage  $\varepsilon_s'$  [Carb 97] [Fant 00]. Il est évident que les larges agrégats favorisent de meilleures résistances au fluage.

$$\varepsilon_s' = (A_4 \cdot \sigma \cdot (\delta/d)^3) / \eta \quad 3.19$$

La phase intergranulaire gouverne la déformation totale, la vitesse de fluage [Dona 92] [Gree 98] [More 97] et la propagation lente des fissures [Tana 91]. Sa viscosité est dictée par sa composition chimique.

Les éléments de la figure 3.14 montrent la dépendance de la vitesse de fluage en fonction du pourcentage d'impuretés introduites dans une mullite frittée dense à partir de mélange (alumine-silice) [Baku 00-1]. La présence de telles impuretés conduit à la formation d'une phase vitreuse moins visqueuse aux joints de grains engendrant ainsi une faible résistance au fluage [Baku 00-1] [Baku 00-2].



**Figure 3.14 :** Vitesse de fluage en fonction de l'inverse de la température pour une mullite dense, frittée à partir de mélange (alumine-silice) avec différents pourcentages d'impuretés (indiquées sur les courbes). La région hachurée présente les résultats d'une mullite fabriquée sous des conditions de laboratoire avec une porosité de 10% [Baku 00-1].

Dans la bibliographie, plusieurs possibilités sont offertes pour améliorer la résistance au fluage des céramiques contenant une phase vitreuse:

- 1- Cristallisation de cette phase [Chen 00-1].
- 2- Changement de la composition chimique vers un état de viscosité élevée [Chen 00-1].
- 3- Elimination ou minimisation du volume du verre présent dans la microstructure [Chen00-1].
- 4- Ajout d'une seconde phase agissant vers une viscosité élevée [Wilk 98].

### 3.7- CHOC THERMIQUE:

A cause de leur nature fragile, les matériaux céramiques, en général et les réfractaires en particulier, sont susceptibles de subir une rupture catastrophique sous de hautes contraintes thermiques ou cycles thermiques répétés [Pand 02-1] [Volk 97]. Pour cette raison, il est important de sélectionner les matériaux réfractaires capables de préserver leur intégrité structurale durant leur utilisation. Une telle sélection peut être basée sur des analyses théoriques ou des essais expérimentaux [Volk 97].

### 3.7.1- Définition du choc thermique :

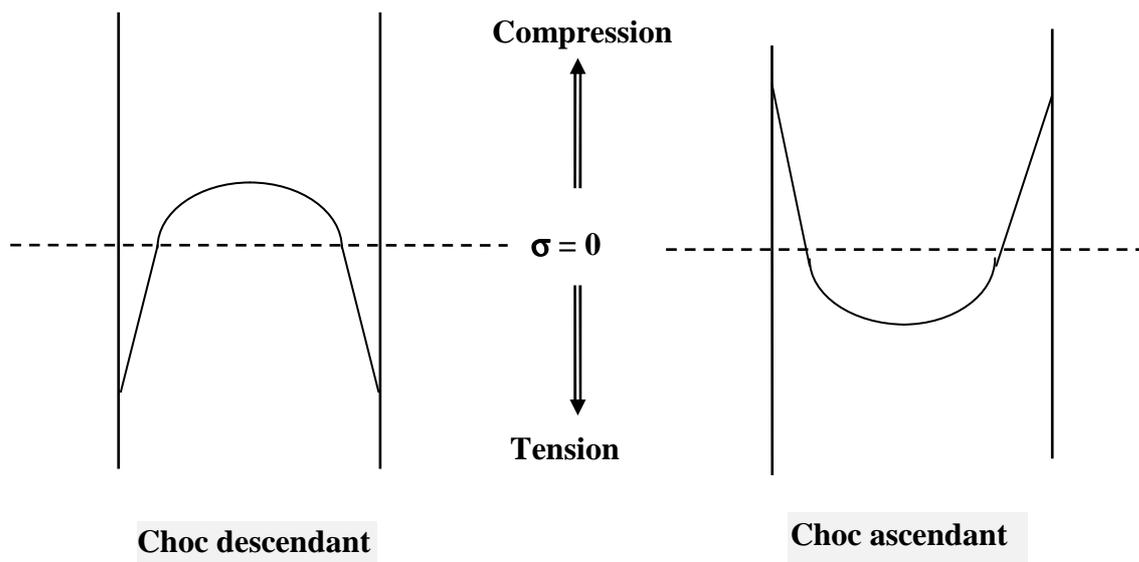
Soumettre un solide à un choc thermique consiste à le faire passer brutalement d'une température initiale ( $T_i$ ) à une autre température finale ( $T_f$ ). L'intensité du choc est liée à la différence entre ces deux températures  $T_i$  et  $T_f$ .

Si uniquement un seul cycle thermique a lieu, on parle de choc thermique. Dans le cas d'un nombre donné de cycles thermiques le phénomène est appelé fatigue thermique [Munz 01] [Pand 02-1] [Pand 02-2].

### 3.7.2- Types de choc thermique :

On distingue deux types de choc thermique: choc ascendant et choc descendant. Si un solide de température  $T_i$  est placé dans un milieu de température  $T_f$  supérieure à  $T_i$ , on dit que ce solide a subi un choc thermique ascendant. La surface brusquement chauffée tend à se dilater, mais le cœur, demeuré froid, s'oppose à la dilatation de la surface. La surface est donc sollicitée en compression alors que le cœur est en tension. Dans le cas d'un choc descendant ( $T_f < T_i$ ), la situation est inversée [Lema 98] [Hami 02]. La figure 3.16 schématise la distribution des contraintes résultant lors d'un choc thermique.

Puisque les céramiques présentent une résistance à la rupture en compression supérieure à leur résistance en tension, le choc descendant est le plus dangereux [Hami 03] [Lema 98].



**Figure 3.16:** Profils de contraintes thermiques dans une pièce cylindrique lors d'un choc thermique [Hami 02].

### 3.7.3- Résistance au choc thermique :

L'aptitude d'un matériau à subir un choc thermique sans endommagement est appelée résistance au choc thermique. L'étude de la résistance aux chocs thermiques des matériaux céramiques a été développée selon divers approches: approche thermo-élastique [King 55], approche énergétique [Hass 69], approche locale [Evans 75].

**L'approche thermo-élastique** est basée sur une analyse des contraintes apparaissant lors d'un choc thermique d'un matériau supposé: homogène, isotrope, élastique et parfaitement fragile [Hami 02] [Lema 98] [Peig 91]. La théorie thermo-élastique suppose que des fissures macroscopiques se forment lorsque la variation de température atteint une valeur critique.

Dans le cas d'un choc thermique dur (trempe dans un bain liquide), l'écart maximal de température que peut supporter une plaque sans dommage est donné par la relation suivante [King 75] [Peig 91] [Sing 95] [Zhou 05]:

$$\Delta T_{\max} = \frac{\sigma (1-\nu)}{E \cdot \alpha} = R \quad [^{\circ}\text{C}] \quad 3.20$$

$\sigma$  : Contrainte à la rupture du matériau.

$\nu$  : Coefficient de Poisson.

$E$  : Module de Young.

$\alpha$  : Coefficient de dilatation thermique linéaire.

Dans le cas d'un choc thermique doux, on définit un deuxième paramètre de résistance au choc thermique  $R'$ , qui fait intervenir la conductivité thermique  $K$  [Sing 95] [Lema 98]:

$$R' = K \frac{\sigma_f (1-\nu)}{E \cdot \alpha} = K \cdot R \quad [\text{W/m}] \quad 3.21$$

$R'$  représente la quantité de chaleur la plus grande pouvant traverser une unité de longueur de matériau sans que celui-ci se rompe.

Les paramètres  $R$  et  $R'$  sont particulièrement significatifs pour les matériaux sains, c'est-à-dire sans fissures initiales. Du fait que les réfractaires contiennent toujours des fissures et des pores, ainsi les paramètres  $R$  et  $R'$  semblent sans grand intérêt pour ces matériaux.

**L'approche énergétique** stipule l'existence de microfissures dans le matériau et étudie leur stabilité en fonction de la variation de température imposée. Les fissures préexistantes ont tendance à évoluer vers la configuration qui minimise l'énergie totale du système [Doye 03] [Hami 02] [Lema 98].

D'après la théorie de Hasselmann [Hass 69], on définit le quatrième paramètre de résistance au choc thermique, qui a les dimensions d'un défaut, par:

$$R^{''''} = \frac{\gamma E}{\sigma^2 (1 - \nu)} \quad [\text{m}] \quad 3.22$$

$\gamma$  : Energie de surface.

Ce paramètre est lui-même lié au troisième paramètre de résistance aux chocs thermiques  $R'''$  [Hami 02] [Sing 95] par:

$$R''' = R^{''''} / \gamma \quad [\text{m}^2/\text{N}] \quad 3.23$$

Hasselmann a ensuite introduit, deux paramètres supplémentaires de résistance au choc thermique  $R_{st}$  et  $R'_{st}$  pour les fissures longues.

- Pour les chocs durs,  $R_{st}$  est utilisé et défini par :

$$R_{st} = \left( \frac{\gamma}{\alpha^2 E} \right)^{1/2} \quad [\text{m}^{1/2} \cdot \text{K}^\circ] \quad 3.24$$

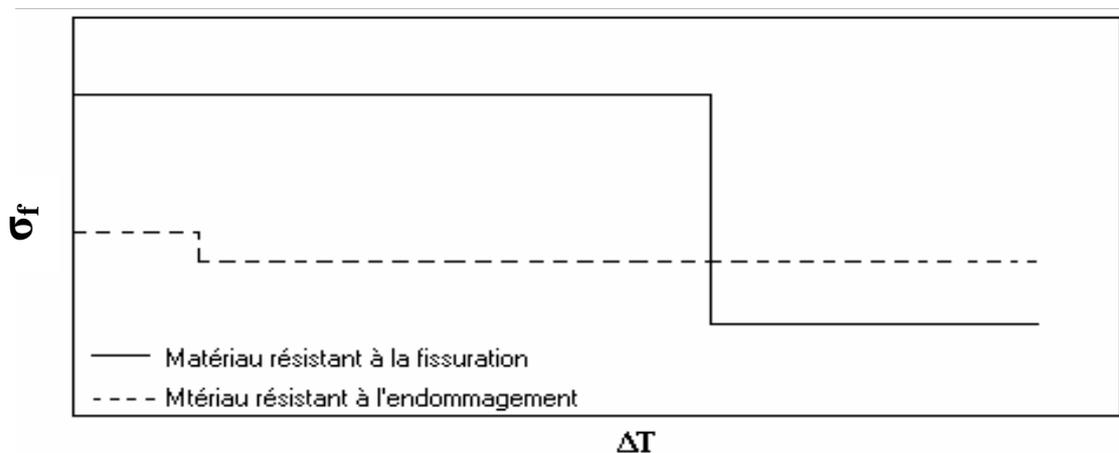
- Pour les chocs mous, la conductivité thermique est introduite d'où l'utilisation de  $R'_{st}$ :

$$R'_{st} = \left[ \frac{K^2 \gamma}{\alpha^2 E} \right]^{1/2} \quad [\text{W}/\text{m}^{1/2}] \quad 3.25$$

Les expressions des paramètres  $R$  et  $R'$  d'une part,  $R'''$  et  $R^{''''}$  d'autre part, montrent des contradictions en terme de module d'Young et de résistance à la rupture [Zhou 05]. En réalité, les deux approches ne sont pas contradictoires mais complémentaires dans le sens où l'analyse thermoélastique traite de la résistance à la fissuration (initiation de la fissuration) et

l'analyse énergétique de la résistance à l'endommagement (progression de la fissuration) [Doye 03].

Dans un matériau possédant une très faible taille des défauts ( $\Delta T_c$  et  $\sigma_f$  élevés), lorsque  $\Delta T_c$  est atteint, les fissures se propagent de façon brutale sur une très grande longueur, provoquant une chute importante de la résistance à la rupture. Si en revanche, le matériau contient initialement des défauts de taille notable ( $\Delta T_c$  et  $\sigma_f$  faibles), il va présenter une faible résistance mécanique initiale et les fissures vont se propager pour un faible  $\Delta T_c$  et la propagation dynamique sera limitée comme l'illustre la figure 3.18. Ce dernier comportement est caractéristique des matériaux réfractaires, résistants à l'endommagement [Doye 03]. H. Le Doussal [Dous 77] a effectué des essais de choc thermique sur divers réfractaires et a constaté que les produits qui ont une résistance mécanique initiale relativement élevée, donc favorable, subissent une chute de résistance mécanique beaucoup plus grande que les produits à résistance initiale plus faible.



**Figure 3.18** : Deux types de comportements des matériaux céramiques au choc thermique [Doye 03] [Mign 94] [Peig 91].

**L'approche locale** développée par Evans [Evan 75] propose de prendre en compte comme critère de rupture la ténacité du matériau non la contrainte à la rupture [Mign 94]. Ce modèle a été qualifié de local puisqu'il décrit en chaque point et en chaque instant les sollicitations induites par le choc thermique. Les approches de Kingery et de Hasselman sont dites globales, vu qu'elles ne considèrent pas l'évolution de la dégradation dans le temps.

Contrairement aux analyses classiques, l'analyse en termes de facteur d'intensité de contraintes n'écarte pas la possibilité d'améliorer la résistance aux chocs thermiques. Il suffit pour cela de favoriser les mécanismes permettant d'augmenter la résistance à la propagation de fissure (micro-fissuration, pontages, transformation de phase,...) [Mign 94].

### **3.7.4- Effets de certains facteurs sur la résistance aux chocs thermiques:**

**3.7.4.1- Porosité:** Une augmentation de la porosité conduit généralement à une diminution de la résistance à la rupture  $\sigma_f$ , du module d'élasticité et de la conductivité thermique. Dans la majorité des cas, la décroissance de  $\sigma_f$  étant plus rapide. Cela rend la porosité plus bénéfique sur la résistance à l'endommagement dans le cas de matériaux présentant une fissuration préalable (cas des matériaux réfractaires) [Doye 03] [Lu 98].

**3.7.4.2- Taille des grains:** D'après la théorie d'Hasselman [Hass 69], si le défaut initial est de petite taille, la propagation de la fissure sera de type dynamique et l'endommagement important. Par contre, si le défaut initial est de taille importante, la propagation de la fissure sera de type quasi-statique. De manière générale, un accroissement du diamètre des grains va entraîner une augmentation de la taille moyenne des fissures préexistantes dans le matériau [Doye 03]. Cet état est souhaité dans le cas des réfractaires industriels où l'utilisation d'agrégats de tailles plus ou moins grande est courante [King 02].

**3.7.4.3- Phase vitreuse:** La présence d'une phase vitreuse dans le réfractaire peut être bénéfique selon deux possibilités. Premièrement, ces phases permettent de relaxer les contraintes thermiques/résiduelles durant le choc thermique [Sobo 01]. Deuxièmement, elles peuvent réaliser des pontages ou même une guérison des fissures améliorant, de ce fait, la tenue en choc thermique [Sobo 01] [Bake 06] [Bouc 05].

### **3.7.5- Détermination expérimentale de la résistance aux chocs thermiques :**

La détermination expérimentale de la sensibilité du matériau au choc thermique est généralement effectuée par la procédure proposée par Hasselman [Munz 01]. Après le choc thermique avec des écarts  $\Delta T$  croissants, la résistance mécanique (ou le module d'élasticité [Vedu 98] ou autre propriété) est mesurée et tracée en fonction de  $\Delta T$  [Coll 00] [Mirk 87, Tite 01] [Volk 99]. La perte dans la propriété mesurée témoigne de l'endommagement subi par la structure. D'autres chercheurs [Lema 98] [Mign 95] [Thum 04], utilisent l'émission acoustique pour le contrôle in-situ de la dégradation par choc thermique. Ils relient

l'amplitude, la durée et la position des événements détectés à l'endommagement ayant lieu. D'après H. Lemaistre [Lema 98], un matériau est d'autant plus résistant au choc thermique que le nombre d'événements acoustiques est faible, que le temps d'activité acoustique est court, que l'amplitude des pics acoustiques est faible et que la pente représentative de la distribution cumulée en amplitude est forte.

D'autres essais expérimentaux de mesure de la résistance aux chocs thermiques peuvent être utilisés [Lema 98] [Tite 01] (mesure de la perte dans la vitesse de propagation des ondes ultrasonores, mesure de la perte en poids par écaillage, mesure de la perméabilité à l'eau...).

Pour réduire les effets statistiques durant le suivi de l'endommagement, certains chercheurs [Ande 98] [Coll 00] [Lege 97] [Pett 02] [Tanc 97] utilisent, dans le cas des céramiques denses, la technique d'indentation pour produire des défauts contrôlés.

La fatigue thermique peut être estimée en fonction du nombre de cycles thermiques imposés pour un écart de température fixe, par les mêmes techniques utilisés dans le cas du choc thermique: mesure de perte dans la résistance mécanique et le module d'élasticité, l'émission acoustique, ... Pour la plupart des réfractaires, la perte majeure est observée dans les cinq premiers cycles [Kons 90] [Lema 98].

Généralement, les essais de choc ou de fatigue thermiques des réfractaires s'effectuent par trempage dans l'eau courante [Absi 04][Coll 00] [Lani 00] [Pand 02-1] [Volk 99].

### **3.7.6- Essais normalisés de choc thermique:**

Les essais normalisés de choc thermique sur les réfractaires sont très divers [Lema 98]. Ils ont pour but essentiellement leur classement relatif. Le tableau 3.2 rassemble quelques essais normalisés sur les produits silico-alumineux, les conditions opératoires et les critères de classement. Vu la diversité des techniques proposées pour l'estimation de la résistance aux chocs thermiques, il est conseillé d'utiliser parmi les essais normalisés les plus proches des conditions réelles d'utilisation.

<b>Méthode : principe de la méthode Conditions de choc thermique</b>	<b>Panneau réduit (type ASTM) 1400°C air +eau pulvér.</b>	<b>Cycles sur cubes 950°C /eau</b>	<b>Cycles sur cubes 950°C /air calme</b>	<b>Méthode DIN sur cylindres 950°C /eau</b>	<b>Cycles sur cylindres 950°C /eau</b>	<b>Méthode CIT sur prisme 1200°C air soufflé</b>
<b>Repère de classement</b>	Perte de poids après 12 cycle	Notation par examen visuel des fissures et cassure après 30 cycles	Variation de cohésion % après 10 cycles	Nombre de cycles avant rupture	Nombre de cycles avant rupture	Nombre de cycles pour perte de poids de 20%
<b>Classement : Très bon</b>	<15	<50	<15	>80	>20	>15
<b>Bon</b>	15-25	50-150	15-35	80-40	20-8	15-5
<b>Moyen</b>	>25	>150	>35	<40	<8	<5
<b>Caractéristiques de l'essai : Dimensions des éprouvettes en mm</b>	110 . 110 . 60 face exposée 110 . 60	50 . 50 . 50	50 . 50 . 50	H= 60 D= 36	H=45 D=50	190 . 90 . 60
<b>Durée de chauffage en minutes</b>	15	12	12	15	15	30
<b>Durée de refroidissement en minutes</b>	15	45	12	40	15	30

**Tableau 3.2:** Essais normalisés de résistance au choc thermique [Alip 79].

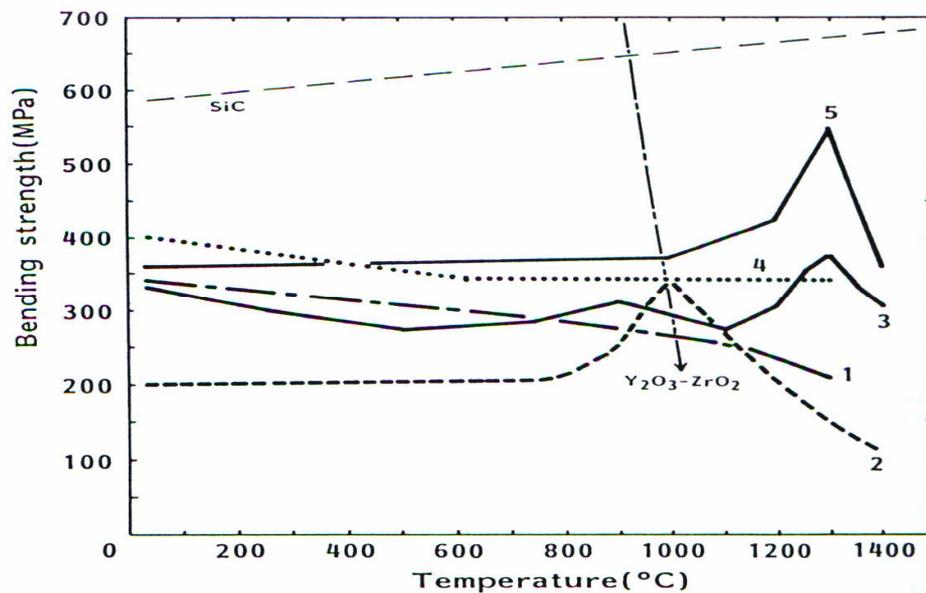
### **3.8- COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DE LA MULLITE:**

#### **3.8.1- Comportement mécanique à chaud :**

Le comportement mécanique en température de la mullite prend des formes distinctes selon sa microstructure:

Dans le cas où la mullite comporte une phase vitreuse aux joints de grains, elle présente un maximum de résistance à haute température. Dans le cas où elle ne contient qu'une faible

quantité de phase amorphe située aux points triples, la contrainte à la rupture diminue continuellement. La valeur de la contrainte maximale observée pour le premier type de mullite dépend essentiellement de la composition et de la quantité de la phase vitreuse présente [Hami 92].



**Figure 3.20:** Contrainte à la rupture en fonction de la température de quelques mullites : courbes 2,3 et 5 comporte une faible quantité de phase amorphe aux joints de grains alors que les courbes 1 et 4 sont pour des mullites ayant une très faible phase vitreuse aux points triples [Hami 02].

Sur les courbes de flexion du premier type de mullite (exemple figure 3.20), on distingue trois régions [Desc 97] [Torr 97] :

- 1- Dans la région des faibles températures, la rupture est transgranulaire et se produit par propagation instable des fissures.
- 2- Dans la région intermédiaire (températures moyennes), une augmentation de la résistance est observée, mais la fracture demeure transgranulaire. L'écoulement de la phase vitreuse à l'extrémité de la fissure conduit à une diminution de la concentration des contraintes, la ténacité s'améliore et par conséquent, la résistance mécanique augmente.
- 3- Dans le domaine de températures élevées ( $T > 1200^{\circ}\text{C}$ ), la viscosité de la phase amorphe devient très basse et le glissement aux joints de grains prend place. Si les contraintes créées durant le glissement des joints de grains sont élevées il arrive

parfois que des cavités ou des microfissures prennent naissance conduisant à une propagation sous critique des fissures et par voie de conséquence une diminution des propriétés mécaniques [Desc 97] [Torr 97].

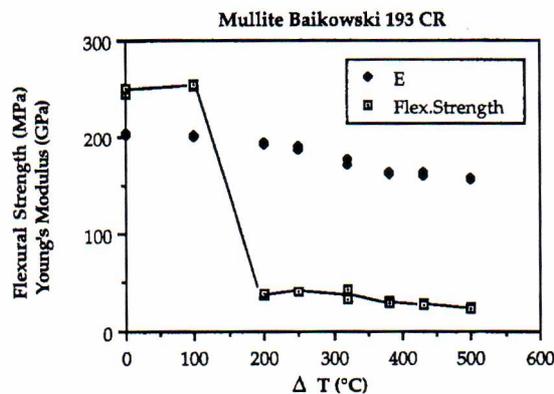
### 3.8.2- Fluage:

La mullite présente une très haute résistance au fluage [Fant 00] [Ohir 96]. Un domaine très large d'énergie d'activation (357- 1051 KJ/mol), d'exposants de contraintes (0.2- 2.7) et d'exposants de taille des grains (1- 3.7) ont été trouvés pour la mullite sous des contraintes allant de 0.2 à 300 MPa et des températures de 1100°C à 1500°C [Baud 02] [Rhan 97]. Cette divergence est attribuée aux différences dans les conditions expérimentales (type d'essai, température, contrainte...) et composition et microstructure des mullites étudiées [Baud 02]. La déformation pour les faibles niveaux de contraintes a été attribuée au glissement aux joints de grains avec un exposant n proche de 1. Les vitesses de déformation sont contrôlées par l'écoulement de la phase vitreuse aux joints de grains, la diffusion ou la cavitation [Baud 02] [Fant 00] [More 97] [Torr 97].

Tandis que pour des niveaux de contraintes élevés ou hautes températures, l'endommagement par fluage et la croissance lente des fissures ont lieu [Fant 00].

### 3.8.3- Résistance au choc thermique:

La résistance aux chocs thermiques de la mullite a été mesurée en termes de perte de résistance en flexion et de module d'Young. Les résultats (figure 3.21) mettent en évidence une température critique  $\Delta T_c$  de l'ordre de 200°C pour des choc durs (trempe dans l'eau) [Torr 97].



**Figure 3.21** : Résistance en flexion et module d'Young en fonction du sévérité du choc dans de l'eau [Torr 97].

*Chapitre 4.*

**Matériaux & techniques expérimentales**

#### 4.1- MATIERES DE BASE :

Les mélanges utilisés pour la fabrication des réfractaires, faisant l'objet de cette étude, sont constitués de deux types de matières de départ: Le kaolin DD3 à l'état brut et sa chamotte, DD3 calciné à 1350°C. La connaissance des caractéristiques de ces matières premières, permet de mieux maîtriser l'élaboration du réfractaire en question. Le processus de fabrication détermine, en grande partie, la microstructure, par conséquent, les propriétés thermomécaniques. Dans cette optique, nous avons jugé utile d'effectuer une étude assez détaillée de ces matières de départ.

##### 4.1.1- Kaolin DD3 (liant):

Le kaolin utilisé est extrait d'un gisement de Djebel Debbagh (site N°3), situé à 35 Km au nord-ouest de la ville de GUELMA (Nord-Est de l'Algérie) (figure 4.1). Cette argile kaolinitique contient environ 38 % en masse d'alumine et près de 40% de silice et présente une perte au feu de l'ordre de 17%. Cette dernière est essentiellement causée par la présence de l'eau structurale et des impuretés organiques. Les roches utilisées sont d'une couleur grisâtre (figure 4.2). Cette coloration est due à la présence, dans sa composition chimique, d'un certain nombre d'éléments colorateurs (Fe, Ti, ....) (Tableau 4.1). Au toucher, on peut facilement constater qu'il présente une grande aptitude à la friabilité.

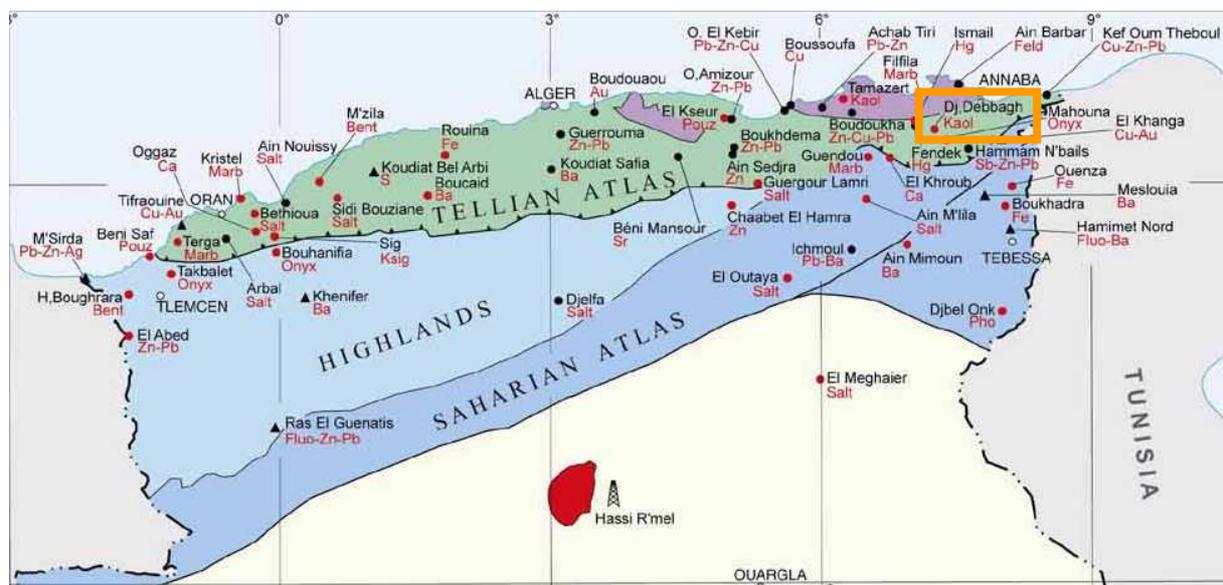


Figure 4.1 : Site d'extraction du kaolin utilisé.

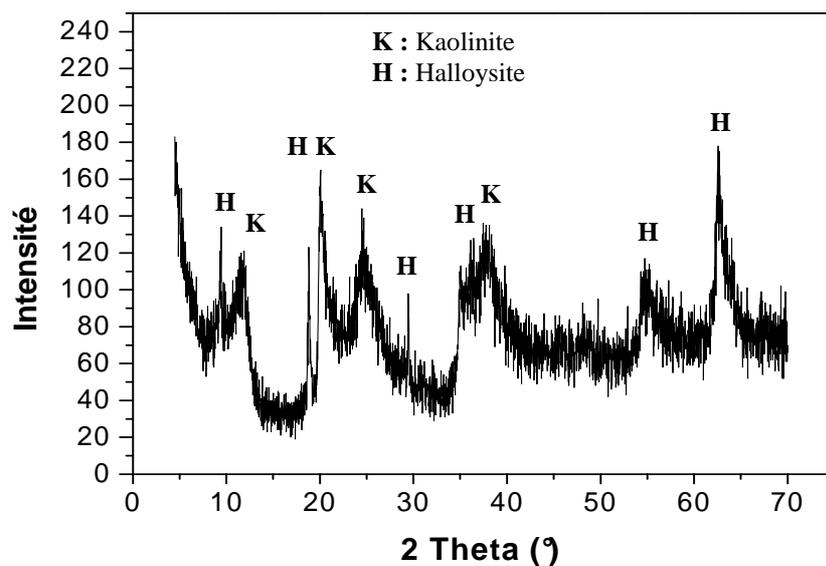


**Figure 4.2:** Roche de kaolin DD3.

Composition chimique (%)													
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P.F	Total
39.87	38.36	1.14	0.78	0.24	0.45	0.20	0.48	0.02	0.46	0.02	0.01	17.27	99.69

**Tableau 4.1:** Composition chimique moyenne du kaolin DD3 [Chak 95].

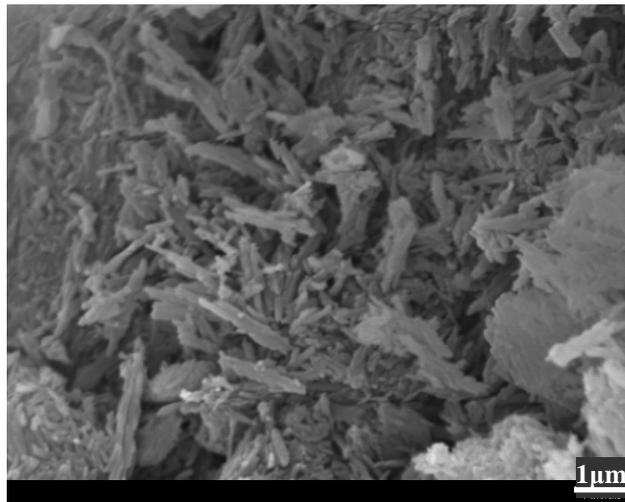
Du point de vue minéralogique, l'analyse par diffraction des RX (figure 4.3) a révélé que le kaolin utilisé contient essentiellement de la kaolinite (Fiche JCPDS 80-0886) et de l'halloysite (JCPDS 29-1489).



**Figure 4.3:** Spectre de DRX du kaolin utilisé.

La masse volumique du kaolin DD3 brut, mesurée par pycnomètre à hélium (type ACCUPYC 1300), est de  $2,6 \text{ g/cm}^3$ .

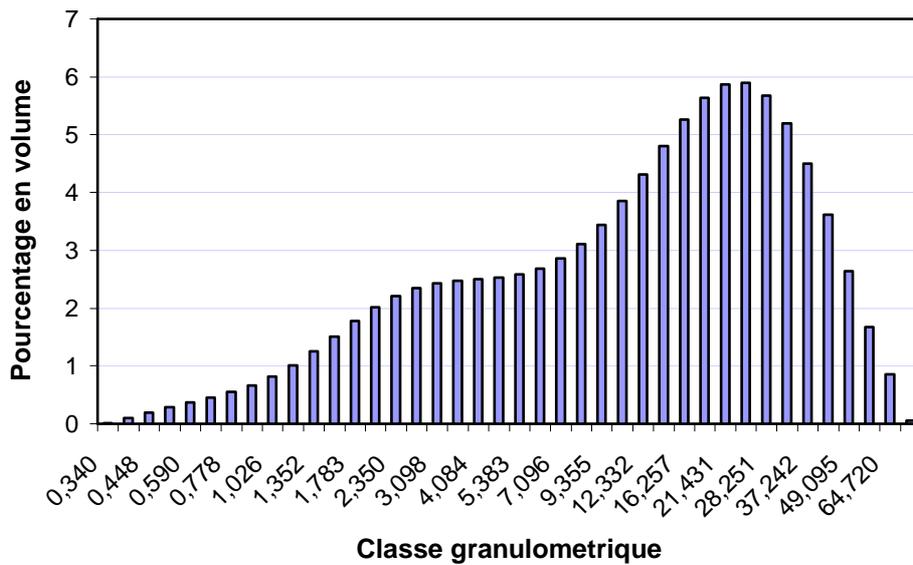
Broyé à une taille inférieure à  $150\mu\text{m}$ , le kaolin DD3 présente une surface spécifique (BET= Brunauer–Emmitt–Teller) de l'ordre de  $93 \text{ m}^2/\text{g}$ . Un examen par MEB d'un échantillon de la poudre de kaolin DD3 (figure 4.4) a montré que les grains se présentent sous forme d'agglomérats de feuillets allongés en désordre. Cela favorise un taux élevé de microporosité, par conséquent, une grande surface spécifique comme cela a été trouvé.



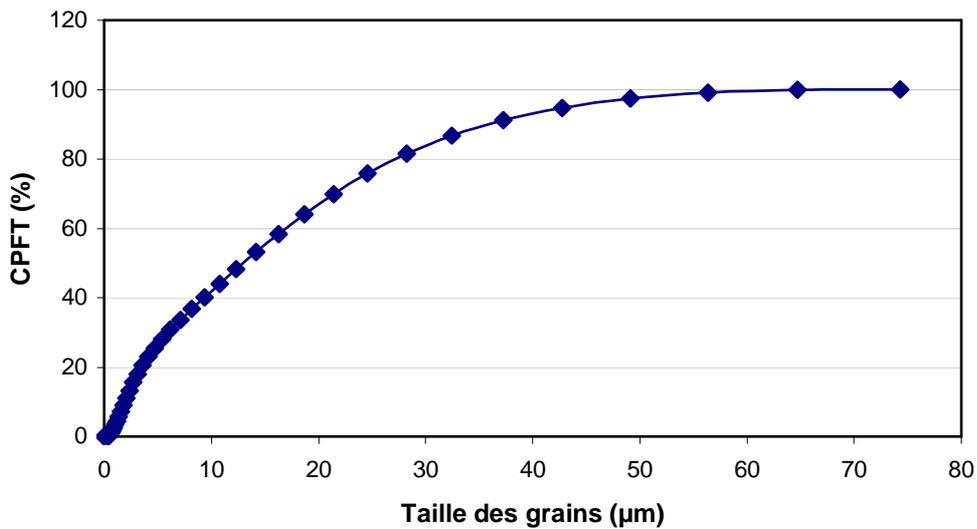
**Figure 4.4:** Micrographie d'un grain de kaolin DD3.

Ce kaolin a été broyé au mortier et tamisé à une taille inférieure à  $75\mu\text{m}$ . La distribution granulométrique de cette fraction a été analysée par un appareil de type Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Cet appareil appartient à la dernière génération des granulomètres et peut mesurer des tailles allant de  $20 \text{ nm}$  à  $2000 \mu\text{m}$ . Son principe de mesure est basé sur le phénomène de diffraction lumineuse. Chaque taille de particule a sa propre image de diffraction. Le dépouillement de l'image de diffraction d'un champ de particules permet de mesurer la proportion de chaque taille. Dans le cas de ce kaolin, les résultats obtenus sont représentés sous forme d'histogrammes sur la figure 4.5 et sur la figure 4.6 sous forme de CPFT (Cumulative Percent Finer Than).

Nous notons que la distribution est continue et qu'elle est un peu concentrée près de la taille  $25\mu\text{m}$ . La taille moyenne (à 50 % de CPFT) de la poudre analysée est de l'ordre de  $13 \mu\text{m}$ .



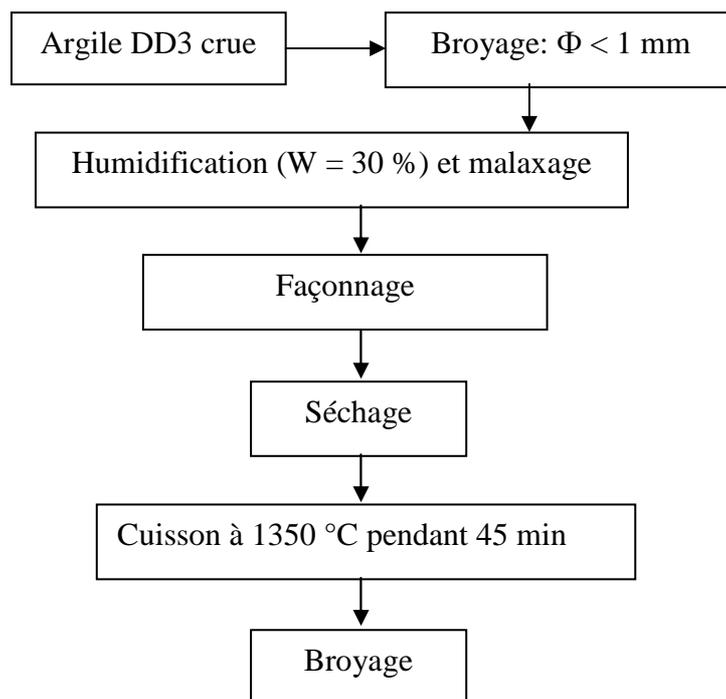
**Figure 4.5:** Représentation de la distribution granulométrique suivant les différentes classes.



**Figure 4.6:** Représentation sous forme de pourcentage cumulé de la distribution granulométrique de la poudre utilisée.

#### 4.1.2- Chamotte (Dégraissant):

Dans ce travail, nous avons utilisé une chamotte de récupération industrielle (unité céramique de Guelma). Celle-ci provient du broyage des assiettes qui servent de conteneurs pour les objets céramiques durant leur cuisson. Elle résulte de la calcination du kaolin DD3 à une température voisine de 1350°C, suivant le processus technologique schématisé sur la figure 4.7. La figure 4.8 montre un échantillon de la poudre de chamotte utilisée.



**Figure 4.7:** Schéma du processus technologique de fabrication de la chamotte.

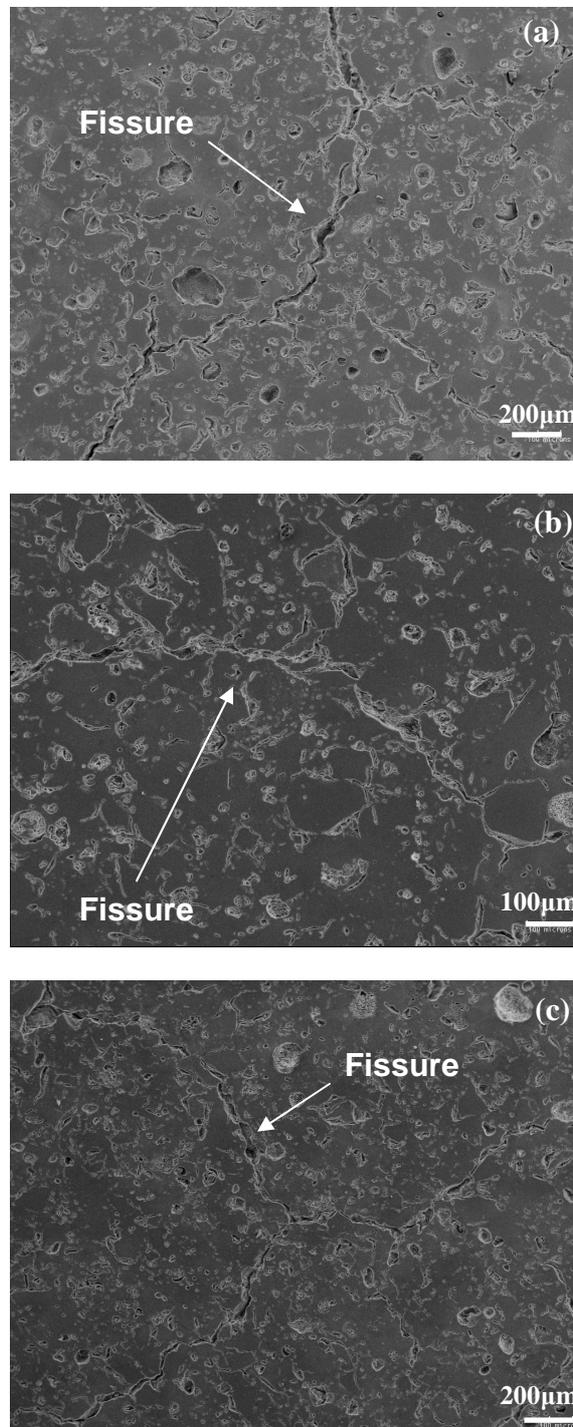


**Figure 4.8 :** Chamotte du kaolin DD3.

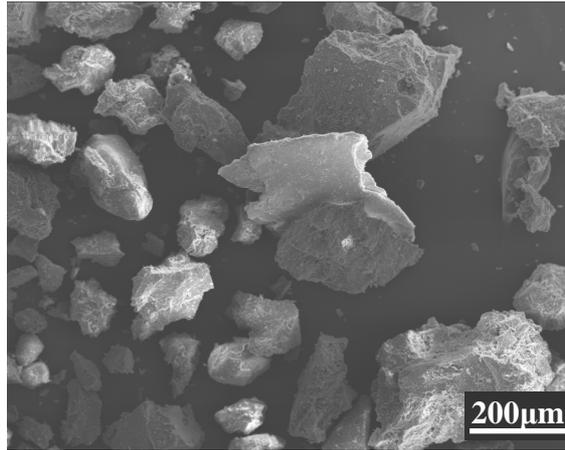
Il est bien connu que durant la cuisson, le kaolin subit un important retrait [Lema 78]. Ce retrait conduit à une importante fissuration des produits tel que cela est montré sur la figure 4.9. La chamotte, ayant déjà subi des transformations irréversibles au cours de sa cuisson, permet d’apporter la stabilité thermique et dimensionnelle nécessaires au kaolin durant la cuisson des échantillons.

Une observation, par microscopie électronique à balayage (MEB), d’un échantillon de chamotte a montré que les grains sont de formes irrégulières (figure 4.10) et que leurs

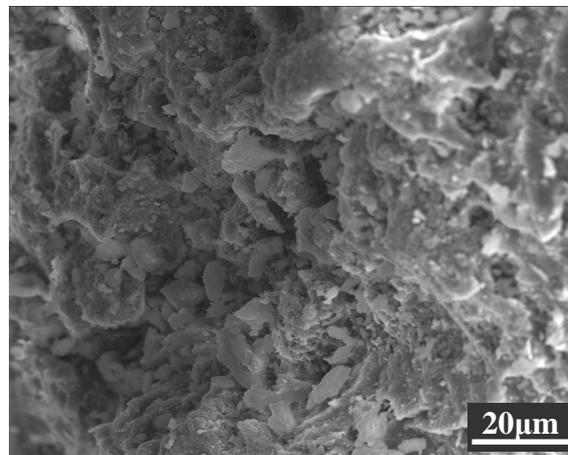
surfaces sont extrêmement rugueuses (figure 4.11). Cet état de surface offre, de ce fait, au liant (kaolin DD3) une meilleure possibilité d'adhérence. L'analyse par diffraction des rayons X de cette chamotte (figure 4.12) a montré qu'elle contient surtout de la mullite (JCPDS 79-1455), de la cristobalite (JCPDS 76-0941) et fort probablement du quartz (JCPDS 74-0764).



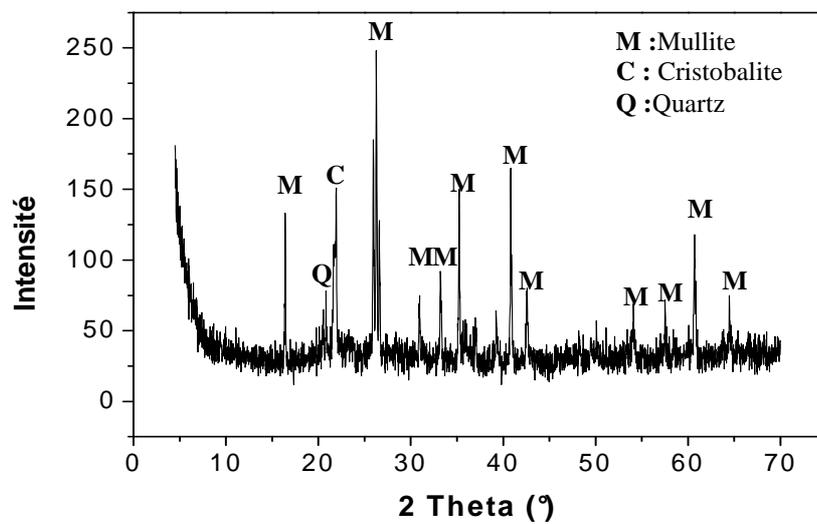
**Figure 4.9:** Surface polie du kaolin DD3 cuit durant une heure à : (a) 1250°C, (b) 1350°C et (c) 1450°C.



**Figure 4.10:** Micrographie d'un échantillon de grains de chamotte,  $100 \mu\text{m} \leq \Phi \leq 250 \mu\text{m}$ .



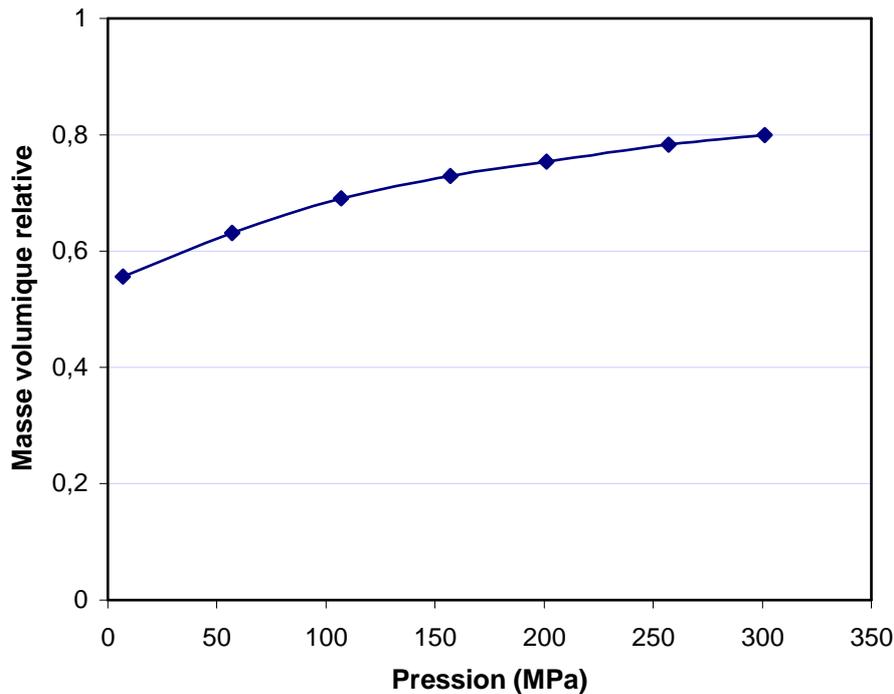
**Figure 4.11:** Micrographie d'une surface d'un grain de chamotte.



**Figure 4.12:** Spectre de DRX de la chamotte utilisée.

#### 4.2- COMPORTEMENT AU COMPACTAGE DU KAOLIN DD3:

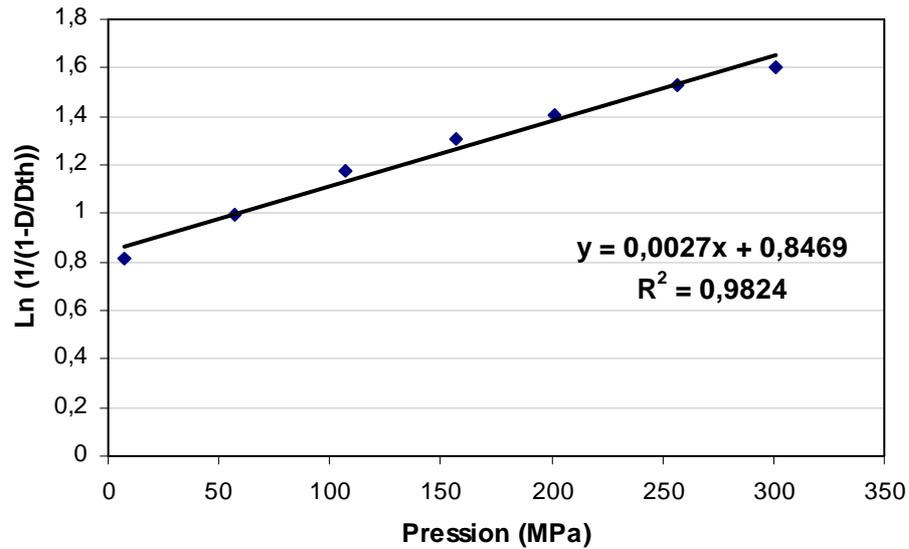
En vue de déterminer son comportement durant le pressage, le kaolin utilisé a été compacté par pressage uniaxial avec une pression de 7 MPa et par pressage isostatique jusqu'à 300 MPa. La masse volumique a été rapportée à la masse volumique du kaolin qui est de 2.6 g/cm<sup>3</sup>. Selon la figure 4.13, nous pouvons dire que le kaolin cru, compacté par pressage isostatique, peut atteindre 80 % de sa densité absolue.



**Figure 4.13:** Evolution de la masse volumique en fonction de la pression exercée.

La figure 4.14 montre la courbe représentant le terme  $\ln [1/(1-D/D_{th})]$  en fonction de la pression de compactage P. D est la densité à la pression P et  $D_{th}$  la densité théorique. On remarque que le compactage du kaolin obéit au modèle de Heckel (équation 1.3) ce qui autorise son écriture comme suit:

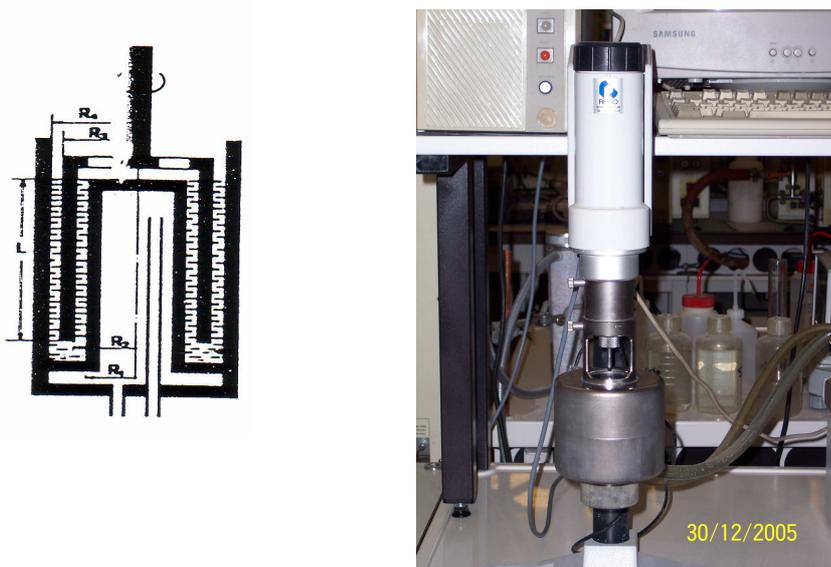
$$\ln \left[ \frac{1}{\left(1 - \frac{D}{2.6}\right)} \right] = 0.0027.P + 0.8469 \quad 4.1$$



**Figure 4.14:** Evolution de la densité en fonction de la pression exercée.

#### 4.3- COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DU KAOLIN DD3:

Le comportement rhéologique du kaolin DD3 a été étudié en utilisant des barbotines à 10% de matière sèche ( $\Phi \leq 75\mu\text{m}$ ) sans et avec ajout de dispersant. Le dispersant choisi pour cette étude est le Darvan 821A, qui est approprié aux suspensions céramiques. Il a été ajouté avec différents pourcentages relativement au kaolin. Avant de mesurer la viscosité, le mélange a été agité (agitateur magnétique) durant 10 mn et puis soumis aux US pour éviter toute agglomération éventuelle. La mesure a été effectuée avec un dispositif à cylindres coaxiaux (montage de type NV) d'un viscosimètre de type Haake VT 501 (figure 4.15).

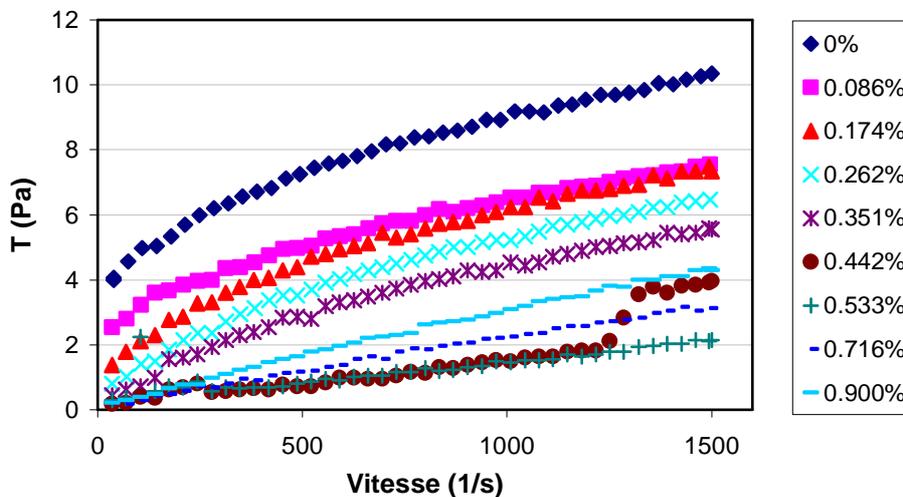


**Figure 4.15:** Viscosimètre et cellule utilisés.

Le système de mesure se compose d'un cylindre tournant en forme de cloche et d'un godet comportant un cylindre interne. La barbotine (volume = 9 cm<sup>3</sup>) est placée entre les deux cylindres. Le pilotage du dispositif et l'acquisition des résultats s'effectuent à l'aide d'un ordinateur.

Le cycle de montée en vitesse a été analysé et les résultats sont rassemblés sur la figure 4.16. Nous remarquons que le comportement initial est du type rhéofluidifiant à seuil (courbe de Cassen). Ce comportement est dû à la forme anisométrique des plaquettes de kaolin qui sont enchevêtrés au repos. Il faudra donc un certain niveau de contrainte seuil de cisaillement pour le mettre en mouvement. Au delà, les plaquettes s'orientent progressivement de telle sorte qu'à partir d'une certaine vitesse, elles sont toutes orientées dans le sens de l'écoulement (voir figure 4.17). A ce moment, la coulabilité est élevée et la viscosité est faible (figure 4.18).

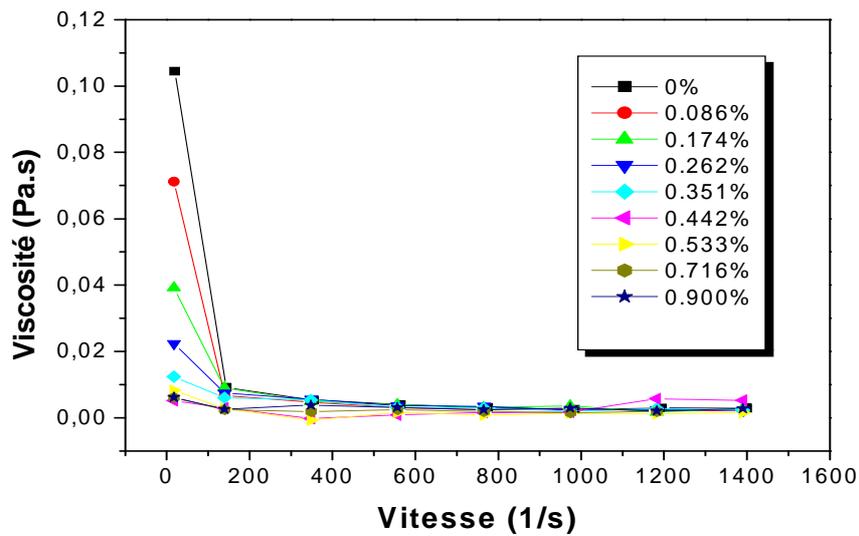
Au fur et à mesure qu'on augmente le pourcentage du dispersant, l'amorçage du mouvement nécessite des contraintes de cisaillement de plus en plus faibles. La contrainte seuil diminue jusqu'à ce qu'elle devienne nulle pour un ajout de 0.44% de défloculant (figure 4.19) et le comportement devient presque linéaire (newtonien).



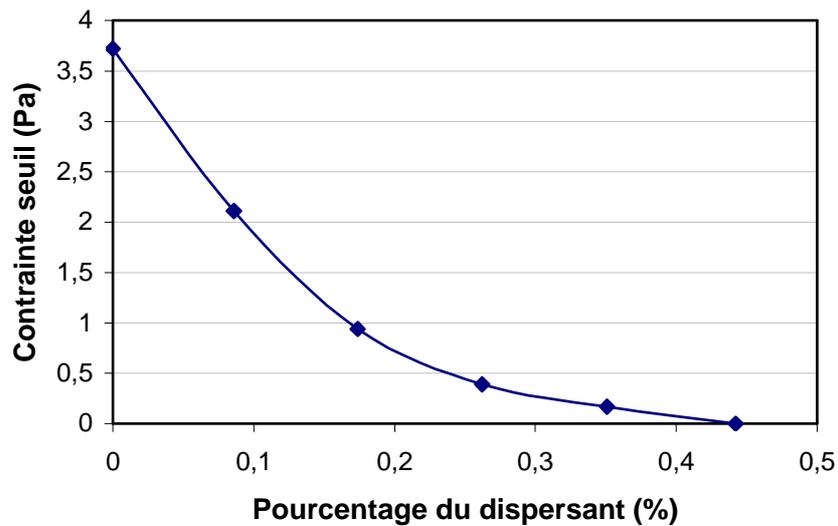
**Figure 4.16:** Comportement rhéologique du kaolin en fonction du pourcentage du dispersant.



**Figure 4.17:** Représentation schématique des plaquettes au repos et en mouvement [Joue 01].



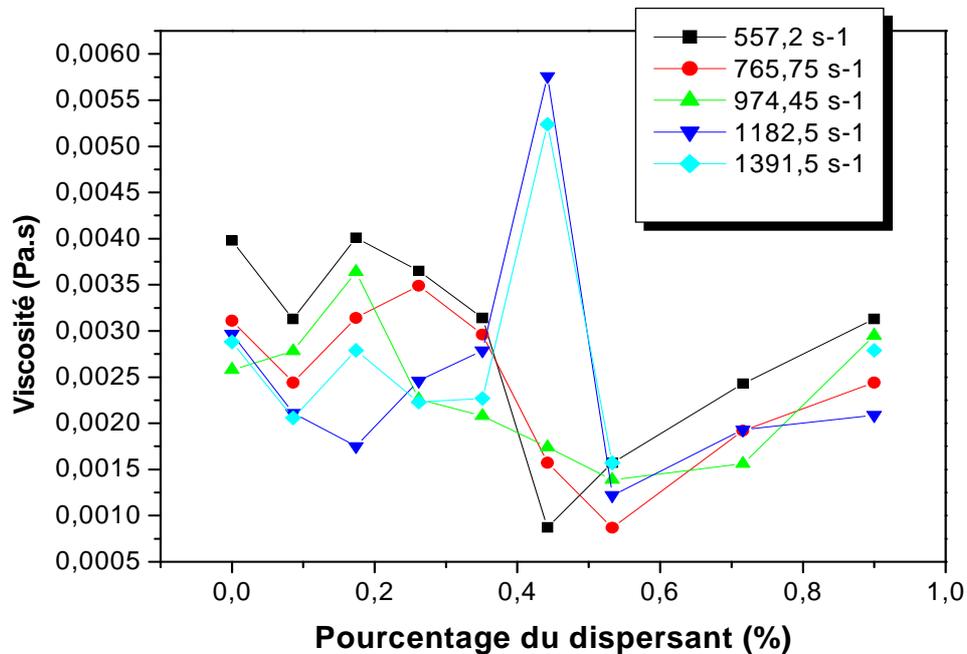
**Figure 4.18 :** Viscosité apparente en fonction de la vitesse.



**Figure 4.19 :** Evolution de la contrainte seuil en fonction du pourcentage du dispersant.

La figure 4.20 montre l'évolution de la viscosité apparente en fonction du pourcentage du dispersant. Entre 0.44% et 0.53%, la viscosité est minimale et au delà, tout ajout est considéré comme du surdosage. L'excès de dispersant ne favorise aucune diminution de la viscosité et peut même devenir un inconvénient (augmentation de la viscosité). Ainsi, le pourcentage optimal trouvé, pour l'ajout du dispersant Darvan 821A est compris entre 0.44 et 0.53%. Ce résultat est proche de celui mentionné dans la bibliographie [Zena 00].

Nous avons aussi remarqué certaines anomalies dans le comportement rhéologique de ce kaolin. Celles-ci proviennent du fait que le kaolin DD3 analysé est une matière brute contenant plusieurs constituants qui, même à faible quantité, mènent à des comportements rhéologiques différents.



**Figure 4.20:** Viscosité apparente en fonction de la concentration en dispersant pour différentes vitesses de cisaillement.

#### 4.4- TRANSFORMATION DU KAOLIN DD3 AU COURS DE SA CUISSON :

Les transformations du kaolin au cours de sa cuisson ont été suivies par analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique, à l'aide d'un analyseur de type Setaram 85. Les résultats sont rassemblés dans la figure 4.21. Les analyses TD et TG ont été complétées par des analyses de diffraction des rayons X (figure 4.22), pour identifier les phases formées (diffractomètre Rigaku, Geigerflex diffractometer Cu k<sub>α</sub>). Globalement, on peut déceler les phénomènes suivants:

- **Dégagement de l'eau adsorbée au dessus de 100°C:** La courbe ATD révèle un premier phénomène endothermique (105 °C → 160°C), accompagné d'une faible perte de masse (4%) sur la courbe de l'ATG.

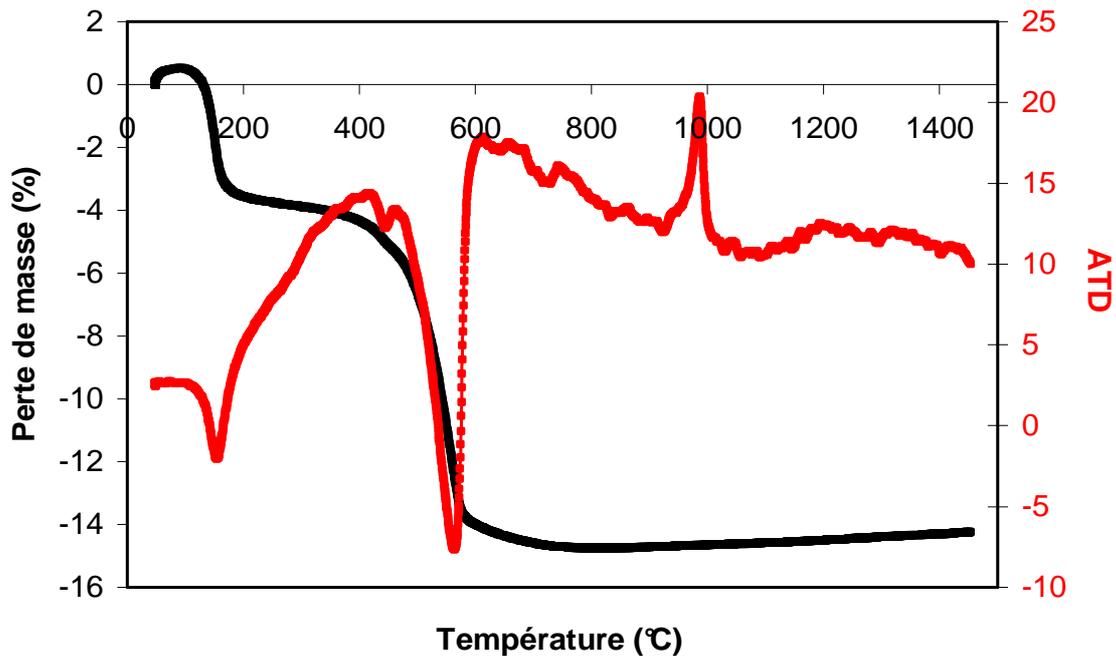


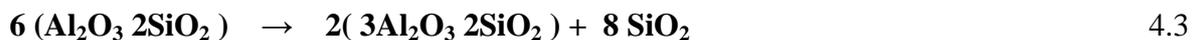
Figure 4.21: ATD et ATG du kaolin DD3.

- **Calcination des matières organiques et décomposition de la kaolinite:** La calcination des matières organiques est évidente à partir de la température 200°C (ATG). La décomposition de la kaolinite en métakaolinite est justifiée par le deuxième phénomène endothermique visible sur la courbe entre (400°C → 570°C):



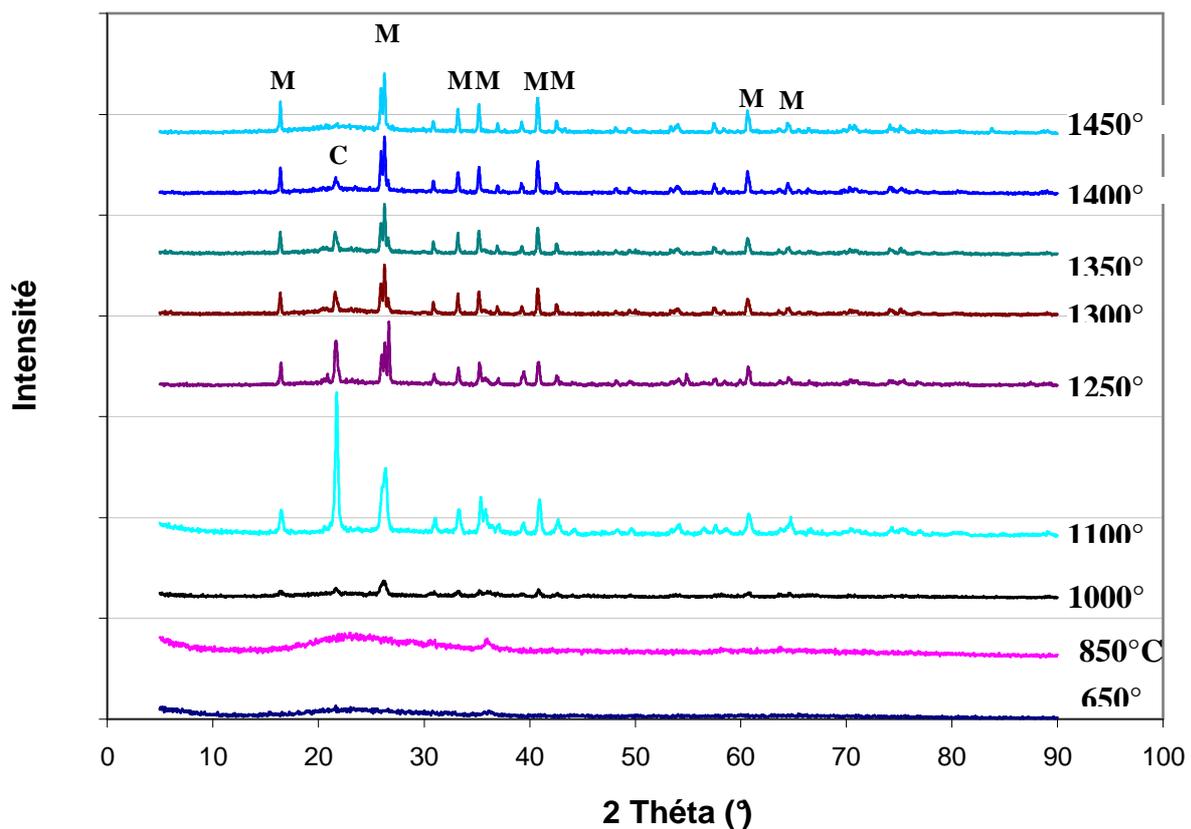
Au delà de ce pic, la deshydroxylation se poursuit faiblement jusqu'à environ 850°C (voir ATG). L'analyse par diffraction des rayons X, montre que le spectre correspondant à 850°C présente un dôme prononcé entre 15° et 30°, suggérant que la métakaolinite résultante est amorphe. En effet, durant la deshydroxylation, la perturbation des feuillets constituant la kaolinite cause son désordre.

- **Formation de la mullite et cristallisation de la silice puis sa vitrification:** Le phénomène exothermique (930°C → 988°C) suggère l'effondrement graduel de la métakaolinite en cristaux de mullite (3:2) (DRX d'échantillon cuit à 1000°C) et en silice amorphe suivant la réaction :



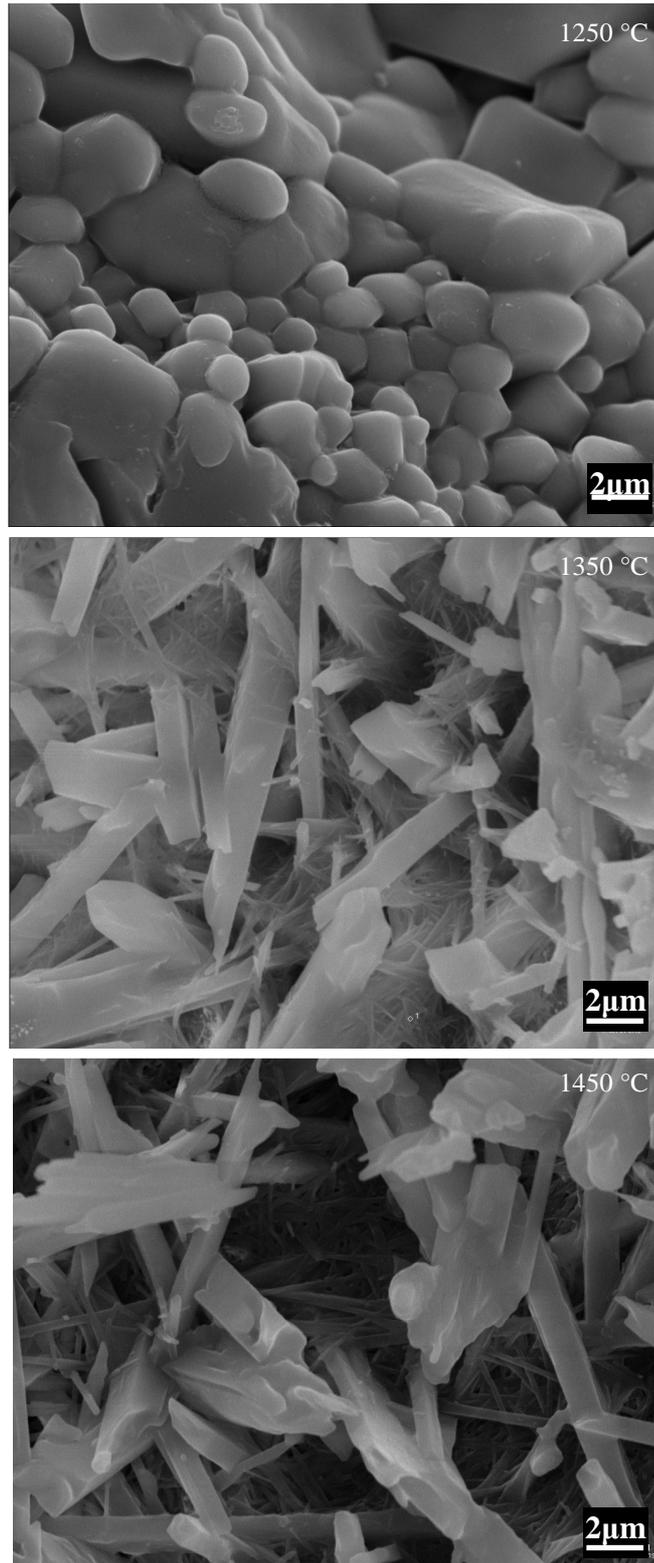
Le développement considérable des cristaux de mullite se poursuit et se manifeste à travers la croissance des pics caractéristiques (Voir spectre DRX pour 1100°C).

La cristallisation de la cristobalite, à partir de la silice amorphe, est bien visible après un traitement à 1100°C (DRX). Au fur et à mesure que la température augmente, la cristobalite se dissout progressivement dans la phase amorphe. Cette évolution est justifiée par l'élargissement graduel de la base du pic de la cristobalite à  $2\theta=21.6^\circ$ , de la diminution progressive des intensités des pics et enfin une disparition totale à la température 1450°C.

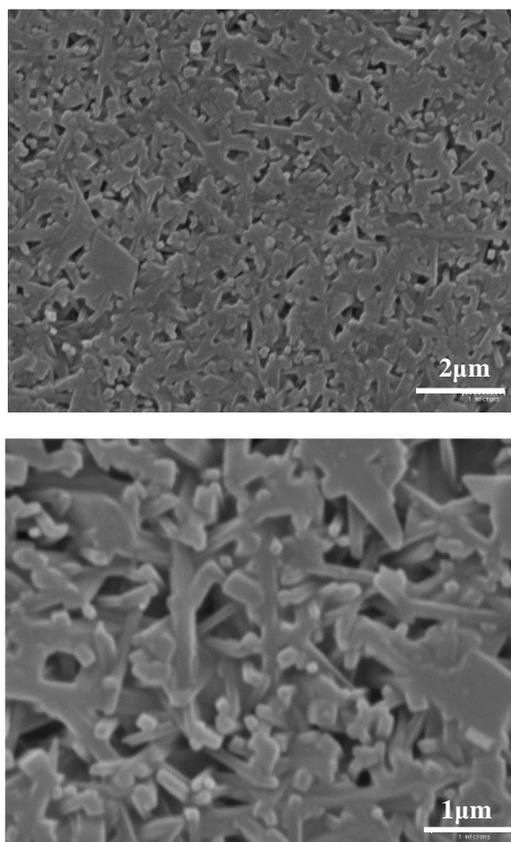


**Figure 4.22:** Spectres de DRX du kaolin DD3 pour différentes températures de traitement (C : cristobalite, M : mullite).

Les grains de mullite sont apparents au voisinage des pores (figure 4.23). Ceux développés à la température 1250°C sont irréguliers alors que ceux observés à partir de 1350°C sont aciculaires. Sur la micrographie de la figure 4.24, on peut voir une surface d'un échantillon de kaolin cuit à 1450°C, poli puis attaqué thermiquement (1250°C durant 1h). Nous notons que la mullite développée, à cette température, est sous forme de grains aciculaires.



**Figure 4.23:** Morphologie des grains de mullite développés dans un pore au cours de la cuisson.



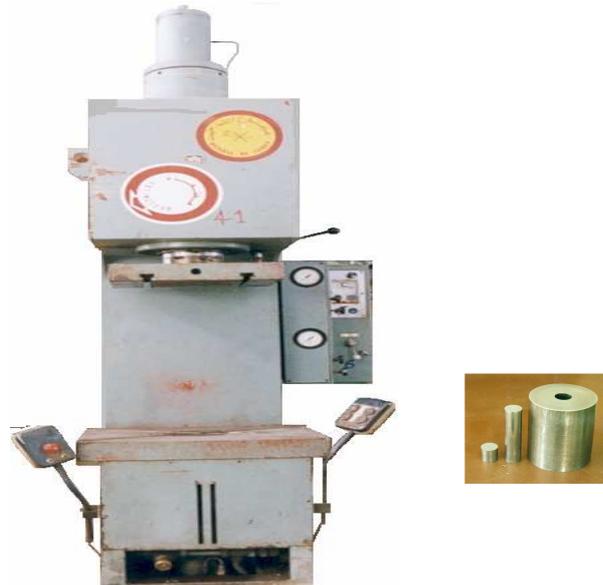
**Figure 4.24:** Morphologie des grains de mullite formés à 1450°C.

#### **4.5- MISE EN FORME DES REFRACTAIRES:**

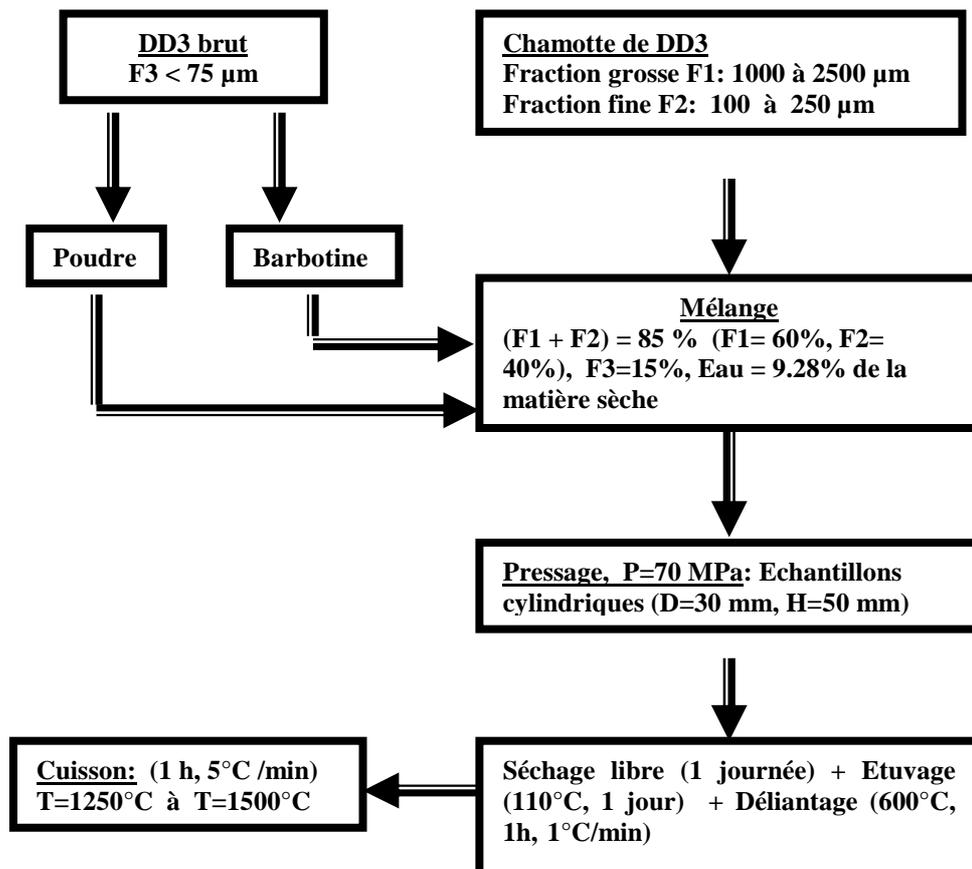
Pour la préparation des éprouvettes, nous nous sommes basés sur les conditions d'élaboration optimisées auparavant lors d'une étude antérieure [Chak 95].

La chamotte utilisée est constituée de deux fractions distinctes: Une fraction grossière  $F_1$  ( $1 \text{ mm} \leq \Phi < 2.5 \text{ mm}$ ) et une fraction fine  $F_2$  ( $0.1 \text{ mm} \leq \Phi < 0.25 \text{ mm}$ ). Le rapport massique entre les deux fractions est :  $F_2 / F_1 = 0.40$ . La chamotte constitue 85% de la masse totale de départ, le reste étant du kaolin brut broyé ( $\Phi \leq 75 \text{ }\mu\text{m}$ ) qui joue le rôle d'un liant. Le taux d'humidité optimisé est de 9.28 % de la masse totale de la matière sèche. Pour homogénéiser l'humidification, les mélanges sont stockés (pourrissage) durant 24 heures dans des sachets hermétiques. Le façonnage des échantillons est effectué par compression uniaxiale à l'aide d'une presse hydraulique (figure 4.25) sous une pression moyenne de 70 MPa. Les échantillons sont de forme cylindrique (30 mm de diamètre et 50 mm de hauteur). Les comprimés sont séchés à l'air libre, étuvés puis déliantés (précuits) à 600°C durant 1 heure avec une vitesse de chauffe de 1°C/min. La cuisson finale est effectuée entre 1250°C et 1500°C durant 1 heure, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les différentes étapes

suivies, pour l'élaboration de ces réfractaires par pressage à sec, sont résumées dans l'organigramme de la figure 4.26.



**Figure 4.25:** Presse, poinçons et matrice utilisés pour la réalisation des échantillons.



**Figure 4.26:** Etapes suivies durant l'élaboration de nos échantillons.

#### 4.6- CHARACTERISATION:

##### 4.6.1- Caractérisation physico-chimique :

###### 4.6.1.1- Perte en masse et retrait:

Nous avons mesuré la perte en masse relative  $\Delta m$  et les retraits, linéaire  $R_L$  et volumique  $R_V$ , après chaque cuisson. La masse et les dimensions après étuvage ont été prises comme références.

$$\Delta m = (m_0 - m) \times 100 / m_0 \quad [\%] \quad 4.4$$

$m_0$  est la masse de l'échantillon après étuvage alors que ( $m$ ) est la masse de l'échantillon après le traitement thermique.

$$R_L = (L_0 - L) \times 100 / L_0 \quad [\%] \quad 4.5$$

$L_0$  est la côte considérée de l'éprouvette (diamètre ou hauteur) après étuvage et ( $L$ ) la dimension en question après la cuisson.

Le retrait volumique  $R_V$  est calculé selon la formule :

$$R_V = (V_0 - V) \times 100 / V_0 \quad [\%] \quad 4.6$$

$V_0$  est le volume de l'échantillon après étuvage et  $V$  son volume après le traitement subi.

###### 4.6.1.2- Densités et porosité:

La densité apparente des échantillons a été déterminée par calcul géométrique et la densité absolue a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium de type ACCUPYC 1300.

La porosité  $P$  a été calculée à partir des densités théorique et absolue. Elle est donnée selon la relation suivante:

$$P = 100 \times \left[ 1 - \left( \frac{D_s}{D_a} \right) \right] \quad [\%] \quad 4.7$$

Avec :

Dg : Densité géométrique.

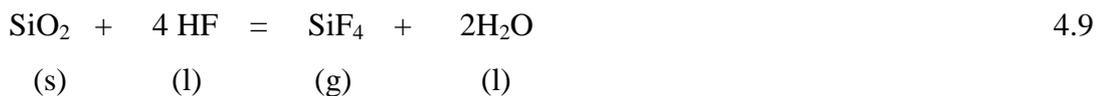
Da: Densité absolue déduite de la courbe de densité absolue en fonction de la température de frittage.

#### 4.6.1.3- Quantification de la phase vitreuse:

La quantification de la phase vitreuse dans le réfractaire est possible grâce à la technique de la dissolution sélective dans l'acide HF. En dehors de la nocivité des résidus, cette méthode offre l'avantage d'une mise en œuvre facile et d'une précision acceptable. Le principe consiste à suivre la cinétique de dissolution dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. En effet, la vitesse de dissolution de la phase amorphe est bien plus rapide que celle des phases cristallines [Mike 00] [Mura 84]. Par exemple, la silice vitreuse qui a une structure relativement plus ouverte, présente une vitesse de dissolution plus grande que celle du quartz. La dissolution de la silice dans cet acide forme l'acide hexafluorosilicique conformément à la réaction suivante :



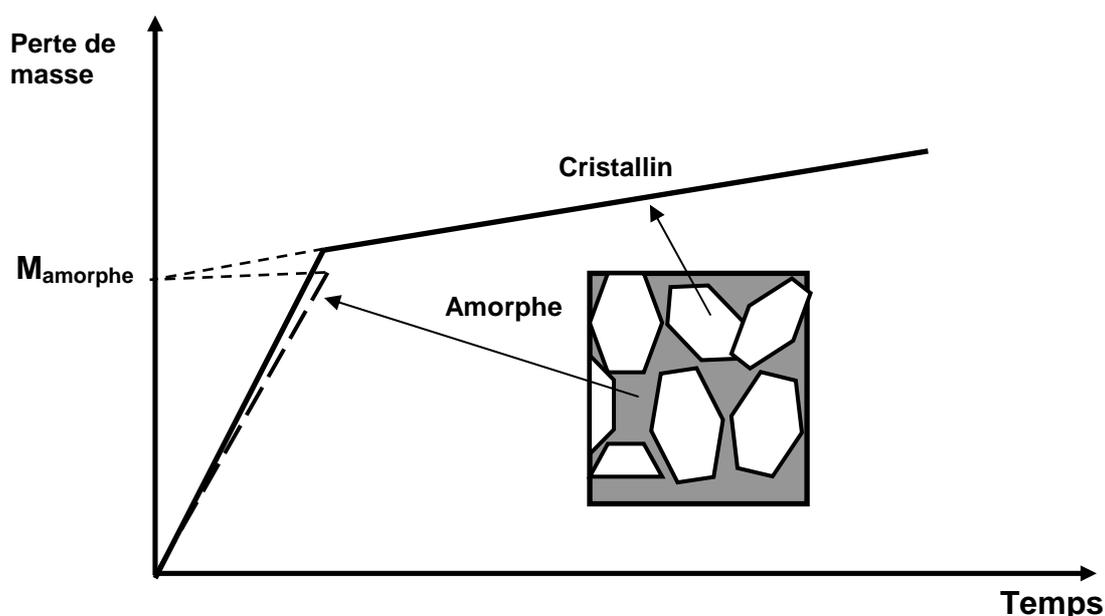
L'autre produit possible de la réaction silice-HF est le gaz tétrafluorosilicaté conformément à la réaction suivante :



Si une céramique est constituée d'un mélange de phases cristallines et amorphes (cas des aluminosilicates) est attaqué, pendant différentes durées, par l'acide HF, on obtient une courbe de dissolution à deux pentes (figure 4.27). La première branche correspond à la dissolution superposée des deux phases. La deuxième droite, à faible pente, commence juste après la consommation totale de la phase amorphe et correspond à la phase cristalline seule. L'extrapolation à  $t = 0$  de la deuxième partie linéaire permet de déduire la teneur en phase vitreuse ( $M_{\text{amorphe}}$ ).

Les fragments d'échantillons, rompus lors des essais mécaniques, sont broyés et tamisés à une taille inférieure à 125  $\mu\text{m}$ . Une quantité de 10 g de cette poudre est mise dans 250 ml de la solution de l'acide HF dilué (concentration à 2%). Après un temps de réaction

donné, on arrête l'action de l'acide et on filtre les résidus de l'attaque. La différence entre le poids initial et le poids final de la poudre donne la perte en masse ayant lieu lors du temps d'attaque considéré. L'essai est répété de la même manière pour différents temps. Ainsi, nous avons établi les cinétiques de l'attaque et nous avons déduit la teneur en phase amorphe comme expliqué auparavant.



**Figure 4.27:** Courbe schématique de dissolution dans l'acide HF.

#### 4.6.1.4- Spectrométrie IRTF :

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode fréquemment utilisée pour l'étude des structures, liaisons et propriétés chimiques des argiles [Farc 01] [Made 03] [Meun 03]. Elle permet d'identifier la nature chimique d'un produit, par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur son spectre IRTF [Loeh 93].

Dans cette partie du travail, nous avons suivi l'évolution de la phase vitreuse par analyse de ses bandes caractéristiques dans les spectres réalisés. Les échantillons à analyser ont été préparés par la technique de pastillage en KBr. Ce dernier a été pressé avec 1% de la poudre du réfractaire broyé (125  $\mu\text{m}$ ). Les pastilles obtenues ont été analysées par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode de transmission. Les spectres sont réalisés avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$  et 15 scans sur un spectromètre de type Nicolet Impact 410.

## 4.6.2- Caractérisation thermomécanique :

### 4.6.2.1- Essais mécaniques:

Ces essais ont été effectués principalement sur une machine de type MTS 30/ML (150KN) équipée d'un four, pouvant atteindre 1800°C, de type AET (figure 4.28). Cette machine est pilotée par un système informatique travaillant sous Windows avec le logiciel Test-Works. Elle est munie de pistons en alumine pour les essais à chaud et d'un capteur de déplacement (LVDT) pour les essais de flexion. Tout les essais ont été effectués avec une vitesse de déplacement imposée de 0.1 mm/mn. Une période de stabilisation de la température, d'environ une demi heure précède toujours l'essai mécanique à chaud.



Figure 4.28: Machine d'essais mécaniques MTS 30/ML.

#### - Essai de compression:

Les échantillons destinés aux essais de compression sont cylindriques, 30 mm en diamètre et 50 mm en hauteur. Chaque éprouvette est placée entre les deux pistons de la machine d'essai, un effort croissant de pression est exercé jusqu'à la rupture (figure 4.29). Les contraintes imposées  $\sigma$ , les déformations induites  $\varepsilon$  ainsi que les modules d'élasticités  $E$  ont été calculés selon les formules suivantes :

$$\sigma = 4F / \pi d^2 \quad 4.10$$

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 \quad 4.11$$

$$E = \sigma / \varepsilon$$

4.12

F : Force appliquée.

d,  $L_0$ ,  $\Delta L$  : respectivement diamètre, longueur initiale et allongement des éprouvettes.



**Figure 4.29:** Essai de compression sur la machine MTS.

#### - Essai Brésilien:

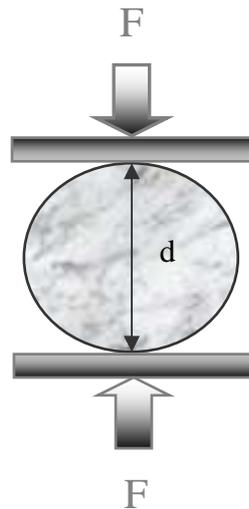
Puisque le mode de traction est le mode de rupture le plus redouté pour les réfractaires [Dous Te] et du fait de la difficulté de réaliser une traction pure nous avons effectué des essais en traction indirecte (essai Brésilien). Cet essai nécessite un simple chargement en compression radiale [Rocc 01] alors qu'il permet de déceler le comportement mécanique en traction aussi bien à froid qu'à chaud [Gett 96]. La charge mécanique est appliquée latéralement sur les échantillons cylindriques (figure 4.30) jusqu'à la rupture. La contrainte à la rupture est calculée selon la formule suivante:

$$\sigma_R = \frac{2F_R}{\pi d L_0} \quad 4.13$$

où :  $F_R$  : Force à la rupture.

d : Diamètre de l'échantillon.

$L_0$  : Longueur de l'échantillon.



**Figure 4.30:** Schéma de principe de l'essai Brésilien.

**- Flexion:**

Pour ce type d'essai, les échantillons utilisés sont de forme parallélépipédique, ayant une section carrée de 21 mm de côté et une longueur de 50 mm. Ils ont été taillés à partir des éprouvettes cylindriques. Lors de l'essai mécanique, en plus des deux pistons de chargement en alumine, nous avons utilisé un montage de flexion 3 points, également en alumine, dont la distance entre appuis est de 35 mm. La flèche de l'échantillon (face inférieure) est mesurée à l'aide d'une tige d'alumine couplée à un capteur de déplacement inductif (LVDT), voir figure 4.31.

Les contraintes imposées  $\sigma$ , les déformations induites  $\varepsilon$  ainsi que les modules d'élasticités  $E$  sont calculés comme suit:

$$\sigma = 3FC/2bh^2 \quad 4.14$$

$$\varepsilon = 6fh/C^2 \quad 4.15$$

$$E = \sigma/\varepsilon \quad 4.16$$

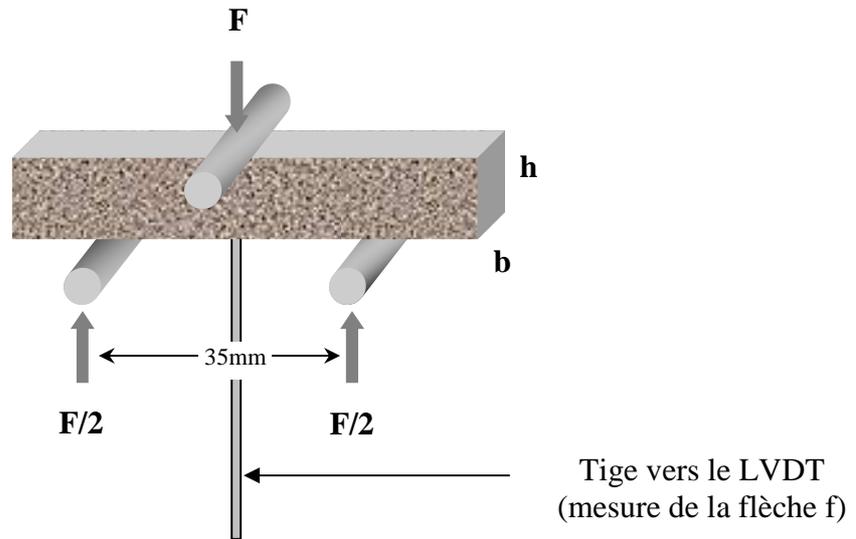
F : Force appliquée.

C : Distance entre appuis (C=35 mm).

b : Largeur de l'éprouvette.

h : Hauteur de l'éprouvette.

f : Flèche au centre de l'éprouvette.



**Figure 4.31** : Epreuve parallélépipédique sous un essai de flexion 3 points.

#### 4.6.2.2- Mesure du module d'élasticité dynamique:

La mesure du module d'élasticité dynamique a été effectuée sur les barreaux parallélépipédiques (section carrée de 21 mm de côté et longueur de 50 mm), à l'aide d'un appareil de type Grindo-Sonic. Le principe de mesure est simple: L'échantillon est excité par une impulsion mécanique très brève et la fréquence de résonance est enregistrée. La formule suivante permet de déduire le module d'élasticité en GPa [Lata 05] [Mign 94] :

$$E = 0.94642 \cdot (m/b) \cdot (L/h)^3 \cdot R^2 \cdot T(\nu) \quad 4.17$$

-m : Masse de l'éprouvette (g).

-b: Largeur de l'éprouvette (mm).

-h : Hauteur de l'éprouvette (mm).

-L : Longueur de l'éprouvette (mm).

-R : Fréquence de résonance enregistrée.

T(ν) : Facteur de correction, fonction du coefficient de Poisson ν et du rapport W/L :

$$T(\nu) = 1 + 6,585 \cdot (1 + 0,0752 \cdot \nu + 0,8109 \cdot \nu^2) \cdot (W/L)^2 - 0,868 \cdot (W/L)^4 - \\ \{ [ 8,34 \cdot (1 + 0,2023 \cdot \nu + 2,173 \nu^2) \cdot (W/L)^4 ] / [1 + 6,338 \cdot (1 + 0,14081 \cdot \nu + 1,536 \cdot \nu^2) \cdot (W/L)^2] \} \quad 4.18$$

Avant l'essai, les échantillons sont étuvés à 110 °C pendant au moins 24 heures pour dégager l'humidité absorbée lors de leur préparation.

#### 4.6.2.3- Essais de fluage :

Le comportement au fluage a été effectué sur une machine, conçue et réalisée au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon (figure 4.32), permettant de réaliser des essais jusqu'à 1500°C. Le chauffage de la chambre d'essai s'effectue par l'intermédiaire de baguettes de chromite de lanthane (PYROX). La montée en température est effectuée lentement (5°C/mn). Lorsque la température d'essai fixée préalablement est atteinte et avant de commencer un essai, une période de stabilisation d'environ 30 mn est toujours respectée. Ensuite, la contrainte est appliquée par l'intermédiaire de poids suspendus sur le bras de levier de la machine.



**Figure 4.32:** Appareil de fluage utilisé.

Les tests ont été effectués sous air en utilisant l'essai de la flexion 3 points dont la distance entre appuis est de 35mm (figure 4.33). La charge effective transmise à l'échantillon est mesurée à l'aide d'une cellule de force travaillant en compression et placée sous le piston inférieur. La variation de la déflexion au centre de l'éprouvette est transmise par l'intermédiaire d'une tige en alumine à un capteur de déplacement de haute précision ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ). Les deux signaux issus de la cellule de force et du capteur de déplacement sont ensuite amplifiés et enregistrés en cours d'essai.

Les essais de fluage ont été conduits sur des éprouvettes identiques à celles utilisées lors de la caractérisation mécanique en flexion. Nous avons varié la température d'essai entre

900°C et 1100°C alors que les contraintes appliquées sont comprises entre 0.75 MPa et 2.15 MPa. Les déformations induites ( $\varepsilon$ ) sont calculées selon les formules d'Hollenberg [Holl 71]:

$$\varepsilon = [2h(n+2)/C^2] \cdot f \quad 4.19$$

n : Exposant de contrainte.

C : Distance entre appuis inférieurs (35 mm).

h : Hauteur de l'éprouvette.

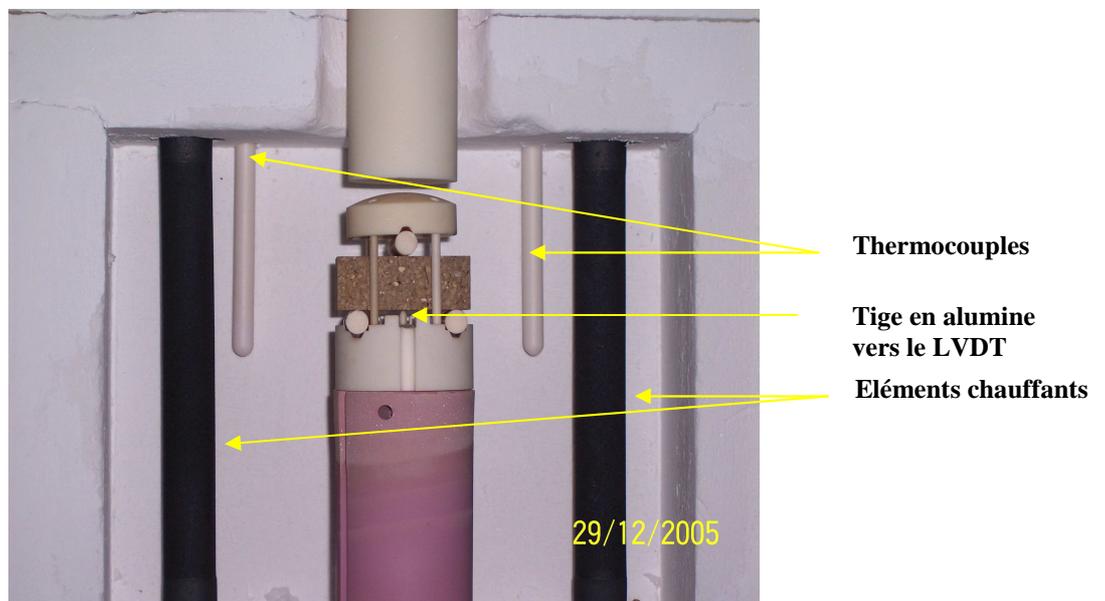
f : Flèche au centre de l'éprouvette.

La contrainte sur la face en tension  $\sigma$  est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = 3FC/2bh^2 \quad 4.20$$

F : Force appliquée.

b : Largeur de l'éprouvette.



**Figure 4.33:** Vue d'ensemble du dispositif de fluage placé à l'intérieur du four.

#### 4.6.2.4- Essais de choc thermique:

Lors de leur utilisation, les réfractaires subissent de brusques variations de températures plus au moins intenses et souvent répétées. Par conséquent, la connaissance de

leurs résistances aux chocs thermiques et à la fatigue thermique est d'une grande importance. Généralement, on procède par des essais normalisés en vue d'apprécier leur degré de résistance aux contraintes thermiques et afin de les classer. Dans notre cas, deux types d'essais de chocs thermiques ont été menés sur des échantillons cylindriques ( $d=30\text{mm}$ ,  $L=50\text{mm}$ ), cuits à  $1350^\circ\text{C}$ . Le premier test est réalisé à différents écarts de température alors que l'autre est cyclique avec le même écart de température.

#### **- Essais avec différents écarts de température $\Delta T$ :**

Nous avons chauffé 6 échantillons cylindriques à la fois à chacune des températures suivantes :  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$  et  $1050^\circ\text{C}$ . Après un maintien de 15 minutes, les échantillons sont plongés dans un bain d'eau courante à  $T=25^\circ\text{C}$ . Ensuite, ils sont égouttés, séchés et leurs résistances mécaniques sont mesurées.

#### **- Essais de choc thermique cyclique:**

Nous avons travaillé selon la norme allemande DIN 51 068, procédé du cylindre [DIN 69]. Les échantillons sont chauffés pendant 15 minutes à  $T=950^\circ\text{C}$  pour homogénéiser leur température. Ensuite, ils sont immergés instantanément dans l'eau courante à  $25^\circ\text{C}$  durant 3 minutes. Après un égouttage suivi d'un étuvage de 2 heures à  $110^\circ\text{C}$ , les échantillons sont remis dans le four ( $T=950^\circ\text{C}$ ) et l'essai est répété jusqu'à ce qu'ils rompent. Le nombre de cycles avant la rupture permet de juger l'aptitude du réfractaire à résister à la fatigue thermique.

Le degré d'endommagement engendré dans les deux cas, pour un écart de température ou un nombre de cycles de chauffage - trempe donnés, a été estimé à travers la mesure de la perte dans la résistance mécanique.

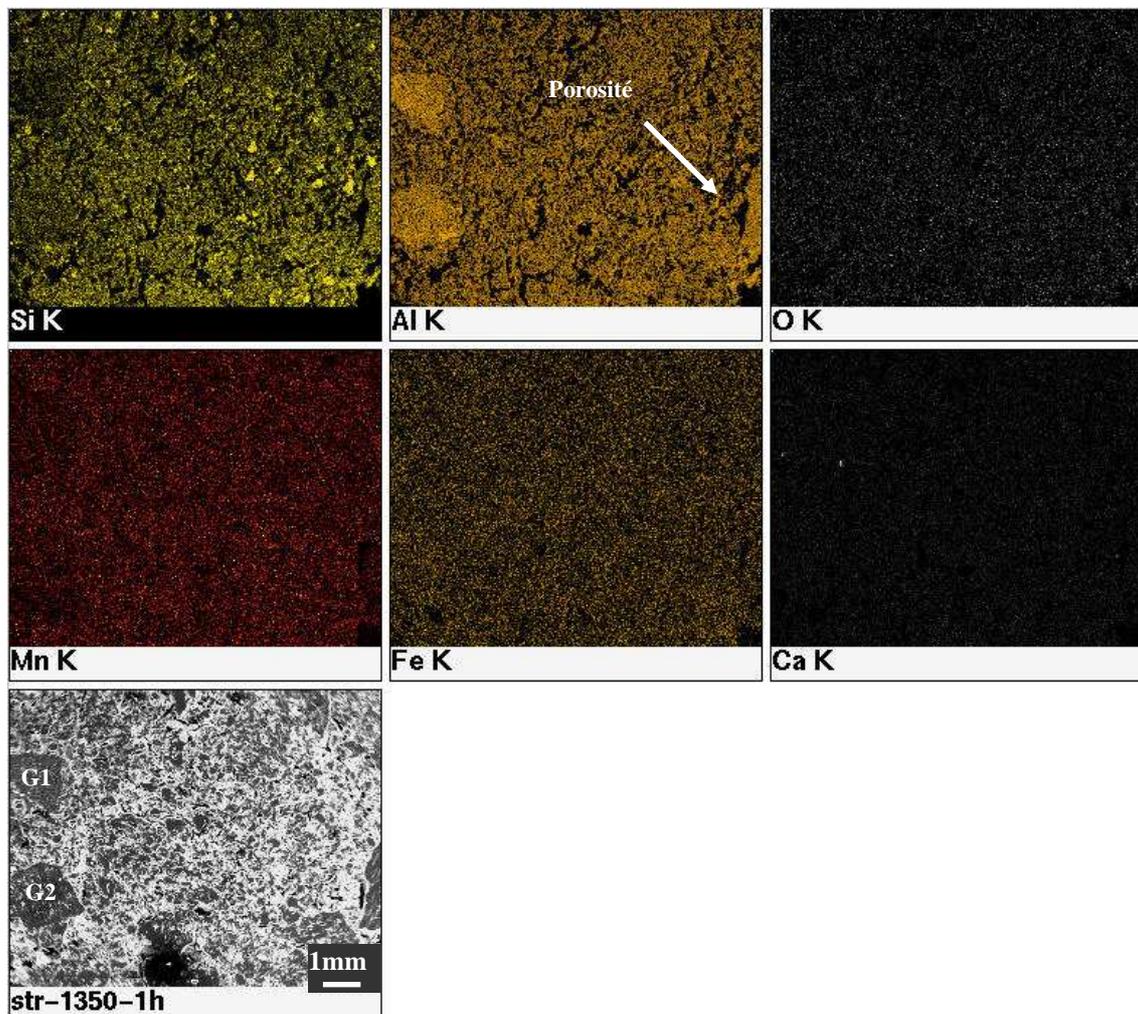
*Chapitre 5.*

**Caractérisation à froid**

## 5.1- MICROSTRUCTURE:

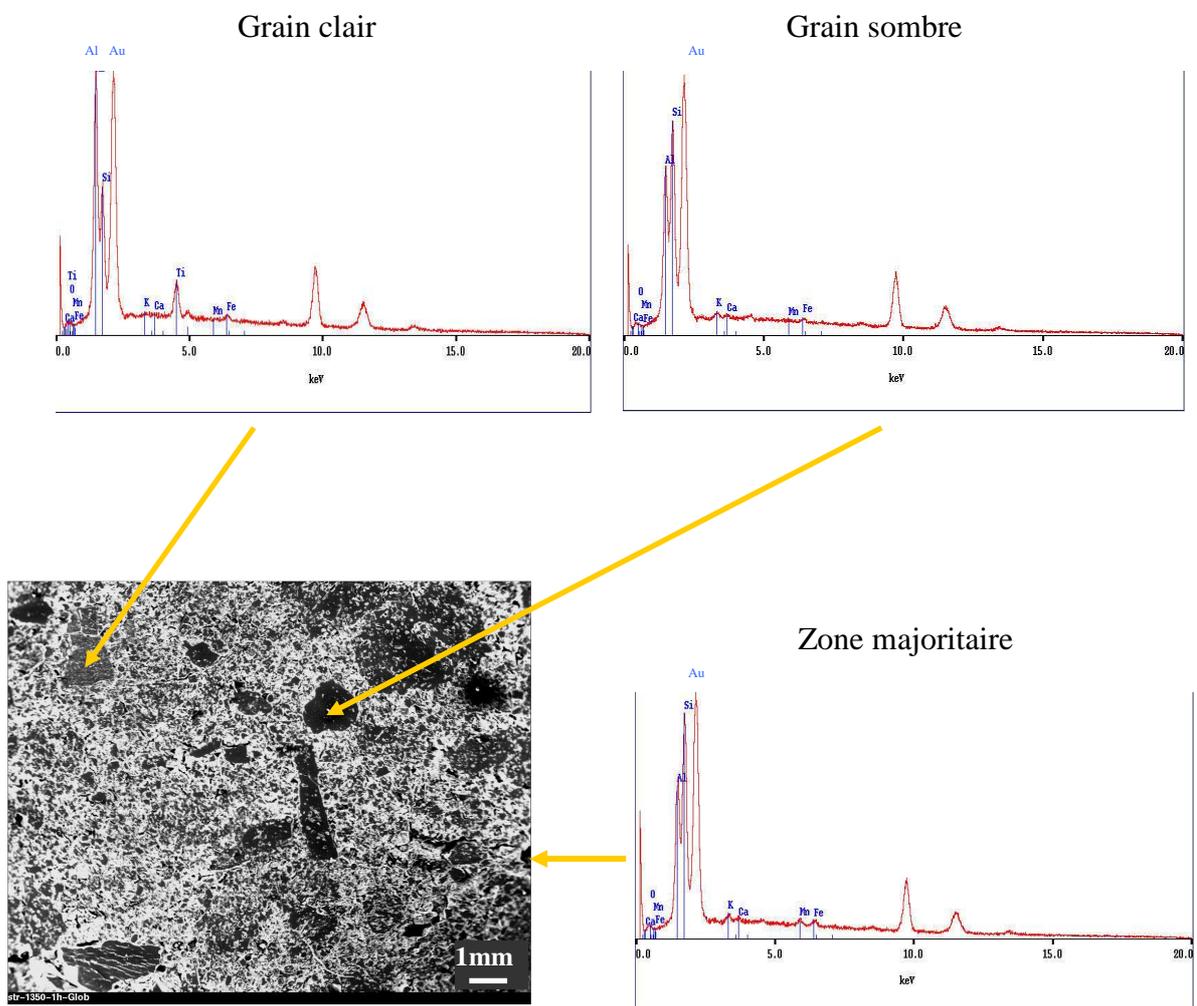
Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type JEOL 2010 équipé d'un microanalyseur EDX de type Lynk. Les échantillons ont été polis avec des pâtes diamantées jusqu'à 3 $\mu$ m. Ils ont été soigneusement nettoyés dans un bac à ultrasons puis séchés dans une étuve. Ensuite, ils ont été revêtus par une fine couche d'or et pour éviter toute éventuelle accumulation des électrons en surface de l'échantillon durant l'observation, nous avons établi des arcs en argent entre la face revêtue et la base de l'échantillon.

La figure 5.1 représente une cartographie X d'une surface polie du réfractaire cuit à 1350°C. Ce type de cartographie permet de juger qualitativement la composition chimique de la surface examinée de l'échantillon. On peut constater que la structure, du réfractaire élaboré, est inhomogène. Les deux grains à gauche ont une composition chimique riche en alumine suggérant la prédominance de la mullite alors que le reste étant plus riche en silice. Nous notons aussi que l'échantillon examiné contient de la porosité.

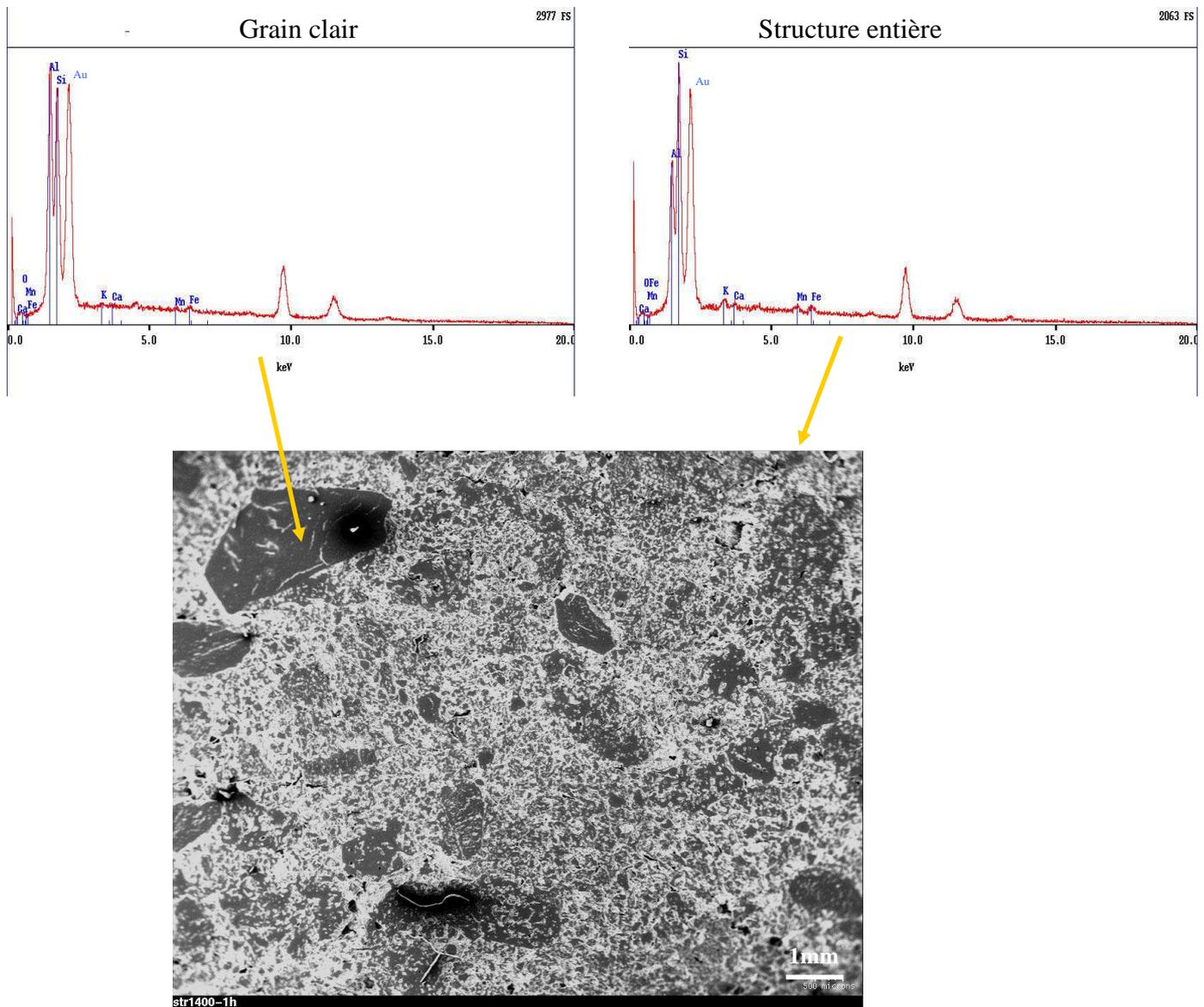


**Figure 5.1 :** Cartographie X d'un échantillon de réfractaire cuit à 1350°C.

Une microanalyse, par EDX, des surfaces polies des réfractaires cuits à 1350°C et 1400°C a été effectuée et les résultats sont présentés sur les figures 5.2 et 5.3. Ce type d'essai permet l'analyse chimique à l'échelle microscopique. Les résultats suggèrent, aussi, qu'il s'agit d'une structure inhomogène. Sur la figure 5.2, le grain clair situé à gauche est plus riche en alumine alors que le grain sombre situé à droite l'est moins. Aussi, le grain à gauche sur la figure 5.3 est d'une chimie différente de la structure tout entière. On pense que ces grains clairs représentent des agrégats riches en mullite, le reste contient aussi des grains de mullite mais avec des proportions différentes et plus faibles. D'après la taille des inhomogénéités observées, on peut conclure que la structure de notre réfractaire est grossière.



**Figure 5.2:** Microanalyse sur un échantillon cuit à 1350°C.



**Figure 5.3** : Microanalyse sur un échantillon cuit à 1400°C.

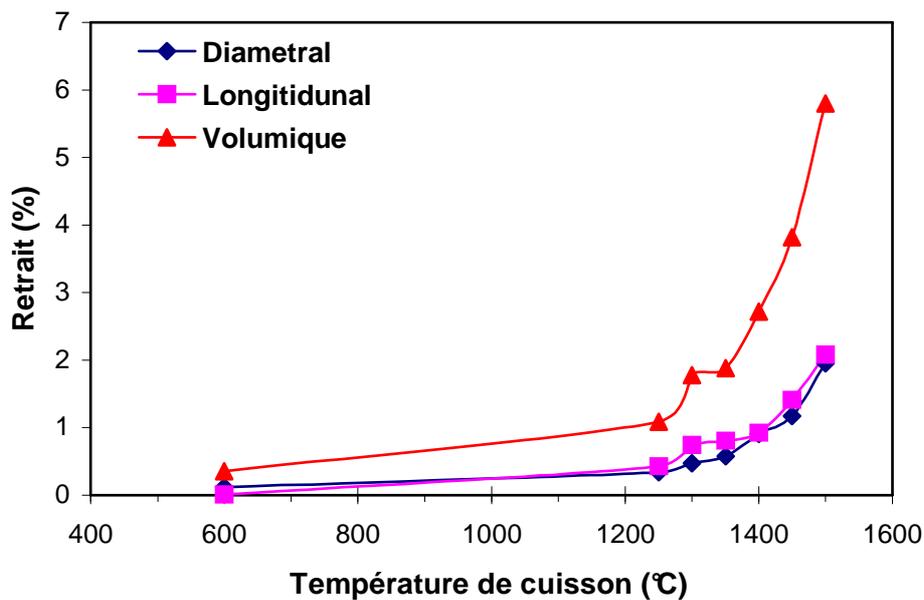
## 5.2- PERTE EN MASSE ET RETRAIT :

Le retrait des réfractaires élaborés et leur perte en masse, en fonction de la température de cuisson, ont été suivis par mesure des dimensions des échantillons cylindriques et de leurs masses. Leurs dimensions et leurs masses après étuvage ont été prises comme références.

La figure 5.4 représente la variation des divers retraits: diamétral, longitudinal et volumique, en fonction de la température de cuisson. Les différentes côtes subissent un faible retrait qui augmente peu avec la température jusqu'à 1350°C. Cette faiblesse de retrait est souhaitée, elle est la conséquence directe de l'utilisation d'un grand taux de chamotte dans la

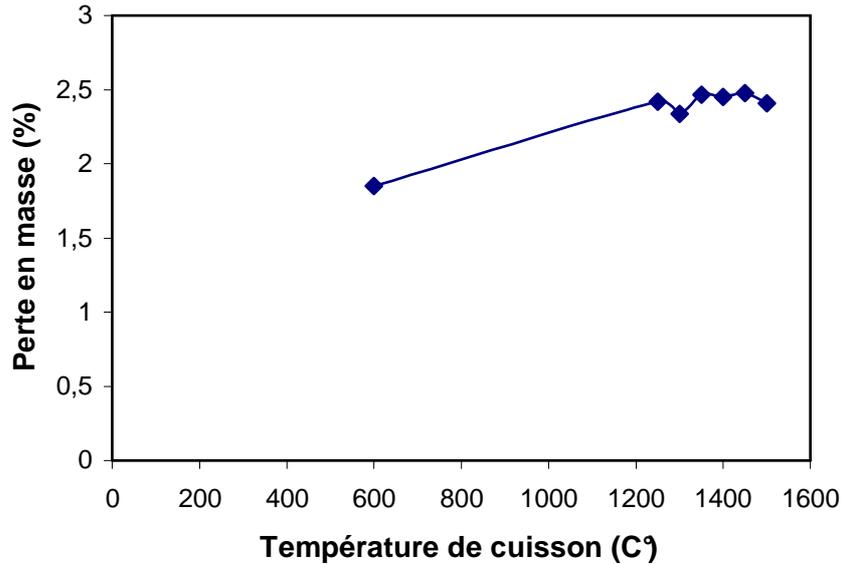
formulation de départ. A partir de 1350°C le retrait subit une augmentation importante. Aux plus hautes températures ( $\geq 1400^\circ\text{C}$ ), les mécanismes de frittage ont lieu et plus particulièrement l'écoulement de la phase vitreuse.

Nous notons, une non uniformité des retraits enregistrés dans les deux directions (axiale et radiale). Cela est dû au procédé de mise en forme (pressage uniaxial) qui induit une non homogénéité de densification des échantillons dans les deux directions en plus des gradients de densité dans la même direction considérée.



**Figure 5.4:** Retrait : diamétral, longitudinal et volumique en fonction de la température.

La variation de la perte en masse en fonction de la température est illustrée dans la figure 5.5. À 600°C, on note une perte en masse de l'ordre de 2%, due à la calcination des matières organiques et le dégagement de l'eau structurale de la phase liante (kaolin brut). Dans l'intervalle 600°C-1250°C, la perte en masse subit une augmentation très légère ce qui suggère la poursuite de la déshydroxylation au dessus de 600°C. Au-delà de 1250°C, aucun changement dans la masse des échantillons n'est observé. La perte en masse enregistrée est faible à cause de l'utilisation de la chamotte qui représente 85% dans la formulation du réfractaire alors que le kaolin brut ne représente que 15%.



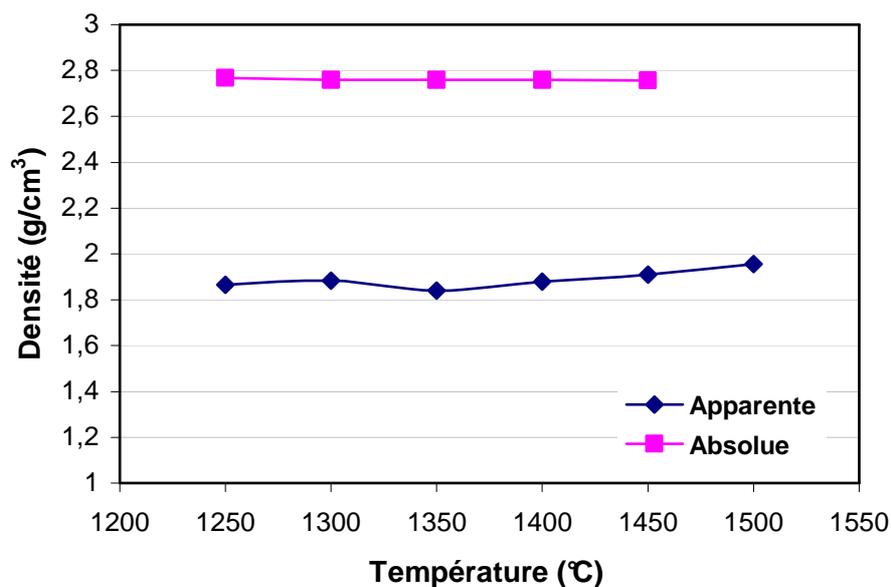
**Figure 5.5:** Evolution de la perte en masse en fonction de la température.

### 5.3- DENSITES ET POROSITE:

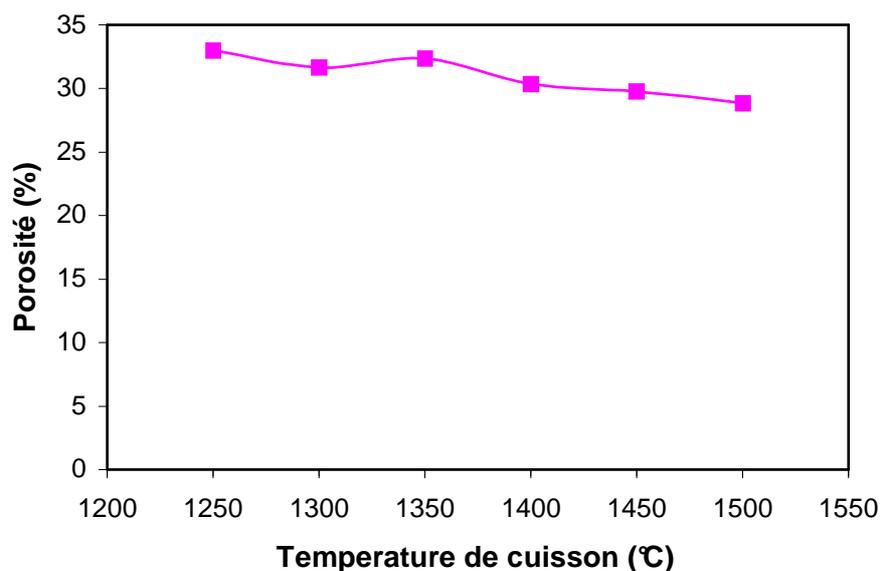
Les mesures des densités apparentes et absolues, des échantillons réfractaires cuits à différentes températures, sont rassemblées dans la figure 5.6. La densité absolue mesurée est comprise entre la densité de la mullite pure ( $\rho=3.16 \text{ g/cm}^3$ ) et celle de la silice (silice vitreuse  $\rho=2.2 \text{ g/cm}^3$ , cristobalite  $\rho=2.3 \text{ g/cm}^3$ ).

Il apparaît que la densité absolue n'évolue presque pas lorsque la température de cuisson augmente. Cette constance est due à la faible différence entre les densités de la silice sous ses différentes formes (cristalline, amorphe) puisque c'est essentiellement celle-ci qui évolue dans le domaine de température 1250°C-1500°C.

La densité apparente (figure 5.6) et la porosité (figure 5.7) sont presque invariables jusqu'à 1350°C ( $\rho= 1.85 \text{ g/cm}^3$  ;  $P= 32 \%$ ). Au delà, suite au frittage et à l'écoulement de la phase vitreuse, on assiste à une légère augmentation de la densité. Cela engendre une légère diminution de la porosité (à  $T= 1500^\circ\text{C}$ ,  $\rho=1.95 \text{ g/cm}^3$  et  $P = 28.5 \%$ ). Cette évolution est justifiée par les résultats du retrait et de la perte en masse où on a observé une augmentation du retrait à partir de 1350°C alors que la perte en masse est constante à ces températures.



**Figure 5.6:** Densités apparente et absolue en fonction de la température de cuisson.

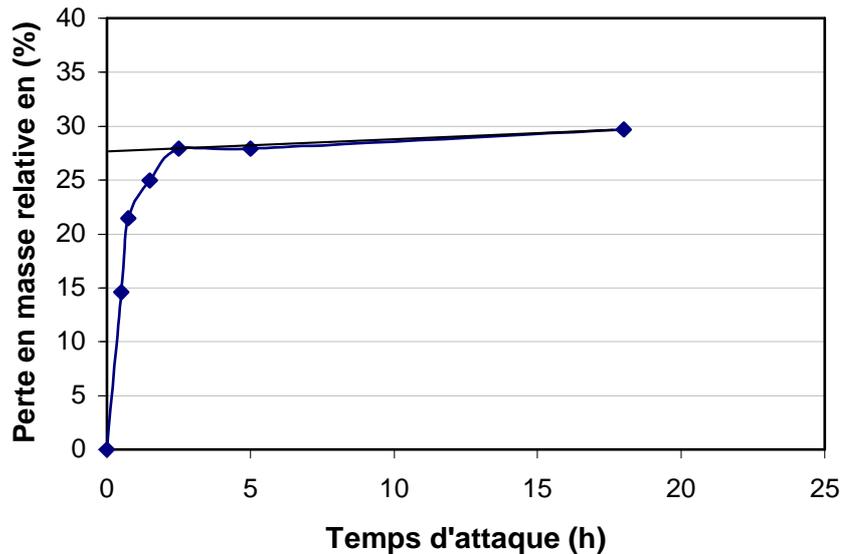


**Figure 5.7:** Porosité totale, calculée géométriquement, en fonction de la température.

#### 5.4- QUANTIFICATION DE LA PHASE VITREUSE :

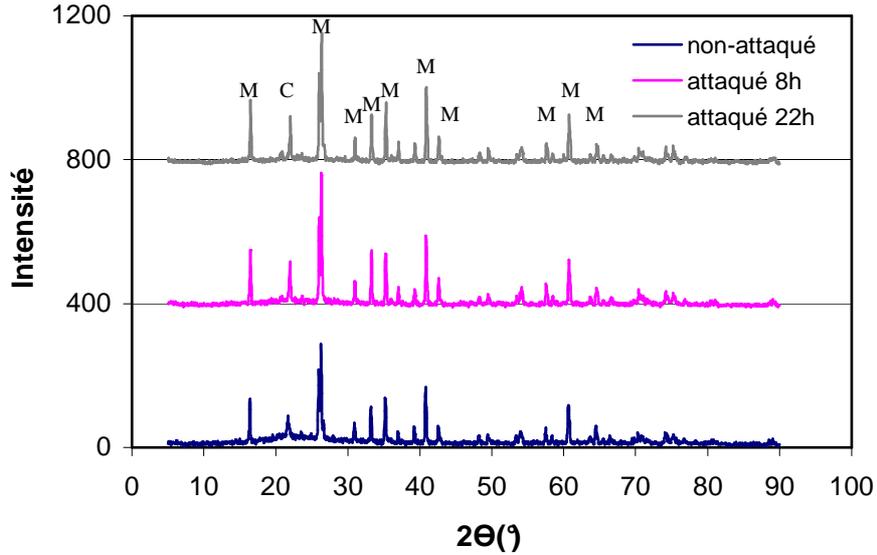
Nous avons obtenu plusieurs courbes de dissolution qui présentent la même allure. La figure 5.8 montre un exemple d'un échantillon cuit à 1250°C. Les courbes de cinétique de dissolution sont caractérisées par deux branches: L'une est à forte pente suivie d'une autre qui tend vers un palier. La première branche est relative à une dissolution importante de la phase

amorphe accompagnée d'une dissolution faible de la phase cristalline. La deuxième branche, pratiquement linéaire et à faible pente, correspond à la dissolution de la phase cristalline seule. Au cours de cette deuxième étape, la phase vitreuse est presque totalement dissoute. L'extrapolation à  $t = 0$ , de la deuxième branche (linéaire) de la courbe de dissolution globale, permet d'obtenir le taux de la fraction amorphe dans le réfractaire.

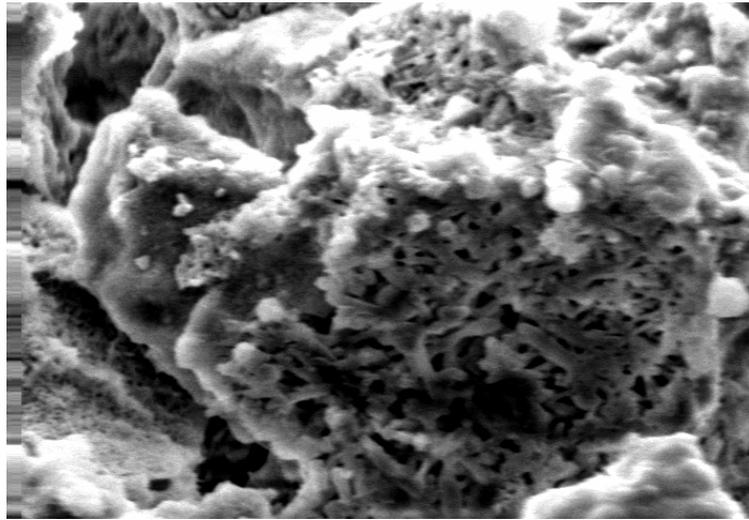


**Figure 5.8:** Allure d'une courbe de cinétique de dissolution d'un échantillon cuit à 1250°C.

Les spectres de diffraction des RX de la figure 5.9, réalisés sur des poudres cuites à 1400°C et soumises à différents temps d'attaque par l'acide HF, montrent un fort bombage vers le pic à 21.6° (cristobalite :JCPDS 27-0605) pour la poudre brute (non attaquée). Après 8 heures d'attaque, la forme bombée disparaît presque totalement et il ne reste dans la poudre analysée que de la mullite (fiche JCPDS 15-0776) et de la cristobalite (fiche JCPDS 27-0605). La structure de la mullite se présente sous forme d'aiguilles enchevêtrées comme le montre la microstructure d'un échantillon cuit à 1450°C et attaqué par l'acide HF pendant 4 heures (figure 5.10).



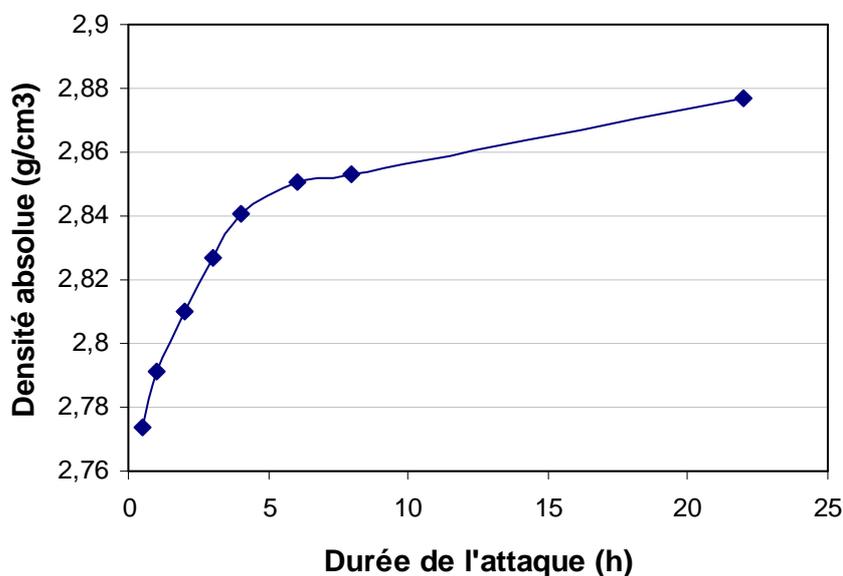
**Figure 5.9 :** Spectres de diffraction des RX de poudres attaquées par l'acide HF (0, 8 et 22h), C : cristobalite, M : mullite.



**Figure 5.10 :** Micrographie d'un échantillon cuit à 1450°C et attaqué par l'acide HF à 2% pendant 4 heures (1192 X).

La figure 5.11 représente l'évolution de la densité absolue des résidus après différents temps d'attaque d'un échantillon cuit à 1400°C. Au début de l'attaque, l'élimination partielle de la phase amorphe à faible densité absolue ( $\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ ) conduit à une augmentation rapide de la densité absolue de la poudre résiduelle. Après environ 6 heures d'attaque, l'allure de la courbe tend vers des variations faibles c'est-à-dire, la vitesse

de dissolution diminue. La valeur de densité obtenue reste en dessous de la densité théorique de la mullite ( $3.16 \text{ g/cm}^3$ ). Il est probable que la phase amorphe ne soit pas complètement dissoute ou que d'autres phases à faible densité persistent avec la mullite (exemple: cristobalite).



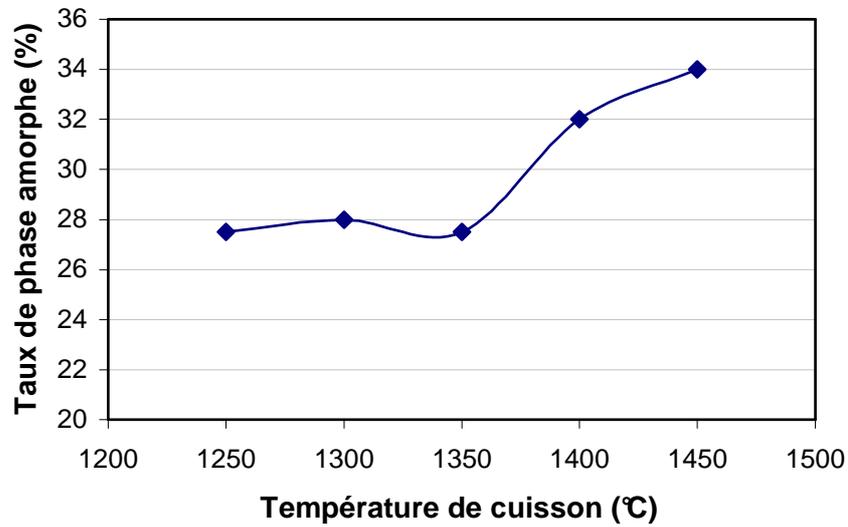
**Figure 5.11:** Variation de la densité absolue en fonction de la durée de l'attaque chimique.

Les résultats obtenus à partir des différentes courbes de dissolution, des différents échantillons cuits à différentes températures de cuisson, sont rassemblés dans la figure 5.12. On remarque que le taux de la phase amorphe est presque constant entre  $1250^{\circ}\text{C}$  et  $1350^{\circ}\text{C}$ , il est de l'ordre de 28%. Au delà de  $1350^{\circ}\text{C}$ , sa quantité augmente et tend vers 34% pour les échantillons cuits à  $T=1450^{\circ}\text{C}$ .

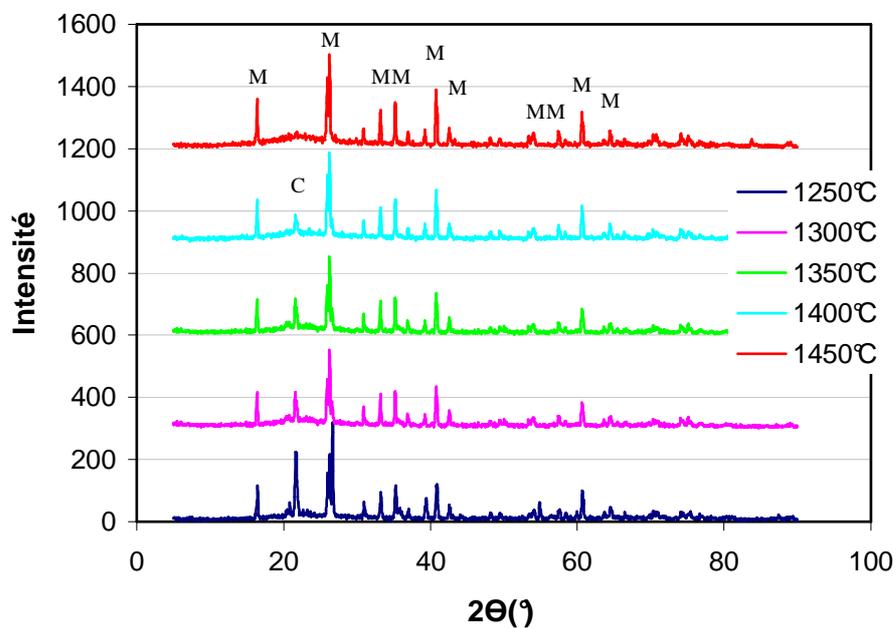
Les réfractaires cuits à différentes températures, ( $1250^{\circ}\text{C}$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $1350^{\circ}\text{C}$ ,  $1400^{\circ}\text{C}$  et  $1450^{\circ}\text{C}$ ) durant un temps de maintien de 1h, ont été analysés par diffraction des rayons X. La figure 5.13 montre les différents spectres obtenus selon les températures de cuisson.

Les différents traitements conduisent à la formation de la mullite (fiche JCPDS 15-0776). Seulement, l'excès de silice se trouvant dans la chamotte (kaolin cuit) et du liant transformé (kaolin brut) se présente sous des phases différentes. Pour les trois premières températures de cuisson ( $1250^{\circ}\text{C}$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  et  $1350^{\circ}\text{C}$ ), elle subsiste sous forme cristalline (cristobalite, fiche JCPDS 27-0605) et sous forme de phase amorphe. Au fur et à mesure que la température de cuisson augmente, l'intensité du pic à  $21.6^{\circ}$ , correspondant à la cristobalite, diminue. En fin, il

disparaît pratiquement et devient diffus (bombage) traduisant la dissolution progressive de la cristobalite dans la phase amorphe. Cette dissolution est accentuée par la présence de certaines impuretés contenues dans le kaolin de départ.



**Figure 5.12 :** Evolution du taux de la phase amorphe en fonction de la température de cuisson.



**Figure 5.13 :** Spectres de diffraction des RX en fonction de la température de cuisson (C : cristobalite, M : mullite).

A travers les spectres de DRX obtenus pour les cuits aux températures 1300°C et 1450°C, la teneur en mullite du réfractaire a été déterminée. La quantité de mullite est presque constante et proche de 66.5%, ce qui montre que dans le domaine des températures 1300°C-1450°C, le seul changement (ayant lieu) est la dissolution de la cristobalite dans la phase amorphe.

Les figures 5.14, 5.15 et 5.16 montrent les spectres IRTF (infrarouge à transformée de Fourier) réalisés sur des échantillons cuits à 1250°C, 1400°C et 1450°C. Il est évident que la température de cuisson affecte l'intensité de certaines bandes d'absorption. L'évolution des trois bandes caractéristiques de la liaison Si-O dans la silice amorphe à: 1100  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  et 470  $\text{cm}^{-1}$  [Made 03] [Farc 01] en fonction de la température de cuisson est représentée sur la figure 5.17. On note une diminution systématique de la transmittance avec la température. Cela prouve l'augmentation de la teneur en phase amorphe dans les échantillons réfractaires ce qui est en bon accord avec les résultats de la dissolution sélective dans l'acide HF.

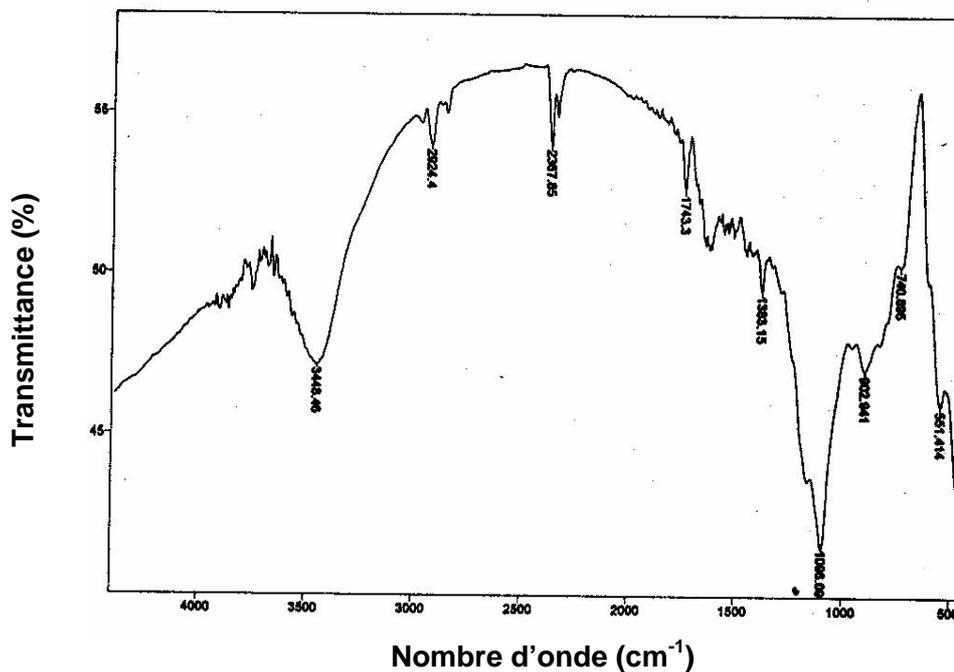


Figure 5.14 : Spectre IRTF d'un réfractaire cuit à 1250°C.

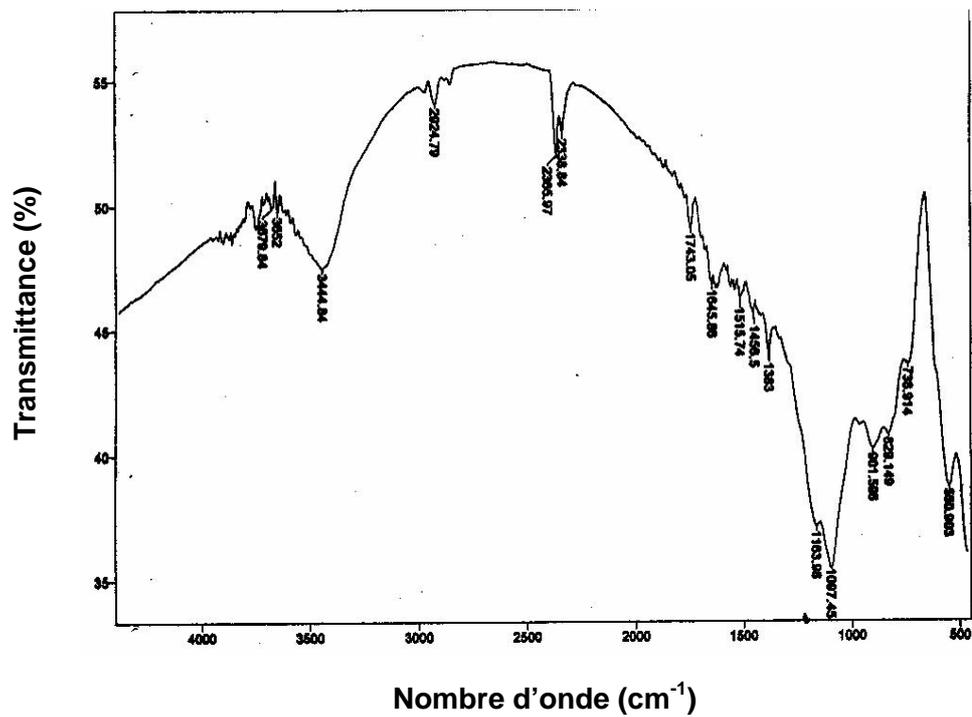


Figure 5.15 : Spectre IRTF d'un réfractaire cuit à 1400°C.

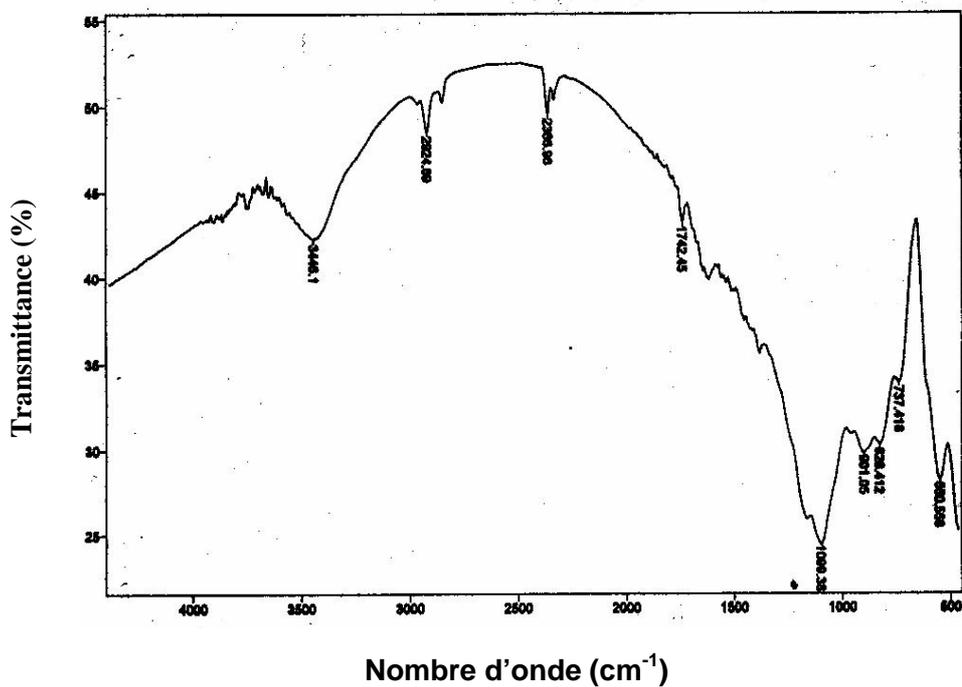
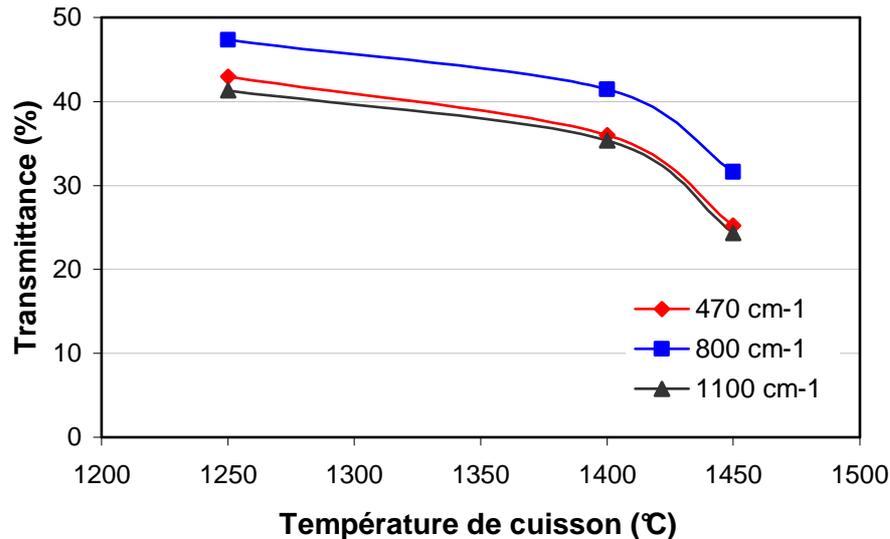


Figure 5.16 : Spectre IRTF d'un réfractaire cuit à 1450°C.



**Figure 5.17 :** Bandes caractéristiques de la liaison Si-O dans la silice vitreuse en fonction de la température de cuisson.

### 5.5- RESISTANCE MECANIQUE :

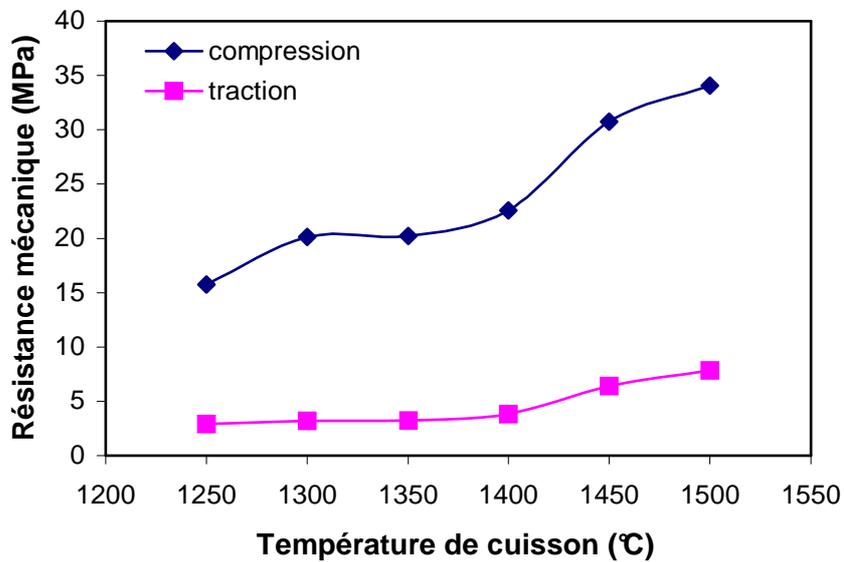
La figure 5.18 montre la variation de la résistance à la compression et à la traction (essai Brésilien) en fonction de la température. Il est évident que les échantillons élaborés résistent mieux en compression qu'en traction. Les valeurs de la résistance en compression sont pratiquement 5 fois plus grandes que la résistance en traction indirecte. Cela revient au fait que le matériau testé appartient à la famille des matériaux fragiles (céramiques à base d'argiles). Dans ce type de matériaux, la plus grande sensibilité à la rupture soit envers les modes agissant par ouverture des fissures (traction).

L'allure de la courbe de compression montre que la résistance mécanique à 1250°C est faible (16 MPa), vu la faible liaison céramique établie. Entre 1300°C et 1350°C la résistance demeure presque constante (20 MPa) et au delà elle augmente de façon monotone avec la température.

La résistance à la traction (essai brésilien), semble être constante (~ 3 MPa) jusqu'à 1350°C. A partir de cette température on peut observer une augmentation de la résistance mécanique, elle avoisine ~ 8 MPa pour les échantillons cuits à 1500°C.

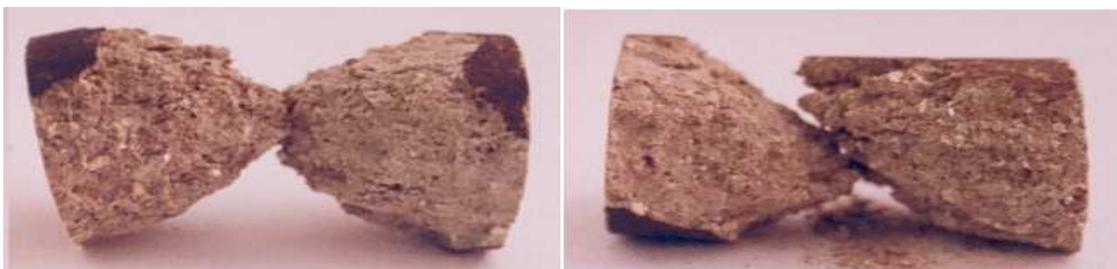
L'augmentation de la résistance mécanique observée à partir de 1350°C, pour les deux modes de chargement, est une conséquence de la légère diminution de la porosité (figure 5.7) et la nette augmentation de la teneur en phase amorphe (figure 5.12). Généralement, l'augmentation de la teneur en phase amorphe se traduit par de fortes résistances mécaniques

à froid. En compression, les échantillons se rompent, généralement, en formant deux cônes opposés (figure 5.19). Ce modèle de rupture est très connu dans ce type d'essais et revient à la génération, avant la rupture, d'efforts de cisaillement dans le sens des diagonales.

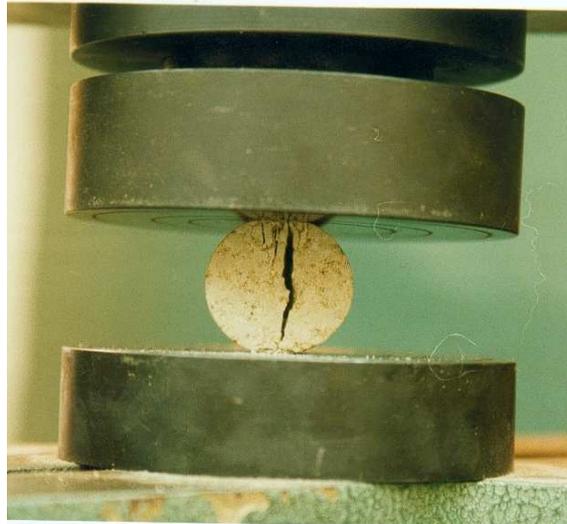


**Figure 5.18:** Résistance mécanique en compression et en traction en fonction de la température de cuisson.

Lors de l'essai Brésilien, le chargement le long du diamètre de l'échantillon cylindrique produit à son centre une contrainte de tension et la rupture se propage vers les points d'application de la charge tel que montré sur la figure 5.20.

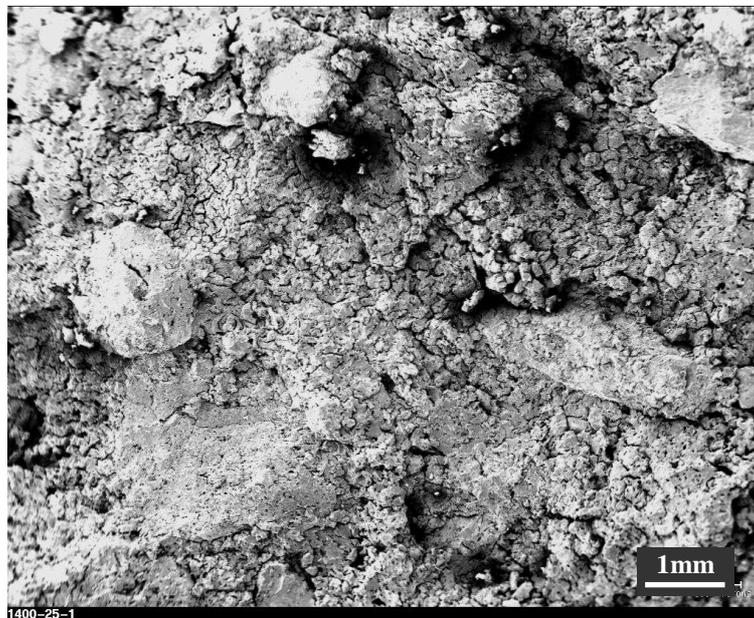


**Figure 5.19:** Modèle de rupture en compression.



**Figure 5.20:** Modèle de rupture en traction indirecte (essai brésilien).

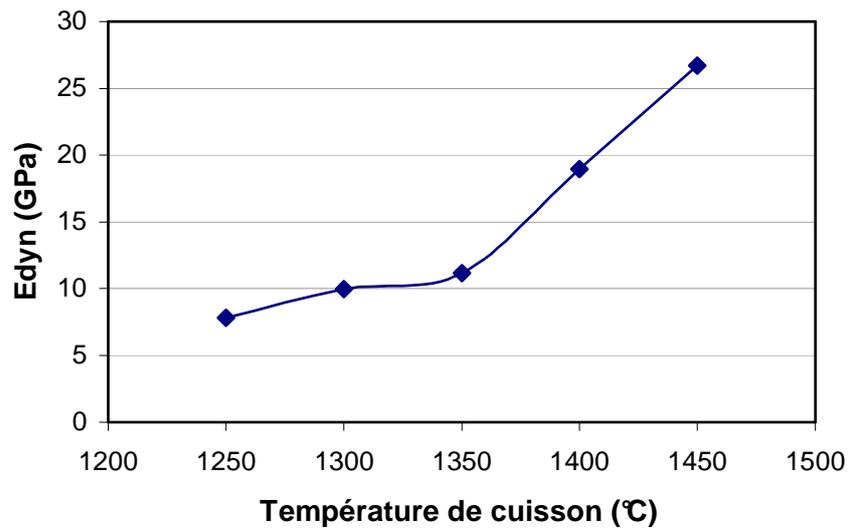
La figure 5.21 montre un faciès de rupture en traction indirecte d'un échantillon cuit à 1400°C. Cette micrographie met en évidence que le réfractaire élaboré est caractérisé par la présence d'une importante densité de microfissures dues essentiellement au retrait, au cours de la cuisson, du kaolin utilisé comme liant vers les grains de chamotte stables. Le chargement mécanique durant l'essai peut être aussi une autre cause de la microfissuration observée. Il apparaît aussi que la rupture est intergranulaire vu les reliefs des grains observés.



**Figure 5.21:** Faciès de rupture d'un réfractaire cuit à 1400°C et rompu en traction indirecte à l'ambiante.

## 5.6- MODULE D'ELASTICITE:

La variation du module d'élasticité dynamique, en fonction de la température de cuisson, est représentée sur la figure 5.22. On note une légère croissance entre 1250°C et 1350°C et une forte augmentation au delà. Cette allure est identique à celle de la résistance mécanique. Nous pensons que la diminution de la porosité associée à l'augmentation de la teneur en phase vitreuse, dont le module est proche de ~70 GPa, à partir de 1350°C engendrent une meilleure rigidité.



**Figure 5.22:** Module dynamique en fonction de la température de cuisson.

*Chapitre 6.*

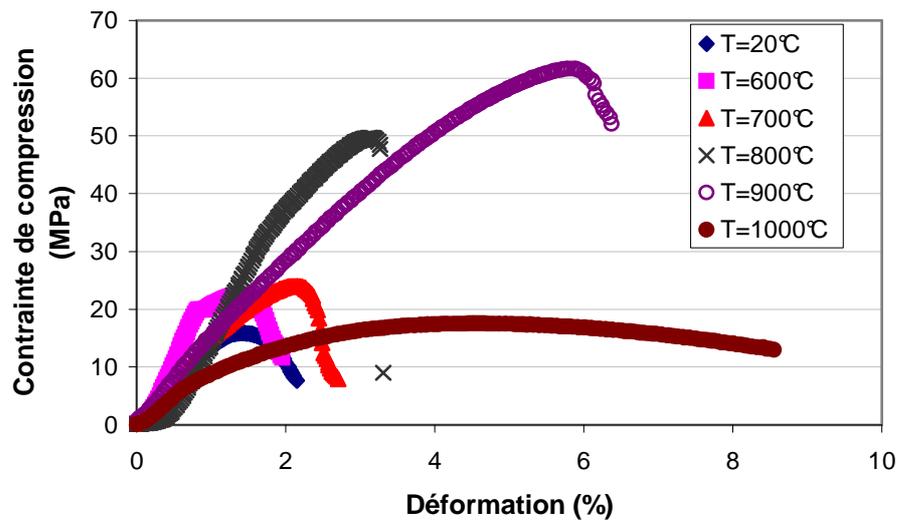
**Caractérisation thermomécanique**

## 6.1- COMPORTEMENT MECANIQUE A CHAUD:

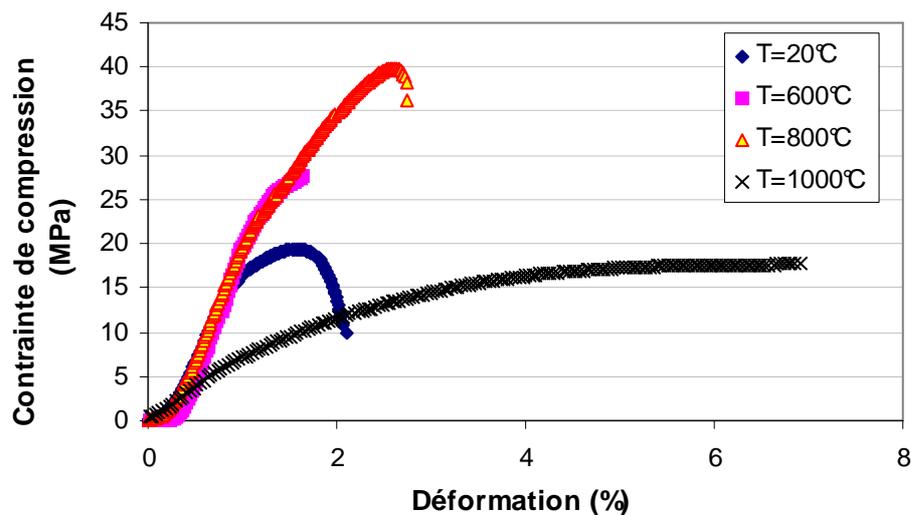
Le comportement mécanique à chaud du réfractaire élaboré a été étudié à travers les essais de compression, de flexion et de traction indirecte à des températures allant de l'ambiante à 1000°C.

### 6.1.1- Compression :

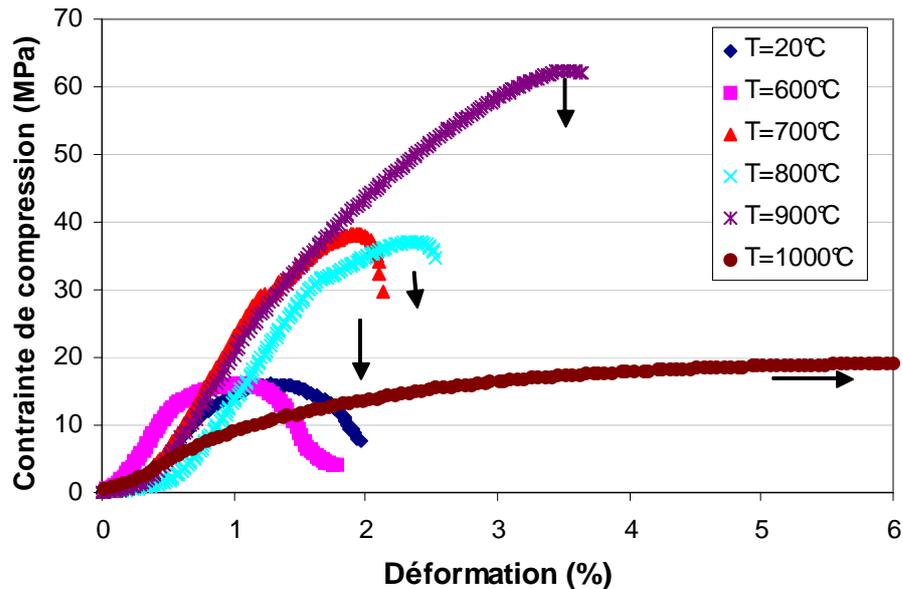
Les figures 6.1 à 6.3 représentent respectivement les résultats des tests effectués sur des échantillons cuits à 1300°C, 1350°C et 1400°C, durant 1 heure.



**Figure 6.1:** Courbes contrainte- déformation à différentes températures d'essai pour les échantillons cuits à 1300°C.



**Figure 6.2:** Courbes contrainte- déformation à différentes températures d'essai pour les échantillons cuits à 1350°C.



**Figure 6.3 :** Courbes contrainte- déformation à différentes températures d’essai pour les échantillons cuits à 1400°C.

En général, les courbes présentent une légère concavité montante, due à la redistribution des contraintes internes et des déformations au sein du réfractaire. Ce comportement est bien connu lors de la sollicitation des structures hétérogènes. Une autre cause probable, de cette concavité, est le non alignement rigoureux entre les appuis de chargement et l’éprouvette [Carn 92]. Cette partie des courbes est souvent négligée, c’est la partie suivante qui est d’importance dans l’étude du comportement du matériau.

D’après ces figures, on note que les comportements sont identiques mais les niveaux des contraintes et des déformations sont différents, selon la température de cuisson. D’une façon générale, les allures des courbes peuvent être subdivisées en trois stades:

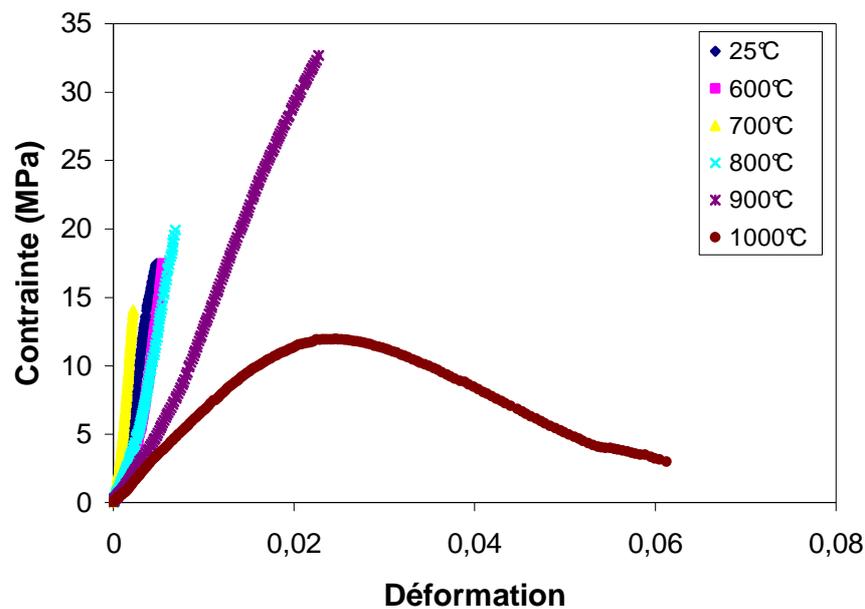
- Entre la température ambiante et 600°C, les courbes contrainte- déformation présentent une pseudo- plasticité. Celle- ci est la conséquence de la microfissuration et l’interconnexion des pores lors du chargement.

- Aux températures intermédiaires (700°C - 900°C), les courbes présentent une linéarité plus importante et la rupture est presque fragile.

- A la température  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ , la plasticité est généralisée. Les échantillons ne rompent pas mais se déforment complètement (bombés). La viscosité de la phase vitreuse est telle que les grains peuvent glisser et s’accommoder à la contrainte appliquée.

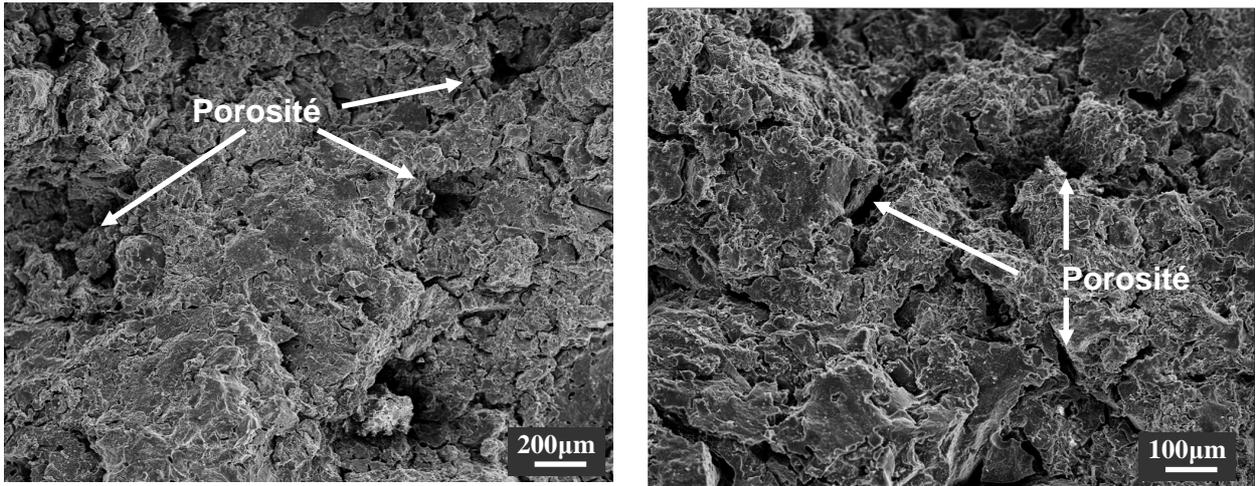
### 6.1.2- Flexion :

Les essais de flexion 3 points ont été réalisés sur des échantillons cuits à 1350°C. Les courbes, contrainte- déformation obtenues entre l'ambiante et 1000°C, sont rassemblées sur la figure 6.4. D'après cette figure, on peut noter que le comportement est quasi linéaire jusqu'à 800°C. À 900°C, le réfractaire présente une certaine non- linéarité mais qui reste limitée alors qu'à 1000°C la plasticité est généralisée suite à l'écoulement de la phase vitreuse présente dans le réfractaire.



**Figure 6.4 :** Courbes contrainte-déformation des échantillons cuits à 1350°C et testés en flexion 3 points à différentes températures.

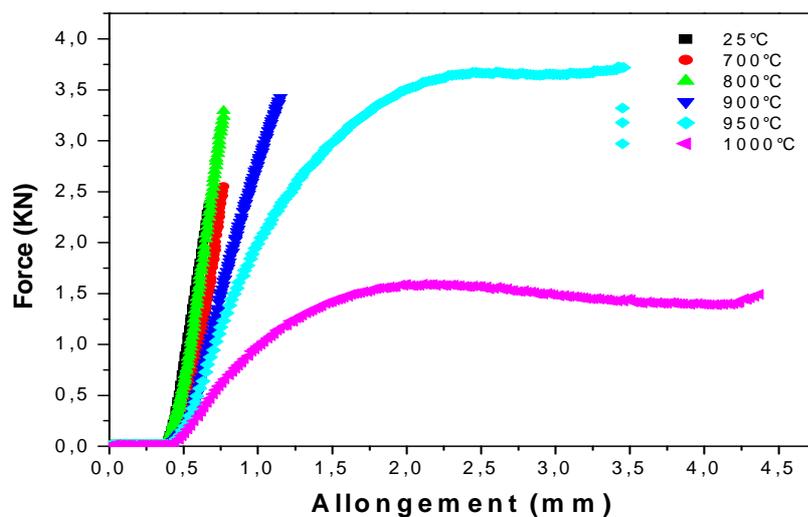
Les micrographies de la figure 6.5 représentent les moitiés inférieures des faciès de rupture en flexion (zones rompues en tension). On observe que le réfractaire élaboré renferme un taux important de porosité. Celle-ci est de formes et de tailles irrégulières, elle est distribuée dans toute la masse du matériau. Une partie de celle-ci est causée par l'opération de façonnage alors que l'autre est due au dégagement de l'humidité et de l'eau de structure du liant lors de la cuisson.



**Figure 6.5 :** Moitiés inférieures des faciès de rupture en flexion 3points à l'ambiante.

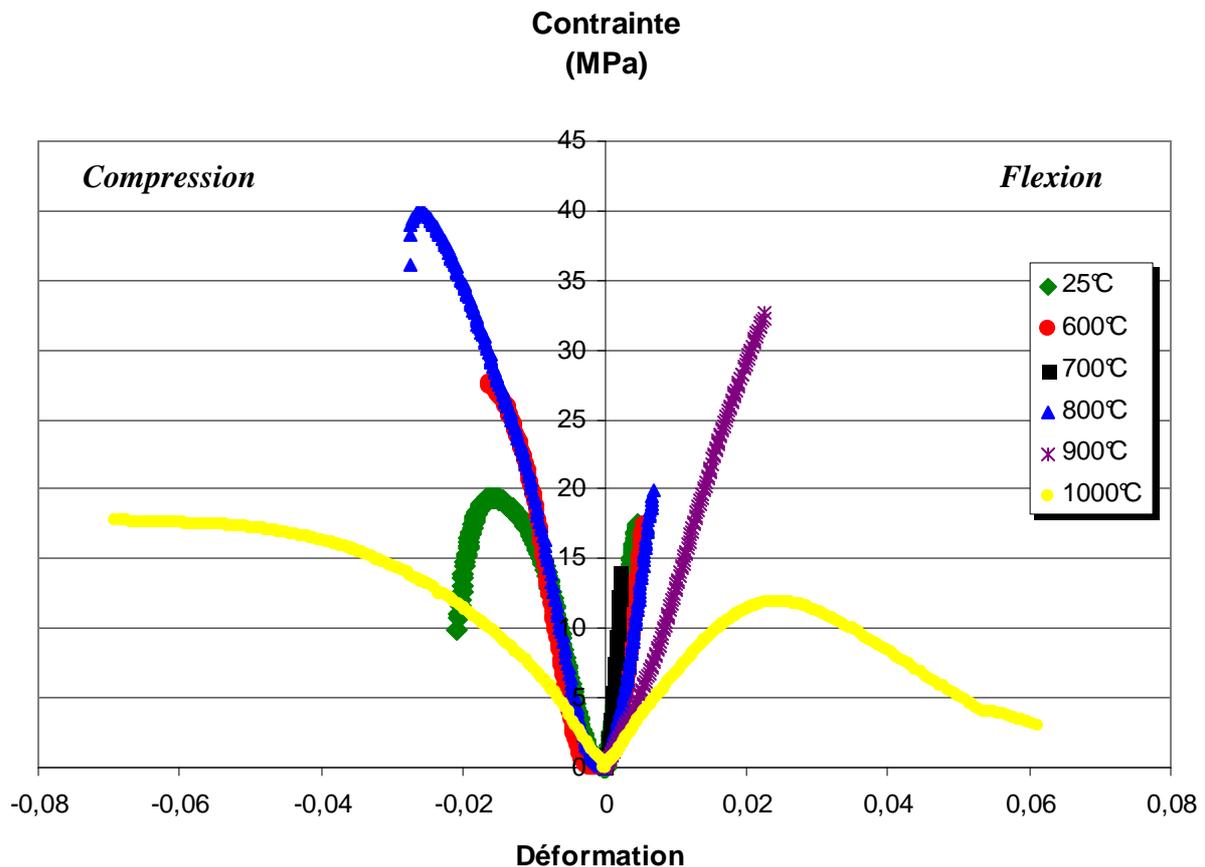
### 6.1.3- Essai Brésilien :

Les essais mécaniques de traction indirecte ont été réalisés sur des éprouvettes cylindriques cuites à 1400°C. Ils ont été conduits entre l'ambiante et 1000°C. Nous avons rapporté la contrainte horizontale de traction au centre des cylindres testés en fonction du déplacement de la traverse sur la figure 6.6. Jusqu'à la température T=900°C, les courbes contrainte- déplacement présentent un comportement quasi-linéaire. A la température 950°C, le réfractaire présente un comportement viscoélastoplastique alors que pour la température 1000°C la plasticité est généralisée. La déformation est importante et le niveau de contrainte est faible.



**Figure 6.6:** Courbes Forces- allongements des échantillons cuits à 1400°C et testés en traction indirecte à différentes températures.

Sur la figure 6.7, on a représenté ensemble les courbes déformation- contrainte pour les modes de chargement suivant: compression et flexion. Cette figure montre clairement que le réfractaire élaboré a un comportement asymétrique en compression et en traction ce qui se traduit par des contraintes, des modules d'élasticité et des déformations différents. Ces différentes caractéristiques seront détaillées dans ce qui suit.



**Figure 6.7:** Courbes contraintes- déformations des échantillons testés en compression et en flexion, à différentes températures.

#### 6.1.4- Evolution des caractéristiques mécaniques:

##### 6.1.4.1- Résistance mécanique :

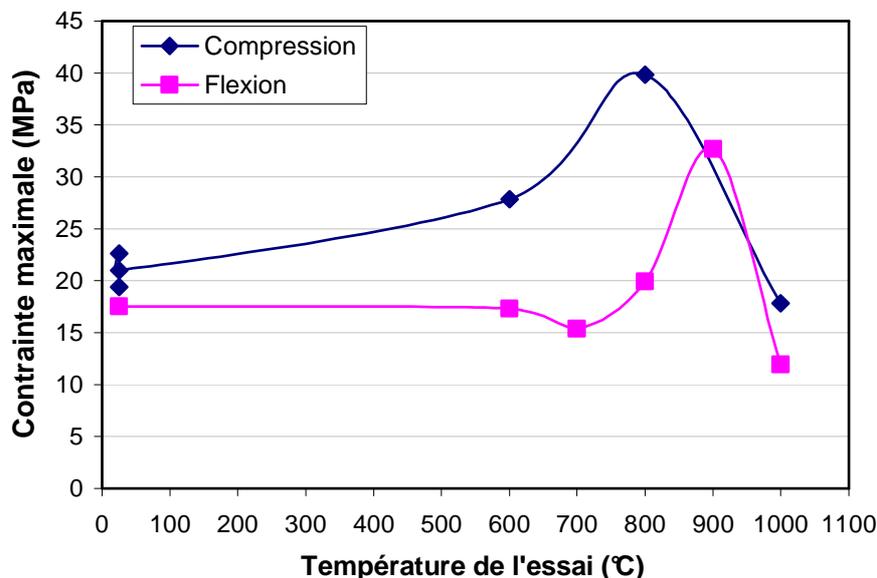
La variation de la résistance mécanique en compression et en flexion des échantillons cuits à 1350°C, en fonction de la température d'essai est représentée sur la figure 6.8. On remarque que la résistance mécanique en compression est plus importante qu'en flexion. Cela est dû au fait qu'en flexion, la contrainte agit par ouverture des fissures se trouvant sur la face tendu (inférieure) de l'échantillon. La résistance mécanique en compression augmente avec la température, elle atteint un maximum à 800°C (40 MPa) puis chute d'une façon importante.

La résistance en flexion reste presque inchangée jusqu'à 700°C, ensuite augmente avec la température de l'essai et atteint 38 MPa à 900°C et chute au delà de cette température suite à la diminution de la viscosité de la phase amorphe.

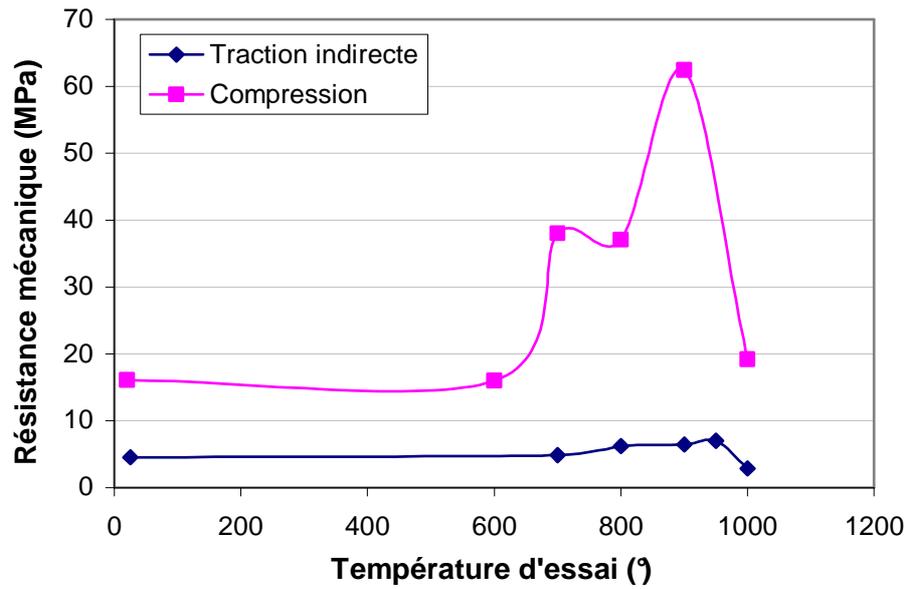
Sur la figure 6.9, on a représenté l'évolution de la résistance mécanique en compression et en traction indirecte en fonction de la température de l'essai pour des échantillons cuits à 1400°C. Les allures sont similaires: La résistance mécanique reste presque invariable jusqu'à 600°C, puis augmente pour marquer un maximum (presque le double) à 900°C ou 950°C et chute au delà.

Le maximum de résistance mécanique est du à la relaxation thermique des contraintes internes suite au ramollissement de la phase vitreuse [Lee 98] [Lema 98]. Une autre cause très probable est le renforcement aux extrémités des fissures ou leur guérison partielle par écoulement de la phase vitreuse [Darr 87]. Un phénomène similaire de maximum de résistance mécanique a été observé à 1000°C sur des réfractaires argileux [Macg 93], des réfractaires du système  $Al_2O_3-SiO_2$  à haute teneur en alumine [Darr 87] et de mullite [Torr 97] et le zircon dense [Torr 89] pour des températures un peu plus élevées.

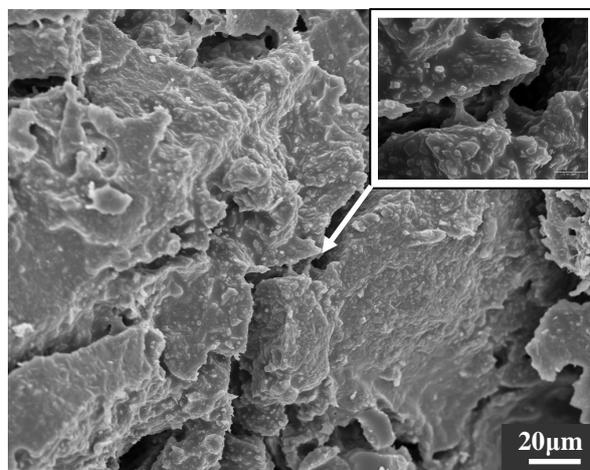
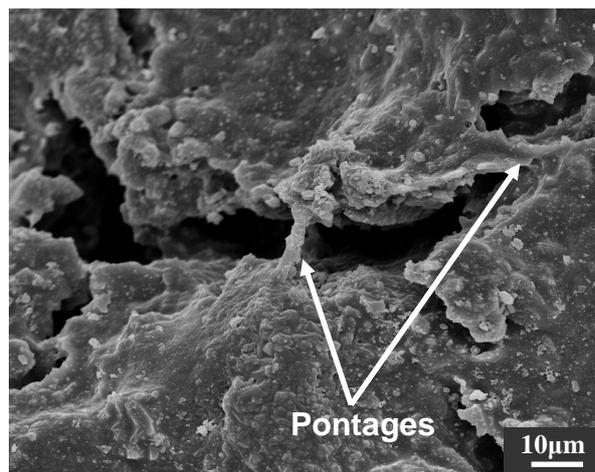
Les observations microscopiques, réalisées sur les faciès de rupture des échantillons rompus en flexion à 900°C (figure 6.10), montrent un phénomène de pontage au niveau des fissures. La présence de ligaments ou ponts massifs est probablement à l'origine du renforcement mécanique observé à la même température.



**Figure 6.8:** Evolution de la contrainte maximale en fonction de la température d'essai ( $T_c=1350^\circ C$ ).



**Figure 6.9** : Evolution de la résistance mécanique en température (Cuisson à T=1400°C).



**Figure 6.10** : Faciès de rupture d'un échantillon rompu à 900°C montrant un pontage au niveau des fissures.

#### 6.1.4.2- Déformation à la contrainte maximale :

La figure 6.11 montre les déformations à la contrainte maximale en compression et en flexion des échantillons cuits à 1350°C. En général, la déformation à la contrainte maximale est presque constante jusqu'à 600 ou 700 °C: 1.6 % en compression et 0.5 % en flexion. Ensuite, elle augmente systématiquement avec la température de l'essai. Avec l'élévation de la température, la viscosité de la phase vitreuse diminue ce qui favorise la déformation. Cette dernière est plus importante dans le cas de la compression, elle vaut presque le double de celle enregistrée en flexion. Lors de ce dernier essai, le matériau est plus sensible à la fissuration et n'autorise que de faibles déformations préalablement à la rupture catastrophique.

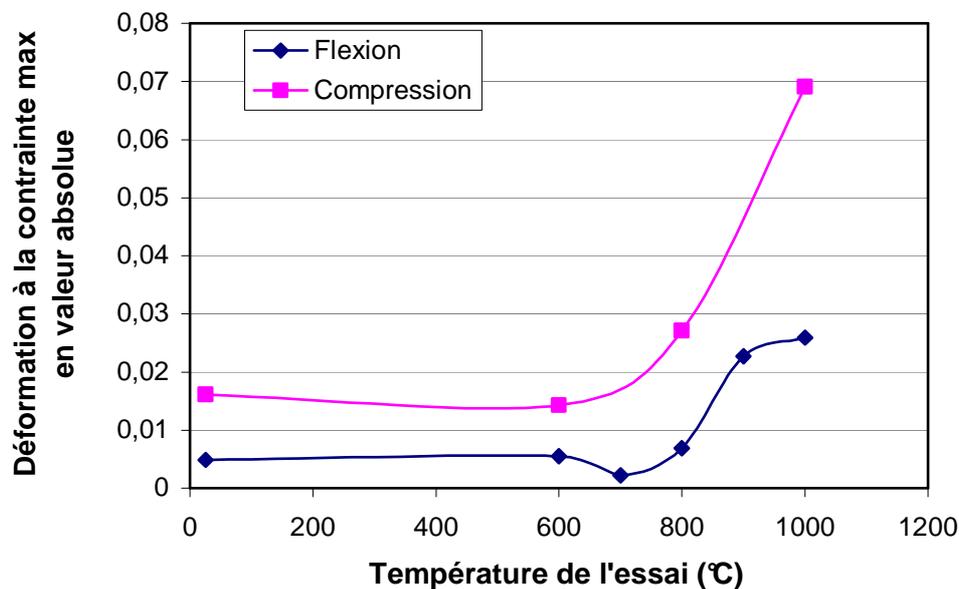


Figure 6.11 : Déformation à la contrainte maximale en fonction de la température d'essai.

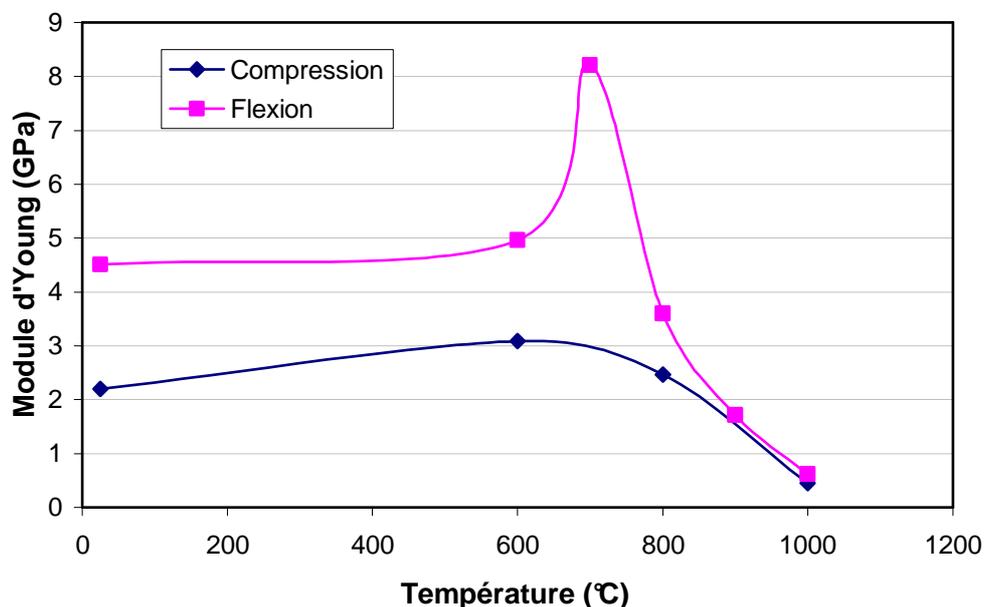
#### 6.1.4.3- Modules d'élasticité :

Sur la figure 6.12, nous avons représenté l'évolution des modules d'Young (compression, flexion) en fonction de la température d'essai. Les valeurs des modules mesurées sont faibles (< 9GPa), et inférieures au module dynamique mesuré à l'ambiante (11.15 GPa). En effet, dans la méthode dynamique on sollicite l'échantillon à de très faibles déformations et de manière très brève ce qui va minimiser l'influence des déformations anélastiques et dépendantes au temps [Simo 00] [Scha 93]. Certains auteurs [Carn 92] [Scha 93] considère le module statique plus représentatif puisqu'en réalité les réfractaires sont soumis à des niveaux de déformations largement supérieures.

Les réfractaires que nous avons élaborés présentent un maximum d'élasticité ou de rigidité vers 700°C, au-delà, le module d'Young chute. La température du maximum de

module d'élasticité est inférieure à celle du maximum de la résistance mécanique de l'ordre de 200°C.

On trouve dans la bibliographie un phénomène similaire de maximum du module statique pour certains réfractaires [Scha 93] [Brad 93]. Ce comportement est souvent attribué à la fermeture des fissures qui va contribuer à l'augmentation du module. Lorsque la température augmente la viscosité de la phase vitreuse diminue et on assiste à une fermeture des fissures induisant, ainsi, une rigidité supérieure. A une certaine température, l'apport de la guérison des fissures ne sera plus capable de contrecarrer la perte de rigidité causée par le ramollissement et l'écoulement de la phase vitreuse.



**Figure 6.12:** Variation du module d'élasticité statique en fonction de la température d'essai.

L'autre remarque, qui peut être tirée de cette figure, est que le module d'Young en compression est plus faible qu'en flexion. Ce classement établi avec ces deux modes de chargement ne correspond pas à celui effectué par H. Lemaistre [Lema 98] et F. Simonin [Simo 00] sur des bétons réfractaires. Les modules en compression ont été trouvés supérieurs. Dans d'autres travaux sur un béton ordinaire, il a été trouvé que les modules d'élasticité en tension et en compression ont des valeurs identiques [Thum 04].

Nos résultats, relatifs aux modules élastiques, concordent avec ceux obtenus par J.M. Robin [Robi 95] sur un réfractaire de Magnésie-Carbone ( $E_{\text{Compression}} < E_{\text{Flexion}} < E_{\text{Traction}} < E_{\text{Ultrasons}}$ ). L'auteur attribue ce classement aux non linéarités ayant lieu dans l'essai de compression.

La micrographie de la figure 6.13 montre un faciès de rupture d'une éprouvette cuite à 1400°C et rompue à 1000°C lors d'un essai de traction indirecte. On note la présence de la mullite sous forme d'aiguilles enchevêtrées et liées par une grande quantité de phase amorphe. Cette morphologie et cette disposition des grains de mullite sont avantageuses pour la résistance mécanique du réfractaire et sa résistance au fluage.



**Figure 6.13:** Faciès de rupture en traction indirecte à 1000°C.

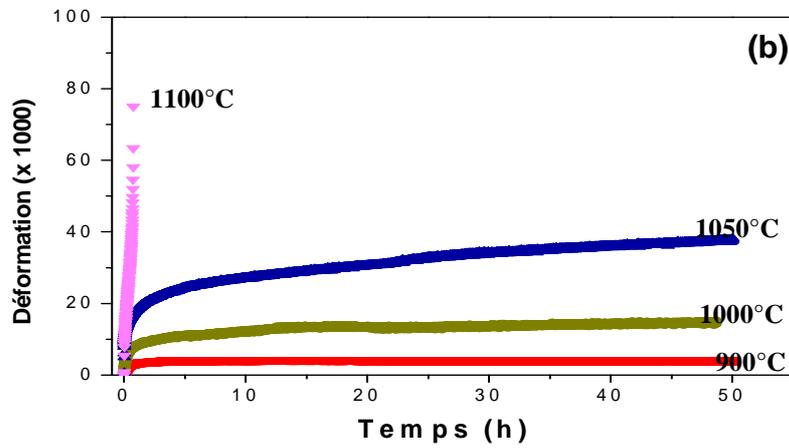
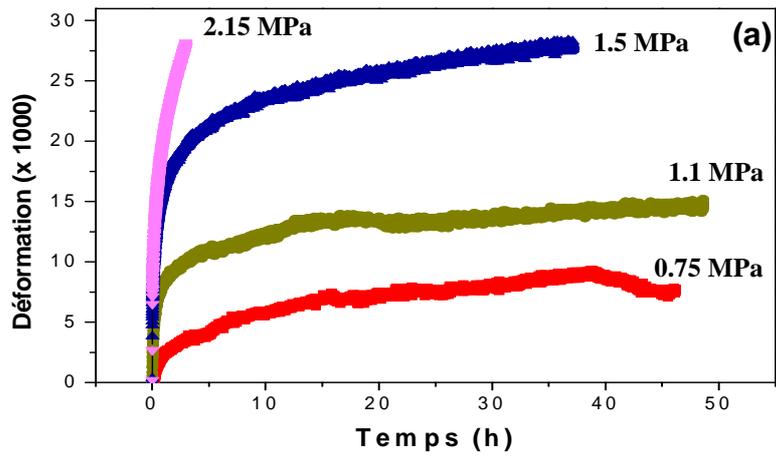
## 6.2- COMPORTEMENT AU FLUAGE:

Les essais de fluage ont été réalisés par flexion trois points. Ils ont été conduits comme suit:

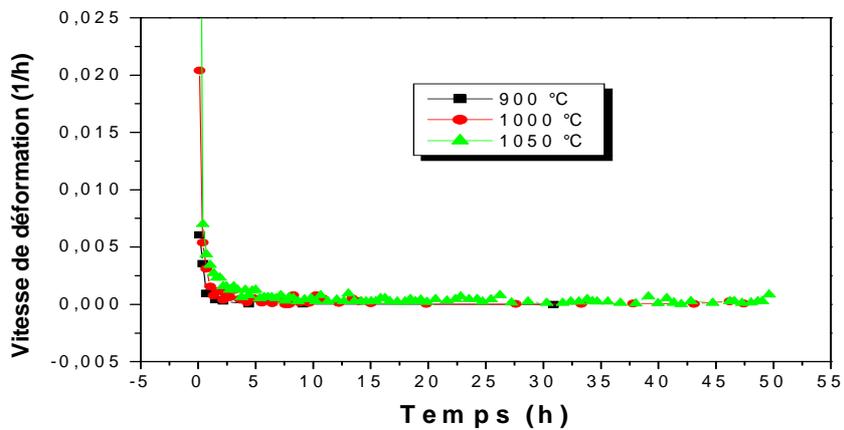
- Entre 900°C et 1100°C sous une contrainte de 1,1 MPa,
- A 1000°C sous des contraintes allant de 0,75 à 2,15 MPa.

Nous rappelons que la contrainte à la rupture en flexion trois points, à 1000°C, est de l'ordre de 12 MPa. Les courbes de la figure 6.14 représentent les courbes de fluage pour différentes contraintes et différentes températures d'essai.

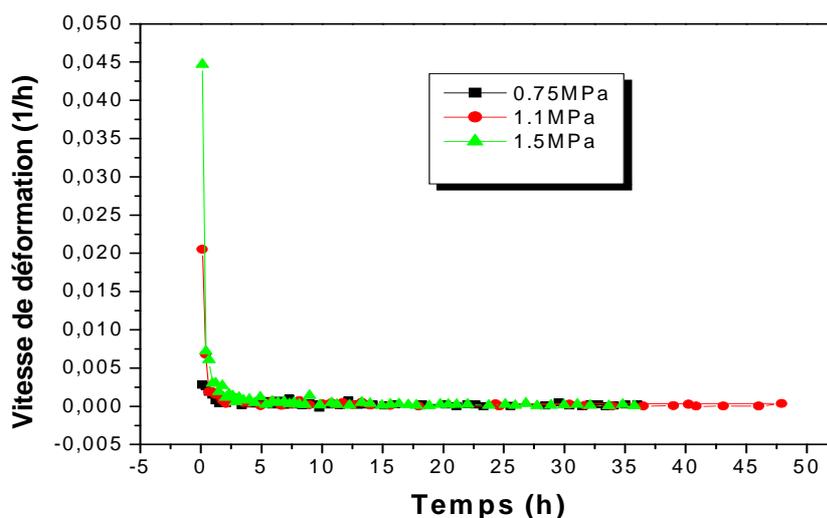
Après une montée très rapide de la déformation (fluage primaire) les courbes ont tendance à avoir une pente constante (fluage stationnaire ou secondaire). Sur certaines courbes, on peut observer des non uniformités. Celles-ci sont souvent rencontrées dans les courbes de fluage des réfractaires commerciaux [Baku 00-2]. Elles sont essentiellement dues à leur nature hétérogène. Sur les figures 6.15 et 6.16 on a tracé les vitesses de fluage, respectivement pour les différentes températures et les différentes contraintes imposées.



**Figure 6.14** : Courbes de fluage : (a) pour différentes charges,  $T=1000\text{ °C}$  ;  
(b) pour différentes températures,  $P=1.1\text{ MPa}$ .



**Figure 6.15**: Vitesse de fluage en fonction du temps pour différentes températures d'essai  
( $P=1.1\text{ MPa}$ ).



**Figure 6.16** : Vitesse de fluage en fonction du temps pour différentes contraintes de chargement ( $T=1000^{\circ}\text{C}$ ).

Il est évident que les vitesses de déformation au début de l'essai sont très élevées et diminuent avec le temps pour atteindre des valeurs constantes après près de 10 heures. Ce stade de constance de la vitesse correspond au stade de fluage secondaire ou stationnaire. Le troisième stade est observé pour des charges ou des températures élevées: à  $1000^{\circ}\text{C}$  pour  $P = 2,15 \text{ MPa}$  et à  $1100^{\circ}\text{C}$  pour  $P = 1,1 \text{ MPa}$ . Ce stade est suivi de la rupture des échantillons testés. Nous notons aussi que les déformations enregistrées sont généralement faibles ( $< 0,05$ ) d'où la validité des calculs faits en utilisant les formules d'Hollenberg.

Dans les deux tableaux 6.1 et 6.2, on a rassemblé les vitesses de fluage stationnaire mesurées pour différentes contraintes et différentes températures.

Pour la mullite dense, on trouve dans la bibliographie différentes valeurs de la vitesse de fluage:

- $V_{(T=1175^{\circ}\text{C}, P=2 \text{ MPa})} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  [Baku 00-1] [Baku 00-2].
- $V_{(T=1200^{\circ}\text{C}, P= 123\text{MPa})} = 2.63 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$  [Torr 97].
- $V_{(T=1100^{\circ}\text{C}, P= 30\text{MPa})} = 3.6 \cdot 10^{-7} \text{ h}^{-1}$  [Rhan 96].

La différence dans ces valeurs est attribuée aux différences ayant lieu dans les mullites testées (microstructure, porosité...), techniques et conditions de mesure. Ces valeurs restent nettement inférieures aux celles mesurées pour notre réfractaire. Donc, la résistance de fluage

mesurée pour notre réfractaire kaolinitique est relativement faible. Cette faiblesse est due à la présence d'un taux relativement important de phase vitreuse et d'une importante porosité.

Contrainte (MPa)	Vitesse de fluage ( $h^{-1}$ )
0.75	$5.75 \cdot 10^{-5}$
1.1	$9.02 \cdot 10^{-5}$
1.5	$16.9 \cdot 10^{-5}$
2.15	$3.58 \cdot 10^{-3}$

**Tableau 6.1:** Vitesses de fluage pour différentes contraintes de chargement, T=1000°C.

Température (°C)	Vitesse de fluage ( $h^{-1}$ )
900	$5.55 \cdot 10^{-6}$
1000	$9.02 \cdot 10^{-5}$
1050	$26.6 \cdot 10^{-5}$
1100	0.031

**Tableau 6.2:** Vitesses de fluage pour différentes températures d'essai, P=1.1 MPa.

Pour un réfractaire du système alumine- silice à 42 % d'alumine, une vitesse de fluage de  $V_{(1350^{\circ}C, P=0.2 \text{ MPa})} = 0.074 \text{ h}^{-1}$  a été mentionnée [Lapo 86]. Si on fait une extrapolation de nos résultats à la contrainte 0.2 MPa et à la température 1350°C, on trouve une vitesse six fois plus grande que cette valeurs. Si on prend en considération le fait que le réfractaire de notre étude contient moins d'alumine, donc moins de mullite et plus de phase vitreuse et tenant compte de l'important effet de la porosité sur la vitesse de fluage (voir figure 3.12), on peut dire que le réfractaire élaboré présente une résistance au fluage satisfaisante.

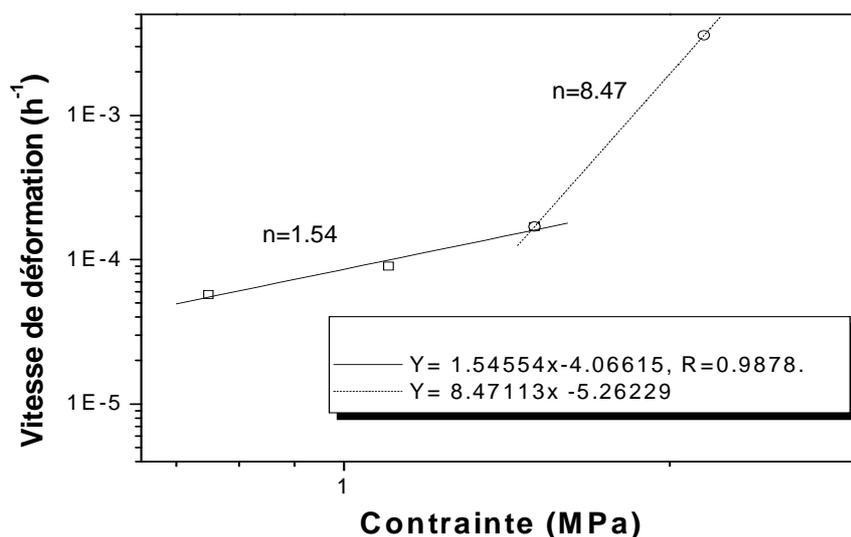
La sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte appliquée est caractérisée par l'exposant de contrainte n. Ce dernier est déterminé en portant la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée en coordonnées logarithmiques (figure 6.17). L'exposant n est directement donné par les pentes des droites obtenues à différentes températures.

Nous remarquons la présence de deux domaines :

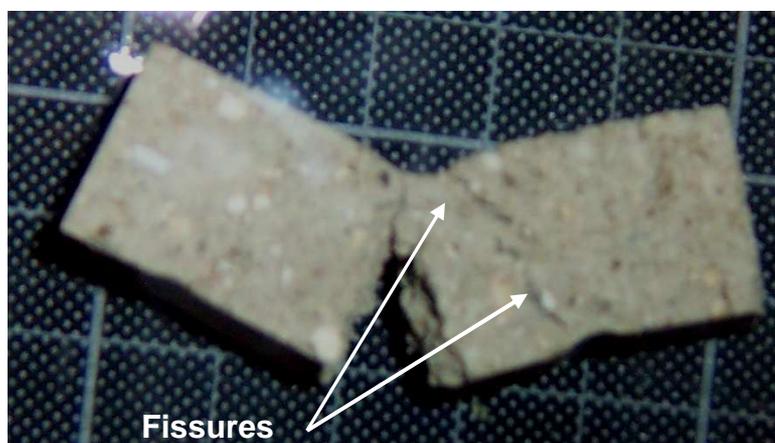
- Pour les faibles contraintes de chargement, l'exposant de contrainte n avoisine 1,54.

La déformation semble être due au glissement et mouvement des grains accommodé par l'écoulement visqueux de la phase vitreuse.

- Pour des charges relativement plus élevées, la rupture des éprouvettes a lieu après quelques minutes et le facteur  $n$  subit une importante augmentation, due à la contribution au fluage de l'endommagement par fissuration. Celle-ci est bien apparente sur la photographie de la figure 6.18.



**Figure 6.17** : Exposant de contrainte  $n$  à la température  $T=1000^{\circ}\text{C}$ .



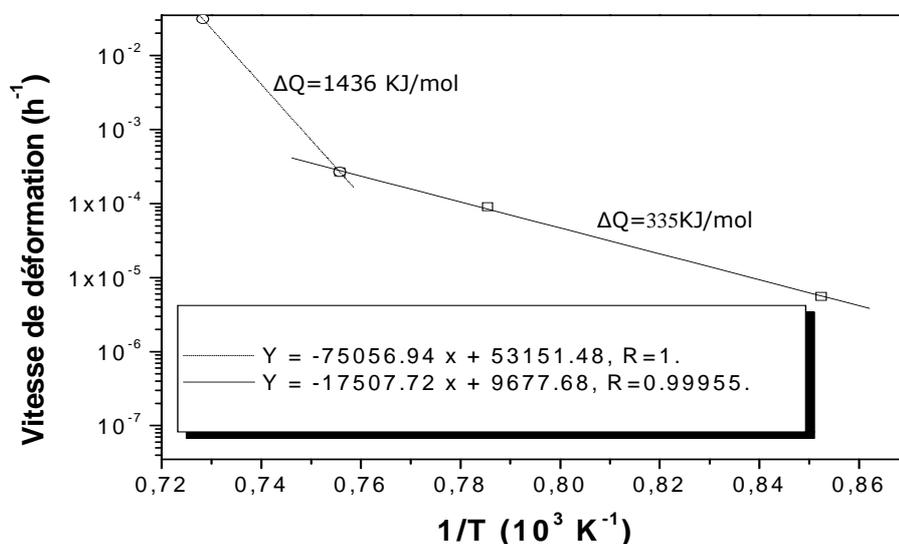
**Figure 6.18** : Echantillon rompu sous 2.2 MPa et endommagement observé.

Sur la figure 6.19, on a tracé la courbe représentant la vitesse de fluage en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température. Nous avons calculé l'énergie d'activation apparente  $Q$ , à partir de la pente de la droite représentant  $-Q/R$ ,  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.31 \text{ J/mol } ^{\circ}\text{K}$ ). L'énergie d'activation, pour les faibles températures ( $\leq 1050^{\circ}\text{C}$ ), obtenue dans cette étude est de l'ordre de  $335 \text{ KJ/mole}$ . Cette valeur

est dans l'intervalle des énergies d'activation mentionnées dans la bibliographie [Cann 83]. Pour des températures plus élevées, la viscosité de la phase intergranulaire chute rapidement, ce qui va accentuer la vitesse de déformation et causer l'accroissement de l'énergie d'activation apparente (1436 KJ/mole). Dans ce cas, la déformation a lieu par le simple écoulement de la phase vitreuse. La croissance de l'énergie d'activation pour les domaines de températures élevées est souvent rencontrée dans la bibliographie [Garo 70] [Gros 91] [Rhan 96].

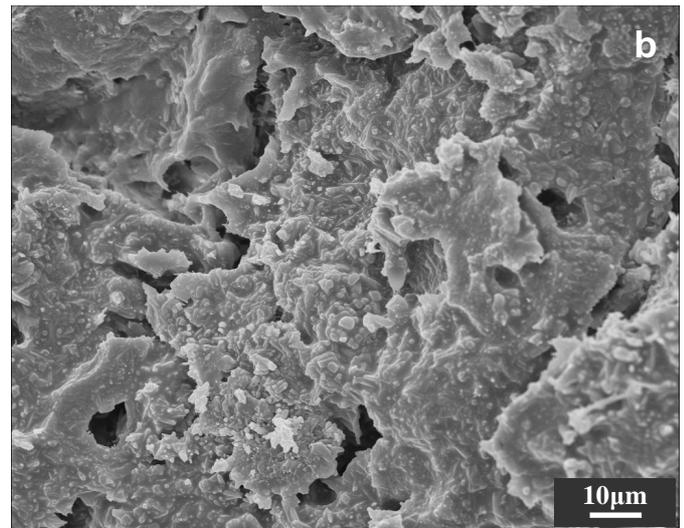
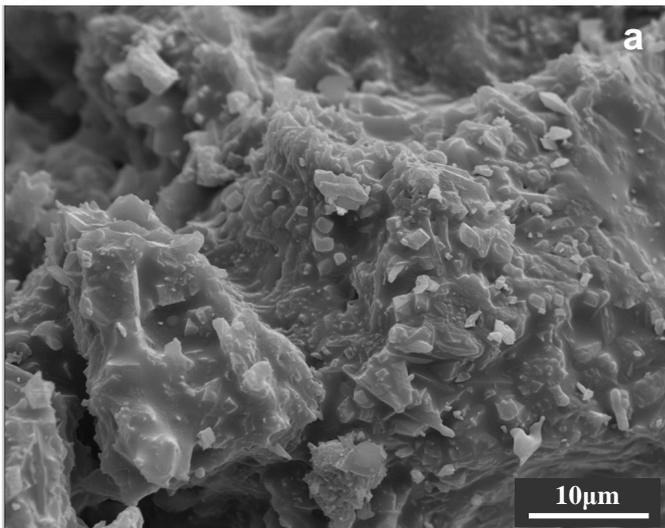
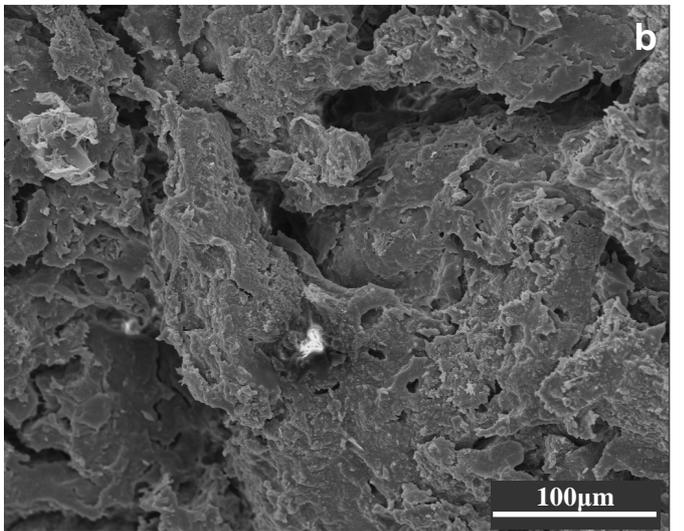
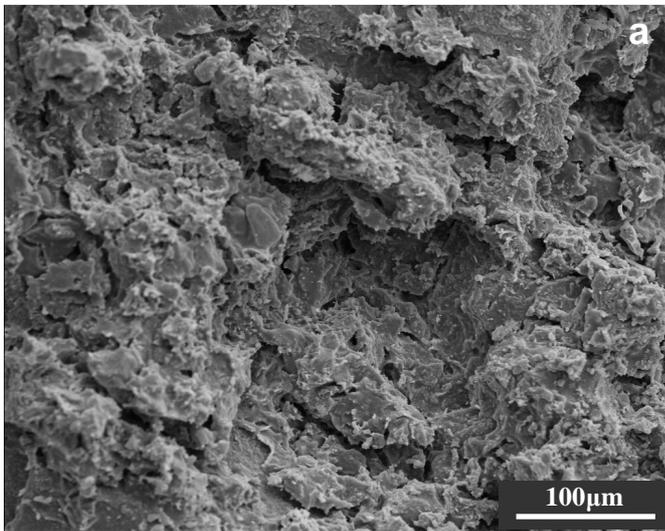
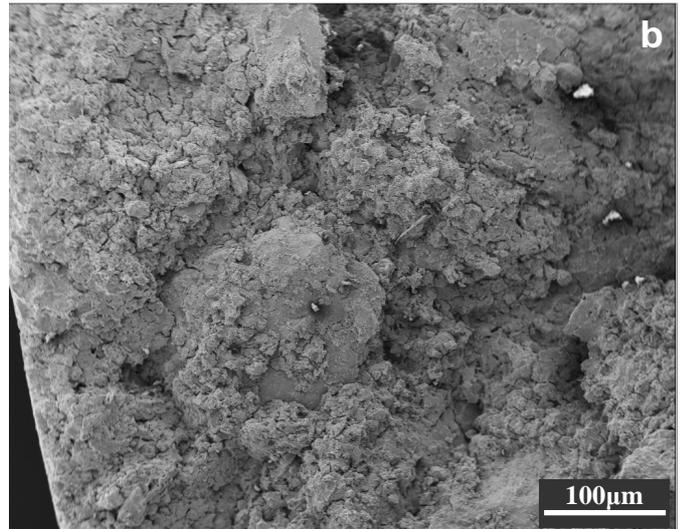
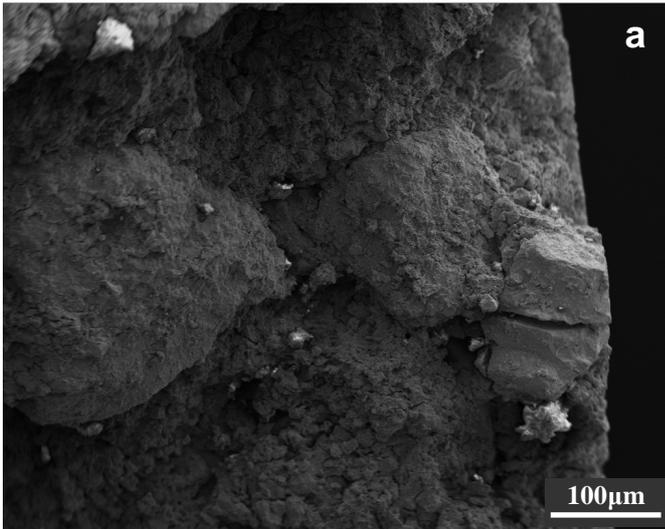
D'après W.R. Cannon [Cann 83], en fonction de la contrainte appliquée et la température de l'essai, des valeurs entre 1 et 1.4 pour le facteur n et des énergies d'activation entre 170 et 700 KJ / mole ont été trouvées pour les réfractaires du système silice- alumine.

Les résultats de fluage présentés, permettent de dire que dans le domaine des faibles contraintes (< 1.5 MPa), le fluage du réfractaire élaboré dépend sensiblement de la contrainte appliquée (n=1.54). Cette sensibilité augmente pour les contraintes supérieures. Pour les basses températures (T<1050°C), le fluage semble moins sensible à la variation de la température, vu la faible énergie d'activation mesurée (145 KJ/mol). Cette sensibilité augmente, au-dessus de la température de 1050°C.



**Figure 6.19** : Energie d'activation apparente pour une contrainte appliquée P=1.1 MPa.

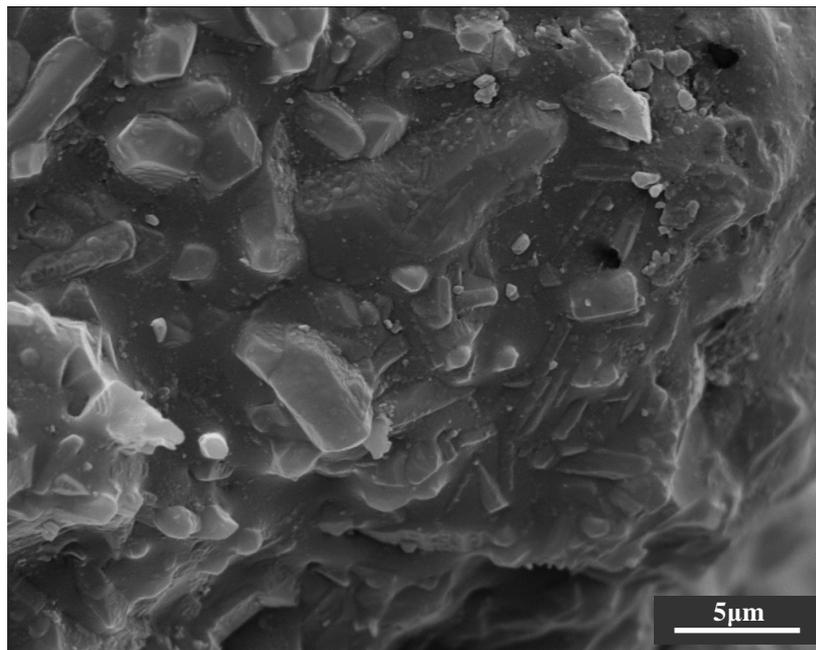
Les éléments de la figure 6.20 montrent les faciès de rupture de la partie soumise en tension (partie inférieure) et celle soumise en compression (partie supérieure) des échantillons testés à 1000°C sous une contrainte égale à 2.15 MPa. On observe des reliefs plus importants sur les faciès de rupture de la zone en tension.



**Figure 6.20** : Faciès de rupture en fluage,  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2.15 \text{ MPa}$  :

(a) Partie tendue, (b) Partie comprimée.

Sur la figure 6.21, on observe un autre faciès de rupture de la zone en tension d'un échantillon testé à 1000°C sous une contrainte de 2.15 MPa. Les grains de mullite à forme irrégulière et à différentes tailles sont extraits de la matrice. Durant la déformation sous la contrainte de tension, les grains de mullite ont tendance à se déchausser de la matrice vitreuse plus déformable et moins résistante ce qui engendre une rupture intergranulaire. On note aussi que les grains de mullite sont complètement mouillés par la phase vitreuse ce qui prouve que c'est l'écoulement visqueux de celle-ci qui gouverne la déformation en fluage.



**Figure 6.21:** Faciès de rupture de la partie soumise en tension dans l'essai de fluage à 1000°C, P= 2.15 MPa.

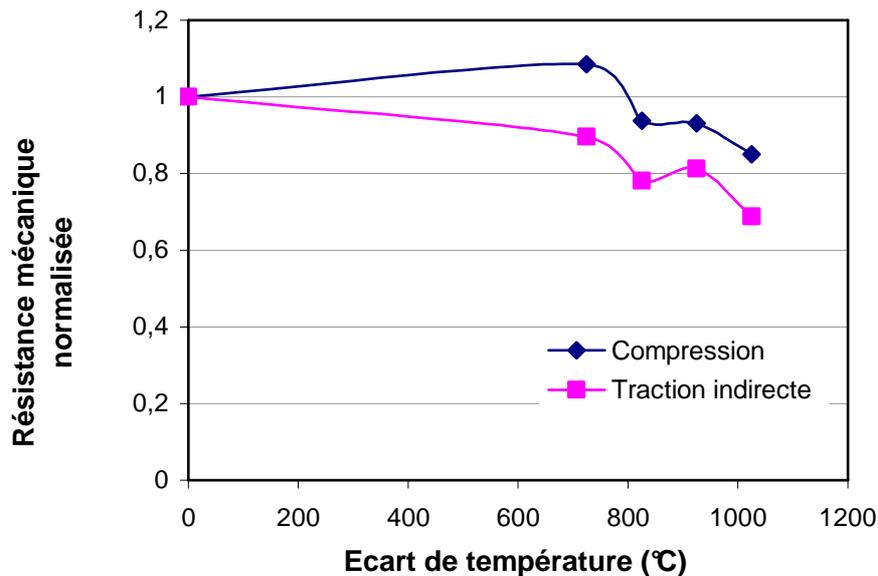
### **6.3- RESISTANCE AUX CHOCS THERMIQUES:**

Nous rappelons que deux types d'essais de chocs thermiques ont été menés sur nos échantillons: L'un à différents écarts de température et l'autre cyclique avec le même écart de température. Seuls les échantillons cuits pendant une heure à 1350°C ont été testés.

#### **6.3.1- Essais avec différents écarts de température $\Delta T$ :**

Les essais de choc thermique ont été effectués, à partir des températures chaudes T=1050°C, T=950°C, T=850°C et T=750°C, par trempe dans l'eau courante à 25°C. L'endommagement des échantillons choqués a été quantifié par la mesure des résistances mécaniques en compression et en traction indirecte. Les résistances mécaniques ont été rapportées à la résistance initiale (de l'état non choqué : 20 MPa pour la compression et 3MPa

pour traction indirecte) et tracées en fonction de l'écart de température sur la figure 6.22. L'écart de température  $\Delta T=725^{\circ}\text{C}$  n'engendre aucun endommagement des éprouvettes testées. L'écart de température  $\Delta T= 825^{\circ}\text{C}$  cause une chute de la résistance mécanique de l'ordre de 10% à 20%. Cet écart de température est l'écart critique  $\Delta T_c$  causant la dégradation partielle du matériau. On note que cet écart est relativement important ce qui accorde au réfractaire élaboré une bonne résistance au choc thermique et que la chute de résistance qui en résulte est relativement faible.



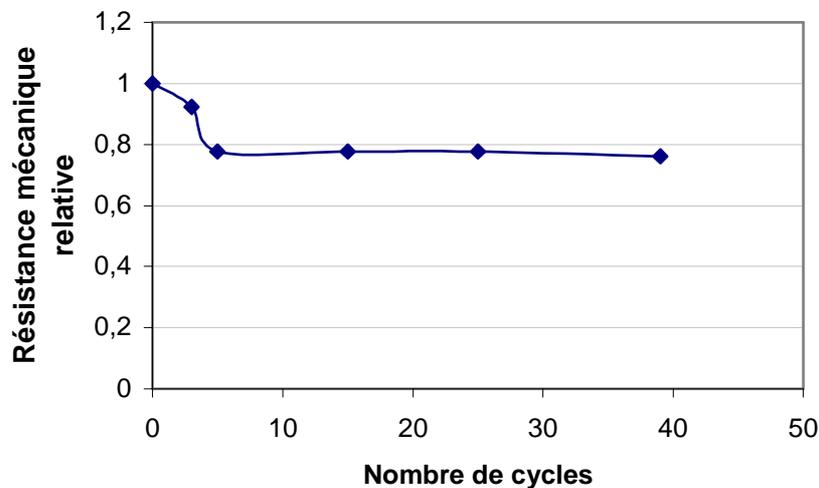
**Figure 6.22:** Résistance mécanique en fonction du choc thermique.

Il a été rapporté dans la bibliographie [Doye 03] [Mign 94] [Peig 91] que si un matériau contient des défauts préexistants, tel est le cas de notre réfractaire, sa résistance mécanique initiale est faible. Après le choc thermique avec un écart de température critique, la résistance mécanique subit une faible chute (matériau résistant à l'endommagement). A l'effet de la fissuration sur la résistance à l'endommagement s'ajoute l'effet bénéfique de la porosité sur les paramètres  $R_{st}$  et  $R''''$  (cas de matériaux présentant une fissuration préalable).

Généralement, on augmente la taille moyenne des fissures préexistantes dans les réfractaires par l'accroissement du diamètre des grains [Doye 03]. Cela justifie l'utilisation courante des grosses particules dans la formulation des réfractaires.

### 6.3.2- Essais de choc thermique cyclique:

Dans les essais de choc thermique cyclique, une trempe dans l'eau courante ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) a été effectuée à partir de la température  $T=950^{\circ}\text{C}$ . La fatigue thermique a été estimée par mesure de la résistance mécanique en compression. Cette dernière a été rapportée à la résistance de l'état non choquée (20 MPa) et tracée en fonction du nombre de cycles (Figure 6.23). L'endommagement des échantillons a lieu durant les cinq premiers cycles par propagation sous critiques des fissures préexistantes. La chute de la résistance mécanique est estimée à 20%. A partir du cinquième cycle, aucune évolution notable n'a été constatée sur la résistance mécanique. En effet, la phase vitreuse contenue dans le réfractaire (proche de 28%) cause une guérison partielle des fissures et un émoussement de leurs extrémités, chaque fois que, l'éprouvette est chauffée. Cela compense la perte en résistance et celle-ci demeure pratiquement constante [Munz 01]. Certains auteurs [Zhu 07] [Ding 06] attribuent ce genre de comportement à l'existence de la porosité. Lorsque la fissure débouche sur un pore, sa propagation s'arrête et la résistance mécanique est moins altérée avec plus de cycles thermiques. Cette hypothèse, semble aussi très probable puisque le présent réfractaire renferme près du 1/3 de son volume totale en porosité.



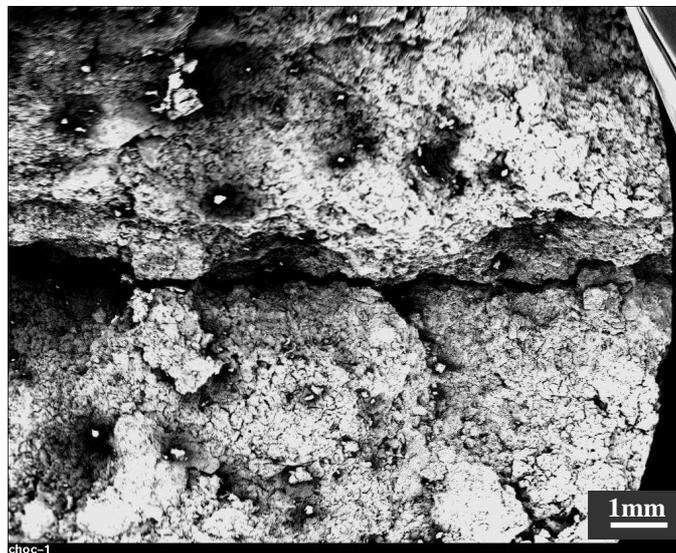
**Figure 6.23:** Contrainte à la rupture en compression en fonction du nombre de cycles du choc thermique ( $T_c=950^{\circ}\text{C}$ ).

Sur les échantillons ayant subi 79 cycles de chocs thermiques nous avons observé des systèmes de fissuration sur l'enveloppe cylindrique et sur les bases des échantillons, sans une totale décohésion (figure 6.24). L'endroit de l'apparition des fissures est dicté par les gradients de contraintes induites lors de la trempe. L'ouverture moyenne de ces fissures mesure  $100\mu\text{m}$

environ (figure 6.25). Les éprouvettes testées ont supporté plus de 80 cycles de chocs thermiques normalisés sans rupture en deux ou plusieurs morceaux. De tels réfractaires sont classés dans les normes avec les bons réfractaires [Alip 79].



**Figure 6.24** : Aspect des éprouvettes cuites pendant 1 heure à 1350 °C et ayant subi 79 cycles de choc thermique ( $\Delta T=925^{\circ}\text{C}$ ).



**Figure 6.25** : Microscopie montrant une fissure causée par 79 cycles de choc thermique ( $\Delta T=925^{\circ}\text{C}$ ).

## **Conclusion générale & perspectives**

## CONCLUSION GENERALE

Le réfractaire, élaboré à partir du kaolin DD3, contient de la mullite aciculaire ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), une phase amorphe riche en silice et une faible quantité de cristobalite. La silice provient de la chamotte et du liant (kaolin brut). A mesure que la température de cuisson augmente, la silice cristalline (cristobalite) est dissoute progressivement dans la phase amorphe. Cette dernière représente 28% (en masse) du réfractaire pour une cuisson effectuée à  $T=1250^\circ\text{C}$  durant 1h et 34% environ pour les échantillons cuits à  $T=1450^\circ\text{C}$ . L'écoulement de la phase amorphe, à haute température, conduit au remplissage des pores ce qui engendre une densification des échantillons. Par conséquent, la résistance mécanique à froid et la rigidité du matériau sont augmentées.

Les basses températures de cuisson ( $1250^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ ) ne favorisent pas de bonnes propriétés mécaniques à froid, car à ces températures, le frittage n'a pas encore eu lieu. Les traitements effectués aux températures supérieures ou égales à  $1450^\circ\text{C}$  conduisent à une porosité moindre menant ainsi à une faible résistance aux chocs thermiques. Ils favorisent, aussi, la formation d'une plus grande quantité de phase vitreuse, dont l'effet à chaud est négatif. Les températures de cuisson intermédiaires ( $1350^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ ) conduisent à des réfractaires présentant des caractéristiques thermomécaniques optimales.

La structure, du réfractaire élaboré à ces températures, est grossière. La porosité totale représente près du tiers de son volume alors que la phase vitreuse est de l'ordre de 30% en masse.

Concernant les propriétés thermomécaniques, le réfractaire obtenu présente un comportement asymétrique entre la traction et la compression soit à l'ambiante ou lors des essais en température. Les déformations à la contrainte maximale et les résistances mécaniques en compression sont supérieures à celles obtenues en flexion. Les modules d'élasticité ont une tendance inverse pour ces deux modes de chargement. Ces comportements sont en relation directe avec le mode de sollicitation des défauts préexistants.

Un maximum de résistance mécanique et de module d'élasticité est obtenu dans l'intervalle  $700-900^\circ\text{C}$ . Ce phénomène est lié à l'évolution de la viscosité de la phase vitreuse.

Les résultats du fluage ont montré que le comportement de ce réfractaire est gouverné par la phase amorphe. Le mécanisme de déformation proposé est le glissement aux joints de grains accommodé par l'écoulement visqueux de la phase vitreuse. Aux hautes températures, la déformation est régie par le simple écoulement de cette phase. Celle-ci est responsable de la

déformation et de la forte vitesse de fluage enregistrées. Aux fortes charges, les processus d'endommagement entrent en jeu et le troisième stade du fluage est rapidement atteint.

Le réfractaire élaboré résiste bien au choc thermique grâce à la présence d'une importante porosité et une importante quantité de phase vitreuse.

## **PERSPECTIVES**

Les résultats obtenus montrent que la température maximale d'utilisation, du réfractaire élaboré, ne peut dépasser 1000°C. L'excès de silice vitreuse dans sa structure est à l'origine de cette limite. Afin de remédier à cette situation et d'améliorer les performances du réfractaire, nous proposons l'ajout d'alumine dans la formulation de départ. Cette alumine se combinera à l'excès de silice pour former une mullite secondaire. Par conséquent, la réflectivité et les caractéristiques thermomécaniques seront améliorées.

Pour s'affranchir de l'étape de façonnage du réfractaire, la possibilité du remplacement du liant argileux par un liant hydraulique alumineux est une solution adéquate.

Nous pensons aussi que d'autres essais peuvent compléter la caractérisation thermomécanique :

- Dans la plupart des utilisations, les réfractaires sont soumis à des sollicitations thermo-chimiques sous l'action d'agents corrosifs divers (solide, liquide, gaz). La détermination de leur résistance à la corrosion semble d'une importance vitale, surtout lorsque la porosité du réfractaire est importante.

- La connaissance de la conductivité thermique et du coefficient de dilatation thermique est indispensable pour ce type de matériaux.

## **Références bibliographiques**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [**Absi 04**] J. Absi, J. C. Glandus, Improved method for severe thermal shocks testing of ceramics by water quenching, *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, Vol. 24, pp. 2835–2838.
- [**Acha 03**] S. Achari, L. N. Satapathy, Mullite-Based refractories for molten-Metal applications, *American Ceramic Society Bulletin*, (March 2003), Vol. 82, N° 3.
- [**Akse 02**] C. Aksel, The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina-mullite refractory materials, *Materials Letters*, 2002, Vol. 57, pp. 708-714.
- [**Akse 03**] C. Aksel, The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials, *Ceramics international*, 2003, Vol. 29, pp. 183-188.
- [**Alip 79**] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Editions Septima, Paris, 1979, 612p.
- [**Alte 03**] H. Altenbach, Topical problems and applications of creep theory, *International Applied Mechanics*, 2003, Vol. 39, No. 6, pp. 631-654.
- [**Ande 98**] T. Andersson, D. J. Rowcliffe, Thermal Cycling of Indented Ceramic Materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, Vol. 18, pp. 2065-2071.
- [**Andr 06**] F. Andreola , E. Castellini, J. M. F. Ferreira , S. Olhero , M. Romagnoli, Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions, *Applied Clay Science*, 2006, Vol. 31, pp. 56–64.
- [**Anez 04**] C. G. Aneziris, F. Homola and D. Borzov, Material and Process Development of Advanced Refractories for Innovative Metal Processing, *Advanced Engineering Materials*, 2004, Vol. 6, No.7, pp. 562-568.
- [**Anto Te**] F. S. Antonin, *Essais de fluage*, *Techniques de l'ingénieur*, M140.
- [**Ants 01**] V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. Y. Bekker, N. O. Makarova and V. I. Karmanov, A Comparative Characterization of Kaolins of Provenance from the Prosyanovskoe and Kyshtymkoe Deposits Subjected to Mechanochemical Activation in an Aqueous Medium, *Refractories and Industrial Ceramics*, 2001, Vol.42, Nos.9-10, pp. 369-371.
- [**Arel 02**] A. R. de Arellano-Lopez, J. J. Melendez-Martinez, T. A. Cruse, R. E. Koritala, J. L. Routbort, K. C. Goretta, Compressive creep of mullite containing  $Y_2O_3$ , *Acta Materiala*, 2002, Vol. 50, pp. 4325-4338.
- [**Bala 02**] S. Balasubramanian, D. J. Shanefield, and D. E. Niesz, Effect of Internal Lubricants on Defects in Compacts Made from Spray-Dried Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, Vol. 85 [1], pp. 134-38.

**[Bald 98]** A. Baldan, On the creep rupture life prediction, *Journal of Materials Science*, 1998, Vol. 33, pp. 3629-3637.

**[Bake 06]** T. J. Baker, J. Zimba, E. T. Akpan, I. Bashir, C. T. Watola, W. O. Soboyejo, Viscoelastic toughening of aluminosilicate refractory ceramics, *Acta Materialia*, 2006, Vol. 54, pp. 2665–2675.

**[Baku 00-1]** V. S. Bakunov, A. V. Belyakov, Role of Structural Characteristics in High-Temperature Creep of Ceramics, Refractories and Industrial Ceramics, 2000, Vol.41, Nos. 9-10.

**[Baku 00-2]** V. S. Bakunov, A. V. Belyakov, Creep and Structure of Ceramics, *Inorganic Materials*, 2000, Vol. 36, No. 12, pp. 1297-1301.

**[Baud 02]** C. Baudin, M. P. Villar, Microstructural and microchemical analysis of the creep damage in mullite tested in flexure, *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, Vol. 22 pp. 2647-2655.

**[Benr 05]** M. R. Ben Romdhane, Nouveaux auxiliaires organiques pour le pressage de poudres d'alumine atomisées, Thèse de Doctorat de L'université de Limoges et de l'université de Sfax, 2005.

**[Bent 98]** A. Bentayeb, M. El Morabit, A. Yacoubi, H. Atmani, Y. Noak, A. Nadiri, Electrochemical and Rheological Behavior of a Moroccan Clay Powder in Concentrated Aqueous Suspensions, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 1998, Vol. 23, pp. 165-168.

**[Beze 06]** L. M. Bezerril, C. L. de Vasconcelos, T. N. C. Dantas, M. R. Pereira, J. L. C. Fonseca, Rheology of chitosan-kaolin dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, 287, pp. 24–28.

**[Bich 05]** C. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon (France), 2005.

**[Blan 98-1]** C. R. Blanchard, R. A. Page, The measurement of compressive creep deformation and damage mechanisms in a single-phase alumina, Part I Grain boundary sliding, *Journal of Materials Science*, 1998, Vol. 33, pp. 5037-5047.

**[Blan 98-2]** C. R. Blanchard, R. A. Page, S. Spooner, The measurement of compressive creep deformation and damage mechanisms in a single-phase alumina, Part II Correlation of creep cavitation and grain boundary sliding, *Journal of Materials Science*, 1998, Vol. 33, pp. 5049-5058.

**[Boch 01]** P. Boch, J. P. Bonnet, A. Bouquillon, T. Chartier, J. M. Gaillard, P. Goursat, *Matériaux et processus céramiques*, Edition Hermes Science, 2001, 287p.

**[Bouc 05]** M. L. Bouchetou, J. P. Ildefonse, J. Poirier, P. Daniellou, Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance, *Ceramics International*, 2005, Vol.31, pp. 999–1005.

**[Bout 95]** J. Bouton, Caractérisation rhéologique des suspensions et pâtes céramiques, L'industrie Céramique et Verrière, 11/95, N° 909, pp. 729-734.

**[Brad 93]** R. C. Bradt, Elastic moduli, Strength and Fracture Characteristics of Refractories, Key Engineering Materials, 1993, Vol. 88, pp. 165-192.

**[Brin 59-1]** G. W. Brindley and M. Nakahira, The kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A survey of outstanding problems, J. Am. Ceram. Soc., 1959, Vol. 42, pp. 311-314.

**[Brin 59-2]** G. W. Brindley and M. Nakahira, The kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin, J. Am. Ceram. Soc., 1959, Vol. 42, pp. 314-318.

**[Brin 59-3]** G. W. Brindley and M. Nakahira, The kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases, J. Am. Ceram. Soc., 1959, Vol. 42, pp. 319-324.

**[Bris 97]** B. J. Briscoe, N. Ozkan, Compaction behaviour of agglomerated alumina powders, Powder Technology, 1997, Vol. 90, pp. 195-203.

**[Brow 85]** I. W. M. Brown, K. J. D. MacKenzie, M. E. Bowden, and R. H. Meinhold, Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  Solid-State Nuclear Magnetic Resonance: II, High-Temperature Transformations of Metakaolinite, J. Am. Ceram. Soc., 1985, Vol. 68 [6], pp. 298-301.

**[Caba 94]** F. Cabannes, Comportement des réfractaires en service industriel, Séminaire COMETT, 21-25 Novembre 1994.

**[Cann 83]** W. R. Cannon, T. G. Langdon, Review Creep of ceramics, Part1 Mechanical characteristics, Journal of Materials Science, 1983, Vol. 18, pp. 1-50.

**[Cann 88]** W. R. Cannon, T. G. Langdon, Review Creep of ceramics, Part 2: An Examination of flow mechanisms, Journal of Materials Science, 1988, Vol. 23, pp. 1-20.

**[Carb 97]** X. Carbonneau, Etude des propriétés thermomécaniques de mullite Zircone et de Zircon, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon (France), 1997.

**[Carn 92]** S. C. Carniglia and G. L. Barna, Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, N. J., 1992. pp. 280-544.

**[Cast 01]** O. Castelein, R. Guinebrière, J. P. Bonnet, P. Blanchart, Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin, J. Euro. Ceram. Soc., 2001, Vol. 21, pp. 2369-2376.

**[Chak 95]** A. Chakri, Elaboration et caractérisation des briques réfractaires de chamotte à partir des matières premières locales, Thèse de Magister, Université de Sétif (Algérie), 1995.

**[Chak 03]** A. K. Chakraborty, DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region, Thermochemica Acta, 2003, Vol. 398, pp. 203-209.

- [**Chan 93**] K. S. Chan, R. A. Page, Creep Damage development in structural Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, Vol. 76 [4], pp. 803-26.
- [**Chen 90**] C. F. Chen, T. J. Chuang, Improved Analysis for Flexural Creep with Application to Sialon Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, Vol. 73 [8], pp. 2366-73.
- [**Chen 97**] P. Y. Chen, M. L. Lin, Z. Zheng, On the origin of the name kaolin and kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China, *Applied Clay Science*, 1997, Vol. 12, pp.1-25.
- [**Chen 00-1**] D. Chen, M. E. Sixta, X. F. Zhang, L. C. De Jonghe, R. O. Ritchie, Role of the grain-Boundary phase on the elevated-temperature strength, toughness, fatigue and creep resistance of silicon carbide sintered with Al, B and C, *Acta Mater.*, 2000, Vol. 48, pp. 4599-4608.
- [**Chen 00-2**] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceramics international*, 2000, Vol. 26, pp. 715-720.
- [**Chen 02**] C. Y. Chen and W. H. Tuan, Evolution of Mullite Texture on Firing Tape-Cast Kaolin Bodies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, Vol. 85 [5], pp. 1121-26.
- [**Chen 04**] Y. F. Chen, M. C. Wang, M. H. Hon, Phase Transformation and Growth of mullite in kaolin ceramics, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2004, Vol. 24, pp. 2389-2397.
- [**Cher 95**] J. L. Chermant, Creep behavior of ceramic matrix composites, *Silicates Industriels* 1995/9-10, pp. 261-273.
- [**Cher 84**] J. L. Chermant, F. Osterstock, Céramiques thermomécaniques: I- Propriétés thermiques et comportement à la rupture et en fluage, *L'industrie Céramique*, N° 788 (11/84), pp. 727-737.
- [**Cher 89**] J. L. Chermant, *Les céramiques thermomécaniques*, Presses du CNRS, 1989, 201p.
- [**Choi 02**] H. J. Choi, J. G. Lee, Synthesis of Mullite Wiskers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, Vol. 85 [2], pp. 481-83.
- [**Chua 86**] T. J. Chuang, Estimation of power-law creep parameters from bend test data, *Journal of Materials Science*, 1986, Vol. 21, pp. 165-175.
- [**Chua 88**] T. J. Chuang, S. M. Wiederhorn, Damage-Enhanced Creep in a Siliconized Silicon Carbide: Mechanics of Deformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, Vol.71 [7], pp. 595-601.
- [**Cohr 84**] H. Cohrt, G. Grathwohl, F. Thummler, Non-Stationary Stress Distribution in a Ceramic Bending Beam during Constant Load Creep, *Res. Mechanica*, 1984, Vol. 10, pp. 55-71.
- [**Coll 00**] M. Collin, D. Rowcliffe, Analysis and Prediction of Thermal Shock in Brittle Materials, *Acta Mater.*, 2000, Vol. 48, pp. 1655-1665.

- [Coop 86]** B. Coope, An Introduction to refractories, Raw Materials for the Refractories Industry, Ed. by Industrial Minerals (2<sup>nd</sup> Ed), 1986, pp.7-13.
- [Cous 99]** P. Coussot, C. Ancey: Rhéophysique des pâtes et des suspensions, EDP Sciences (France), 1999, 264 p.
- [Cous 02]** P. Coussot, J. L. Grossiord, Comprendre la rhéologie de la circulation du sang à la prise du béton, EDP Sciences (France), 2002, 221 p.
- [Cunh 06]** F. O. Cunha, M. L. Torem, J. C. D'Abreu, On the fundamentals of kaolin rheology applied to the paper industry, Minerals Engineering, 2006, Vol.19, pp. 1462–1464.
- [Cutl 57]** I. B. Cutler, Strength Properties of Sintered Alumina in Relation to Porosity and grain size, Journal of the American Ceramic Society, January 1957, Vol. 40, No. 1, pp. 20-23.
- [Davi 85]** T. W. Davies, R. M. Hooper, Structural changes in kaolinite caused by rapid dehydroxylation, Journal of Materials Science Letters, 1985, Vol. 4, pp. 39-42.
- [Desc 97]** P. Descamps, M. Poorteman, F. Cambier, Thermomechanical Properties and Creep of mullite from Rapidly Quenched Powders, Key Engineering Materials, 1997, Vols.132-136, pp.595-598.
- [DIN 69]** Norme DIN 51 068 : Essais des matières premières et matériaux céramiques, détermination de la résistance au choc thermique, procédé de la trempe à l'eau appliqué aux produits réfractaires, Octobre 1969, 5 p.
- [Ding 00]** D. R. Dinger, One-Dimensional Packing of Spheres, Part II, The American Ceramic Society Bulletin, April 2000, pp.83-91.
- [Dona 92]** K. Y. Donaldson, A. Venkateswaran, D. P. H. Hasselman, Observations on the crack-enhanced creep-fracture of polycrystalline alumina with a glassy grain-boundary phase, Journal of Materials Science, 1992, Vol. 27, pp. 4501-4510.
- [Dous Te]** H. Le Doussal, Céramiques réfractaires, Techniques de l'ingénieur, A 7300.
- [Dous 77]** H. Le Doussal, Application de la mécanique de la rupture à l'étude du comportement des réfractaires industriels soumis à des sollicitations thermomécaniques sévères, Bulletin de la Société Française de Céramique, E1-E2/ D44-D46, Communication faite à la 9<sup>ème</sup> Conférence Européenne « Science of Ceramics », 13-16 novembre 1977, Volume 9.
- [Doye 03]** N. T. Doyen, Etude Expérimentale et Numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [Dryd 00]** J. R. Dryden, On the creep in ceramics due to a viscous grain boundary phase, Journal of the Mechanics and Physics of solids, 2000, Vol. 48, pp. 2115-2135.

**[Dubo 95]** J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, R. Gardon, High-temperature transformation in kaolinite : the role of the cristallinity and of the firing atmosphere, Applied Clay Science, 1995, Vol. 10, pp. 187-198.

**[Dutt 88]** S. K. Dutta, A. K. Mukhofadhyay, and D. Chakraborty, Assesment of Strength by Young's Modulus and Porosity: A Critical Evaluation, J. Am. Ceram. Soc., 1988, Vol. 71 [11], pp. 942-47.

**[Embl 92]** H. G. Emblem and G. K. Sargeant, Preparation and Properties of Mullite Grain, Silicates Industrials, 1992/5-6, pp. 63-67.

**[Eudi Te]** M. Eudier, Fabrication des produits frittés, Techniques de l'ingénieur, M864.

**[Evan 75]** A. G. Evans, Thermal shock fracture in ceramic materials, Proc. Brit. Ceram. Soc., 1975, Vol. 25, pp. 217-235.

**[Ewsu 03]** K. G. Ewsuk, J. G. Arguello, D. N. Bencoe, D. T. Ellerby, S. J. Glass and D. H. Zeuch, J. Anderson, Characterizing Powders for Dry Pressing, Sintering, American Ceramic Society Bulletin, May 2003, Vol.82, No.5, pp. 41-47.

**[Farc 01]** F. Farcas, P. Touzé, La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 230, Janvier-Février 2001- Réf. 4350 - pp. 77-88.

**[Fant 00]** G. Fantozzi, J. Chevalier, C. Olagnon, J. L. Chermant, Creep of Ceramic Matrix Composites, Comprehensive Composite Materials, A Kelly and C. Zweden Eds, Elsevier, 2000, Vol. 4 – Chap. 6, pp.115-162.

**[Ferb 90]** M. K. Ferber, M. G. Jenkins, V. J. Tennery, Comparison of Tension, Compression, and Flexure Creep for Alumina and Silicon Nitride Ceramics, Ceram. Eng. Sci. Proc., 1990, Vol. 11 [7], pp. 1028-1045.

**[Fett 88]** T. Fett, D. Munz, Measurement of Transient and stationary Creep of HPSN in Bending, Int. J. High Technology Ceramics, 1988, Vol. 4, pp. 281-288.

**[Fett 88-2]** T. Fett, K. Keller, D. Munz, An analysis of the creep of hot pressed silicon nitride in bending, J. Mater. Sci. 1988, Vol. 23, pp. 467-474.

**[Fett 92]** T. Fett, Measurement of Nonsymetric Creep in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Glass Phase, J. Am. Ceram. Soc., 1992, Vol. 75 [6], pp. 1691-93.

**[Finn 66]** I. Finnie, Method for predicting Creep in Tension and Compression from Bending Tests, J. Amer. Ceram. Soc., 1966, Vol.49, N°4, pp. 218-220.

**[Gaba 99]** C. M. D. Gabaude, M. Guillot, J. C. Gautier, P. Saudemon and D. Chulia, Effect of True density, Compacted Mass, Compression Speed, and Punch Deformation on The Mean Yield Pressure, Journal of Pharmaceutical Sciences, July 1999, Vol. 88, No 7, pp. 725-730.

**[Garc 02]** V. J. Garcia, C. H. Schilling, Advances in the Modeling and Measurement of Drained Compressibility, J. Am. Ceram. Soc., 2002, Vol. 85 [9], pp. 2200–208.

- [Garo 70]** F. Garofalo, Déformation et rupture par fluage, Dunod-Paris-1970, 256 p.
- [Gazu 04]** M. F. Gazula, M. P. Gomez, A. Barba and J. C. Jarque, Characterization of ceramic oxide refractories by XRF and XRD, X-Ray Spectrom, 2004, Vol. 33, pp. 421-430.
- [Gett 96]** Ravindra Gettu, B. Mobasher, S. Carmona, and D. C. Jansen, Testing of Concrete Under Closed-Loop Control, Advan. Cem. Bas. Mat., 1996, Vol. 3, pp. 54-71.
- [Gono 01]** M. Gonon, G. Fantozzi, H. Osmani, M. Hamidouche, M. A. Madjoubi, K. Loucif, N. Bouaouadja, Etude de la transformation de trois nuances de kaolin en fonction de la température, Silicates Industriels, 2001, Vol. 65, 11-12, pp. 119-124.
- [Gree 98]** D. J. Green, An Introduction to mechanical properties of ceramics, Cambridge university press, UK, 1998, 336 p.
- [Gros 91]** H. Gros, Etude du comportement en fluage haute température de céramiques à base d'Alumine, Mullite et Zircon, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1991.
- [Hami 92]** M. Hamidouche, Comportement thermomécanique de la mullite et de la mullite-zircone, Thèse de Magister, Université de Sétif, 1992.
- [Hami 02]** M. Hamidouche, Etude de la résistance au choc thermique, à la fatigue thermique et au fluage des céramiques à base de zircon et de mullite, Thèse de Doctorat d'état, Université de Sétif (Algérie), 2002.
- [Hami 03]** M. Hamidouche, N. Bouaouadja, C. Olagnon, G. Fantozzi, Thermal shock behaviour of mullite ceramic, Ceramics International, 2003, Vol. 29, pp. 599-609.
- [Harb 92]** Handbook of Refractory Practice, First Edition, Harbison-Walker Refractories, 1992.
- [Hass 83]** D. P. H. Hasselman, Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics, Journal of The American Ceramic Society, 1969, Vol. 52, No. 11, pp. 600-604.
- [Hass 83]** D. P. H. Hasselman, A. Venkateswaran, Role of cracks in the creep deformation of brittle polycrystalline ceramics, Journal of Materials Science, 1983, Vol. 18, pp. 161-172.
- [Hild 01]** B. Hildmann, H. Ledbetter, S. Kim, H. Schneider, Structural Control of Elastic Constants of Mullite in Comparison to Sillimanite, J. Am. Ceram. Soc., 2001, Vol. 84 [10], pp. 2409-14.
- [Hild 04]** B. Hildmann and H. Schneider, Heat Capacity of Mullite: New Data and Evidence for a High-Temperature Phase Transformation, J. Am. Ceram. Soc., 2004, Vol. 87 [2], pp. 227-34.
- [Holl 71]** G. W. Hollenberg, G. R. Terwilliger, and R. S. Gordon, Calculation of stresses and strains in Four-Point Bending Creep Tests, Journal of The American Ceramic Society, 1971, Vol.54, N°4, pp. 196-199.

- [Holm 01]** J. L. Holm, Kaolinites-mullite transformation in different  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems: Thermo-analytical studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, Vol. 3, pp. 1362-1365.
- [Hugh 79]** J. C. Hughes, The effect of experimental conditions on the 950°C kaolinite exotherm in some tropical soil clays, *Clay Minerals*, 1979, Vol. 14, pp. 21-28.
- [Ilde 97]** J. P. Ildefonse, V. Gabis, F. Cesbron, Mullitization of Andalusite in Refractory Bricks, *Key Engineering Materials*, 1997, Vols. 132-136, pp. 1798-1801.
- [Jast 87]** Z. D. Jastrzebski, *The nature and Properties of Engineering Materials*, John Willey & Sons Inc., 3<sup>rd</sup> Edition, 1987, pp. 338-362.
- [Jaku 98]** K. Jakus, S. M. Wiederhorn, Creep Deformation of Ceramics in Four-Point Bending, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, Vol. 71 [10], pp. 832-36.
- [Jian 00]** W. WU, G. Jiang, R. H. Wagoner and G. S. Daehn, Experimental and Numerical Investigation of Idealized Consolidation Part 1: Static Compaction, *Acta Mater.*, 2000, Vol. 48, pp. 4323–4330.
- [Jin 99]** Q. Jin, D. S. Wilkinson, G. C. Weatherly, The contribution of viscous flow to creep deformation of silicon nitride, *Materials Science and Engineering*, 1999, A 271, pp. 257-265.
- [Joue 01]** C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris, 2001, 657 p.
- [Kalp 84]** S. Kalpakjian, *Manufacturing Process for Engineering Materials*, Addison-Wisley Publishing Company, 1984, 839 p.
- [Kim 05]** Y-W. Kim, H-D. Kim, C. B. Park, Processing of Microcellular Mullite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, Vol. 88 [12], pp. 3311–3315.
- [King 55]** W. D. Kingery, Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials, *Journal of The American Ceramic Society*, 1955, Vol. 38, No. 1, pp. 3-15.
- [King 75]** W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, second edition, John Wiley & Sons, 1975, 1032 p.
- [King 02]** A.G.King, *Ceramic technology and processing*, Ed. Noyes Public., 2002, 512 p
- [Klem 97]** U. Klemm, D. Sobek, B. Schöne & J. Stockmann, Friction Measurements during Dry Compaction of Silicon Carbide, *Journal of the european ceramic society*, 1997, Vol. 17, pp. 141-145.
- [Koll 02]** M. Kolli, M. Hamidouche, K. Loucif, H. Osmani, M/A. Majoubi, N. Bouaouadja, M. Gonon, G Fantozzi, Caractérisation Rhéologique des kaolins de Djebel Debbagh, 6ème Congrès de la Société Algérienne de Chimie "SAC'2002", CA 6-62.

- [Koll 07-1]** M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier, Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, *Ceramics International*, 2007, Vol. 33, pp. 1435–1443.
- [Koll 07-2]** M. Kolli, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, J. Chevalier, G. Fantozzi, Comportement mécanique d'un réfractaire à base du kaolin d'Algérie, *Revue Sciences Technologies et Développement (ANDRU)*, 2007, N° 1, pp. 150-161.
- [Koll 07-3]** M. Kolli, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, G. Fantozzi, J. Chevalier, Thermomechanical Characterization of a Refractory Based on a Kaolin Extracted from Djebel Debbagh (Algeria), 10<sup>th</sup> International Conference of the European Ceramic Society, June 17-21, 2007, Berlin.
- [Ková 99]** J. Kováčik, Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials, *Journal of Materials Science Letters*, 1999, Vol. 18, pp. 1007-1010.
- [Krau 90]** R. F. Krause, Jr. et T. J. Chuang, A test method for tensile creep of structural ceramics using flexure beams, 7<sup>th</sup> CIMTEC, Italy, juin 24-30, 1990.
- [Kuan 97]** X. Kuang, G. Carotenuto and L. Nicolais, A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures, *Advanced Performance Materials* 4, Kluwer Academic Publishers, 1997, pp. 257-274.
- [Lani 00]** A. G. Lanin, A. L. Tkachev, Numerical method of thermal shock resistance estimation by quenching of samples in water, *Journal of Materials Science*, 2000, Vol. 35, pp. 2353 – 2359.
- [Lapo 86]** P. Lapoujade, Y. Le Mat, P. Devidts, M. Durand, H. Ferrand, P. Gilliot, *Traité Pratique sur l'Utilisation des Produits Réfractaires*, Ed. H. Vial, Paris, 1986, 236 p.
- [Lata 05]** E. Lataste, Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2005.
- [Late 05]** B. A. Latella and T. Liu, High-Temperature Young's Modulus of Alumina During Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, Vol. 88 [3], pp. 773–776.
- [Laur 04]** N. K. L. G. Laure, Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [Ledb 98]** H. Ledbetter, S. Kim, D. Balzar, S. Crudele, W. Kriven, Elastic Properties of Mullite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, Vol. 81 [4], pp. 1025-28.
- [Lee 96]** D. J. Lee, Estimating Tensile Creep Rate of Ceramics from Flexure data, *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, Vol. 16, pp. 1377-1383.
- [Lee 98]** W. E. Lee, R. E. Moore, Evolution of in situ refractories in the 20<sup>th</sup> century, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, Vol. 81 [6], pp. 1385-410.

[Lee 99] S. Lee, Y. J. Kim and H. S. Moon, Phase Transformation Sequence From Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, Vol. 82 [10], pp. 2841-48.

[Lee 00] W. E. Lee, *Comprehensive Composite Materials: 4.12 Refractories, Volume 4*, Elsevier Science Ltd, 2000, pp.1-23.

[Lee 03] S. H. Lee, G. L. Messing, D. J. Green, Bending Creep Test to Measure the Viscosity of Porous Materials during Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, Vol. 86[6], pp. 877-82.

[Lege 97] B. Legendre, F. Osterstock, On the quantification of quenching transient thermal stresses in brittle solids using Vickers indentations, *Journal of Materials Science Letters*, 1997, Vol. 16, pp. 584–587.

[Lema 78] J. Lemaitre, M. Bulens, B. Delmon, Le frittage lié aux transformations chimiques de l'argile pendant son durcissement, *Silicates Industriels*, 1978 - 4-5, pp. 101-107.

[Lema 98] H. Lemaistre, Etude des propriétés thermomécaniques de divers réfractaires, thèse de doctorat, INSA de Lyon (France), 1998.

[Lewi 96] W. A. Lewis Jr, *Dry Pressing Technical Ceramics*, The American Ceramic Soc. Bulletin, April 1996, Vol. 75, N° 4.

[Li 01] K. Li, T. Shimizi, and K. Igarashi, Preparation of Short Mullite Fibers from Kaolin via the addition of Foaming Agents, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, Vol. 84 [3], pp. 497-503.

[Lino 03] F. J. Lino, T. P. Duarte, Ceramic components for foundry industry, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, Vol. 142, pp. 628-633.

[Loeh 93] R. E. Loehman, L. E. Fitzpatrick, *Characterization of Ceramics*, Ed. Butterworth-Heinemann, 1993, p. 273.

[Lofa 97] F. Lofaj, A. Okada, H. Kawamoto, Cavitation Strain Contribution to Tensile Creep in Vitreous Bonded Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, Vol. 80 [6], pp. 1619-23.

[Lu 98] T. J. Lu , N. A. Fleck, The Thermal Shock Resistance of Solids, *Acta Mater.*, 1998, Vol. 46, No. 13, pp. 4755-4768,.

[Luec 95] W. E. Luecke, S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, R. E. Krause, Jr., G. G. Long, Cavitation contributes substantially to Tensile Creep in Silicon Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, Vol. 78 [8], pp. 2085-96.

[Macg 93] T. D. Mc Gee, *High Temperature Deformation of Refractories*, Key Engineering Materials, 1993, Vol. 88, pp. 123-164.

[Made 03] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, 2003, Vol. 31, pp.1-10.

[Mait 05] S. Maitra, S. K. Roy, A. K. Rahut, A. Dwivedi, Role of some additives on the formation of mullite, industrial ceramics, 2005, Volume 25, N°1, pp. 31-35.

**[Mars 00]** S. Marsac, S. Thomin, Essais Mécaniques et Analyses des Matériaux Réfractaires au CEAT, Matériaux et Techniques, 2000, N° 1-2, pp.29-32.

**[Meun 03]** A. Meunier, Argiles, Contemporary Publishing International (Paris), 2003, 433 p.

**[Mign 94]** F. Mignard, Etude du comportement au choc et à la fatigue thermiques de céramiques pour applications industrielles, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1994.

**[Mign 95]** F. Mignard, C. Olagnon, G. Fantozzi, Acoustic Emission Monitoring of Damage Evaluation in Ceramics Submitted to Thermal Shock, Journal of the European Ceramic Society, 1995, Vol. 15, pp. 651-653.

**[Mike 00]** K. R. Mikeska , S. J. Bennison, S. L. Grise, Corrosion of Ceramics in aqueous Hydrofluoric acid, J. Am. Ceram. Soc., 2000, Vol. 83 (5), pp. 1160-64.

**[Mirk 87]** V. V. Mirkovich, K. E. Bell, Thermal Shock Resistance Study of Six Refractories, Journal of the Canadian Ceramic Society, 1987, Volume 56, pp. 49-53.

**[More 97]** J. M. C. Moreno, R. Torrecillas, High Temperature Creep of Polycrystalline Mullite, Key Engineering Materials, 1997, Vols. 132-136, pp. 587-590.

**[Munz 01]** D. Munz, T. Fett, Ceramics, Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 2001, 298 p.

**[Mura 84]** M. Murat, Y. Arnaud, M. El. Moussaouiti, C. Comel, Détermination des teneurs en alumino-silicates cristallisés et amorphes dans les cendres volantes et les mullites synthétiques, Silicates Industriels, 1984, Vol. 6, pp. 127-135.

**[Murr 00]** H. H. Murray, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite : a general overview, Applied Clay Science, 2000, Vol. 17, pp. 207-221.

**[Muto 98]** H. Muto, M.Sakai, Grain-Boundary Sliding and Grain Interlocking in the Creep Deformation of Two-Phase Ceramics, J.Am.Ceram. Soc., 1998, Vol. 81 [6], pp. 1611-21.

**[Nish 84]** A. Nishikawa, Technology of Monolithic Refractories, Plibrico Japan Company Limited, Tokyo, 1984, 597 p.

**[Ogac 05]** A. A. Ogacho, B. O. Aduda, F. W. Nyongesa, Thermal shock behaviour of a kaolinite refractory prepared using a natural organic binder, J. Mater. Sci., 2005, DOI 10.1007/s10853-006-1007-6.

**[Ohir 96]** H. Ohira, M. G . M .U. Ismail, Y. Yamamoto, T. Akiba, S. Somiya, Mechanical Properties of High Purity Mullite at Elevated Temperatures, Journal of the European Ceramic Society, 1996, Vol. 16, pp. 225-229.

**[Okad 86]** K. Okada, N. Otsuka, J. Ossaka, Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence, J. Am. Ceram. Soc., 1986, Vol. 69[10], C-251-C-253.

- [özka 97]** N. özkan & B. J. Briscoe, Characterization of Die-Pressed Green Compacts, *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, Vol. 17, pp. 697 -711.
- [Pand 02-1]** P. K. Panda, T. S. Kannan, J. Dubois, C. Olagnon, G. Fantozzi, Thermal shock and thermal fatigue study of ceramic materials on a newly developed ascending thermal shock test equipment, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002, Vol. 3, pp. 327-334.
- [Pand 02-2]** P. K. Panda, T. S. Kannan, J. Dubois, C. Olagnon, G. Fantozzi, Thermal shock and thermal fatigue study of alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, Vol. 22, pp. 2187–2196.
- [Papo 02]** A. Papo, L. Piani, R. Ricceri, Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, Vol. 201, pp. 219–230.
- [Peig 91]** P. Peigne, Résistance aux chocs thermiques des céramiques thermomécaniques, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon (France), 1991.
- [Penn 01]** D. Penner, G. Lagaly, Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions, *Applied Clay Science*, 2001, Vol. 19, pp. 131–142.
- [Pett 02]** P. Pettersson, M. Johnsson, Z. Shen, Parameters for measuring the thermal shock of ceramic materials with an indentation-quench method, *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, Vol. 22, pp. 1883–1889.
- [Poir 06]** J. Poirier, La thermodynamique : un outil indispensable pour interpréter la corrosion des céramiques à haute température (Conférence invitée), *MATERIAUX 2006*, 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France.
- [Rama 97]** K. N. Ramakrishnan, R. Nagarajan, G. V. Ramarao, S. Venkadesan, A compaction Study on ceramic powders, *Materials Letters*, 1997, Vol. 33, pp. 191-194.
- [Reed 95]** J. S. Reed, *Principles of ceramics processing*, Ed. A Wiley Interscience Publication, Second Ed., 1995, 658p.
- [Rhan 96]** H. Rhanim, Etude de la propagation lente des fissures et du comportement en fluage à haute température de la mullite, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (France), 1996.
- [Rhan 97]** H. Rhanim, C. Olagnon, G. Fantozzi, R. Torrecillas, Experimental Characterisation of High Temperature Creep Resistance of Mullite, *Ceramics International*, 1997, Vol. 23, pp. 497-507.
- [Ribe 05]** M. J. Ribeiro, D. U. Tulyagavov, J. M. Ferreira, J. A. Labrincha, High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, Vol. 25, pp. 703-710.
- [Robi 95]** J. M. Robin, Comportement thermomécanique des céramiques réfractaires, Thèse de Doctorat, Université Paris 6 (France), Mars 1995.

- [Rocc 01]** C. Rocco, G. V. Guinea, J. Planas, M. Elices, Review of the splitting-test standards from a fracture mechanics, Point of view, Cement and Concrete Research, 2001, Vol. 31, pp. 73-82.
- [Saad 93]** L. Saadi, E. Jabry, R. Moussa, M. Gomina, Etude des propriétés physico-chimiques et mécaniques de matériaux céramiques élaborés à partir d'une argile du Maroc : Partie I, Silicates Industriels, 1993, 3-4, pp. 51-57.
- [Saad 94]** L. Saadi, E. Jabry, R. Moussa, M. Gomina, Etude des propriétés physico-chimiques et mécaniques de matériaux céramiques élaborés à partir d'une argile du Maroc, Partie II, Silicates Industriels, 1994/11-12, pp. 333-338.
- [Saik 03]** N. J. Saikia, D. J. Bharali, P. Sengupta, D. Bordoloi, R. L. Goswamee, P. C. Saikia, P. C. Borthakur, Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India, Applied Clay Science, 2003, Vol. 24, pp. 93-103.
- [Sama 96]** S. S. Samaddar, Interaction entre fluage et croissance sous critique dans le processus d'endommagement à haute température d'un composite mullite-zircone, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1996.
- [Scha 93]** C. A. Schacht, Thermomechanical Behavior of Refractories, Key Engineering Materials, 1993, Vol. 88, pp. 193-218.
- [Scha 04]** R. Schaller, M. Daraktchiev, S. Testu, Creep behavior of ceramics studied by mechanical loss measurements, Materials Science and Engineering, 2004, A 387-389, pp. 687-691.
- [Schm 02]** N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, J. Poirier, Micromechanics applied to thermal shock behavior of refractory ceramics, Mechanics of Materials, 2002, Vol. 34, pp. 725-747.
- [Scho 06]** S. E. Schoenberg, D. J. Green, A. E. Segall, G. L. Messing, A. S. Grader, and P. M. Halleck, Stresses and Distortion Due to Green Density Gradients During Densification, J. Am. Ceram. Soc., 2006, Vol. 89 [10], pp. 3027-3033.
- [Schr 06]** J. Schreuer, B. Hildmann and H. Schneider, Elastic Properties of Mullite Single Crystals up to 1400°C, J. Am. Ceram. Soc., 2006, Vol. 89 [5], pp. 1624-1631.
- [Simo 00]** F. Simonin, Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium, thèse de Doctorat, INSA de Lyon (France), 2000.
- [Sing 95]** R. N. Singh, H. Wang, Thermal shock behavior of fiber-reinforced ceramic matrix composites, Composites Engineering, 1995, Vol. 5, No. 10-11, pp. 1287-1297.
- [Snow 97]** K. U. Snowden, E. G. Mehtens, The calculation of the relaxed creep strain in four-bending tests, Journal of Materials Science Letters, 1997, Vol. 16, pp. 278-280.
- [Sobo 01]** W. O. Soboyejo, C. Mercer, Investigation of Thermal Shock in a High-Temperature Refractory Ceramic: A Fracture Mechanics Approach, J. Am. Ceram. Soc., 2001, Vol. 84 [6], pp. 1309-14.

- [Soro 03]** N. S. Soro, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (France), 2003.
- [Take 01]** T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, Crystallization kinetics of mullite from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses under non-isothermal conditions, Journal of the European Ceramic Society, 2001, Vol. 21, pp. 2487-2493.
- [Talt 78]** P. K. Talty, R. A. Dirks, Determination of tensile and compressive creep behaviour of ceramic materials from bend tests, Journal of Materials Science, 1978, Vol. 13, pp. 580-586.
- [Tana 91]** I. Tanaka, G. Pezzoti, K. I. Matsushita, Y. Miyamoto, T. Okamoto, Impurity-Enhanced Intergranular cavity Formation in Silicon Nitride at High Temperatures, J. Am. Ceram. Soc., 1991, Vol. 74 [4], pp. 752-59.
- [Tanc 97]** F. Tancret, F. Osterstock, The Vickers Indentation Technique Used to Evaluate Thermal Shock Resistance of Brittle Materials, Scripta Materialia, 1997, Vol. 37, No 4, pp. 443-447.
- [Tang 02]** Y-F. Tang, A-D. Li., H-Q. Ling , Y-J. Wang, Q-Y. Shao , Y-N. Lu, Z-D. Ling, Fabrication of ultrafine mullite powders, Materials Chemistry and Physics, 2002, Vol. 75, pp. 301-304.
- [Thum 04]** F. Thumen, Propriétés mécaniques et durée de vie de bétons réfractaires, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (France), 2004.
- [Timo 02]** Z. G. Timofeeva, E. V. Stepanova, F. F. Ocheretnyuk, L. G. Sych, and M. A. Sherstobitov, Refractory clays of the southern berlinskoe deposit studied for technological application, Refractories and Industrial Ceramics, 2002, Vol.43, 43, Nos.1-2, pp. 26-28.
- [Tite 01]** M. S. Tite, V. Kilikoglou, G. Vekinis, Review Article Strength, Toughness and Thermal Shock Resistance of Ancient Ceramics, and Their Influence on Technological Choice, Archaeometry , 2001, Vol. 43, N° 3, pp. 301-324.
- [Tomb 06]** E. Tombácz , M. Szekeres, Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite, Applied Clay Science, 2006, Vol. 34, pp. 105-124.
- [Torr 97]** R. Torrecillas, G. Fantozzi, S. De Aza, J. S. Moya, Thermomechanical behaviour of mullite, Acta Mate., 1997, Vol. 45, No. 3, pp. 897-906.
- [Torr 89]** R. Torrecillas, G. Orange, G. Fantozzi, E. Segura, M.A. Rodriguez, S. DE Aza and J. S. Moya, High Temperature Mechanical Behaviour of Dense Zircon Bodies, Proceeding of the First European Ceramic Society Conference, 18-23 June 1989, Maastricht, London and Newyork: Elsevier applied Science, Vol. 3, 3.176-3.184.
- [Vedu 98]** V. R. Vedula, D. J. Green, J. R. Hellmann, A. E. Segall, Test methodology for thermal shock characterization of ceramics, Journal of Materials Science, 1998, Vol. 33, pp. 5427-5432.

- [Viet 05]** S. Vieth, M. Uhlmann, U. Klemm, F-D. Börner, The influence of lubricants on uniaxial dry pressing of silanised silicon nitride powder, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, Vol. 25, pp. 3509–3515.
- [Volk 97]** T. D. Volkov-Husović, R. M. Jančić, Z. V. Popović, Thermal Shock of Ceramic Material : Damage Resistance Parameters and Critical Flaw Size, *Key Engineering Materials*, 1997, Vols. 132-136, pp. 603-606.
- [Volk 99]** T. Volkov-Husović, R. M. Jančić, M. Cvetković, D. Mitraković, Z. Popovic, Thermal shock behavior of alumina based refractories: fracture resistance parameters and water quench test, *Materials Letters*, 1999, Vol. 38, pp. 372-378.
- [Wilk 98]** D. S. Wilkinson, Creep Mechanisms in Multiphase Ceramic Materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, Vol. 81 [2], pp. 275-99.
- [Xiao 00]** Z. Xiao and B. S. Mitchell, Mullite Decomposition Kinetics and Melt Stabilization in the Temperature Range 1900–2000°C, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, Vol. 83 [4], pp. 761-67.
- [Yamu 02]** A. Yamuna, S. Devanarayanan and M. Lalithambika, Phase-Pure Mullite from Kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, Vol. 85 [6], pp. 1409-13.
- [Yuan 97]** J. Yuan , H. H. Murray, The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins, *Applied Clay Science*, 1997, Vol. 12, pp. 209-219.
- [Zawr 01]** M. F. M. Zawrah, N. M. Khalil, Effect of mullite formation on the properties of refractory castables, *Ceramics International*, 2001, Vol. 27, pp. 689-694.
- [Zena 00]** R. Zenati, Etude des céramiques monolithiques et laminaires à base de Ce-TZP, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon (France), 2000.
- [Zhou 05]** Z. Zhou, P. Ding, S. Tan, J. Lan, A new thermal-shock-resistance model for ceramics: Establishment and validation, *Materials Science and Engineering*, 2005, A 405, pp. 272-276.
- [Zhu 07]** S. Zhu, S. Ding, H. Xi, Qin Li, R. Wang, Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics, *Ceramics International*, 2007, Vol. 33, pp. 115–118.