

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF1
UFAS1 (ALGERIE)

THESE

Présentée à

L'institut d'optique et de mécanique de précision

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Optique et mécanique de précision

Présentée par : **BENALI FAROUK**

***ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN REFRACTAIRE
MONOLITHIQUE A BASE DE KAOLIN***

Soutenu le : **28 / 05/ 2015**

Devant la commission d'examen :

Président	H. OSMANI	Professeur	Université de Sétif 1
Rapporteur	M. HAMIDOUCHE	Professeur	Université de Sétif 1
Examineurs :	K. BOUMCHEDA	Professeur	Université de Boumerdes
	T. ALIOUANE	Professeur	Université de Sétif 1
	H. BELHOUCHE	MCA	Université de M'Sila
	F. SAHNOUN	MCA	Université de M'Sila

Remerciements

Mes remerciements s'adressent ; A monsieur M. Hamidouche, le professeur, mon maître et directeur de thèse.

Vous m'avez honoré en acceptant de diriger cette thèse. Vous avez été à mes côtés à chacun de mes pas lors de l'élaboration des différentes étapes de la thèse. J'ai eu l'occasion d'apprécier vos qualités de pédagogue, de chercheur, votre patience, vos orientations pertinentes qui expriment vos vastes connaissances et vos infinies compétences.

Que ce travail soit le témoin de la reconnaissance et le respect que je vous voue.

A monsieur le professeur, K. Benali, mon deuxième père, mon idole, mon grand frère. Vous m'avez toujours montré les voies des connaissances, par vos conseils vous m'avez montré comment positiver mes problèmes.

A monsieur le professeur N. Bouaouadja, Directeur du laboratoire des matériaux non métallique, et à tous les membres du laboratoire, que je remercie pour toute leur disponibilité, leur gentillesse, et la confiance qu'ils ont mise en moi en me laissant utiliser librement leur laboratoire. Messieurs, permettez moi de vous exprimer mes vifs remerciements et ma sincère reconnaissance pour votre accueil au sein de votre laboratoire, pour m'avoir traité comme l'un des vôtres et m'avoir conseillé quand je perdais confiance dans les suites du projet. Soyez assurés de toute ma gratitude.

Je tiens à remercier également G. Fantozzi, Professeur émérite du laboratoire MATEIS INSA Lyon, qui m'a ouvert les portes et m'a permis de réaliser les manipulations exigées.

A monsieur le professeur H. Osmani ; C'est un grand honneur que vous me faites en acceptant de présider le jury de cette thèse. J'espère que vous trouverez ici le témoignage de ma reconnaissance, de mon respect et de mon admiration pour vos qualités scientifiques, humaines et professionnelles.

A messieurs ; le Professeur K. Boumcheda, le Professeur T. Aliouane, le Docteur F. Sahnoun, le Docteur H. Belouchette.

Vous m'avez honoré par votre consentement à juger ce travail. Je vous en remercie. Veuillez trouver ici l'expression de mon profond respect et ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé, soutenu ou qui ont contribué à la concrétisation de mon projet de thèse et sans lesquelles cette étude n'aurait probablement pas pu être menée à bien, et surtout, T. Mahdaoui et M. Kolli, qui m'ont énormément aidé pour arriver à mes

fins. Sans oublier K Ferria, N. Belkhir, H. Bahri, et A. Chorfa.

Je tiens à remercier tous mes collègues de l'institut, du département et le personnel de soutien du laboratoire des matériaux non métalliques ; j'ai beaucoup appris à votre contact, vous avez été mon milieu naturel d'échange et de partage, un milieu de savoir et de promotion du savoir. Vos encouragements implicites ou explicites, la facilitation de mes tâches ont été des éléments déterminants notamment lors de la période de rédaction.

Je vous en suis reconnaissant, veuillez trouver ici l'expression de ma sincère gratitude et de mon profond respect.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont enseigné, encadré, transmis des valeurs universitaires.

Merci à tous !

Liste des Abréviations

C :	chaux	(selon la notation cimentière)
H :	H_2O	(selon la notation cimentière)
S :	SiO_2	(selon la notation cimentière)
A :	Al_2O_3	(selon la notation cimentière)
C_2AH_8 :	$Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$	(selon la notation cimentière)
C_3AH_6 :	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	(selon la notation cimentière)
CA :	$CaAl_2O_4$	(selon la notation cimentière)
CA_2 :	$CaAl_4O_7$	(selon la notation cimentière)

Sommaire

Introduction générale	1
1 Les Ciments Alumineux	3
1.1 Origines	3
1.2 Définition	4
1.3 Composition	6
1.4 Hydratation des ciments alumineux et conversion des hydrates	8
1.4.1 Hydratation de chacune des phases constituant le ciment Alumineux	12
1.4.1.1 Hydratation du monoaluminate de calcium (CA)	12
1.4.1.2 Hydratation du dialuminate de calcium (CA_2)	13
1.4.1.3 Hydratation du Dedocaheptocalcium aluminate ($C_{12}A_7$)	13
1.5 Mécanisme d'hydratation	14
1.6 Effet de la température sur l'hydratation	15
1.7 Déshydratation et cuisson	15
1.8 Évolution microstructurale et propriétés mécaniques de la matrice en fonction de la température	17
1.8.1 Zone " basses températures " entre 20 °C et 400 °C . .	19
1.8.2 Zone " moyennes températures " entre 400 °C et 900°C	20
1.8.3 Zone " hautes températures " entre 900°C et 1400°C .	21
1.9 Les adjuvants des ciments alumineux	21
1.9.1 Mode d'action des adjuvants	22
2 Les Bétons Réfractaires	24
2.1 Introduction	24
2.2 Historique des bétons réfractaires	25
2.3 Définition et classification des bétons réfractaires	27
2.3.1 Les bétons conventionnels	28
2.3.2 Bétons à basse teneur en ciment	29
2.3.3 Bétons à Ultra basse teneur en ciment	30
2.3.4 Béton à moyenne teneur en ciment	32
2.3.5 Développement microstructural	32
2.3.6 Mise en oeuvre, séchage et cuisson	35
2.4 Les agrégats	36
2.5 Formulation des bétons	38

3	Propriétés des bétons réfractaires	40
3.1	Comportement mécanique des bétons réfractaires	41
3.2	Méthodes de caractérisations usuelles	42
3.2.1	La contrainte à la rupture (Modulus of rupture M.O.R.)	43
3.2.2	Test d'affaissement sous charge	43
3.2.3	Fluage en Compression ou flexion (CIC)	44
3.2.4	Paramètres influençant la résistance mécanique	44
3.3	Comportement thermomécanique des betons refractaires	45
3.3.1	Courbes contrainte-déformation à haute température	46
3.3.2	Propriétés élastiques	49
3.4	Le Fluage	52
3.4.1	Types de fluage	53
3.4.1.1	Fluage logarithmique	53
3.4.2	Fluage restauration	53
3.4.2.1	Fluage primaire (transitoire)	54
3.4.2.2	Fluage stationnaire	54
3.4.2.3	Fluage tertiaire	55
3.4.3	Mécanismes de fluage	55
3.4.4	Essais de fluage	55
3.4.4.1	Analyse de Hollenberg	56
3.5	Effet de la contrainte	57
3.6	Effet de la température	58
3.6.1	Energie d'activation	58
3.6.2	Fluage des produits réfractaires	59
3.6.3	Effet de la porosité	59
3.6.4	Effet de la phase vitreuse	59
3.7	Le choc thermique	62
3.7.1	Résistance au choc thermique	62
4	Techniques expérimentales et moyens utilisés	64
4.1	Introduction	65
4.2	Méthodes d'analyse du comportement thermique	65
4.2.1	Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)	66
4.2.1.1	Principes	66
4.2.1.2	Mode opératoire	66
4.2.2	Analyse dilatométrique des produits	67
4.2.2.1	Généralités	67
4.2.2.2	Mode opératoire	67
4.3	Techniques de caractérisation structurale et micro-structurale	68
4.3.1	Analyse minéralogique (DRX)	68
4.3.2	Mesure de la densité absolue	69

4.3.3	Analyse granulométrique	69
4.3.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	70
4.3.5	Etude rhéologique	70
4.3.6	Suivi de la prise de la pâte de ciment	72
4.3.7	Caractérisation physico-chimique	73
4.3.7.1	Densités et porosité	73
4.3.8	Quantification de la phase vitreuse	74
4.4	Caractérisation thermomécanique	75
4.4.1	Essais mécaniques	75
4.4.2	Mesure du module d'élasticité dynamique	79
4.4.3	Essais de fluage	80
4.4.4	Essai de choc thermique	81
4.4.4.1	Essai avec différents écarts de température ΔT	82
4.4.4.2	Essai de choc thermique cyclique	82
4.5	Les matériaux utilisés	82
4.5.1	Matières premières	82
4.5.1.1	Agrégats de Chamotte (Dégraissant)	83
4.5.1.2	Distribution granulométrique	86
4.5.2	Présentation du mortier anhydre CH45	86
4.6	Elaboration du béton réfractaire	89
4.6.1	Mesure de la densité apparente	92
4.6.2	Résistance à la compression	92
5	Caractérisations du Mortier CH45	96
5.1	Hydratation et prise du mortier CH45	96
5.2	Étude rhéologique du mortier	99
5.3	Influence de l'adjuvant sur les échantillons de mortier pris	104
5.4	Évolution microstructurale en fonction de l'hydratation	106
5.5	Caractérisations physiques	107
5.5.1	Etudes des retraits	107
5.5.2	La dilatométrie	108
5.5.3	Variations de la perte en masse	109
5.5.4	Analyse thermogravimétrique	110
5.5.5	Analyse thermique différentielle	111
5.5.6	Évolution de la densité et de la porosité	112
5.5.7	Évolution du taux de phase amorphe	113
5.6	Analyse par diffraction des rayons X	114
5.7	Caractérisations mécaniques	116
5.7.1	Résistance en compression	116
5.7.2	Résistance en traction indirecte (Essai brésilien)	117
5.7.3	Résistance en flexion	118
5.7.4	Module d'élasticité	119

6	Caractérisation du béton élaboré	121
6.1	Microstructure	121
6.2	Caractérisation physique du béton	125
6.3	Caractérisation mécanique à froid	127
6.3.1	Évolution de la contrainte à la rupture en compression	127
6.3.2	Évolution de la contrainte à la rupture en traction indi- recte	128
6.3.3	Évolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points	129
6.3.4	Évolution du Module de Young dynamique	130
6.4	Caractérisation Thermomécanique du béton élaboré	131
6.5	Fluage en flexion 3 points	137
6.6	Essai de choc thermique	140
6.6.1	Essais de choc avec différents écarts de température (ΔT)	140
6.6.2	Mesures par ultrasons	141
	Conclusions et perspectives	148
	Bibliographie	151

Liste des Figures

1.1	(a) Partie du diagramme de phase de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Le Point X représente la composition du Ciment Fondu sans prendre en considération l'oxyde de fer. (b) Partie du diagramme de phase de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le Point Y représente la composition du Ciment Fondu sans prendre en considération la silice [Scha 04]	5
1.2	Le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ [Chat 72]	7
1.3	Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ciment SECAR 71 [Soro 05]	7
1.4	Micrographies des hydrates formés dans les ciments alumineux lors de l'hydratation [Scri 98] : (a) CAH_{10} (b) C_2AH_8 (c) C_3AH_6 . 10	
1.5	Influence de la température sur le temps de conversion [AFNO 06].	11
1.6	Apparition des différents hydrates en fonction de la température [Mull 10]	11
1.7	Micrographie MEB du monoaluminate de calcium [Auvr 03]	12
1.8	Micrographie MEB du dialuminate de calcium [Auvr 03]	13
1.9	Courbes de calorimétrie (a) et de concentrations en espèces calcium et aluminium (b) d'un ciment hydraté à 20°C [Auvr 03]	14
1.10	Analyse thermique différentielle réalisée sur des échantillons hydratés à 20°C ou 70°C ($E/C = 0.26$) [El H 12], [Soro 05].	16
1.11	Variation du module de Young en fonction de la température, [Soro 06a] A : Zone « basse température » 20°C → 400°C B : Zone « moyenne température » 400°C → 900°C C : Zone « haute température » 900°C → 1400°C	18
1.12	Courbe dilatométrique sur un échantillon hydraté à 20°C, [Soro 06a]	19
1.13	Spectres de diffractions des rayons X sur des échantillons hydratés à 20°C et frittés de 400°C à 1000°C, [Soro 05]	20
1.14	Schéma montrant les différentes étapes dans l'hydratation du ciment, et l'action des adjuvants	23
2.1	Schéma de la microstructure d'un réfractaire [Kakr 07]	25
2.2	Classification des bétons réfractaires [Krie 04]	28
2.3	Diagramme de phase $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ [Scha 04][Parr 97]	31
2.4	Résistance à la flexion à haute température pour : BC : Béton conventionnel, BBTC : Béton à basse teneur en ciment, BUBTC : Béton à ultra basse teneur en ciment[Scha 04][Parr 97]	32

2.5	Micrographie de l'évolution microstructurale d'une matrice d'un béton réfractaire conventionnel ($a - 900^{\circ}C$, $b - 1100^{\circ}C$, $c - 1200^{\circ}C$, d et $e - 1300^{\circ}C$, $f - 1400^{\circ}C$ et plus) [Simo 00b][Simo 01]	34
2.6	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].	37
3.1	Principe de l'essai de flexion 3 points.	43
3.2	Essai d'affaissement sous charge d'un échantillon cylindrique de brique réfractaire [for 08]	44
3.3	Comportements typiques de contrainte-déformation observés sur les matériaux réfractaires et les conséquences sur le degré de contrainte impliqué par un choc thermique dans les conditions d'utilisation [Kakr 09].	45
3.4	Courbes contrainte- déformation à différentes températures d'essai pour les échantillons cuits à $1400^{\circ}C$. [Koll 07a]	46
3.5	Contrainte-déformation d'une brique d'argile réfractaire sous l'essai de compression [Scha 93].	47
3.6	Contrainte-déformation d'une brique à 70% alumine sous l'essai de compression [Scha 93].	47
3.7	Comportement mécanique à différentes températures pour un béton réfractaire à base de bauxite [Roos 06]	48
3.8	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].	49
3.9	Variation du module de Young, E , et l'allongement relative, $\frac{\Delta L}{L_0}$, en fonction de la température de traitement d'un ciment alumineux [Auvr 07]	51
3.10	Évolution du module d'Young et comportement dilatométrique de la matrice cimentaire d'un béton réfractaire à base d'andalousite [Foga 06]	51
3.11	Les différents types de fluages ; (ε_{cr} : déformation par fluages, $\dot{\varepsilon}_{cr}$: vitesse de déformation, $\ddot{\varepsilon}_{cr}$: accélération de déformation, (I) : fluage primaire, (II) : fluage secondaire, (III) : fluage tertiaire [Jin 14])	54
3.12	Essai de fluage en flexion 4 points.	56
3.13	Vitesse de fluage en fonction de la porosité pour le corindon (1) et pour un verre de silice (2) à une température de $1500^{\circ}C$ et une charge de 10 MPa [Baku 00b].	60
3.14	Diagramme schématique de la redistribution en 2 D de la silice avec la formation de cavité dans les poches de verre [Luec 95].	60

3.15	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 00b].	61
3.16	État des contraintes d'une plaque infinie choquée thermiquement a) choc descendant b) choc ascendant [Malo 09].	63
4.1	Principe du dilatomètre.	68
4.2	Géométrie du diffractomètre D8 Discover-Documentation Bruker [Sibi 11]	69
4.3	Courbes d'écoulement des différents comportements rhéologiques [Kona 06].	71
4.4	Viscosimètre et cellule utilisés.	72
4.5	Principe de l'appareil de Vicat.	73
4.6	Courbe schématique de dissolution dans l'acide HF [Simo 00a]	75
4.7	Machine d'essais mécaniques MTS 30/ML.	76
4.8	Image de l'essai de compression à chaud sur la machine MTS.	77
4.9	a) Configuration de l'essai de flexion ; b) Montage de flexion utilisé.	79
4.10	Principe de l'appareil de type Grindo Sonique.	80
4.11	Appareil de fluage utilisé.	81
4.12	Schéma du processus technologique de fabrication de la chamotte.	83
4.13	Image de grains de Chamotte de kaolin DD3.	84
4.14	Micrographie d'un échantillon de grains de chamotte, $100 \mu m \leq \Phi \leq 250 \mu m$ [Koll 07a].	84
4.15	Micrographie d'une surface d'un grain de chamotte [Koll 07a].	85
4.16	Spectre de DRX de la chamotte utilisée [Koll 07a].	85
4.17	Différents pourcentages des tailles de grains de la chamotte utilisée	86
4.18	Distribution granulométrique de la poudre d'andalousite [Bena 13].	88
4.19	Micrographie d'un échantillon de poudre d'andalousite [Bena 13]	88
4.20	Diffractogramme de la poudre de mortier CH45 [Bena 13]	89
4.21	Localisation du CH45 dans le diagramme ternaire $CaOAl_2O_3SiO_2$	89
4.22	Positionnement des mélanges utilisés pour l'optimisation dans le diagramme ternaire.	91
4.23	Repérage des mélanges élaborés sur le diagramme de Konopiky.	91
4.24	Densité apparente en fonction des mélanges.	92

4.25	Comparaison des contraintes à la rupture en compression des différents mélanges élaborés	93
4.26	Courbes dilatométriques des mélanges 2 et 3.	93
4.27	Schéma récapitulatif des différentes étapes du traitement thermique des échantillons élaborés.	94
4.28	Organigramme de différentes étapes suivies pour l'élaboration des échantillons suivant le protocole utilisé pour les bétons. . .	95
5.1	Variation de la prise des différentes pâtes de la matrice cimentaire CH45 en fonction du temps pour différents pourcentages d'eau	97
5.2	Influence du rapport Eau/Ciment sur les temps de prise du ciment CH45.	98
5.3	Évolution de la température dans les pâtes de la matrice cimentaire gâchée à différents rapports E/C en fonction du temps	99
5.4	La contrainte de cisaillement, (τ) et la viscosité (η), en fonction du gradient de vitesse ($\dot{\gamma}$) pour des pâtes en mortiers préparées avec un taux de 2% ($masse_{acide}/masse_{mortier}$) [Bena 13].	100
5.5	Effet de la teneur en acide carboxylique sur la viscosité des pâtes de mortier [Bena 13]	101
5.6	Influence du taux d'acide carboxylique sur le temps de prise et le pH du mortier CH45 [Bena 13]	102
5.7	Courbes de conductivité électrique des pâtes de mortiers contenant différents taux d'acide carboxylique [Bena 13].	103
5.8	Taux Eau/mortier en fonction du taux ($m_{acide}/m_{mortier}$)[Bena 13].	104
5.9	Densité et pourcentage du volume des pores ouverts du mortier en fonction du taux ($m_{acide}/m_{mortier}$)[Bena 13]	105
5.10	Micrographie MEB des échantillons contenant respectivement (a) 0% et (b) 0.1% d'acide [Bena 13].	105
5.11	Micrographie MEB d'un ciment alumineux hydraté.	107
5.12	Variation du retrait longitudinal (a) et diamétral (b) en fonction de la température de cuisson.	108
5.13	Suivi du retrait par dilatométrie, de la température ambiante jusqu'à 1350°C.	109
5.14	La dérivée de la courbe dilatométrique du mortier en fonction de la température	109
5.15	Variation de la perte en masse en fonction de la température de cuisson.	110
5.16	Analyse thermogravimétrique (ATG) du mortier CH45.	111
5.17	Analyse thermo différentielle (ATD) du ciment CH45.	111

5.18	Variation de la densité apparente et de la porosité totale en fonction de la température de cuisson.	113
5.19	Variation du taux de la phase amorphe en fonction de la température de cuisson.	114
5.20	Spectres de diffraction des rayons X, des échantillons cuits à différentes températures.	115
5.21	Variation de la contrainte de compression en fonction de la température de cuisson.	117
5.22	Variation de la contrainte à la rupture en traction indirecte en fonction de la température de cuisson.	118
5.23	Essais de flexion effectués sur des échantillons cuits à différentes températures.	119
5.24	Variation de la contrainte de flexion en fonction de la température de cuisson.	119
5.25	Evolution du module élastique en fonction de la température de cuisson.	120
6.1	Photos d'échantillons du béton élaboré cuits à différentes températures (50X)	122
6.2	Cartographie X de la surface d'un échantillon du béton réfractaire cuit à 1450°C.	123
6.3	Cartographie X d'un échantillon cuits à 1450°C en profondeur	124
6.4	Évolution du retrait longitudinal en fonction de la température	125
6.5	Évolution de la densité apparente et de la porosité en fonction de la température.	126
6.6	Densité Absolue du béton en fonction de la température	127
6.7	Évolution de la contrainte à la rupture en compression en fonction de la température	127
6.8	Évolution de la contrainte à la rupture en traction indirecte en fonction de la température	129
6.9	principe de traction indirecte et échantillons rompus	129
6.10	Évolution de la contrainte à la rupture en flexion 3 points en fonction de la température.	130
6.11	Évolution de module de Young dynamique en fonction de la température	130
6.12	Micrographie d'un échantillon après le traitement thermique.	131
6.13	Courbes Contrainte-déformation en flexion 3 points obtenues à différentes températures de l'essai (Température de cuisson des échantillons 1450°C	132
6.14	Courbes Contrainte-déformation en compression pour différentes températures de l'essai (Température de cuisson 1450°C)	133

6.15	Courbes de la contrainte à la rupture maximale et la déformation correspondante en fonction de la température, mesurée en flexion 3 points à différentes températures de l'essai (Température de cuisson des échantillons 1450°C)	134
6.16	Variation du module de Young en fonction de la température, déterminé à partir de la flexion 3 points mesurée à différentes températures de l'essai (Température de cuisson 1450°C)	135
6.17	Courbes Contrainte maximale-Température de l'essai et Allongement correspondant-Température de l'essai mesurés en compression à des échantillons (Température de cuisson 1450°C)	136
6.18	Courbes Module de Young-Température d'essai en compression (Température de cuisson des échantillons 1450°C)	136
6.19	fluage des échantillons à différentes Contraintes (T=1030°C)	138
6.20	Courbes de fluage à différentes températures ($\sigma = 1.02$ MPa)	138
6.21	Exposant de contrainte n à la température T=1030°C.	139
6.22	Énergie d'activation apparente pour $\sigma = 1.002$ MPa	139
6.23	Résistance mécanique en fonction du choc thermique.	141
6.24	Évolution de la contrainte en compression normalisée en fonction du nombre de cycles thermiques	143
6.25	Évolution du module Dynamique en fonction du nombre de cycles thermiques	143
6.26	Évolution de la propagation des ondes ultra sonores en fonction du nombre de cycles thermiques	144
6.27	Évolution de la contrainte à la rupture en fonction du nombre de cycles de chocs thermiques, comparaison entre la valeur mesurée et calculées par les modèles 1 et 2 de l'équation (6.4).	145
6.28	Images représentant un échantillon de béton choqué thermiquement : (a) Vue de profil et vue supérieur d'un échantillon après 70 cycles ; (b) échantillon après 80 cycles	146
6.29	Micrographie du Faciès de rupture par choc thermique.	146
6.30	Micrographies du faciès de rupture par fluage en flexion à 1150°C avec 1.02 MPA	147

Liste des tableaux

1.1	Les compositions des différents types des ciments alumineux [Park 92]	6
1.2	Caractéristiques physico-chimique des phases anhydres [Kopa 90b]	8
1.3	Température de déshydratation des hydrates d'un ciment alumineux [Myhr 95]	16
1.4	Les différents changements minéralogiques dans les ciments alumineux en fonction de la température [Gime 01]	17
1.5	Les différents adjuvants et leur effets sur la prise des ciments alumineux [Lea 04]	22
2.1	Liste de quelque types d'agrégats [Kakr 07]	25
2.2	Classification des bétons réfractaires selon la norme ASTM [ASTM 02c]	28
3.1	Analyse du fluage en cas d'asymétrie du comportement [Koll 07a].	58
4.1	compositions chimique du ciment et de l'andalousite	87
4.2	Pourcentages des constituants pour chaque mélange (M)	90
5.1	Taux E/C des différentes pâtes étudiées du ciment CH45.	97
5.2	Résistance à la compression moyenne d'échantillons de mortier CH45 contenant de l'acide carboxylique maintenue à 20°C et à 98% d'humidité, après 4 jours et 6 mois de vieillissement.	106
5.3	Identification des phases présentes et les pertes de masse en fonction de la température.	112
5.4	Comparaison des variations des densités et porosités en fonction de la température de cuisson	113

Introduction

« La science, c'est comme une bicyclette, il faut
avancer pour ne pas perdre l'équilibre. »
Albert Einstein (1879-1955)

Introduction générale

Afin de réaliser des mortiers ou des bétons, l'utilisation de sable ou de granulats est indispensable pour renforcer les stabilités dimensionnelles, ainsi que l'amélioration des propriétés mécaniques des structures. Le liant (ciment) lie les granulats et confère au béton de bonnes propriétés mécaniques à froid.

Pendant longtemps, on utilisait des réfractaires façonnés qui nécessitaient une cuisson avant la mise en service. De plus, leurs formes prismatiques limitaient les conceptions des structures. Cependant, les monolithiques ont fait leur apparition dans l'industrie réfractaire. Contrairement aux briques réfractaires, pour les bétons réfractaires la première mise en service représente leur première phase de cuisson. La coulabilité des bétons réduit considérablement le coût de construction des structures réfractaires.

Dès sa découverte le ciment alumineux a séduit le monde de la construction, par son durcissement rapide qui a dépassé de loin celui du ciment de Portland. Ce dernier confère au béton de très bonnes propriétés mécaniques après seulement 24h, alors que pour les Portland il fallait attendre 28 jours pour arriver au même degré de résistance. Mais les hydrates formés du ciment alumineux étaient instables. Celle-ci provoque une chute alarmante des propriétés mécaniques du ciment s'il y a une légère élévation de la température. Depuis lors, il est interdit dans la construction et on n'exploite que ses propriétés réfractaires.

Le ciment alumineux se présente sous forme de poudre fine qui, gâchée en pâte épaisse avec de l'eau, durcit progressivement par fixation chimique. Plusieurs études ont été menées sur ce type de ciment pour comprendre son comportement lors de sa prise ainsi que lors de sa cuisson. Depuis lors, plusieurs types (qualités) de ciment alumineux ont été mis au point du blanc (hautement alumineux) au noir (ciment Fondu). Chaque type a ses propres caractéristiques et ses limites d'utilisation. Le développement et la fabrication des produits céramiques à base de ciments alumineux ont fait l'objet et l'intérêt des chercheurs et des industriels. Parmi les matériaux utilisés pour la fabrication de ces derniers, le kaolin est le plus exploitable dans ce domaine. 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.

Des fins économiques, ainsi que la continuité des travaux scientifiques réalisés au sein du laboratoire des matériaux non métalliques ont été les précurseurs de l'idée de l'élaboration d'un béton réfractaire à base de matériaux locaux. L'intérêt économique du sujet réside dans le fait que la matrice cimentaire utilisée est un produit local fabriqué par la société REFRACTAL (ANNABA). Cette dernière a un énorme problème dans l'approvisionnement en briques d'andalousite usée, car son activité est basée sur le recyclage des produits réfractaires. Ce besoin nous a poussé à trouver une solution à cette situation en contribuant par le présent sujet.

Le deuxième volet visé par le sujet est de comparer les résultats de notre travail de recherche avec ceux trouvés par Dr M. Kolli. Son travail de doctorat se rapportait à l'élaboration et la caractérisation d'un réfractaire façonné à base des mêmes agrégats (chamotte de kaolin) et d'un liant argileux.

Comme tout travail de recherche, les trois premiers chapitres ont été consacrés à l'étude bibliographique. Le premier est réservé à un rappel approfondi sur les ciments alumineux. Dans le deuxième nous avons présenté en détail toutes les formulations des bétons réfractaires. Alors que le troisième concerne l'état de l'art des propriétés de bétons réfractaires.

Après la présentation des techniques expérimentales et des matériaux utilisés, nous avons optimisé la composition du béton réfractaire.

Nous avons axé la caractérisation sur la matrice cimentaire CH45 vu que les agrégats ont été caractérisés dans des travaux antérieurs. Une étude rhéologique relative à la prise du CH45, nous a permis de mettre en évidence l'effet de l'ajout d'un adjuvant sur le comportement du ciment utilisé. Après différents traitements thermiques du CH45 pris, nous l'avons caractérisé physiquement et mécaniquement.

La caractérisation usuelle à froid du béton élaboré a été menée. L'analyse des micro-structures en plus de la mesure de la densité, module élastique, résistances mécaniques... etc. ont été effectués et sont présentés au chapitre cinq.

Dans un souci de connaître les propriétés d'emploi du béton élaboré, le dernier chapitre concerne les résultats des différents tests thermomécaniques (essais mécaniques à chaud, essais de fluage, essais de choc thermique) auxquels le béton élaboré a été soumis.

Chapitre 1.

Les ciments alumineux

« La succession de chercheurs est comparable
à un seul homme qui apprend indéfiniment »

Blaise Pascal (1623-1662)

Les Ciments Alumineux

Sommaire

1.1	Origines	3
1.2	Définition	4
1.3	Composition	6
1.4	Hydratation des ciments alumineux et conversion des hydrates	8
1.4.1	Hydratation de chacune des phases constituant le ciment Alumineux	12
1.4.1.1	Hydratation du monoaluminate de calcium (CA)	12
1.4.1.2	Hydratation du dialuminate de calcium (CA ₂)	13
1.4.1.3	Hydratation du Dedocaheptocalcium aluminate (C ₁₂ A ₇)	13
1.5	Mécanisme d'hydratation	14
1.6	Effet de la température sur l'hydratation	15
1.7	Déshydratation et cuisson	15
1.8	Évolution microstructurale et propriétés mécaniques de la matrice en fonction de la température	17
1.8.1	Zone " basses températures " entre 20 °C et 400 °C	19
1.8.2	Zone " moyennes températures " entre 400 °C et 900°C	20
1.8.3	Zone " hautes températures " entre 900°C et 1400°C	21
1.9	Les adjuvants des ciments alumineux	21
1.9.1	Mode d'action des adjuvants	22

1.1 Origines

Les ciments alumineux ont été développés et commercialisés à la fin du 19^{ème} siècle, comme une alternative au ciment portland basé sur les silicates de calcium [Scri 98]. Leur développement a émergé de l'idée de développer un ciment résistant à l'attaque des sulfates et l'eau de mer. Comparés aux ciments Portland, ils ont des propriétés chimiques différentes. La production annuelle en ciments alumineux est relativement basse et leurs prix est quatre

à cinq fois plus cher que celui du ciment portland (OPC). Par conséquent, l'utilisation des ciments alumineux reste réservée à des applications spécifiques (réfractaires, réparation rapide, etc.).

Le développement industriel des aluminates de calcium est associé aux travaux de J. Bied [Mull 10] dans les laboratoires de la société Lafarge. Malgré que le nom de Bied est inexorablement lié au ciment Fondu de Lafarge (CFL) qui a été inventé en 1908, le développement des ciments résistants aux environnements agressifs a été initié par L. J. Vicat (Vicat 1858) dans les années 1840 [Mull 10]. Ce dernier a proposé de faire un lien entre la composition chimique et la résistance aux sulfates.

Vicat a classé les ciments suivant un index, exprimé en fonction du rapport silicate/alumine (provenant de l'argile) et calcium/magnésium (de la chaux) [Redl 91]. En se basant sur plusieurs essais, il a trouvé que pour un index supérieur à l'unité, le matériau obtenu présente une grande résistance à l'attaque des sulfates. Alors que lorsque l'index est supérieur à 1 (un) dû à l'augmentation du taux de silice dans le mélange, la réactivité (avec l'eau) du matériau diminue. D'autre part l'augmentation de la proportion d'alumine dans le mélange conduit à une prise très rapide. Le processus de fusion de la bauxite ou d'autres matériaux hautement alumineux avec du calcaire a été finalement mis au point [Idek 08].

Depuis ce temps, les ciments alumineux ont fait l'objet d'un grand intérêt dans la communauté scientifique tant dans le domaine de génie civil qu'à son utilisation dans les bétons réfractaires. Mais l'utilisation des ciments d'aluminates de calcium a connu des haut et des bas depuis les brevets de Bied (France), Sparkman (USA), Roth (Allemagne) et Sneulus (Royaume Uni) [Tayl 90]. Il a fallu attendre plusieurs années avant d'optimiser la méthode adéquate de fabrication des ciments alumineux à une échelle industrielle. Dans les années 1970, l'utilisation des ciments alumineux dans le domaine du génie civil fut interdite après les sinistres qui ont eu lieu au Royaume Uni (effondrement des écoles et ponts construits à base des ciments alumineux). La cause de ces sinistres fut attribuée au phénomène de conversion des hydrates dont tous les ciments alumineux sont sujets. Toutefois, ce matériau est toujours utilisé pour des solutions techniques dans des domaines scientifiques ; réparation rapide, finition des sols et revêtements des murs, bétons réfractaire à résistance thermique et abrasif.

1.2 Définition

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, mélangée avec l'eau, forme une pâte faisant prise et

durcissement progressivement au cours du temps, même à l'abri de l'air et notamment sous l'eau [Card 04].

Il existe trois grandes catégories de ciments hydrauliques, réparties suivant quatre domaines identifiables (figure(1.1)) [Baza 96],[Marz 05].

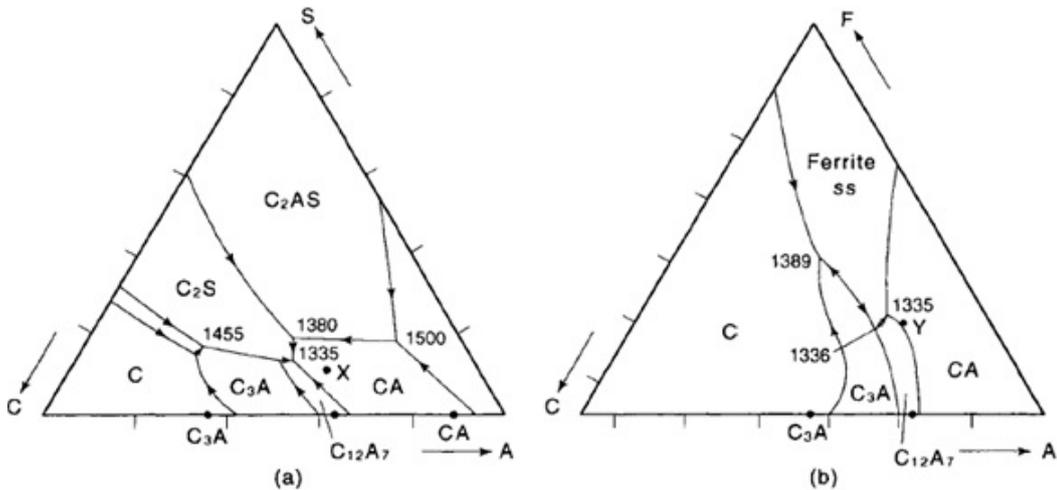


FIGURE 1.1 – (a) Partie du diagramme de phase de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Le Point X représente la composition du Ciment Fondu sans prendre en considération l'oxyde de fer. (b) Partie du diagramme de phase de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le Point Y représente la composition du Ciment Fondu sans prendre en considération la silice [Scha 04]

- Les ciments Portland sont très utilisés en génie civil.
- Les ciments Fondus sont une alternative intermédiaire entre les ciments Portland et les ciments réfractaires.
- Les ciments alumineux forment le groupe des ciments réfractaires et correspondent à une zone assez étendue du diagramme ternaire.

Le terme ciment alumineux fut utilisé quand ce type de ciment contenant 32 - 45 % d' Al_2O_3 a été utilisé après la première guerre mondiale, pour le distinguer des ciments type portland qui contiennent moins d'alumine et plus de silice [Scri 98].

Les ciments alumineux sont obtenus par la fusion totale d'un mélange de chaux et de bauxite aux températures 1450°C - 1600°C . Le tableau 1.1 montre les compositions des différents types des ciments alumineux [Park 92].

Tableau 1.1 – Les compositions des différents types des ciments alumineux [Park 92]

Classe	Couleur	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO
Ciment Fondu (bas taux d' Al_2O_3)	Gris Foncé-Noir	36-42%	36-42%	3-8%	12-20%	<2%	1%
bas taux d' Al_2O_3 et Fe_2O_3	Gris clair	48-60%	36-42%	3-8%	1-3%	<2%	0.1%
Moyen taux d' Al_2O_3	Blanc	65-75%	25-35%	<0.5%	<0.5%	<0.05%	0.1%
Haut taux d' Al_2O_3	Blanc	$\geq 80\%$	<20%	<0.2%	<0.2%	<0.05%	<0.1%

1.3 Composition

La production du ciment alumineux est basée sur la clinkerisation du mélange bauxite naturelle, calcaire. Elle est obtenue après la fusion totale du mélange à 1450°C-1550°C.

De ce fait, la composition des ciments alumineux varie en fonction de la pureté des matériaux de base. Une première classification s'impose alors basée sur la couleur du ciment qui est gouvernée par le taux d'oxydes de fer dans le mélange varie du noir au blanc [Evan 00]. Le plus répandu des ciments alumineux est le ciment Fondu de Kerneos (CFK) de couleur noire comme mentionné au tableau (1.1).

A la différence des ciments portland (OPC), aucun supplément n'est ajouté durant le broyage des ciments alumineux.

La chimie des ciments alumineux est gouvernée par la présence des oxydes comme SiO_2 , MgO , TiO_2 , etc., en pourcentages non négligeables [Nevi 00].

La composition minéralogique des ciments alumineux varie en fonction de la classe du ciment. Toutefois le monoaluminat de calcium (CA) reste la phase dominante et la plus réactive [Scri 99a]. Dans les ciments riches en alumine, on note la présence de la phase Grossite (CA_2) comme le montre le diagramme binaire $CaO - Al_2O_3$ de la figure (1.2) et le spectre de diffraction des rayons X d'une poudre de ciment SECAR71 (ciment hautement alumineux plus de 71% d'alumine)[Soro 05] figure(1.3).

Le dialuminat de calcium (CA_2) est généré par la réaction de frittage entre l'excès d'alumine libre et le monoaluminat de calcium. S'il y'a plus d'alumine libre et si la température est élevée (1480°C), le ciment alumineux présentera alors une autre phase nommée l'Hibonite (CA_6 hexa-aluminat de calcium)

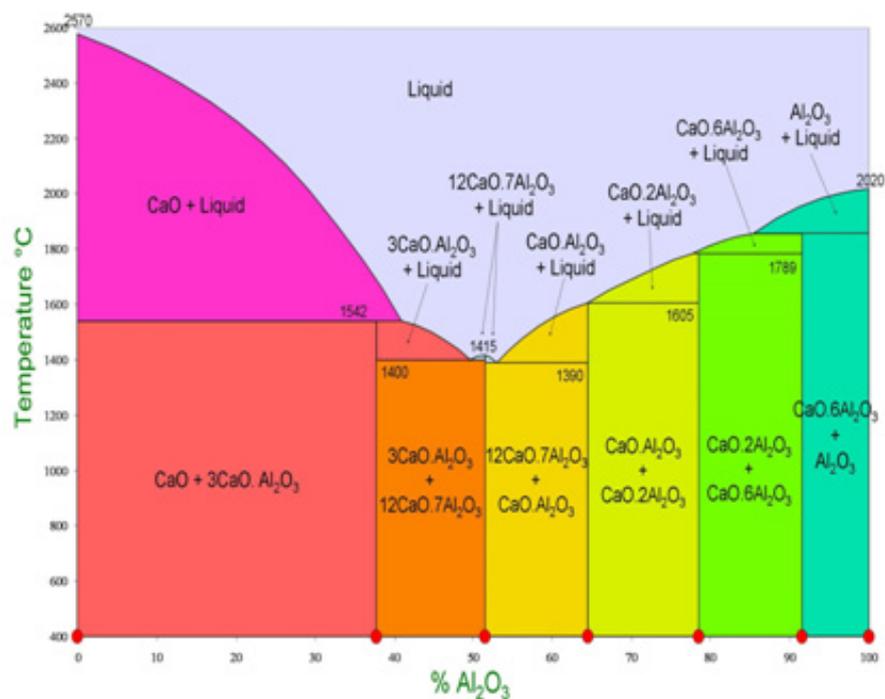


FIGURE 1.2 – Le système $Al_2O_3 - CaO$ [Chat 72]

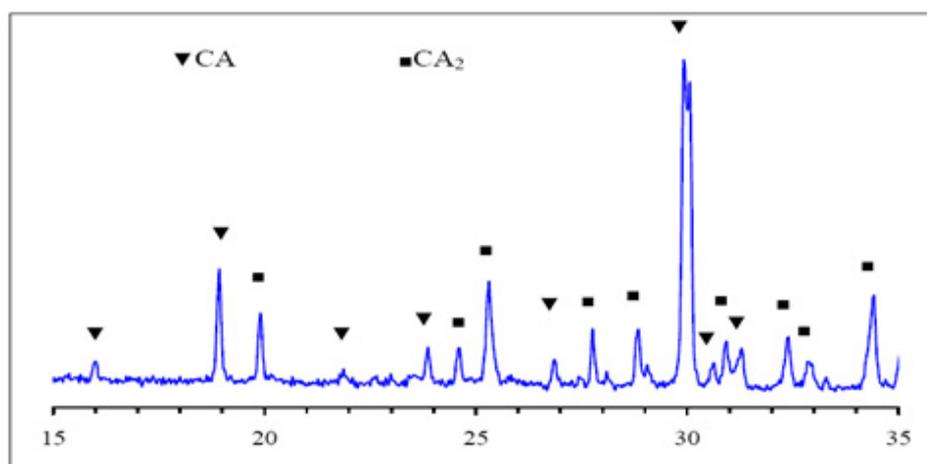


FIGURE 1.3 – Diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre de ciment SECAR 71 [Soro 05]

[Cria 76].

Le tableau 2.2 donne les principales caractéristiques physiques et chimiques des phases anhydres. Á température ambiante, la Grossite présente une capacité d'hydratation inférieure à celle du monoaluminate de calcium. Certains chercheurs [Kurd 81][Jung 71][Gess 90], ont montré que le dialuminate de calcium participe dans l'hydratation du monoaluminate de calcium. En particulier, Kurdowski [Kurd 81] a montré que l'activité hydraulique d'un ciment alumineux dépend du rapport CA/CA_2 . Plus récemment, d'autres études ont confirmé que le degré d'hydratation de la phase CA augmente lorsque le rapport CA/CA_2 diminue. La mayénite ($C_{12}A_7$) est une phase anhydre

Tableau 1.2 – Caractéristiques physico-chimique des phases anhydres [Kopa 90b]

% Massique			Masse Molaire (g/mol)	Masse Volumique (g/cm ³)	Système cristallin
Phase	CaO	Al ₂ O ₃			
C	100%		56.08	3.30	Cubique
C ₁₂ A ₇	48.6%	51.4%	1386.7	2.69	Cubique
CA	35.4%	64.6%	158.04	2.98	Monoclinique
CA ₂	21.7%	78.3%	260	2.91	Monoclinique
CA ₆	8.4%	91.6%	667.84	3.38	Hexagonal
A		100%	101.96	3.98	Rhomboédrique

secondaire, elle est hautement réactive avec l'eau pour donner $C_{11}A_7(OH)_2$ [Sing 88]. Les phases les plus réactives sont :



Les ciments assurent la tenue mécanique du matériau. En effet, c'est lors de la recristallisation de la phase CA que se forme une liaison chimique forte qui permet d'assurer la liaison entre les granulats dans les bétons. Pour ces raisons, de nombreuses études ont été menées sur les évolutions structurales de la phase CA lors de son hydratation puis de sa déshydratation, lorsqu'elle est soumise à une élévation de température [Schm 00],[Simo 00a],[Simo 01].

1.4 Hydratation des ciments alumineux et conversion des hydrates

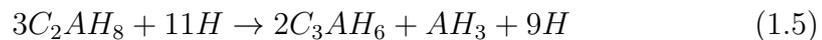
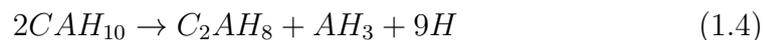
L'hydratation des ciments alumineux est radicalement différente de celle des ciments Portland. Du moment que le mécanisme d'hydratation des aluminates de calcium est différent de celui des silicates de calcium, et pour cause la réactivité des CA, il est hautement influencée par la température. La

nature et la proportion des phases hydratées formées varient avec la température, le rapport eau/ciment, la composition chimique du mélange d'aluminate de calcium de départ et de la distribution granulométrique de la poudre [Schm 00]. Le contrôle de ces paramètres permet d'optimiser les propriétés physico-chimiques des ciments [Fu 96].

Les réactions entre les aluminates de calcium et l'eau génèrent une série d'hydrates qui, à l'état cristallin, sont les suivants : CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 et AH_3 . De façon générale, la nature des hydrates formés dépend de la concentration relative de chaux et d'alumine des phases qui s'hydratent : le rapport C/A des hydrates formés correspondra à celui de la solution [Fabi 04]. Cependant, la situation est plus complexe en pratique, étant donné la métastabilité des hydrates hexagonaux C_2AH_8 et CAH_{10} . L'hydrate le plus stable est le C_3AH_6 , sa microstructure cubique entraîne une diminution de la densité du ciment les réactions suivantes montrent le phénomène d'hydratation :



La transition de l'état métastable à l'état stable des hydrates est nommée « conversion ». La cinétique de conversion dépend du temps et de la température et est liée à la symétrie de la structure cristalline des hydrates stables. La croissance et la nucléation du cristal symétrique du C_3AH_6 requière une organisation simultanée des atomes dans les 03 dimensions. Par contre les cristaux métastables sont dissymétriques avec une forte orientation (plat) figure(1.4), ce qui facilite leurs croissances et leurs nucléations. Les réactions suivantes illustrent le phénomène de conversion des hydrates :



Le processus d'hydratation des ciments alumineux est fortement influencé par la température atteinte par le béton lors de la prise. Si la température de la pâte reste en-dessous d'environ 30°C, le principal hydrate formé est le CAH_{10} (équation 1.1), de forme hexagonale, figure(1.4(a)). Une légère quantité de C_2AH_8 peut tout de même exister [Edmo 88].

A de plus hautes températures (au dessus de 30°C), le processus d'hydratation devient progressivement dominé par la formation de C_2AH_8 (équation 1.4), de forme hexagonale (figure 1.4(b)). En effet, la nucléation des CAH_{10} devient difficile à partir de 27°C et la précipitation des C_2AH_8 est ainsi favorisée [Goss 09]. Ces 2 hydrates (CAH_{10} et C_2AH_8) sont dits « métastables » ou instables. On constate également l'apparition d' AH_3 .

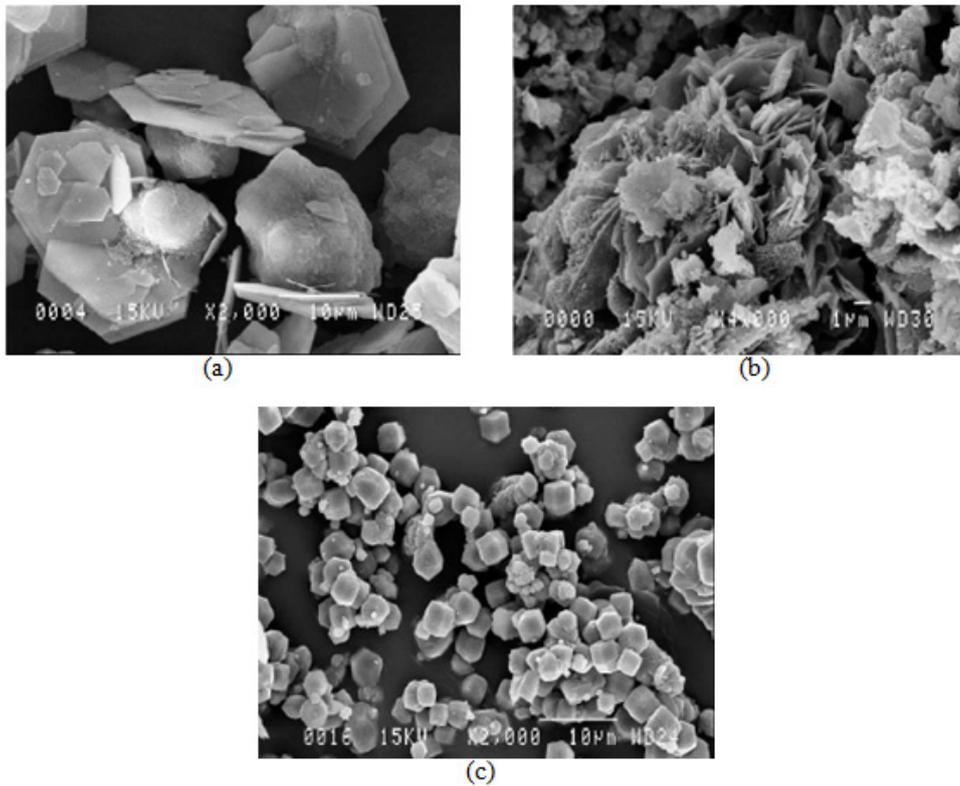


FIGURE 1.4 – Micrographies des hydrates formés dans les ciments alumineux lors de l'hydratation [Scri 98] : (a) CAH_{10} (b) C_2AH_8 (c) C_3AH_6 .

Finalement, si la pâte de ciment atteint des températures supérieures à $60^{\circ}C$ lors du durcissement, il se forme rapidement des C_3AH_6 (équation 1.3), de forme cubique (figure 1.4(c)). La microstructure des ciments alumineux tend toujours vers une structure finale stable, et la conversion est inévitable. Les phases métastables sont donc temporaires et se transformeront. Les paramètres influençant la formation des C_3AH_6 sont la température et la présence d'eau libre. En effet, la conversion ne surviendra jamais dans un environnement sec.

Dans le cas d'un béton à base de ciment alumineux «métastable» après durcissement, plus les températures d'exposition sont élevées, plus la conversion est rapide. Immersé dans de l'eau à $50^{\circ}C$, elle surviendra en quelques jours, tandis qu'il lui faudra des dizaines d'années dans certaines conditions à $15^{\circ}C$. La figure 1.5 montre le temps nécessaire pour achever la conversion en fonction de la température d'exposition du béton réfractaire [AFNO 06].

Les différents états d'hydratation évoqués précédemment sont récapitulés et schématisés dans la figure 1.6. Ces derniers sont associés à la température approximative nécessaire à leur apparition.

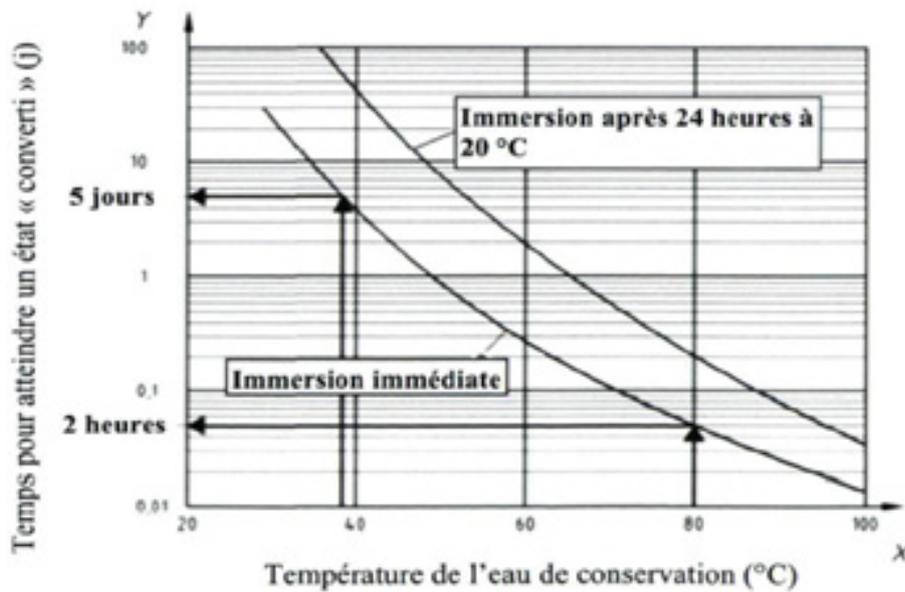


FIGURE 1.5 – Influence de la température sur le temps de conversion [AFNO 06].

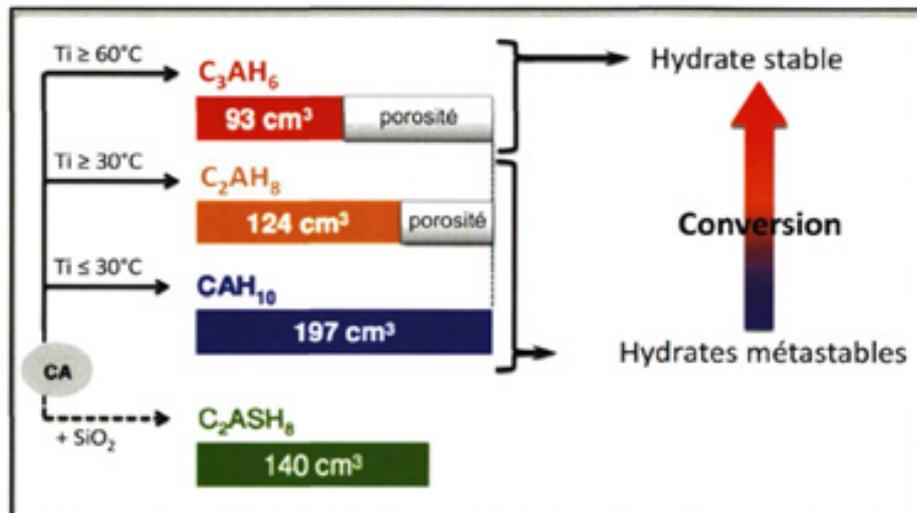


FIGURE 1.6 – Apparition des différents hydrates en fonction de la température [Mull 10]

Le phénomène de conversion provoque une porosité accrue et une perte de résistance conséquente dans le matériau. Elle est accélérée par l'excès d'humidité dans le milieu et l'augmentation relative de la température. Lorsque la température augmente la déshydratation continue jusqu'à ce que tous les hydrates perdent leur eau de cristallisation. D'autre part, quand la quantité d'eau est insuffisante, les phases se déshydratent sans subir de conversion

[Scri 98],[Mang 90],[Scri 99b].

1.4.1 Hydratation de chacune des phases constituant le ciment Alumineux

1.4.1.1 Hydratation du monoaluminate de calcium (CA)

Elle est considérée comme la phase la plus importante dans les ciments alumineux. Du faite de sa grande réactivité avec l'eau et de sa réfractarité. Elle est la phase majoritaire dans tous les types de ciments alumineux. Le monoaluminate de calcium est une phase monoclinique, pseudo hexagonale (figure1.7). Elle est présente en solution solide dans les ciments industriels. Elle peut contenir des traces d'ions ferriques. F. Lea [Lea 04] a trouvée un taux d'ions ferriques (Fe^{2+}) supérieure à 4.5% en masse dans le monaluminat de calcium (CA). Le durcissement du ciment alumineux est associé à

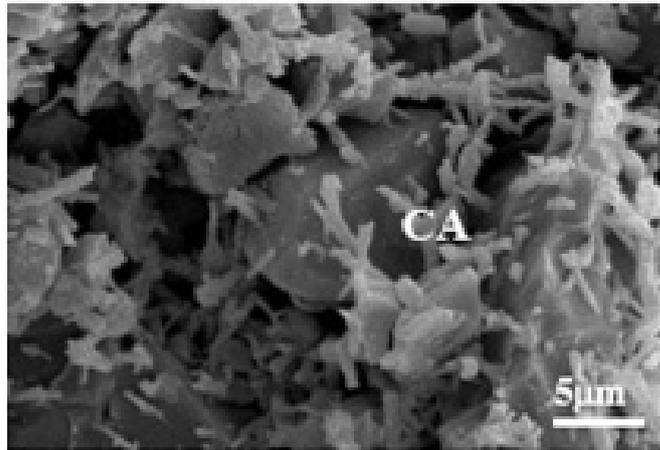
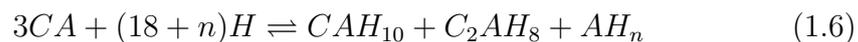


FIGURE 1.7 – Micrographie MEB du monoaluminate de calcium [Auvr 03]

l'hydratation de l'aluminate monocalcique par la cristallisation des aluminates hydratés. Principalement le CAH_{10} , le C_2AH_8 et le gel d'alumine. La réaction est la suivante :



La stoechiométrie de cette réaction dépend de la température d'hydratation et de la composition chimique du ciment. Le gel d'alumine (AH_n) contribue à la consolidation de la microstructure, le gel ayant une tendance, avec l'âge, à cristalliser sous forme de gibbsite (AH_3) [Rama 02].

1.4.1.2 Hydratation du dialuminate de calcium (CA_2)

Cette phase est présente en moins grande quantité que le mono aluminat de calcium. Elle apparaît lorsqu'il y a un excès d'alumine dans le mélange à clinckeriser (figure 1.8). Sa réactivité est moindre par rapport à celle du CA, mais il contribue activement à l'hydratation du ciment [Chak 90].

La phase pure CA_2 s'hydrate très lentement, mais son hydratation est accélérée en présence de chaux, à des pH élevés, et par l'augmentation de la concentration des produits hydratés et de l'aluminat monocalcique. Vu sa stoechiométrie différente de celle du CA, il donne lieu à la formation de plus de gibbsite et de gel d'alumine [Blad 70].

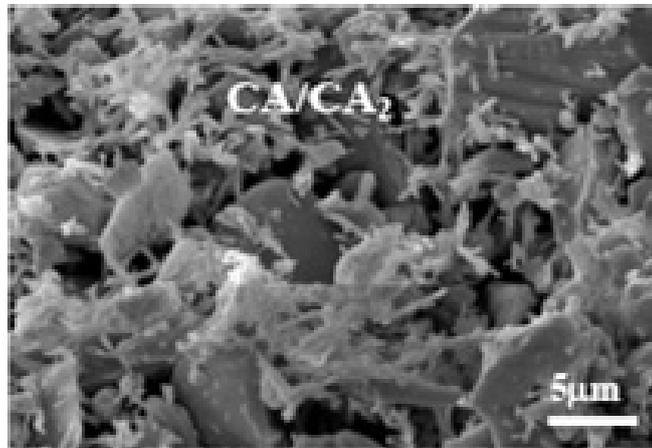


FIGURE 1.8 – Micrographie MEB du dialuminate de calcium [Auvr 03]

1.4.1.3 Hydratation du Dedocaheptocalcium aluminat ($C_{12}A_7$)

La teneur des ciments alumineux en cette phase est relativement faible, c'est une phase minoritaire (moins de 10%). Elle est très riche en chaux, ce qui lui confère une grande réactivité et une prise rapide [Parr 04]. Présente en faible proportion (environ 10%), cet aluminat riche en chaux, n'est théoriquement pas stable dans les conditions parfaitement anhydres et s'écrit généralement $Ca_{12}Al_{14}O_{32}(OH)_2$.

Il est toujours rencontré dans les conditions normales de travail, dans le système $Al_2O_3 - CaO$. Il est très réactif avec l'eau, contribuant ainsi à l'initiation de l'activité hydraulique de la phase principale. La présence d'alcalis accélère son hydratation. Cela se traduit par une accélération de la prise, et participe à l'amélioration de la résistance mécanique s'il est en quantité suffisante.

Sa forte teneur en chaux favorise la formation de C_2AH_8 à température ambiante en grandes proportions par rapport à l'hydrate CAH_{10} . A des températures plus élevées, il se forme le C_3AH_6 et de relativement faibles quantités de gibbsite cristalline ou amorphe (sous forme de gel d'alumine).

1.5 Mécanisme d'hydratation

Plusieurs auteurs ont étudié la chronologie des différentes réactions d'hydratation d'un ciment alumineux ainsi que l'effet de la température sur la formation des hydrates [Scri 01], [Nonn 99a], [Gime 01],[Meht 98]. Un mécanisme qui s'appuie sur la théorie de Le Chatellier à été proposé par Cottin [Cott 91],[Oliv 09],[Smit 05a].

Les premières heures d'hydratation sont caractérisées par des réactions successives (figure 1.9). Une fois que le contact ciment eau a eu lieu une dissolution rapide de la phase anhydre CA se déclenche. La période dormante ou bien période d'induction qui est caractérisée par une sursaturation de la solution en ions Ca^{2+} et $[Al(OH)_4]^{4-}$, est intimement liée au temps de prise qui varie en fonction des phases anhydres, des impuretés et des adjuvants ajoutés aux ciments [Barr 94].

Durant cette période, des cristallites de CAH_{10} et C_2AH_8 commencent à se former dans la pâte. Après germination une précipitation massive commence. Du point de vue macroscopique, la précipitation des hydrates du ciment alumineux correspond à la prise et au durcissement du ciment [Scri 04].

Rettel et al., [Rett 85] ont rapporté qu'initialement l'hydratation du ciment

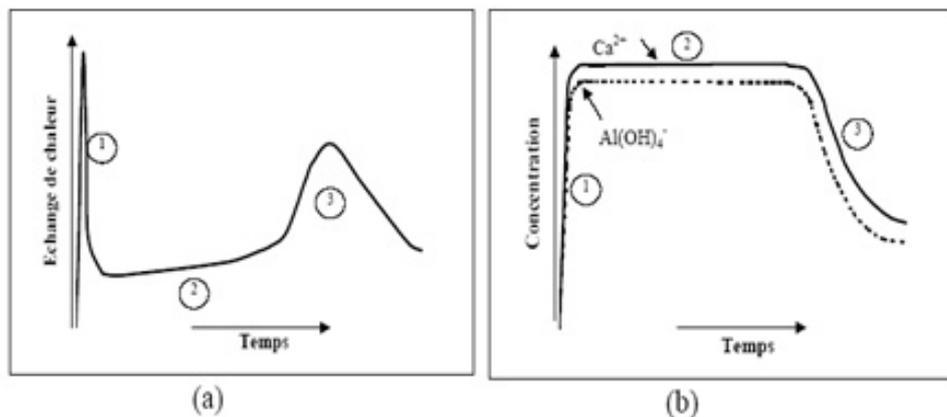


FIGURE 1.9 – Courbes de calorimétrie (a) et de concentrations en espèces calcium et aluminium (b) d'un ciment hydraté à 20°C [Auvr 03]

alumineux augmente (au contact eau/ciment) jusqu'à atteindre la période dormante, puis juste après une augmentation de l'hydratation est remarquée.

Ils ont expliqué ce comportement par la variation de la microstructure des hydrates formés. Une fois l'hydrate C_2AH_8 formé, l'extension de l'hydratation augmente systématiquement, mais la morphologie hexagonale plate de cet hydrate (figure 1.4(b)) agit comme une barrière à l'instar de plus d'hydratation du ciment. Cette dernière n'est débloquée que lorsque le phénomène de conversion à la phase cubique C_3AH_6 a lieu, ce qui permet le contact entre l'eau et la surface du grain de ciment. Ce processus continue jusqu'à la consommation totale des grains de ciment.

1.6 Effet de la température sur l'hydratation

Lorsque la température d'hydratation des ciments alumineux augmente, le temps de prise devient plus long jusqu'à atteindre un maximum de 28°C. Au delà de cette température, le temps de prise chute rapidement avec l'augmentation de la température. Cette anomalie de comportement a fait le sujet de plusieurs travaux [Bush 90] qui ont permis d'établir un lien entre le temps de prise des ciments alumineux et la température (de 10°C à 28°C).

Un temps de prise maximum a été observé entre 26°C et 30°C, au delà de cette température il chute remarquablement et proportionnellement à cette dernière.

Bushnell-Watson et al. [Bush 90] ont testé quatre (04) types de ciments alumineux dont les taux d'alumine varient entre 50% à 80%, ils ont constaté que ce comportement est valable pour tous les types de ciments alumineux sauf pour celui 80% d'alumine (Secar 80%). Plusieurs explications ont été proposées, basées sur la composition minéralogique, les ajouts et impuretés contenus dans les ciments, le rapport eau/ciment et la microstructure des hydrates formés. Il a été rapporté que le retard de prise observé aux températures 26°C-30°C pour les ciments Fondu par rapport aux ciments de hautes puretés (Secar 50, Secar 70 et Secar 80) est gouverné par la présence de silicates dicalciques dans les ciments Fondu. Malgré la présence du $C_{12}A_7$ qui est normalement un accélérateur de prise à basse température, ce comportement est perdu à 30°C [Bush 90].

1.7 Déshydratation et cuisson

Il est bien connu que la perte de résistance des pâtes de ciments alumineux durcies a pour cause la déshydratation de l'hydrate stable CAH_{10} en une phase hexagonale de transition C_2AH_8 pour finir en une phase cubique et stable C_3AH_6 [Kopa 90a].

Les températures de déshydratation peuvent être mesurées par l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/TG). Le mécanisme de déshydratation est assez complexe et plusieurs études se sont focalisées sur l'étude de ce processus. Le CAH_{10} commence à perdre une partie de son eau de cristallisation à des températures très basses par rapport à celles indiquées par l'analyse thermique (50°C - 70°C).

Le C_3AH_6 , à son tour, montre une déshydratation par parties, indiquées dans les courbes d'ATD par deux pics endothermiques, le premier aux alentours de 300°C et le deuxième proche de 500°C (figure 1.10).

Il a été mentionné que les premières 4.5 molécules d'eau seront perdues en

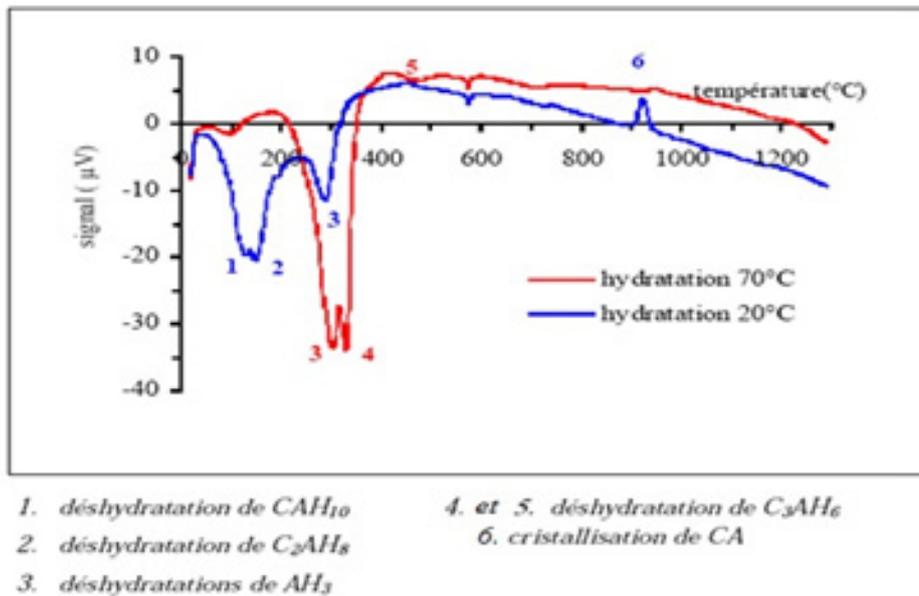


FIGURE 1.10 – Analyse thermique différentielle réalisée sur des échantillons hydratés à 20°C ou 70°C ($E/C = 0.26$) [El H 12], [Soro 05].

premier lieu, puis les 1.5 molécules restantes seront alors perdues [Myhr 95]. Le gel d'alumine AH_3 et la gibbsite se déshydratent généralement entre 210°C et 300°C (Tableau 1.3) mais ils peuvent aussi subir une conversion en boehmite (AH) qui se déshydrate entre 530°C - 550°C .

Tous les composants formés pendant l'hydratation du ciment sont totalement

Tableau 1.3 – Température de déshydratation des hydrates d'un ciment alumineux [Myhr 95]

Hydrate	CAH_{10}	C_2AH_8	C_3AH_6	AH_3
Température de déshydratation $^{\circ}\text{C}$	100-130	170-195	300-360	210-300

déshydratés au-delà de 550°C. On assiste alors à la réapparition de la chaux et de l'alumine, qui vont se recombinaison pour reconstituer les phases anhydres du ciment alumineux (figure 1.6) [Nonn 99b]. A 900°C, le CA recristallise et le frittage commence à avoir lieu, et les liaisons hydrauliques de départ laissent place aux liaisons céramiques, cela a pour effet l'augmentation de la résistance mécanique. Le tableau (1.4) présente les changements minéralogiques dans les ciments alumineux qui s'opèrent au delà de 1500°C.

Tableau 1.4 – Les différents changements minéralogiques dans les ciments alumineux en fonction de la température [Gime 01]

T°C	Ciment alumineux à 70% d' Al_2O_3					Ciment alumineux à 80% d' Al_2O_3				
	$C_{12}A_7$	CA	CA_2	CA_6	A	$C_{12}A_7$	CA	CA_2	CA_6	A
500	x	-	-	-	x	-	-	-	-	x
600	x	-	-	-	x	-	-	-	-	x
700	x	-	-	-	x	x	-	-	-	x
800	x	-	-	-	x	x	x	-	-	x
900	x	x	x	-	x	x	x	x	-	x
1000	x	x	x	-	x	-	x	x	-	x
1100	-	x	x	-	x	-	x	x	-	x
1200	-	x	x	-	-	-	x	x	-	x
1300	-	x	x	-	-	-	x	x	-	x
1400	-	x	x	-	-	-	-	x	x	x
1500	-	x	x	-	-	-	-	x	x	x

1.8 Évolution microstructurale et propriétés mécaniques de la matrice en fonction de la température

La connaissance des transformations physico-chimiques s'opérant dans les matrices à base de ciment alumineux au cours du traitement thermique, est un préalable indispensable au choix des matériaux de renfort. En effet, les coefficients de dilatation de la matrice cimentaire et du renfort doivent être relativement proches pour éviter l'apparition de contraintes résiduelles. Enfin, la matrice cimentaire et le renfort ne doivent pas présenter une faiblesse de leurs propriétés dans les mêmes domaines de température.

Différents études [Soro 06a], [El H 12] se sont intéressé aux transformations physicochimiques et microstructurales d'une matrice cimentaire à base d'un ciment alumineux (Secar 71 de Lafarge). La figure 1.10 montre l'impact de l'environnement d'hydratation d'un ciment alumineux sur la nature des hydrates formés. Soro et al. [Soro 06a] ont également effectué une corrélation entre les transformations microstructurales et les propriétés thermomécaniques de la matrice cimentaire.

La figure 1.11, représente l'évolution du module de Young E, en fonction de la température (vitesse de montée 5°C/min), avec correction des variations massiques et dimensionnelles effectuées à partir des courbes d'ATD/TG (cf figure 1.10) et de dilatométrie (figure 1.12). On peut distinguer trois zones au cours de la montée en température :

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

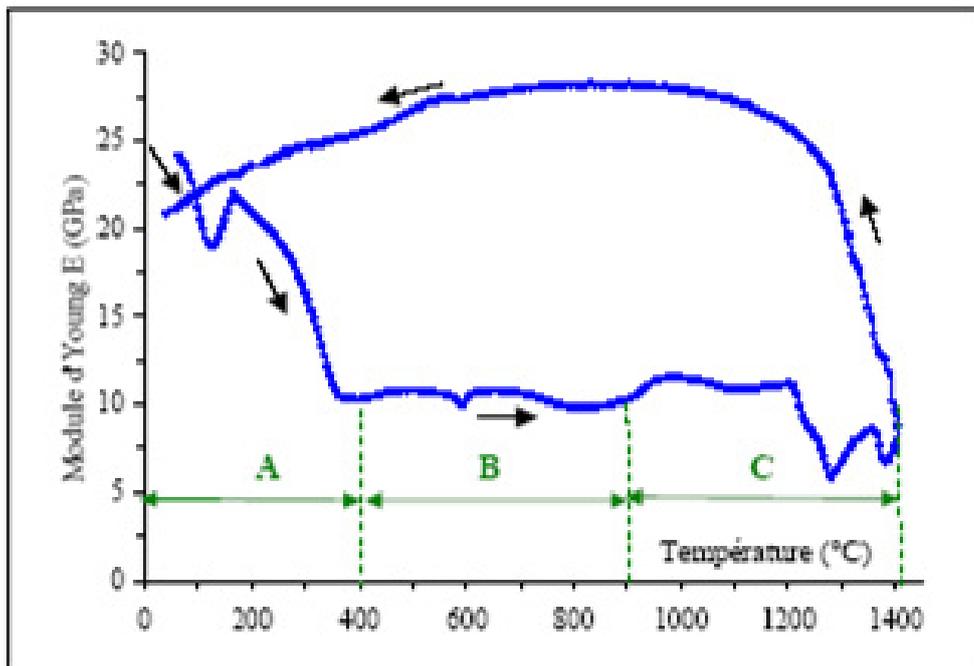


FIGURE 1.11 – Variation du module de Young en fonction de la température, [Soro 06a] A : Zone « basse température » 20°C → 400°C B : Zone « moyenne température » 400°C → 900°C C : Zone « haute température » 900°C → 1400°C

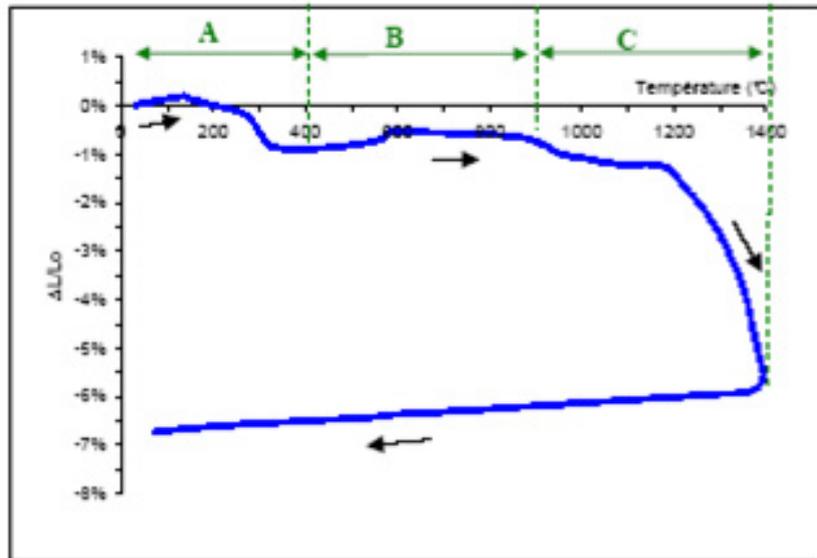


FIGURE 1.12 – Courbe dilatométrique sur un échantillon hydraté à 20°C, [Soro 06a]

1.8.1 Zone " basses températures " entre 20 °C et 400 °C

La zone A "basse température" se divise en deux parties A1 et A2 :

-**domaine entre 20°C et 175°C** : 1. *de 20°C à 125°C*, ils notent une chute prononcée du module de Young entre 20°C et 125°C, correspondant à une dilatation du matériau de l'ordre de 0,25%, accompagnée d'une perte de masse d'environ 6%. Cette étape correspond à la déshydratation de CAH_{10} avec une libération importante d'eau, créant ainsi une porosité qui peut être à l'origine de la baisse du module de Young.

2. *Au-delà de 125°C jusqu'à 175°C*, Ils observent une augmentation du module de Young accompagnée d'un léger retrait et d'une perte de masse d'environ 4%. La fin de cette étape est marquée par la déshydratation de C_2AH_8 . Les molécules d'eau libérées par la déshydratation de CAH_{10} et de C_2AH_8 vont ensuite hydrater la phase anhydre CA encore présente pour donner les hydrates stables C_3AH_6 et AH_3 . A ces températures, ces deux phases hydratées se forment directement, ce qui contribue à une augmentation de la cohésion entre les particules et, par voie de conséquence, du module de Young.

domaine entre 175°C et 400°C : Dans cet intervalle, la baisse du module de Young se produit en deux étapes :

1. *une baisse à pente modérée de 175°C à 275°C*, caractérisée par un retrait ($\approx 0,25\%$) qui correspond à la déshydratation de C_2AH_8 et de la gibbsite AH_3 pour donner de l'eau, de l'alumine et de la chaux ;

2. *une baisse brutale au-delà de 275°C*, marquée par un important retrait dilatométrique d'environ 0,75% correspondant à la déshydratation de

AH_3 et C_3AH_6 . La perte de masse globale dans la zone A est de l'ordre de 16%. Les valeurs de contraintes à la rupture sur les échantillons traités jusqu'à 400°C sont médiocres du fait des déshydratations successives.

1.8.2 Zone " moyennes températures " entre 400 °C et 900°C

Le module de Young est pratiquement constant et très bas (environ 10 GPa, Figure 1.11.) Le matériau connaît une légère dilatation de l'ordre de 0,25% (Figure 1.12). Aucune perte de masse n'est à signaler, cependant les propriétés mécaniques à la rupture demeurent médiocres.

Le spectre de diffraction des rayons X (Figure 1.13) révèle l'apparition d'une nouvelle phase $C_{12}A_7$ entre 400°C et 500°C. Cette phase transitoire est issue de la déshydratation de C_3AH_6 selon les réactions suivantes :

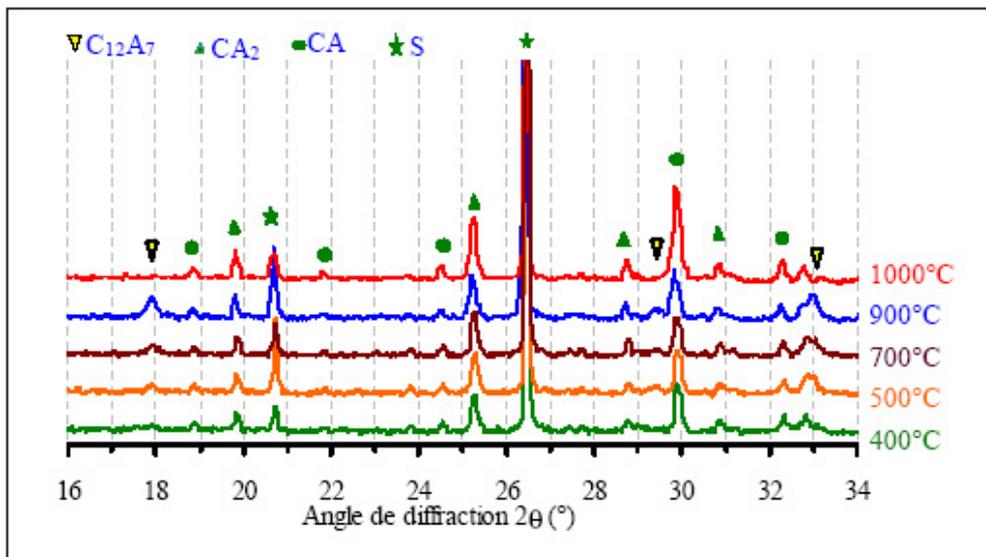


FIGURE 1.13 – Spectres de diffractions des rayons X sur des échantillons hydratés à 20°C et frittés de 400°C à 1000°C, [Soro 05]

1.8.3 Zone " hautes températures " entre 900°C et 1400°C

Dans le domaine de température 900°C-1200°C, le matériau subit un léger retrait dilatométrique (0.25%), accompagné d'une sensible augmentation transitoire du module de Young. Ceci est associé à la cristallisation du mono-aluminate de calcium.

La figure ATD (cf figure(1.10)), montre un pic exothermique à cette température.

Une chute du module est notée entre 1200°C et 1400°C (de 11GPa à 6GPa), dû à l'apparition d'une phase fusible. Cette phase favorise le frittage en phase liquide du matériau. Cela conduit à un retrait dilatométrique assez important (7%).

1.9 Les adjuvants des ciments alumineux

Les adjuvants sont des produits qu'on ajoute généralement au béton pour ajuster certaines propriétés mécaniques ou rhéologiques. Le mode d'action des adjuvants des ciments alumineux est semblable au ciment de portland. Les adjuvants développés pour les ciments de portland ne produisent pas les mêmes effets sur les ciments alumineux. Pour cela, il faut bien choisir la nature et le dosage des adjuvants avant leurs utilisation.

Comme pour tous les liants hydrauliques, la composition chimique et minérale ainsi que la finesse d'un ciment alumineux détermine la rhéologie et la réactivité du système. Ceci dit, la viscosité et le temps de prise d'un béton réfractaire ne dépend pas que du taux eau/ciment, mais aussi d'autres constituants autres que le ciment. Les agrégats sont considérés comme inertes, mais une grande influence sur la coulabilité est attribuée aux particules fines (fumée de silice ou alumine réactive). De nos jours les adjuvants ont une très grande influence, sur le temps de prise les propriétés rhéologiques et mécaniques des bétons.

Par définition et selon la norme ASTM [ASTM 02a] ; « Les adjuvants sont des substances chimiques ou organiques ou minérales autres que l'eau, les agrégats, ciments hydrauliques et fibres de renforcement ; utilisés dans les bétons ou les mortiers et ajoutés au mélange immédiatement avant ou durant sont malaxage. Ils ont pour effet d'influencer certaines propriétés du béton à l'état pâteux ou durci. Leurs quantités sont si petites qu'ils ne sont généralement pas pris en compte lors du calcul des pourcentages des produits de départ ».

Dans cette perspective, les particules fines et les ultrafines (fumée de silice ou

alumine réactive) ne sont pas considérées comme adjuvants.

Lea's [Lea 04] a donnée un aperçu général des adjuvants utilisés pour les ciments alumineux (Tableau 1.5). Pour des applications réfractaires, et

Tableau 1.5 – Les différents adjuvants et leur effets sur la prise des ciments alumineux [Lea 04]

Accélérateurs	Retardateurs en faible concentration et retardateur à de haute concentrations	Retardateur
Hydroxyde de lithium Carbonate de lithium Sulfate de lithium Nitrate de lithium Hydroxyde de calcium Hydroxyde de potassium Carbonate de potassium Carbonate de sodium Sulfate de sodium Hydroxyde de sodium	Chlorure de magnésium Chlorure de calcium Nitrate de baryum Acide acétique Sulfate de calcium semi-hydraté Formate de calcium	Borate de sodium Chlorure de sodium Nitrate de sodium Sulfate de potassium Chlorure de potassium Chlorure de baryum Gluconate de sodium Citrates de sodium Acide citrique Acide chlorhydrique Glycérine Sucre

spécialement pour les bétons, les adjuvants les plus utilisés sont :

- les accélérateurs de prise,
- les retardateurs de prise,
- les plastifiants (agents réducteurs d'eau).

1.9.1 Mode d'action des adjuvants

Les adjuvants interagissent avec le système du liant hydraulique, durant la phase d'hydratation pour influencer les propriétés du matériau à savoir la coulabilité, le temps de prise et le durcissement précoce. La figure 1.14 donne en détail à quel niveau d'hydratation du liant hydraulique et quel type d'adjuvant intervient [Bier 96], [Bier 95].

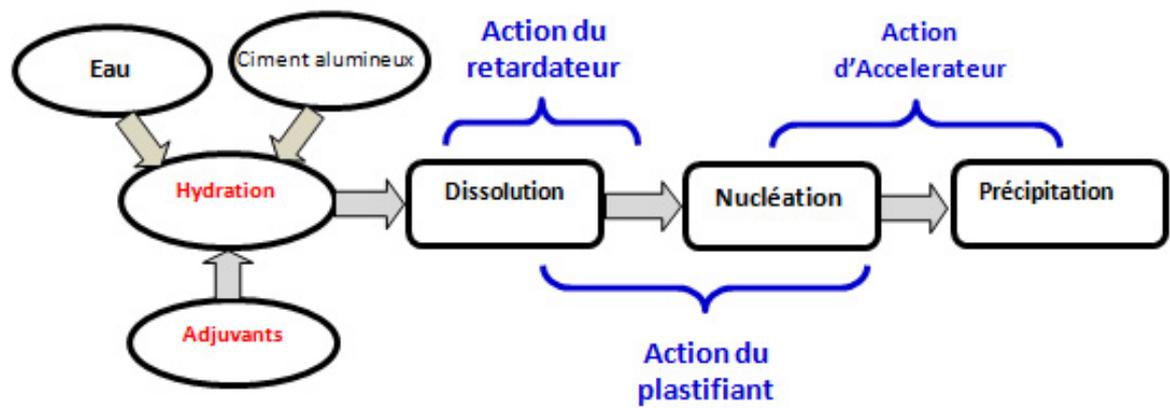


FIGURE 1.14 – Schéma montrant les différentes étapes dans l'hydratation du ciment, et l'action des adjuvants

Chapitre 2.

Les bétons réfractaires

« La chance ne sourit qu'aux esprits bien préparés »
Louis Pasteur (1822-1895)

Les Bétons Réfractaires

Sommaire

2.1	Introduction	24
2.2	Historique des bétons réfractaires	25
2.3	Définition et classification des bétons réfractaires	27
2.3.1	Les bétons conventionnels	28
2.3.2	Bétons à basse teneur en ciment	29
2.3.3	Bétons à Ultra basse teneur en ciment	30
2.3.4	Béton à moyenne teneur en ciment	32
2.3.5	Développement microstructural	32
2.3.6	Mise en oeuvre, séchage et cuisson	35
2.4	Les agrégats	36
2.5	Formulation des bétons	38

2.1 Introduction

Dans la famille des réfractaires monolithiques, les bétons réfractaires comprennent un grand groupe de matériaux qui ont évolué de manière significative au cours des 30 dernières années. au départ il s'agit de mélanges assez simples, les bétons réfractaires aujourd'hui comprennent des formulations très complexes et techniques, ils trouvent des utilisations dans une variété d'applications industrielles très exigeantes et sévères. Actuellement, les bétons réfractaires, dans de nombreux cas, ont supplanté les réfractaires façonnés. Ils se sont imposés, dans de nombreuses applications, comme réfractaires de choix en raison de leurs performances et leur facilité d'installation. La plupart des bétons réfractaires utilise le ciment alumineux comme agent liant, bien qu'au cours des dernières années, d'autres systèmes de liaison ont été employés. Comme tous les bétons, les bétons réfractaires contiennent des agrégats réfractaires et une matrice figure(2.1), qui peuvent permettre au réfractaire d'être utilisé aux températures de service allant jusqu'à 1850 ° C. Ils ont un grand avantage de prise et de durcissement rapide à température ambiante, d'où ils peuvent être utilisés dans les structures ou comme revêtement. Ils offrent plusieurs

avantages par rapport aux briques réfractaires en termes de mise en place et de flexibilité [Abou 11].

En général, les produits réfractaires sont préparés à partir d'un mélange de matières premières de granulométrie définie formé de :

- Agrégats (minéraux naturels ou synthétiques) qui constituent le support réfractaire proprement dit : ils conditionnent les caractéristiques principales du réfractaire fini et constituent la répartition granulométrique la plus grossière du produit.

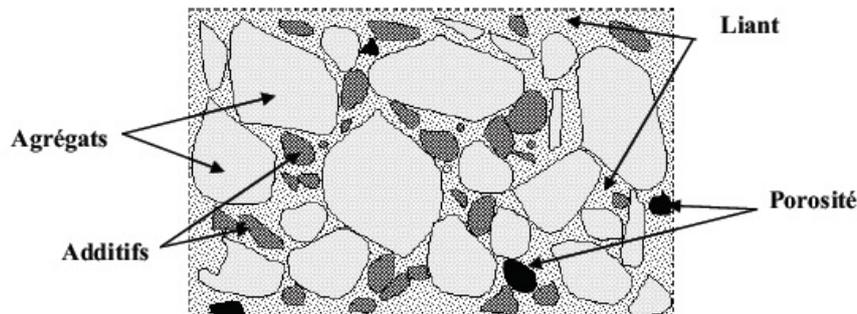


FIGURE 2.1 – Schéma de la microstructure d'un réfractaire [Kakr 07]

- Un liant adéquat afin d'assurer la bonne cohésion de l'ensemble des granulats. Une partie de matières ajoutées comme liant n'a pas un caractère réfractaire, elles sont ajoutées en très petites quantités.

Tableau 2.1 – Liste de quelque types d'agrégats [Kakr 07]

	Agrégats naturels	Agrégats synthétiques
Système Silice Alumine	Bauxite, Andalousite, Argiles, silice vitreuse	Alumine fritté, mullite, frittée et électrofondue
Système Basique	Olivine, chromite	Magnésie électrofondue, dolo- mie fritté
Autres	Graphite, sable de zircon	Carbure de silicium, zircone dense

2.2 Historique des bétons réfractaires

Le premier béton réfractaire a été produit et utilisé par Henri Saint-Claire Deville, en France, peu avant 1856

[LanK 84][Nish 84][Lee 05][Robb 87][Kopa 90a][Bane 98]. Il a calciné jusqu'à la fusion des mélanges d'alumine et de chaux, jusqu'à obtenir du clinker alumineux, puis il a mélangé le produit de réaction (clinker après moulure) avec des granulats de corindon et de l'eau pour préparer des creusets résistants aux hautes températures [Clav 90].

En 1924, « la Division de la U.S. Steel Corporation Ciment Atlas Universal » a commencé à fabriquer un ciment alumineux pour une utilisation comme liant dans les mélanges réfractaires [Brie 72][Kame 89]. En 1929, les bétons réfractaires à base de ciments alumineux ont déjà été fabriqués industriellement aux Etats- Unis, tandis que la production au Japon n'a commencé qu'en 1939 [Parr 01][Atki 96]. Pendant les premiers temps les principaux agrégats, utilisés dans les bétons réfractaires, étaient la chamotte et les briques réfractaires broyées. L'alumine tabulaire, bien que disponible en 1940, n'était donc pas largement utilisée dans les réfractaires monolithiques, probablement en raison de son coût relativement élevé.

Les bétons réfractaires étaient alors fabriqués et mis en oeuvre de manière classique. Souvent le mélange était fait à la main dans une cuve de mortier, ainsi que la coulée et la vibration lors de l'installation [02].

Dans les années cinquante, à la suite des expériences faites avec des matières premières pures, Alcoa et Lafarge ont commencé la commercialisation de ciments alumineux de haute pureté, développé spécifiquement pour l'industrie des réfractaires. Ils résultent dans une large gamme de produits à partir de mélanges de ciments hautement alumineux, de l'alumine pure, du calcaire, et contenant de petites quantités de silice et d'oxyde de fer [02][Kame 89][Parr 97].

En 1960, les bétons à base de ciments alumineux de haute pureté et d'agrégats d'alumine tabulaire, étaient très utilisés, présentant des avantages dans les domaines, de la réfractarité, la résistance à l'abrasion et à la corrosion [Zura 95]. Cependant, ceux-ci ont des compositions relativement simples, comprenant des agrégats réfractaires et du ciment, celui-ci est ajouté en quantités suffisantes pour donner une bonne résistance à la température ambiante [Clav 84]. Les principaux inconvénients de ces bétons usuels, contenant jusqu'à 25 % de ciment, était la grande demande en eau de gachage nécessaire pour la mise en place, ce qui augmente la porosité et réduit la résistance du matériau. La perte de leur résistance au cours du processus de déshydratation, et la forte chute de la résistance à des températures relativement élevées causée par le phénomène de conversion [Nour 13].

Le perfectionnement de ce produit a été en grande partie attribué à une plus grande pureté du ciment et des agrégats, tandis que la technologie de base est restée la même [Weav 85].

À la fin des années 1970, les bétons à basse teneur en ciment ont été élaborés sur la base du brevet de Prost en 1969 [Clav 84]. Les bétons à basse

teneur en ciment peuvent contenir au maximum un taux de chaux (CaO) entre 2% et 1%. Ils sont obtenus en réduisant considérablement les quantités de liant (ciment), qui est en partie remplacé par des fines particules d'oxyde, qui sont réparties de manière homogène dans le mélange, à l'aide des défloculants et des additifs similaires. La distribution granulométrique a été modifiée de telle sorte que les interstices sont remplis progressivement par des grains plus petits pour obtenir une densité de remplissage maximale, ce qui augmente également la quantité d'eau utilisée dans le coulage. Plus tard, les bétons à ultra basse teneur en ciment, ont été développés, ils sont caractérisés par une teneur en chaux (CaO) encore plus faible ($< 1\%$). Les bétons à faible et à ultra faible teneur en ciment ont une micro-structure uniforme à faible porosité et une résistance élevée sur toute la plage de faibles et moyennes températures, et un niveau de chaux très bas qui améliore la résistance à haute température et la résistance à la corrosion [Sarp 02].

Durant les deux dernières décennies, ces bétons ont remplacé plusieurs autres matériaux monolithiques, tels que les bétons conventionnels à haute teneur en ciment, bétons de projection, ainsi que de nombreuses compositions de briques réfractaires [Zawr 01]. Après le succès des bétons à basse et ultra basse teneur en ciment du point de vue propriétés rhéologique, une nouvelle famille de bétons réfractaires a été développée dans le milieu des années quatre vingts, bétons sans ciment, ou béton auto coulable [Pros 69][Krie 04]. Ce sont des bétons à basse et ultra basse teneur en ciment avec une consistance après mélange qui leur permet une bonne circulation et entrainement d'air sans apport d'énergie extérieure [Pros 69].

2.3 Définition et classification des bétons réfractaires

Comme mentionné, les bétons réfractaires sont composé par une combinaison agrégats réfractaires, une matrice, agent liant, et des adjuvants. Les proportions de chaque élément utilisé varient à chaque composition de béton pour avoir les propriétés physiques et chimiques désirées convenable selon l'application. Il existe de nombreuses façons de classer les bétons réfractaires figure(2.2)[Krie 04] . Une autre méthode pour classer des bétons réfractaires à base de ciments alumineux, est le taux de ciment ou de chaux contenue dans le béton. Selon la norme ASTM [ASTM 02c], les bétons réfractaires peuvent être classés selon leur composition chimique et le taux de chaux contenue (Tableau 2.2)

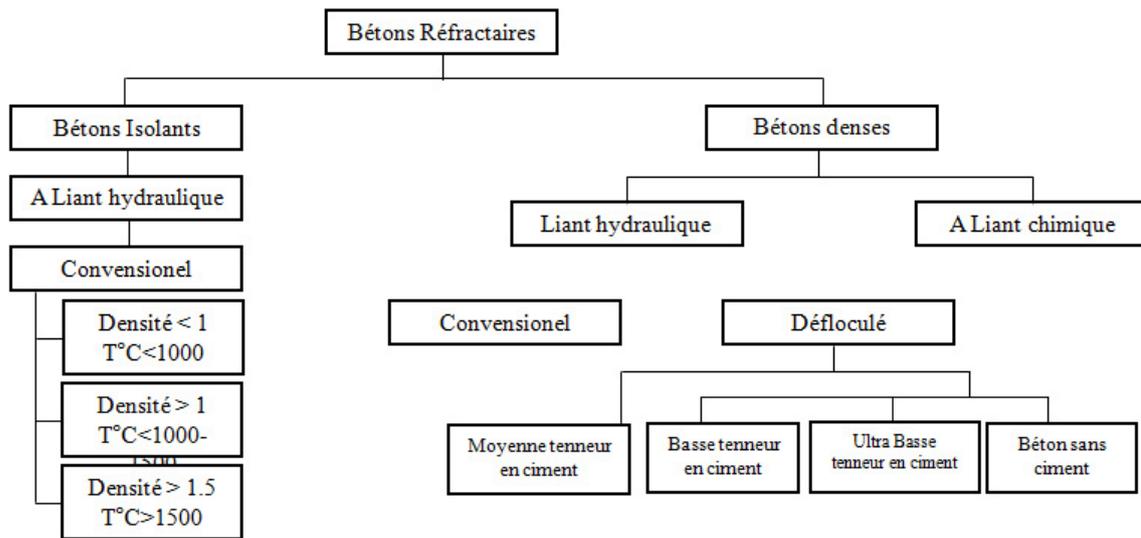


FIGURE 2.2 – Classification des bétons réfractaires [Krie 04]

Tableau 2.2 – Classification des bétons réfractaires selon la norme ASTM [ASTM 02c]

Classification des bétons réfractaires	Taux de chaux
Béton conventionnel	CaO > 2,5%
Béton à basse teneur en ciment	1,0% < CaO < 2,5%
Béton à Ultra basse teneur en ciment	0,2% < CaO < 1,0%

2.3.1 Les bétons conventionnels

Les bétons conventionnels sont aussi nommés bétons réfractaires classiques ou traditionnels. Ils sont constitués de granulats réfractaires à distribution discontinue, liés avec les ciments hydrauliques alumineux. Les propriétés de ces bétons dépendent en grande partie du choix des agrégats réfractaires et du ciment hydraulique [Gobe 04]. Ils contiennent entre 20 et 25% de ciment alumineux [Clav 84][Wohr 99], ce taux de ciment est nécessaire pour obtenir une bonne résistance mécanique aux basses températures, mais il lui confère un grand besoin en eau.

6 à 10% d'eau sont généralement ajoutés au cours de la mise en oeuvre non seulement pour permettre au ciment de développer ses liaisons hydrauliques qui assureront la bonne résistance aux basses et moyennes températures, mais aussi pour assurer une bonne coulabilité du béton. Cependant, une quantité relativement importante d'eau (0-5%) est souvent absorbée par la porosité des granulats et ne contribue pas à la liaison hydraulique.

Inconvénients des bétons conventionnels

Les bétons à haute teneur en ciment (conventionnels) ont trois inconvénients majeurs [Schm 00] ; en premier lieu, parce qu'ils consomment beaucoup d'eau, ils sont généralement poreux et leur texture est ouverte, ce qui réduit considérablement leurs résistances. La faible porosité et la perméabilité des bétons réfractaires à des températures inférieures à 21°C est attribuée au gel d'alumine formées lors de la cuisson [Pivi 90].

La porosité ouverte d'un béton réfractaire conventionnel séché à 110°C est généralement d'environ 9-17%. Bien que certaines porosités soient dues à des bulles d'air piégées, la plupart d'entre elles sont causées par l'excès d'eau ajoutée lors du mélange. Lors du chauffage, la liaison hydraulique est d'abord modifiée, par l'effet de la conversion, puis elle est détruite par le processus de déshydratation. A la température de service (1200°C) il y a apparition des phases liquide (vitreuse), ce qui réduit les performances thermomécanique. L'excès de ciment pour certains types d'entre eux, provoque l'apparition de la chaux libre dans le béton après cuisson aux températures intermédiaires, cette chaux libre abaisse considérablement la température d'apparition de la phase liquide.

2.3.2 Bétons à basse teneur en ciment

Les premières tentatives pour améliorer la performance des bétons hydrauliques en réduisant leur ciment étaient largement échoués, puisque la résistance mécanique est insuffisante pour les compositions avec moins de 10% de ciment [Wohr 99].

Des bétons réfractaires avec des taux de ciment de 5% à 8%, caractérisés par d'excellentes résistances mécaniques à chaud et à froid, ont d'abord été mentionnés dans un brevet français accordé en 1969 pour Prost et Pauillac [Pros 69]. La réduction de la teneur en ciment sans aucune réduction de la résistance mécanique a été réalisée par l'addition de 2,5% à 4% de fine (particules < 50 μ m, mais, idéalement inférieure à 1 μ m) des minéraux argileux et 0,01% à 0,30% (défloculants tels que des phosphates et des carbonates de métaux alcalins). L'objectif était de réduire la quantité d'eau en favorisant une distribution homogène du ciment de telle sorte que la liaison hydraulique peut être pleinement utilisée. Malgré leur faible porosité et une meilleure résistance à la corrosion, par rapport aux bétons conventionnels, ils sont très sensibles à la cuisson rapide, ce qui cause des fissurations voir l'explosion des échantillons. Cela est dû à leurs structures denses et leur faible porosité ouverte qui avait pour rôle d'acheminer les vapeurs d'eau emprisonnée entre les particules lors de la mise en service.

Le développement continu dans le domaine des bétons à basses teneurs en ciment, a abouti à une formulation contenant des poudres d'oxydes super fines (de 0.1 à 0.01 μm), comme les poudres d'alumines réactives, la fumée de silice, la kyanite, l'andalousite, ces poudres améliorent l'efficacité de la distribution granulométrique, en obtenant ainsi une bonne densification du produit. Elles agissent comme agents de remplissage des interstices entre les différents grains des bétons et de ciments d'une manière continue [Wohr 99]. Dans les bétons conventionnels avec une distribution granulométrique discontinue, ces interstices ne sont remplis que par de l'eau. En remplaçant ainsi une grande partie de cette eau par des particules fines (10 à 1 μm), et ultra fines (0.1 à 0.01 μm) on améliore les propriétés mécaniques et physiques du béton (haute densité, faible porosité, très bonne résistance mécanique à froid et à chaud,) avec une bonne coulabilité tout en réduisant le taux d'eau de gâchage.

Dans le système de béton à basse teneur en ciment le ciment alumineux fait partie d'un système nommé matrice liante (matrice cimentaire). Cette matrice, contenant entre autre que le ciment les fines et les adjuvants), constitue la partie la plus réactive dans le béton.

Les adjuvants jouent le rôle de dispersant (dans le cas où sont utilisés des particules ultra fines) et de fluidifiant. La réduction de la chaux (CaO), dans le béton à basse teneur en ciment, réduit la formation de la ghéliénite et l'anorthite, et favorise le développement de la mullite qui a de très bonnes propriétés thermomécaniques et une très bonne stabilité thermique.

2.3.3 Bétons à Ultra basse teneur en ciment

Ils sont aussi nommés « bétons défloculés ». Ils sont caractérisés par un taux de ciment très faible, en dessous de 3%, réduisant ainsi le taux de chaux (CaO) à des taux inférieurs à 1%. La performance de ces produits est ainsi augmentée offrant une augmentation de la réfractarité (avec un taux de chaux inférieur à 0.2%). La fumée de silice et l'alumine présents dans les bétons à ultra basse teneur en ciment, réagissent à hautes température, pour former de la mullite [Alt 05][Abo 10][Zawr 01]. Ainsi la formation de la mullite induit une augmentation considérable des propriétés thermomécaniques. Si le taux de chaux augmente, la formation de la mullite sera supprimée et on aura une augmentation sensible de la quantité de la phase liquide comme le montre le diagramme d'équilibre $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ (figure(2.3)), [Scha 04][Parr 97].

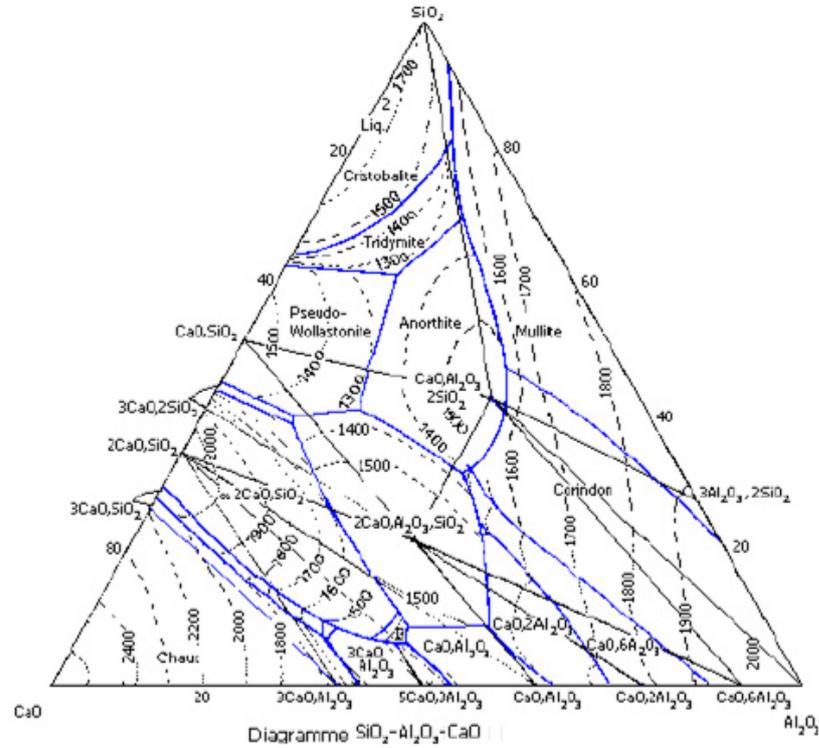


FIGURE 2.3 – Diagramme de phase $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ [Scha 04][Parr 97]

La formation préférentielle de la mullite A_3S_2 est la principale raison, pour le développement de la résistance mécanique à chaud des bétons à très basse teneur en ciment (figure(2.4)).

Pour les bétons conventionnelles et à basse teneur en ciment au-delà de $1500^\circ C$, il y a fusion de l'anorthite et la gehlénite préformé à $1180^\circ C$, qui forment ainsi une phase liquide, et par conséquent, ces types de bétons présentent de faibles résistances mécanique à chaud. Pour les bétons à très basse teneur en ciment le taux de chaux doit être inférieur à 0.5%, afin d'avoir de hautes résistances à chaud via la formation de la mullite.

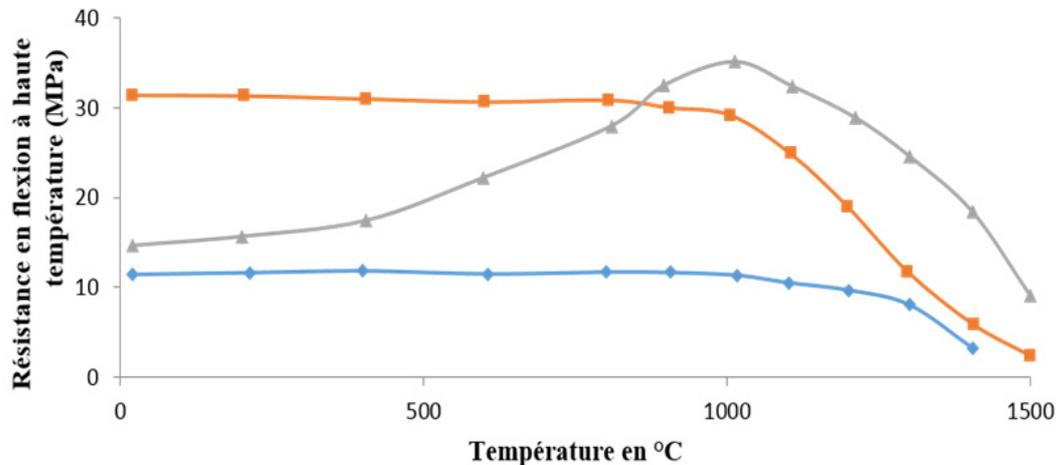


FIGURE 2.4 – Résistance à la flexion à haute température pour : BC : Béton conventionnel, BBTC : Béton à basse teneur en ciment, BUBTC : Béton à ultra basse teneur en ciment [Scha 04][Parr 97]

2.3.4 Béton à moyenne teneur en ciment

Une autre option développée de nos jours par les fabricants de bétons réfractaires, est représentée par les bétons à moyenne teneur en ciment. La formulation de ce type de béton ressemble à celle des bétons à basse teneur en ciment, avec un liant (ciment), les fines et les adjuvants. La seule différence est qu'ils contiennent un taux de chaux supérieur à 2,5% (9 à 15% de ciment Fondu). Le point fort de ces bétons est la facilité de mise en oeuvre qu'offrait les bétons conventionnelles, avec presque les mêmes performances des bétons à basse teneur en ciment. En comparant les bétons à moyenne teneur en ciment avec ceux à basse teneur, on observe que leur composition est peu sensible aux changements des quantités d'adjuvants. A savoir un grand changement d'adjuvant pour les bétons à basse et ultra basse teneur en ciment induit automatiquement de grand changements dans les propriétés de ces bétons [Gobe 05], mais les bétons à moyenne teneur en ciment sont peu sensibles au dosage des dispersants.

2.3.5 Développement microstructural

Toutes les réactions sur l'hydratation/déshydratation décrites pour les ciments alumineux dans le chapitre précédent, se produisent dans les bétons réfractaires vu qu'ils constituent la principale composante du système de liaison, avec la présence des différents additifs et/ou adjuvants dans la matrice cimentaire.

Ceux-ci peuvent réagir avec le ciment et affectent le mécanisme de son hydratation, sa prise, et son comportement à haute température. Une

contrainte supplémentaire dans les bétons est la présence d'agrégats qui augmentent le besoin en eau et peuvent réagir avec la matrice cimentaire à de très hautes températures.

A basse température, l'observation des différentes phases est difficile [Simo 00b][Simo 01]. Ceci est peut-être dû à la structure peu cristallisée des composés, à leur faible taille ou à la présence de gel d'alumine (amorphe). Aux faibles températures, il y a coexistence de gel d'alumine, d'aluminates de calcium hydratés et un excès d'alumine libre (provenant des fines ajoutées dans la matrice cimentaire).

A 110°C, on observe principalement l'hydrate stable C_3AH_6 . Avec l'augmentation de la température, le changement de structure des hydrates s'opère petit à petit et conduit à des aluminates de calcium déshydratés et de la gibbsite cristalline. A 450°C, le composé $C_{12}A_7$ commence à se former à partir des aluminates de calcium déshydratés et d'alumine amorphe.

A 900°C on assiste à une augmentation de la cristallinité, le monoaluminate de calcium (CA) apparaît, suite à la réaction entre $C_{12}A_7$ et l'alumine libre, sous forme de petits cristaux allongés comme on peut l'observer sur la figure (2.5-a). Entre 1000°C et 1100°C, le monoaluminate de calcium (CA) réagit avec l'alumine libre pour donner le dialuminate de calcium (CA_2). La forme des cristaux de CA_2 est similaire à ceux de CA , c.à.d. relativement allongée (figure (2.5-b)).

A 1200°C, les cristaux de CA_2 deviennent plus gros et plus globulaires (figure (2.5-c)). Au delà de 1300°C, CA_2 réagit avec l'alumine en excès pour donner l'hexaluminate de calcium (CA_6), sous forme de plaquettes hexagonales caractéristiques (figures (2.5-d)).

En marge des produits bien cristallisés, on observe parfois une phase apparemment non cristalline autour des différents cristaux de CA_2 et CA_6 , comme c'est le cas à 1300°C. On peut penser qu'il s'agit d'une phase vitreuse (figure (2.5-e)).

De 1400°C à 1600°C, tout le CA_2 est transformé en CA_6 et les cristaux forment une microstructure dense et homogène (figure (2.5-f)). Il en est de même à 1500°C et 1600°C.

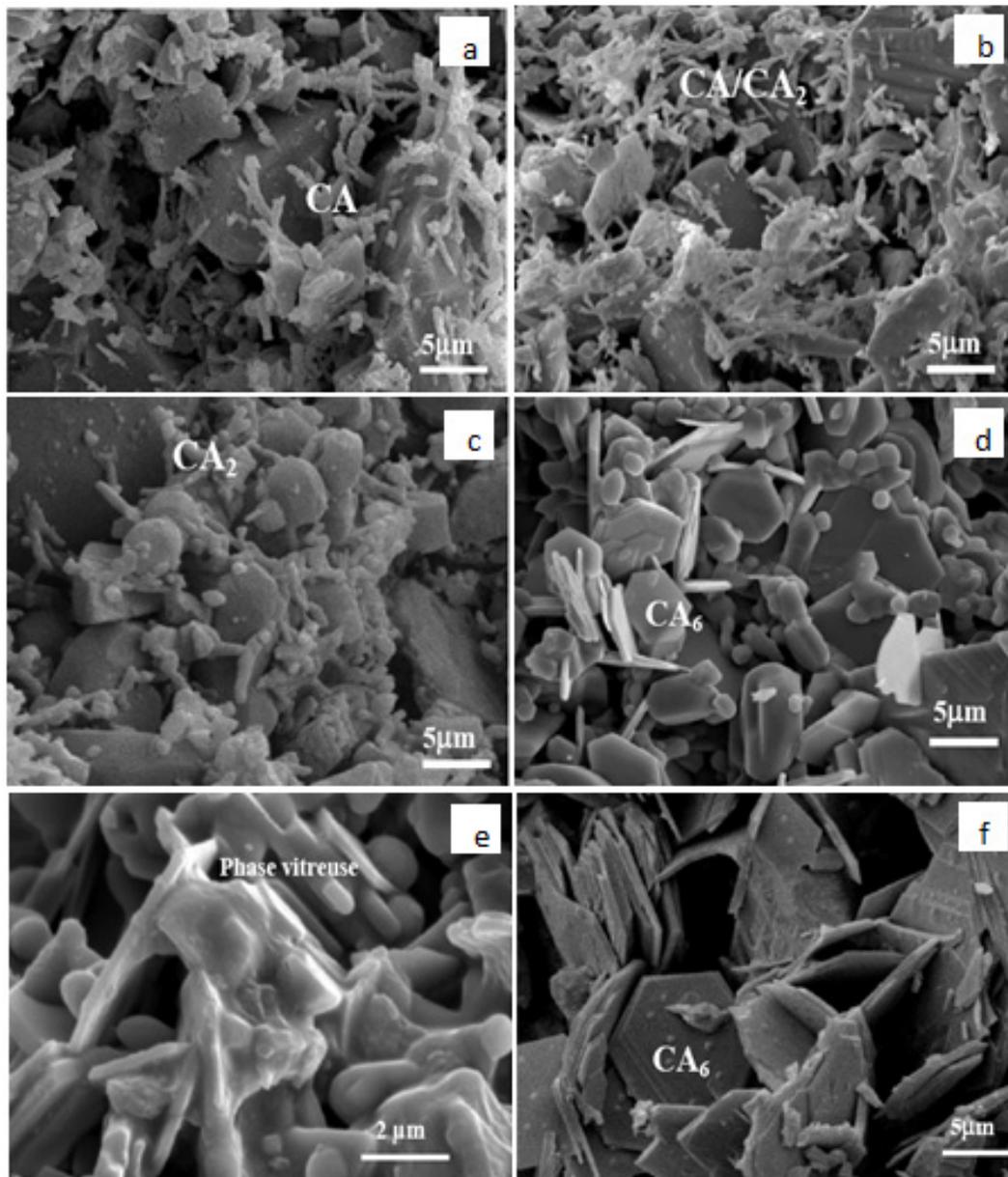


FIGURE 2.5 – Micrographie de l'évolution microstructurale d'une matrice d'un béton réfractaire conventionnel (*a* – 900°C, *b* – 1100°C, *c* – 1200°C, *d* et *e* – 1300°C, *f* – 1400°C et plus) [Simo 00b][Simo 01]

2.3.6 Mise en oeuvre, séchage et cuisson

La mise en oeuvre d'un béton réfractaire s'opère à partir d'un mélange pulvérulent livré à l'état sec et utilisé après addition d'eau de gâchage. Il est mis en place par coulage sans vibration (auto-écoulement), par coulage avec vibration, par tringlage, par projection ou, si nécessaire, par damage manuel. La liaison hydraulique se forme et le durcissement s'opère sans apport énergétique extrême [Hage 04][Nevi 00].

L'étape de la formulation du mélange commence par l'optimisation du squelette granulaire. Celle-ci concerne :

- Les granulats, choisis sur la base de critères de résistance aux sollicitations thermomécanique et chimique.

- La répartition granulométrique, conditionne la capacité du béton et le développement des liaisons entre agrégats et matrice.

La pâte de ciment, comblant les vides inter granulaires, est ensuite l'objet d'une optimisation couplée avec le granulat :

- La nature du ciment est choisie sur la base de critères environnementaux (température, caractère chimiquement agressif du milieu), neutronique (eau fixée) et mécanique (classe de résistance) ;

- Le dosage du ciment est conditionné par le diamètre maximal des particules et la répartition granulométrique des granulats, et, pour partie, par la classe de résistance du béton ;

- Le dosage en eau détermine alors, travers la valeur du rapport massique eau/ciment (e/c), la classe de résistance et, pour partie, la consistance du béton. La quantité d'eau joue un rôle primordial sur la qualité finale du béton, les impuretés contenues dans l'eau peuvent influencer la prise du ciment ou la résistance du béton ;

- Le dosage en adjuvant intervient enfin pour régler la consistance du béton frais et sa maniabilité.

Un premier chauffage à basse température peut être effectué (étuvage, soufflage d'air chaud à 110°C) dans certaines unités et surtout en laboratoires pour pouvoir accélérer la prise ainsi que la stabilisation des hydrates et éliminer l'eau libre résiduelle de façon contrôlée. Dans la plus part des sites industriels, la vitesse de montée en température est établie selon un compromis permettant l'évacuation de l'eau libre (séchage) et liée (déshydratation) sans destruction du revêtement.

Après la mise en place de la structure réfractaire, la première élévation de température jusqu'au régime permanent d'utilisation doit être effectuée suivant un protocole tenant compte des différentes transformations structurales : déshydratation, cristallisation, formation de nouvelles phases, frittage etc....

2.4 Les agrégats

Les bétons réfractaires sont composés de deux phases ; les agrégats et la matrice cimentaire qui représente les fines fractions ($< 200\mu m$) composée essentiellement de ciment, fines, et adjuvants. Cette fraction a pour rôle essentiel de relier les gros grains lors de la prise et est sujette de frittage à haute température. Alors que les agrégats réfractaires présentent la plus « grosse » partie d'un béton réfractaire, ils constituent par leur taille (jusqu'à plusieurs millimètres) et par leur quantité (de l'ordre de 60 à 85% en masse), le squelette du produit. Ils confèrent au béton l'essentiel de ses propriétés physiques (mécanique, thermique) et chimiques (corrosion) [Kakr 07][Alex 05]. Les agrégats utilisés dans la constitution des bétons réfractaires sont d'origines naturelles (roches) ou synthétiques (issues du frittage d'autres matières premières ou de réactions physico-chimiques à partir de matériaux de synthèse). Pour une application donnée, le degré de pureté des matières choisies dépend du type de sollicitations impliquées, de la nature du produit à élaborer et du coût. L'alumine tabulaire pure est un des agrégats les plus prisés pour les bonnes propriétés mécaniques, le faible coefficient de dilatation, et une très bonne résistance aux attaques chimiques qu'elle confère aux bétons [Niro 09].

Les argiles réfractaires, considérée comme matières premières moins pures, telles que ; l'andalousite, la bauxite, la silimanite etc.. sont souvent utilisées comme substitues des alumines pures plus coûteuses.

L'andalousite (Al_2SiO_5) a connu un intérêt considérable ces dernières années, est largement utilisée dans l'industrie des réfractaire. Assez riche en alumine (54-61%), cet alumino-silicate est plus pur que la bauxite. Elle se transforme en mullite à haute température ($1400^\circ C$), avec formation de 20% de silice. Dans le cas de l'andalousite, une expansion volumique d'environ 6 à 7% est enregistrée lors de la mullitisation. La mullite confère au béton d'excellentes propriétés thermomécaniques (haute réfractarité, résistance élevée au fluage, aux chocs thermiques grâce à un coefficient de dilatation assez faible, $5.610^{-6} K^{-1}$). L'utilisation de l'andalousite dans les bétons a un intérêt majeur, du fait que le gonflement associé lors de la mullitisation à haute température vient compenser le retrait de la matrice cimentaire. Les agrégats de bauxite quant à eux permettent de fournir au béton une teneur en alumine assez importante. Une fois précalcinée avant utilisation, la bauxite, peut permettre d'obtenir des bétons ayant une bonne résistance mécanique. D'autres matières précalcinées (chamottes d'argiles), permettant d'ajuster les dosages des oxydes nécessaires à la formulation des bétons tout en excluant des transformations physico-chimiques au cours de traitements thermiques ultérieurs, sont également sollicitées pour des coûts moindres [Foga 06][Kuma 03].

Exemple pratique pour les produits aluminosilicates

La distribution granulométrique des agrégats, joue un rôle important dans les réfractaires qu'ils soient monolithiques ou façonnés.

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 (2.6).

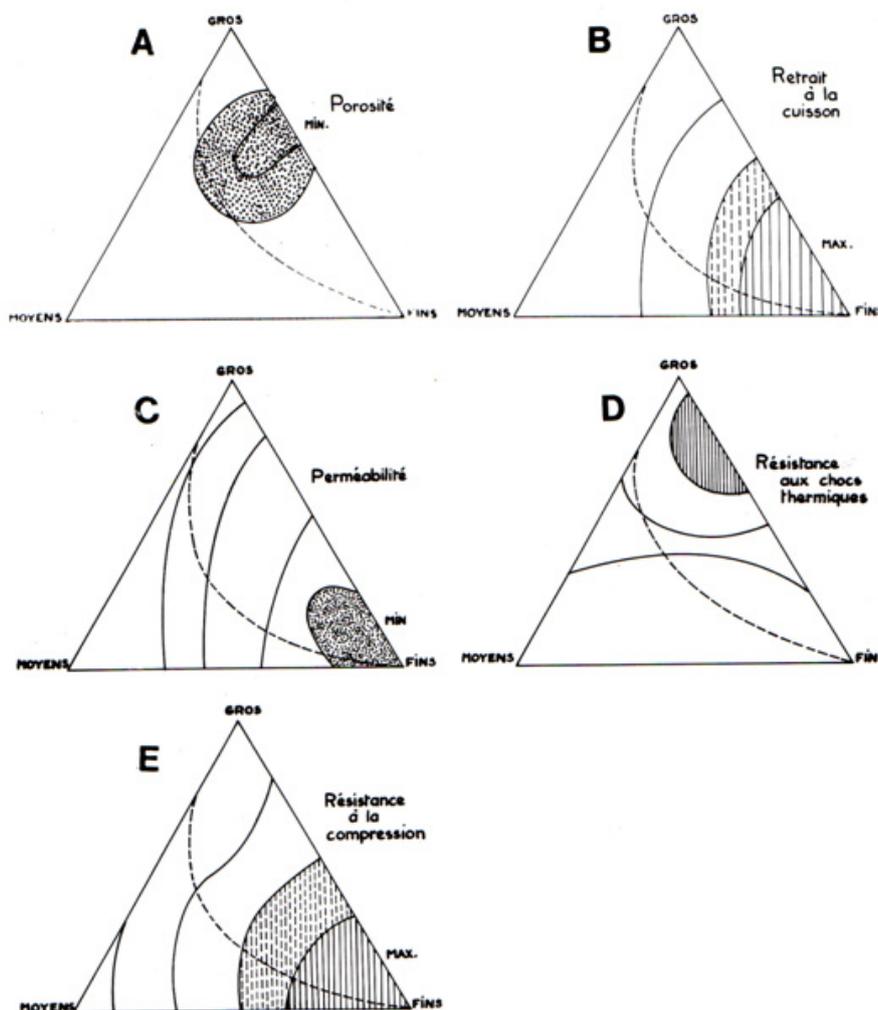


FIGURE 2.6 – Variation des propriétés des briques réfractaires sous l'influence de la composition granulométrique : a) porosité, b) retrait à la cuisson, c) perméabilité, d) résistance aux chocs thermiques, e) résistance à la compression [Joue 01].

Ainsi, on peut voir que les briques les moins poreuses ne contiennent pas de grains de moyenne grosseur. L'empilement 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%).

2.5 Formulation des bétons

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

a- Distribution granulométrique monodisperse :

C'est un ensemble de particules de tailles considérées identiques. Ce concept est souvent utile pour les modèles numériques utilisant des sphères monodiamètres [Joue 01].

b- Distribution granulométrique polydisperse :

C'est un ensemble de particules de tailles variables. Parmi ces distributions, on distingue deux types d'empilements granulaires [Joue 01] :

- Un type discret : la distribution granulométrique considère une ou plusieurs classes granulométriques. Le mode est le nombre de distributions monodisperses ou de classes discrètes constituant la distribution polydisperse.
- Un type continu : Ensemble continu de particules de tailles variant entre la plus petite D_S ($D_{smallest}$) et la plus grande D_l ($D_{largest}$). Cette distribution ne contient aucun " saut " de classe granulométrique, toutes les tailles de particules sont représentées dans le mélange de poudre.

Plusieurs méthodes basées sur des modèles d'empilement granulaire ont été proposées pour obtenir des matériaux à forte compacité. Utilisés couramment dans le milieu réfractaire, les modèles proposés par Furnas (1920) et Andreasen (1931) [Joue 01] permettent d'obtenir une compacité maximale d'un mélange de poudres. Le modèle de Furnas est basé sur un empilement de grains monodiamètres. Pour obtenir une distribution granulométrique proche de ce modèle, il est nécessaire de séparer le système en classes granulométriques discrètes dans un rapport 100 : 1. La distribution obtenue (cf. équation 2.1) considère l'hypothèse d'un empilement compact des particules à 50% en volume.

Le modèle proposé par Andreasen (1931) est plus simple et se rapproche plus de la réalité, puisqu'il prend en compte un empilement continu de particules. Les bétons élaborés à partir du modèle d'Andreasen (cf. équation 2.2) demandent plus de particules ultrafines de diamètres inférieurs au micromètre. Il conduit à une optimale pour un coefficient n compris entre 0,33 et 0,5. Une augmentation de ce coefficient est assimilée à une pondération plus importante des grosses particules.

D'après Furnas :

$$Volume_cumulé(\%) = 100 \times \left(\frac{r^{logD} - r^{logDs}}{r^{logDl} - r^{logDs}} \right) \quad (2.1)$$

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

D'après Andreasen :

$$Volume_cumulé(\%) = 100 \times \left(\frac{D^n}{Dl^n} \right) \quad (2.2)$$

Quelques années plus tard, Dinger et Funk [Ding 93] ont donc modifié l'équation originale d'Andreasen, en introduisant une taille minimale de particules d_m et proposèrent une valeur de q égale à 0.37 pour obtenir une compacité maximale :

$$CPFT = \frac{(d^q - d_m^q)}{(D^q - d_m^q)} \quad (2.3)$$

Où :

CPFT : (Cumulative Percent Finer Than) est le Volume cumulé des particules en %.

d : Taille des particules.

d_m : Taille moyenne des particules.

D : Taille maximale des particules.

q : Coefficient caractérisant la largeur de la distribution.

Pour les bétons réfractaires composés de grains dont la taille varie de quelques microns à quelques millimètres, une valeur de 0.37 favorise un comportement dilatant alors qu'une valeur inférieure provoque une accumulation excessive de particules fines, réduisant la fluidité du mélange. L'intervalle idéal est donc entre 0.2 et 0.37[Simo 01].

Chapitre 3.

Propriétés des bétons réfractaires

« *Quand on travaille pour demain et pour l'incertain,
on agit avec raison...* »
Blaise Pascal (1623-1662)

Propriétés des bétons réfractaires

Sommaire

3.1	Comportement mécanique des bétons réfractaires	41
3.2	Méthodes de caractérisations usuelles	42
3.2.1	La contrainte à la rupture (Modulus of rupture M.O.R.)	43
3.2.2	Test d'affaissement sous charge	43
3.2.3	Fluage en Compression ou flexion (CIC)	44
3.2.4	Paramètres influençant la résistance mécanique	44
3.3	Comportement thermomécanique des betons refractaires	45
3.3.1	Courbes contrainte-déformation à haute température	46
3.3.2	Propriétés élastiques	49
3.4	Le Fluage	52
3.4.1	Types de fluage	53
3.4.1.1	Fluage logarithmique	53
3.4.2	Fluage restauration	53
3.4.2.1	Fluage primaire (transitoire)	54
3.4.2.2	Fluage stationnaire	54
3.4.2.3	Fluage tertiaire	55
3.4.3	Mécanismes de fluage	55
3.4.4	Essais de fluage	55
3.4.4.1	Analyse de Hollenberg	56
3.5	Effet de la contrainte	57
3.6	Effet de la température	58
3.6.1	Energie d'activation	58
3.6.2	Fluage des produits réfractaires	59
3.6.3	Effet de la porosité	59
3.6.4	Effet de la phase vitreuse	59
3.7	Le choc thermique	62
3.7.1	Résistance au choc thermique	62

3.1 Comportement mécanique des bétons réfractaires

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 [Gee 93] [Scha 93][Koll 07a]. 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 [Gee 93].

L'évolution des caractéristiques mécaniques des bétons est souvent attribuée à sa matrice liante (ciment + fines). La perte de résistance mécanique ainsi que la diminution du module élastique à basses températures sont directement liés au phénomène de la déshydratation des ciments. De ce fait, le réseau d'hydrates cristallins du ciment, n'assure plus son rôle de cohésion entre les différents grains [Gajd 97]. Les bétons réfractaires, présentent généralement des microstructures complexes et hétérogènes qui peuvent induire, selon la variation de la température, la différence de dilatation thermique entre les constituants solides et des contraintes internes. En fonction de l'historique thermique, ce champ de contrainte interne peut modifier l'état de la microstructure du matériau, et donc peut aussi fortement affecter son comportement thermomécanique [Kakr 09].

Les propriétés mécaniques sont extrêmement importants tant pour la fabrication que pour les applications des matériaux céramiques. Du point de vue mécanique, les bétons réfractaires sont généralement fragiles car l'effort nécessaire pour la fracture est inférieur à l'effort demandé à la déformation [Alip 79].

Étant donné le caractère très hétérogène du béton réfractaire et de ses faibles liaisons inter-granulaires, son comportement mécanique apparaît fortement non-linéaire. La loi de comportement complexe est alors difficilement accessible par les tests généralement réalisés en industrie [Rama 02].

Généralement à basse températures, le béton est caractérisé pour la partie mécanique par la résistance à la compression, la résistance en flexion et le module d'Young. Le comportement mécanique des bétons en traction direct est moins étudié que le comportement en compression. Du fait de son comportement fragile et de la forme des échantillons, l'essai de traction directe

est difficile à réaliser. La résistance à la compression est la propriété la plus utilisée dans le dimensionnement des structures. C'est pour cette raison que l'essai de compression uniaxiale est le plus étudié [Coll 09]. Le comportement mécanique de ce type de matériau se décompose essentiellement en trois points :

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

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 [Doye 03][Koll 07a][Alip 79]. Son évolution en fonction de la porosité est de la forme :

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

Où :

σ_0 : Résistance à zéro porosité.

P : Porosité.

a : Constante empirique.

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

3.2 Méthodes de caractérisations usuelles

Les bétons réfractaires, présentant généralement des microstructures complexes et hétérogènes qui peuvent induire, selon la variation de la température, une différence de dilatation thermique entre les constituants solides et des contraintes internes [Kakr 09].

Depuis plus d'un siècle, les tests standards ont été utilisés pour fournir des informations sur le comportement mécanique des matériaux réfractaires [Scha 04]. Les chercheurs ont commencé à utiliser des tests développés à l'origine pour le génie civil comme le module de rupture (MOR). Comme les matériaux réfractaires sont exposés à des températures élevées pendant le processus de production, ce procédé de test a été adapté pour des températures élevées (HMOR). Une nouvelle procédure de test qui ne nécessite qu'un seul échantillon pour balayer toute une gamme de température a été inventé par la suite. Le test est appelé l'affaissement sous charge (RUL) et indique

la température à laquelle le matériau se ramollit. L'appareil de RUL peut également être utilisé pour le fluage dans l'essai de compression (CIC) ou de flexion [Refr 96].

Ces essais, font appel à des méthodes standardisées (norme ASTM, American Society for Testing and Materials), ils sont résumés comme suit.

3.2.1 La contrainte à la rupture (Modulus of rupture M.O.R.)

La contrainte à la rupture est la propriété mécanique la plus utilisée pour les réfractaires. Un échantillon parallélépipédique est courbé jusqu'à la rupture à l'aide d'un essai de flexion en trois points (figure 3.1). Il constitue la contrainte la plus élevée connu dans le matériau. Ce test peut être adapté à la caractérisation à des températures élevées, qui définit la contrainte maximale à la flexion du matériau à chaud (contrainte à rupture à chaud, HMOR, selon la norme ASTM C-357 ou DIN 51048).

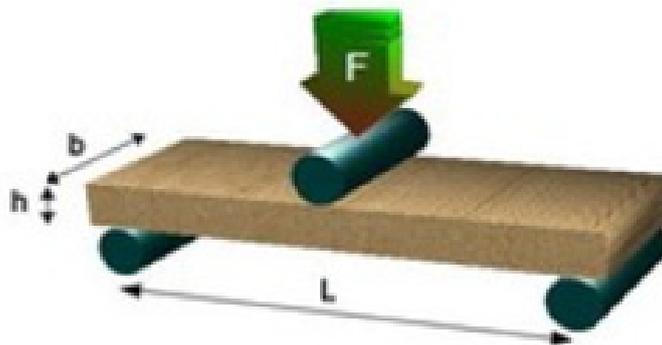


FIGURE 3.1 – Principe de l'essai de flexion 3 points.

3.2.2 Test d'affaissement sous charge

L'affaissement sous charge est la capacité d'un matériau à résister à des conditions spécifiques de charge, de température et de temps. Cela dépend du point de ramollissement et de la quantité de phase vitreuse à l'état fondu au sein du système réfractaire [Scha 04].

Il permet de déterminer la température limite d'utilisation à partir de laquelle le matériau, supportant une charge de 0,2 MPa, se déforme de 0,5% au cours d'une montée en température (figure 3.2).

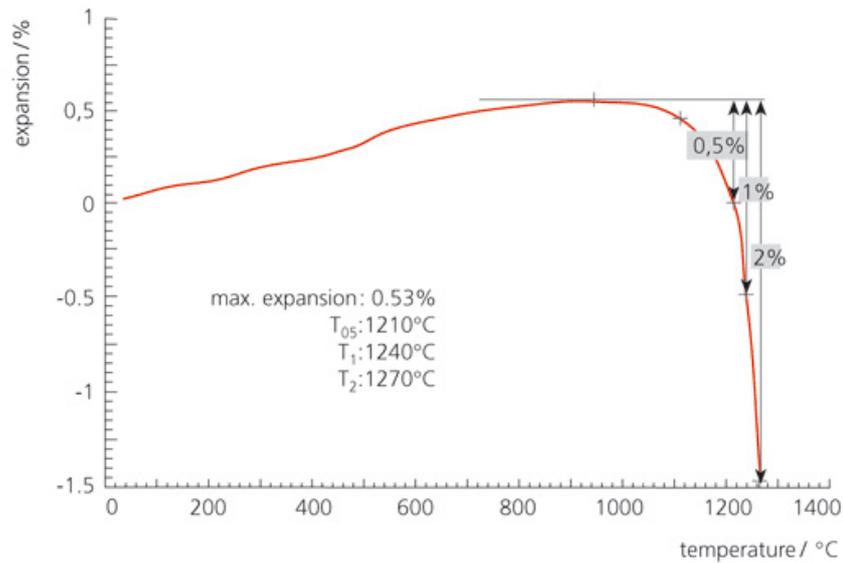


FIGURE 3.2 – Essai d'affaissement sous charge d'un échantillon cylindrique de brique réfractaire [for 08]

3.2.3 Fluage en Compression ou flexion (CIC)

Selon la norme ASTM C832-00 [ASTM 00], le fluage est décrit comme une déformation plastique d'un réfractaire soumis à chargement en compression ou en flexion en fonction du temps. Tout comme l'affaissement sous charge, la résistance du matériau au fluage dépend de la température du point de ramollissement et de la quantité de la phase vitreuse contenue dans le matériau. Une autre grandeur mécanique, également largement utilisée est le module d'élasticité du matériau. Différentes méthodes permettent d'accéder à cette grandeur : des méthodes dites "statiques", par chargement mécanique, et des méthodes dites "dynamiques", par mesure de vitesse de propagation d'ondes ultrasonores ou encore par résonance.

3.2.4 Paramètres influençant la résistance mécanique

Le caractère très hétérogène des bétons, associé à des liaisons matricielles relativement faibles, donne souvent lieu, même à basse température, à un comportement mécanique fortement non linéaire. Plusieurs travaux récents [Kakr 08] [Andr 14] portant sur le comportement thermomécanique de ces matériaux, la nature et en particulier les propriétés thermiques, mécaniques des composants peut jouer un rôle crucial sur le développement d'un réseau de microfissures diffuse induite par l'expansion thermique qui est différente entre la matrice et les granulats. Ce réseau de microfissure conduit à l'apparition

d'un comportement mécanique non linéaire (figure 3.3). D'autres chercheurs

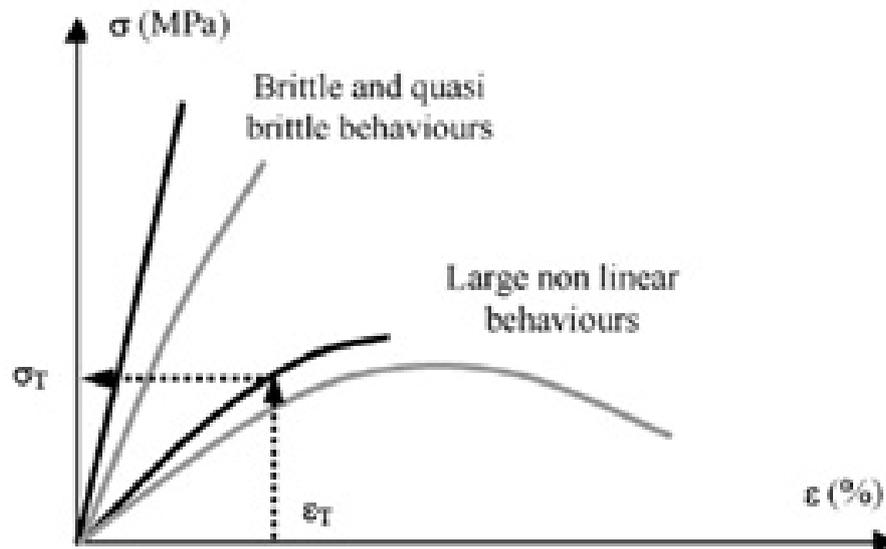


FIGURE 3.3 – Comportements typiques de contrainte-déformation observés sur les matériaux réfractaires et les conséquences sur le degré de contrainte impliqué par un choc thermique dans les conditions d'utilisation [Kakr 09].

[Park 82][Gajd 97] voient que la perte de résistance mécanique et la diminution du module élastique sont directement reliés à la destruction du réseau d'hydrates cristallins du ciment, qui n'assure plus son rôle de cohésion pour les températures moyennes. On a également une augmentation de la porosité totale de la pâte de ciment et de l'interface pâte-granulats qui rend le matériau moins résistant .

3.3 Comportement thermomécanique des bétons réfractaires

Bien que plusieurs études menées sur les bétons réfractaires, se soient focalisées sur la détermination des propriétés mécaniques à température ambiante après cuisson à différentes températures [Kakr 09][Kakr 08][Simo 02], quelques études se sont tournées vers la compréhension du comportement thermomécanique [Marz 04][Amra 11][Akse 02]. Par ces études une éventuelle modélisation est possible en les prenant comme base pour la détermination des paramètres du modèle mathématique représentatif du béton à étudier.

3.3.1 Courbes contrainte-déformation à haute température

La caractérisation mécanique des réfractaires à haute température est d'une grande importance [Lee 00]. Koll et al. [Koll 07b], ont effectué des essais de compression à chaud sur des échantillons cylindrique en kaolin DD3 cuits à 1400°C (figure 3.4), ils ont trouvé que les courbes présentaient 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. La figure (3.5) montre les courbes contrainte-déformation

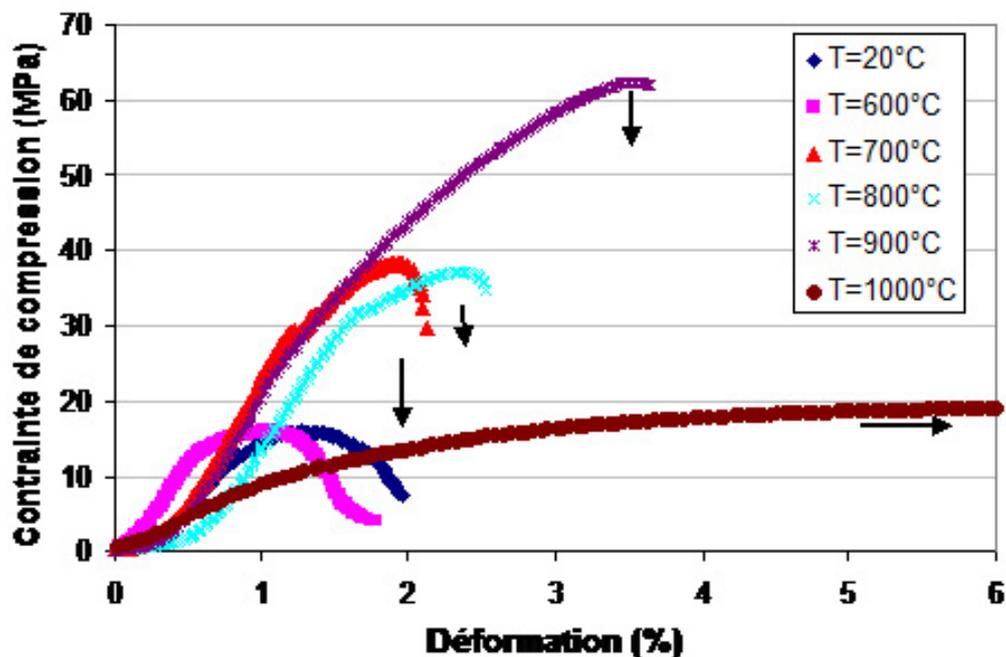


FIGURE 3.4 – Courbes contrainte- déformation à différentes températures d'essai pour les échantillons cuits à 1400°C.[Koll 08]

en compression statique d'un réfractaire argileux (composition chimique suivante : SiO_2 : 52.9% ; Al_2O_3 : 42.0% ; TiO_2 : 2.4% ; Fe_2O_3 : 1.0% ; CaO : 0.2% ; MgO : 0.3% ; $Na_2O + K_2O + Li_2O$: 1.2%). Sa masse volumique est comprise entre 2.3 et 2.37 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 (3.6), la brique à 70% alumine montre une plus grande rigidité de la brique argileuse, pour toutes les températures.

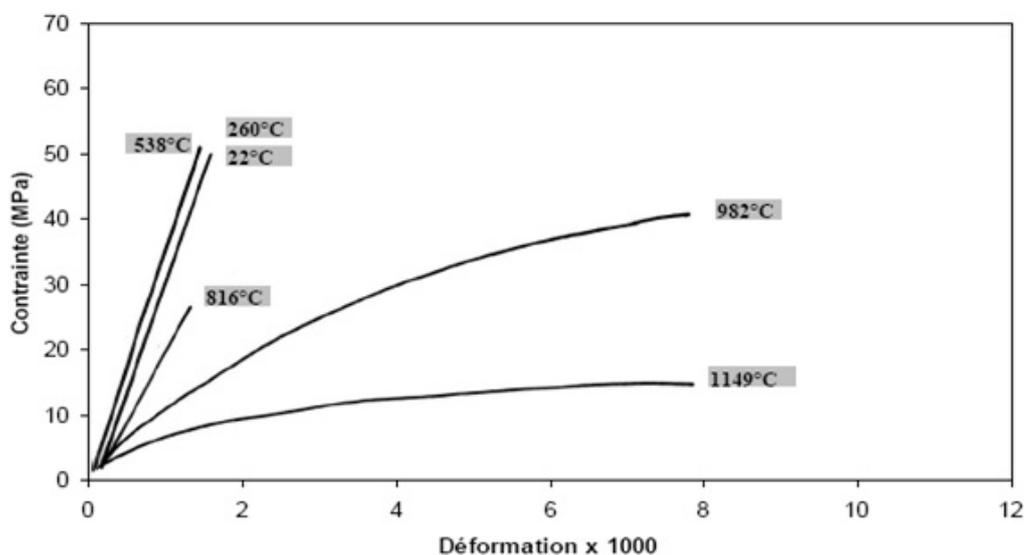


FIGURE 3.5 – Contrainde-déformation d'une brique d'argile réfractaire sous l'essai de compression [Scha 93].

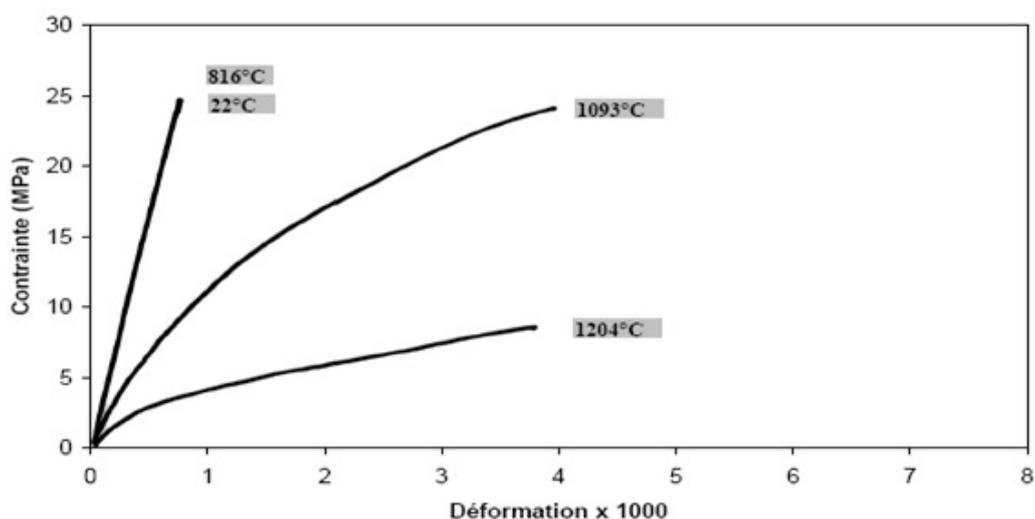


FIGURE 3.6 – Contrainde-déformation d'une brique à 70% alumine sous l'essai de compression [Scha 93].

Simonin et al. [Simo 00b], ainsi que Poirier et al. [Poir 03]. ont trouvé qu'avec la température, la microstructure du béton subit d'importantes modifications physico-chimiques qui influencent son comportement mécanique. Il apparaît

que ces modifications ont un caractère irréversible en raison de la nature irréversible des réactions chimiques (déshydratation) et microstructurelles (rupture de cohésion) se produisant.

La figure (3.7) présente le comportement mécanique en compression d'un béton à base de bauxite à différentes températures. Pour les basses et moyennes températures (jusqu'à 800°C), le béton présente un comportement mécanique élastique endommageable semblable à celui obtenu à température ambiante. Pour les températures, au dessus de 900°C, le matériau présente

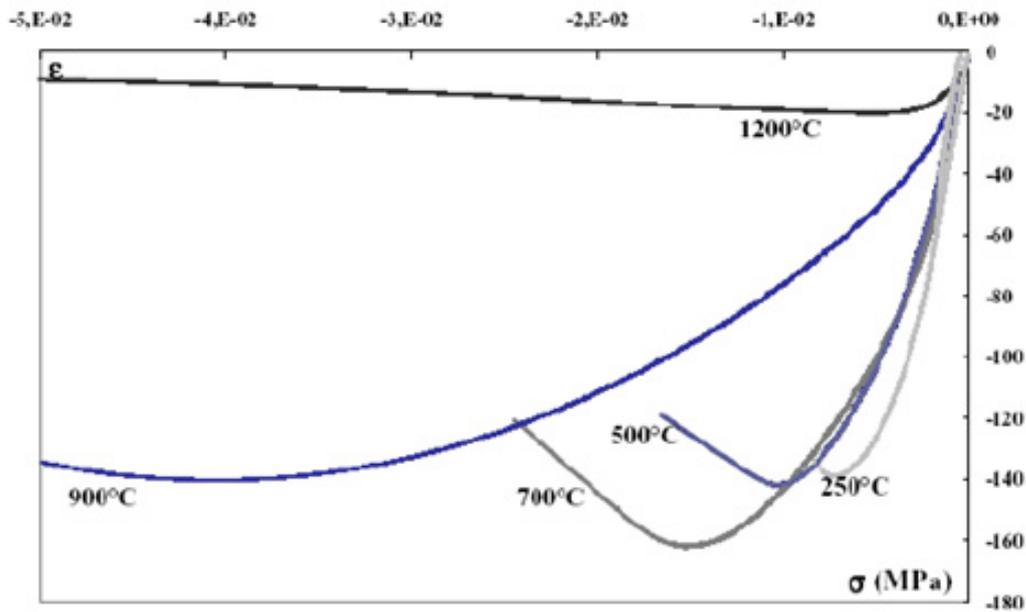


FIGURE 3.7 – Comportement mécanique à différentes températures pour un béton réfractaire à base de bauxite [Roos 06]

une transition vers un comportement plastique. Les bétons présentent un comportement élastovisco-plastique prononcé avec des déformations permanentes importantes et des valeurs de module d'élasticité et de résistance mécanique qui peuvent être dépendantes de la vitesse de sollicitation [Kakr 07]. 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 3.8). 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 07b] [Koll 07c]. 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].

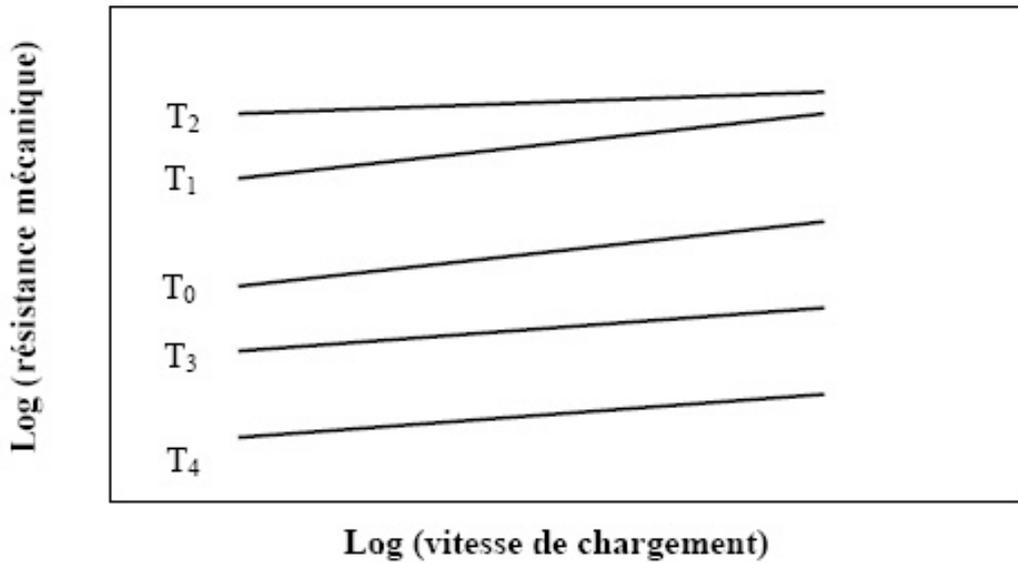


FIGURE 3.8 – Dépendance de la résistance des réfractaires en fonction de la vitesse de chargement et de la température (l'ordre de croissance des températures : $T_0 \rightarrow T_4$) [Brad 93].

3.3.2 Propriétés élastiques

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 ν . Ces trois modules sont liés par la relation suivante [Brad 93] :

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

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) [Late 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].

Lorsque les bétons réfractaires sont traités thermiquement, ils subissent des modifications microstructurales qui conduisent à un changement dans leur comportement mécanique. Des travaux de recherche ont montré que, lorsque ces matériaux sont chauffés entre 200 et 300°C, leur résistance mécanique diminue, ce qui contribue à une augmentation de la porosité due à la perte d'eau d'hydratation. La figure (3.9)[Auvr 07], représente la variation du module de Young et de la longueur des échantillons préparés en utilisant 100 g de ciment et de 33 g d'eau, en utilisant un rapport eau/ciment de 0.33. La composition chimique du ciment est la suivante : $CaO = 27.00$, $Al_2O_3=60.72$, $Na_2O = 0.25$, $SiO_2=0.30$, $Fe_2O_3=0.15$, $MgO=0.20$, % en masse, avec une surface spécifique de $1,66 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, une masse volumique apparente de $3,04 \text{ gcm}^{-3}$ [Auvr 07]. On note qu'à environ 1100°C, une amélioration visible des propriétés élastique (augmentation du module de Young), ceci est attribué au début de la formation de liaisons céramiques (frittage), et à la réduction de la porosité, ce qui à pour effet une augmentation de la résistance mécanique de la matière [Auvr 07][Soro 06b]. Il est bien connu que le module de Young est influencé par la porosité. En plus de la porosité, le module de Young est aussi affecté par la cohésion entre les particules de la matière. C'est pourquoi ce module diminue lorsque les hydrates sont détruits, et plus tard augmente par frittage [Gira 08]. Yeugo-Fogaing [Foga 06] a également corrélé les évolutions du module d'Young mesuré par échographie ultrasonore et les variations dilatométriques de la matrice d'un béton réfractaire à base de granulats d'andalousite. La figure (3.10) indique que les évolutions du module de Young peuvent être décomposées en sept étapes, quatre durant la montée en température et trois au cours du refroidissement.

Au début du cycle thermique, durant l'étape 1, la chute de module est associée à un retrait dilatométrique et est liée à la déshydratation des hydrates stables. Durant l'étape 2, le module subit globalement une décroissance continue qui est liée à un relâchement des liaisons inter-atomiques et à un endommagement thermique. Au-dessus de 820°C, dans l'étape 3, le module d'Young commence à croître et un retrait dilatométrique intervient.

Ces phénomènes sont notamment associés à un début de frittage imputable au passage à l'état liquide de phases à bas point de fusion. Le frittage du matériau s'interrompt, au cours de l'étape 4, par l'expansion associée à la mullitisation. Cette formation de mullite provient d'une part de l'interaction des particules fines d'alumine avec la silice constituant la matrice et, d'autre part, de la mullitisation des granulats d'andalou-

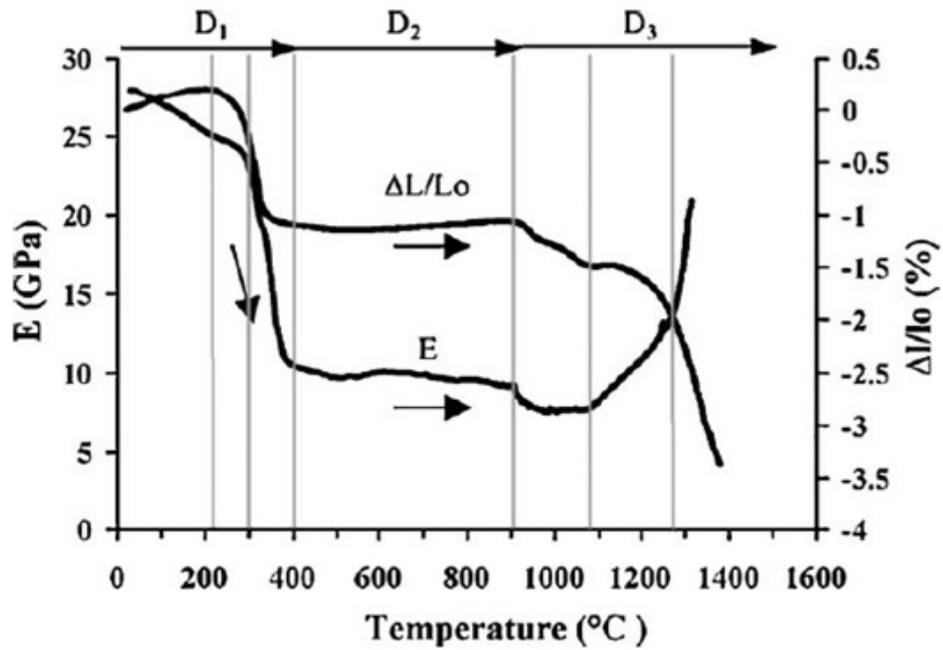


FIGURE 3.9 – Variation du module de Young, E, et l’allongement relatif, $\frac{\Delta L}{L_0}$, en fonction de la température de traitement d’un ciment alumineux [Auvr 07]

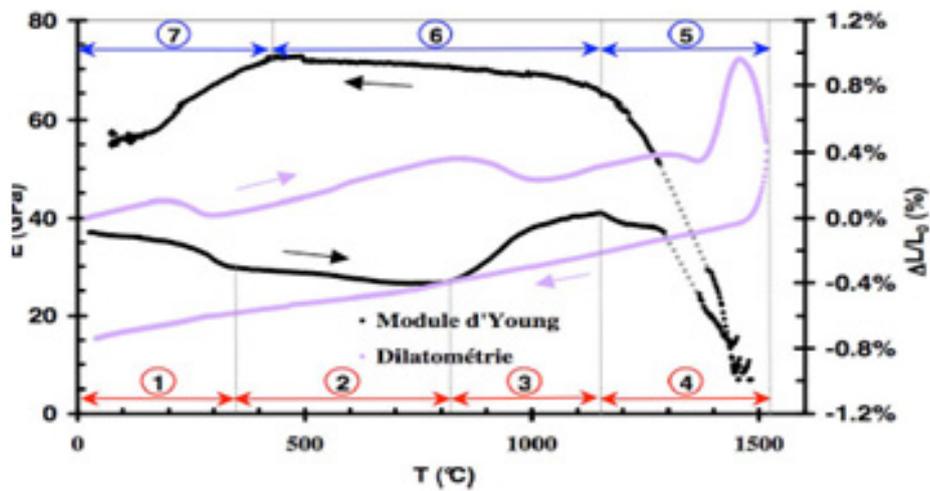


FIGURE 3.10 – Évolution du module d’Young et comportement dilatométrique de la matrice cimentaire d’un béton réfractaire à base d’andalusite [Foga 06]

site. Une chute importante du module, induite par les phases liquides de très faible viscosité, est observée. Ces phases diminuent considérablement la rigidité du matériau. À partir de 1450°C, l'atténuation des ondes ultrasonores est trop importante. L'exploitation du signal est alors impossible.

Lors du refroidissement, dans l'étape 5, le module d'Young subit une très forte augmentation et le matériau prend un retrait progressif. Suite au processus de frittage et à la guérison des défauts (microfissures, décohésions) par la phase liquide à haute température, la rigidité du matériau croît. L'augmentation régulière du module, à l'étape 6, est celle d'un matériau stable qui ne subit pas de transformation.

Une nouvelle décroissance de module d'Young, étape 7, est observée à partir de 425°C. Elle est attribuée aux désaccords dilatométriques entre les constituants de la matrice considérée qui créent des contraintes internes dans cette matrice et provoquent un endommagement sur la fin du refroidissement.

3.4 Le Fluage

Par définition, le fluage est la déformation lente et continue d'un solide au cours du temps qui se produit seulement à des températures plus élevées, c'est-à-dire $T > 0.5T_m$, où T_m est la température de ramollissement en degrés Kelvin. En céramique, plusieurs mécanismes, dont certains ne sont pas suffisamment bien compris, peuvent conduire à la déformation par fluage. Le problème est compliqué par le fait que des mécanismes différents peuvent être opérationnels sur les différents régimes de températures et de contraintes. En général, le fluage est fonction de la contrainte, du temps, de la température, de la taille des grains, de la microstructure et de la viscosité des phases vitreuses aux joints de grains, de la mobilité des dislocations, etc. [Bars 03].

La déformation et le comportement à la rupture des céramiques à des températures très élevées sont gouvernés par les effets du fluage [Baku 00b][Munz 01]. Au 19ème 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].

Le fluage est défini comme étant la déformation au cours du temps $\varepsilon(t)$, qui suit la déformation instantanée ε_0 , quand on maintient la contrainte appli-

quée σ constante. Cette déformation ε peut comprendre des parties élastique, visqueuse et plastique.

3.4.1 Types de fluage

Selon les conditions de sollicitation, on distingue trois types de fluage.

3.4.1.1 Fluage logarithmique

Il a lieu aux basses températures ($0 < T < 0.3T_f$), T_f étant la température de fusion du matériau, sous de faibles charges. Sous ces conditions, la déformation reste faible mais peut conduire à la rupture du matériau. Dans ce type de fluage, la vitesse de déformation ($\varepsilon' = \frac{d\varepsilon}{dt}$) diminue en fonction du temps, d'une façon régulière. La déformation ε est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha \ln t \quad (3.3)$$

Avec :

α : Constante relative au matériau ;

ε_0 : La déformation initiale au temps $t=0$, c'est à dire au moment ou on applique la charge.

La vitesse de fluage est inversement proportionnelle au temps, cela veut dire que la déformation due au fluage produit une consolidation croissante du matériau [Hami 02][Mass 05].

3.4.2 Fluage restauration

Il est rencontré aux températures moyennes ($0.3T_f < T < T_f$). La courbe de la figure (3.11) $\varepsilon(t)$ peut être divisée en trois parties : Le fluage primaire (transitoire) où la vitesse de déformation ε'_p décroît. Durant le fluage stationnaire, la vitesse de déformation ε'_s reste pratiquement constante. Tandis que lors du fluage tertiaire, la vitesse de déformation ε'_t augmente avec le temps. La déformation totale, en considérant les différents stades du fluage, peut être exprimée comme suit :

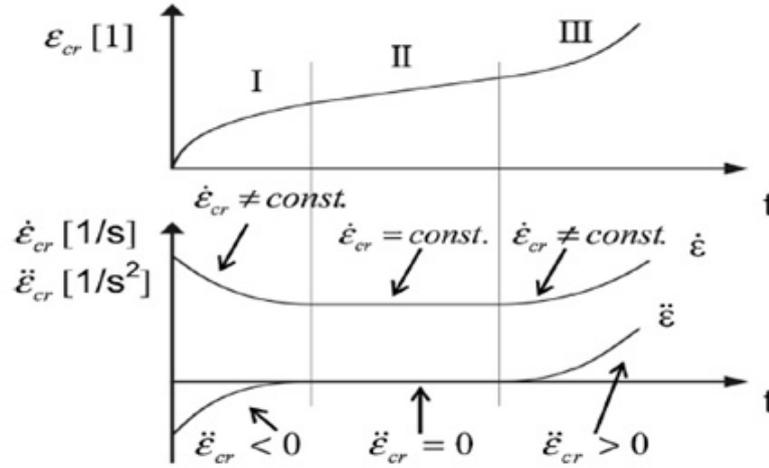


FIGURE 3.11 – Les différents types de fluages ; (ε_{cr} : déformation par fluages, $\dot{\varepsilon}_{cr}$: vitesse de déformation, $\ddot{\varepsilon}_{cr}$: accélération de déformation, (I) : fluage primaire, (II) : fluage secondaire, (III) : fluage tertiaire [Jin 14])

3.4.2.1 Fluage primaire (transitoire)

Il suit directement la période de mise en charge. La vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}'_p$ décroît constamment avec le temps. L'exposant du temps « m » est compris entre 0.4 et 0.8. La décroissance continue de la vitesse de déformation est directement liée aux mécanismes microstructuraux de consolidation qui s'opèrent durant ce stade. Certains auteurs [Abbe 90] parlent de croissance de grains, activée thermiquement dès que la contrainte est appliquée. Il a été aussi remarqué que les céramiques ayant une importante porosité présentent une durée de fluage primaire plus longue que celles des céramiques plus denses. Ce phénomène est dû probablement à des mécanismes de densification sous l'effet des contraintes de compression à chaud.

3.4.2.2 Fluage stationnaire

Dans le cas des céramiques, c'est le stade le plus étudié. La vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}'_s$ reste constante. Les effets de la consolidation et de la restauration s'équilibrent. La vitesse $\dot{\varepsilon}'_s$ est de la forme suivante [Fant 00] [Hami 02] :

$$\dot{\varepsilon}'_s = \left(\frac{AGb}{KT} \right) \cdot D_0 \left(\frac{b}{d} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right) \cdot \exp \left(\frac{-\Delta Q}{RT} \right) \quad (3.4)$$

Avec :

A : Constante sans dimensions.

G : Module de cisaillement.

b : Vecteur de Burgers.

K : Constante de Boltzman.

T : Température absolue.

D_0 : Facteur de fréquence.

ΔQ : Energie d'activation en fluage.

R : Constante des gaz parfaits.

d : Taille des grains.

m : Exposant de la taille des grains.

σ : Contrainte appliquée.

n : Exposant de contrainte.

Les mécanismes de fluage sont généralement identifiés en comparant les valeurs théoriques et expérimentales des paramètres Q, n et p.

3.4.2.3 Fluage tertiaire

C'est le troisième stade qui suit le fluage stationnaire. La vitesse de déformation croît en fonction du temps. Elle peut conduire à la rupture de la pièce.

3.4.3 Mécanismes de fluage

Les mécanismes, contribuant au fluage des céramiques, sont essentiellement : la diffusion, le glissement aux joints de grains [Fant 00] [Blan 98], la cavitation et la microfissuration [Chen 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]. Généralement, plusieurs mécanismes agissent simultanément ou successivement lors du fluage [Fant 00].

3.4.4 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) [Jaku 98]. Ces essais peuvent être réalisés plus facilement relativement aux tests effectués en traction directe ou en compression [Lee 00]. La flexion permet de caractériser, simultanément, le comportement en traction et en compression [Krau 90]. 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. 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 [Lee 96]. Lors du fluage en flexion, l'hypothèse du comporte-

ment 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.

3.4.4.1 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 3.12) sont données par :

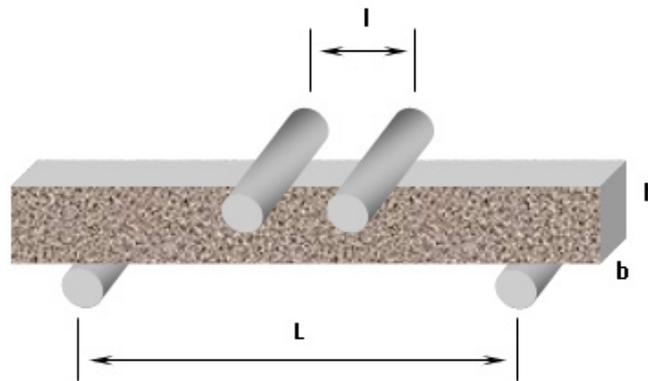


FIGURE 3.12 – Essai de fluage en flexion 4 points.

$$\sigma_{max} = \left[\frac{(2n + 1)}{3n} \right] \sigma_{el} \quad (3.5)$$

Où σ_{el} est la contrainte élastique calculée par la formule suivante :

$$\sigma_{el} = \frac{3F_{el}(L - l)}{2bh^2} \quad (3.6)$$

Avec F_{el} est la force à la limite élastique. Les déformations des fibres externes sont directement proportionnelles aux flèches mesurées aux points d'application de la charge Y_L :

$$\varepsilon_{max} = K(n).Y_L \quad (3.7)$$

$$K(n) = \frac{2h(n + 2)}{(L + l)[L + l(n + 1)]} \quad (3.8)$$

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 [Koll 07a]. Dans le cas où on mesure la flèche au centre de l'échantillon Y_C on utilise les relations suivantes :

$$\varepsilon_{max} = K'(n).Y_c \quad (3.9)$$

$$K'(n) = \frac{2h(n+2)}{\{(L-l)[L+l(n+1)] + \frac{l^2(n+2)}{2}\}} \quad (3.10)$$

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 $Log\varepsilon' = f(\sigma)$ 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 [Lee 96][Dryd 00] 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, etc.) [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. 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][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 :

$$\varepsilon'_t = A_t.\sigma^{nt} \quad (3.11)$$

$$\varepsilon'_c = A_c.\sigma^{nc} \quad (3.12)$$

On peut résumer les différentes analyses dans le tableau suivant :

3.5 Effet de la contrainte

Durant le fluage aux faibles contraintes, l'écoulement visqueux est prédominant. Il est évident que la concentration des contraintes n'est pas suffisante

Tableau 3.1 – Analyse du fluage en cas d’asymétrie du comportement [Koll 07a].

Analyse de Finnie [Finn 66]	$A_t \neq A_c (n_c = nt = 1)$
Analyse de Talty [Snow 97]	$n_c = nt = n$, N peut être égale à 1
Analyse de Chuang [Chua 86]	$A_t \neq A_c$ et $n_c \neq nt$

pour faire propager les défauts préexistants (pores) ou créés lors du fluage. Dans ces conditions, les mécanismes de diffusion gouvernent le fluage. Quand les contraintes sont importantes, la propagation des microfissures peut avoir lieu. Dans ce cas, l’exposant de contrainte n est supérieur à 1 et augmente graduellement avec la charge, jusqu’à la contrainte à la rupture du matériau.

3.6 Effet de la température

Les mécanismes qui gouvernent le fluage sont des processus thermiquement activés. Si on porte la vitesse de déformation stationnaire en coordonnées logarithmiques en fonction de l’inverse de la température ($1/T$) en degrés Kelvin, la pente de la droite obtenue est l’énergie d’activation.

3.6.1 Energie d’activation

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

$$\dot{\epsilon}_s = D \cdot e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (3.13)$$

Avec :

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.

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].

3.6.2 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. 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.

3.6.3 Effet de la porosité

La porosité favorise fortement la déformation. 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 00a]. Les éléments de la figure (3.13) 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 00b][Baku 00a].

3.6.4 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 à cause 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 00a][Koll 07b][Torr 97]. La phase cristalline cause l'augmentation de la viscosité apparente du système [Baku 00b]. Dans certains réfractaires (Si_3N_4), même si la phase vitreuse est présente en très faibles quantités, son écoulement gouverne la déformation [Dryd 00].

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, une migration et redistribution de la phase vitreuse intergranulaire a lieu tel que schématisé sur la figure (3.14) [Luec 95]. Quand la phase vitreuse est présente en grande quantité, le fluage peut avoir lieu par le simple

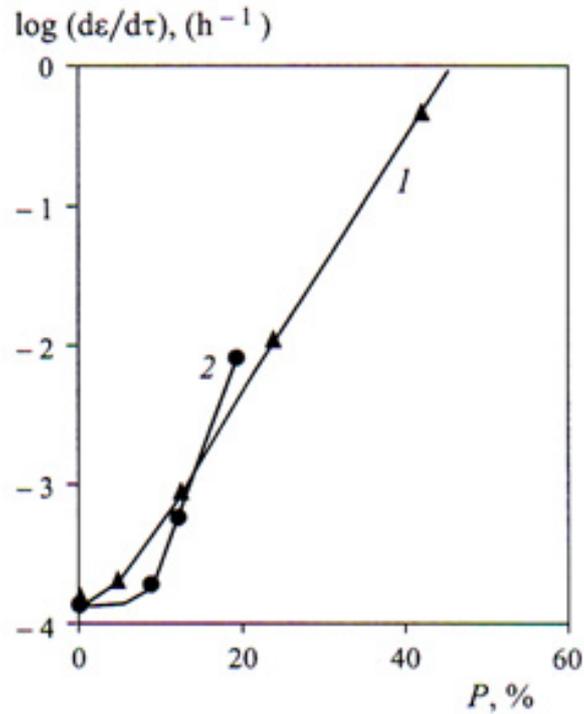


FIGURE 3.13 – Vitesse de fluage en fonction de la porosité pour le corindon (1) et pour un verre de silice (2) à une température de 1500°C et une charge de 10 MPa [Baku 00b].

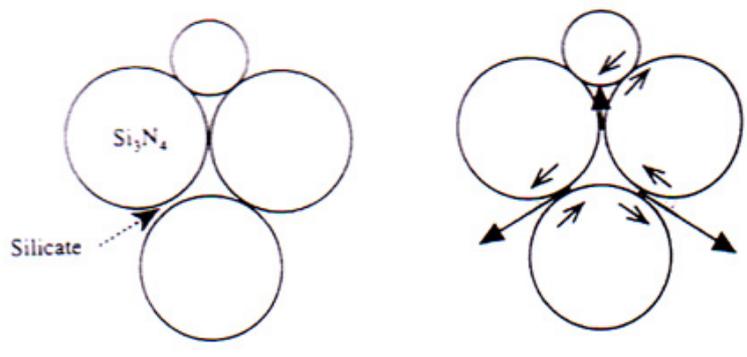


FIGURE 3.14 – Diagramme schématique de la redistribution en 2 D de la silice avec la formation de cavité dans les poches de verre [Luec 95].

écoulement de celle-ci. La phase intergranulaire gouverne la déformation totale, la vitesse de fluage [Gree 98] et la propagation lente des fissures. Sa viscosité est dictée par sa composition chimique.

Les éléments de la figure (3.15) 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 00b]. 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 00a].

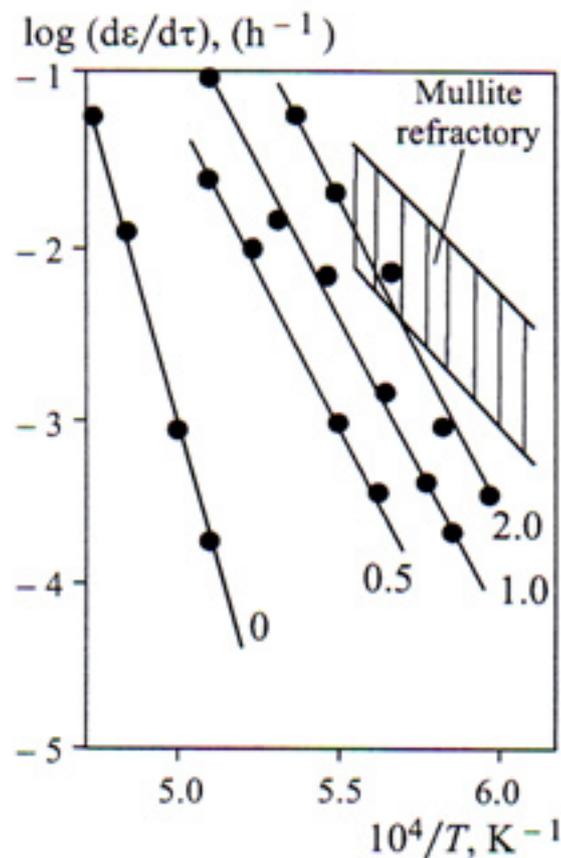


FIGURE 3.15 – Vitesse de fluage en fonction de l'inverse de la température pour une mullite dense, frittée à partir de mélange (alumine-silice) avec différents pourcentages d'impuretés (indiquées sur les courbes). La région hachurée présente les résultats d'une mullite fabriquée sous des conditions de laboratoire avec une porosité de 10% [Baku 00b].

3.7 Le choc thermique

La résistance au choc thermique est une propriété réfractaire; lorsque le matériau est exposé à un chauffage et refroidissement alternatif. Elle est la plus importante et la plus mesurée des matériaux réfractaires. La nature des constituants des bétons réfractaires (grains et matrice) influencent la résistance au choc thermique.

Ainsi, les réfractaires ayant des structures avec des microfissures intégrées apparaissent avec une meilleure résistance aux chocs thermiques par rapport aux systèmes denses. Dans certains réfractaires, le système de liaison, par nature, possède des défauts microstructuraux ou des fissures qui fournissent une meilleure résistance aux chocs thermiques [Scha 04].

Il existe deux méthodes pour la détermination de la résistance au choc thermique des matériaux réfractaires. Pour les formes de briques, la résistance au choc thermique est mesurée par "Essai de Choc thermique Ruban" (ASTM C-1100), et pour les réfractaires monolithiques la méthode standard est la norme (ASTM C-1171)[ASTM 00]. Ces essais se différencient clairement en fonction de la résistance au choc thermique des matériaux réfractaires.

Une nette différence apparaît dans bétons où on peut utiliser différents liants; ciments ou alumine hydratable. Généralement le choc thermique ne provoque que des défauts de surfaces ce qui réduit d'une manière significative la durée de vie de la structure réfractaire [Scha 04].

Le choc thermique induit au cours de la première utilisation des structures une sollicitation critique pour la tenue des réfractaires. La littérature recense de nombreux travaux expérimentaux [Hami 03][Kasi 14][Peng 08][Kova 09][kaol 12] et analyses numériques [Reyt 07][Gilb 08][Nako 09] sur le comportement au choc thermique des matériaux et des structures.

3.7.1 Résistance au choc thermique

La résistance mécanique est un facteur fondamental même en ce qui concerne le comportement aux chocs thermiques. Norton a démontré qu'il existe une différence importante entre les ruptures dues à un réchauffage brusque et à un refroidissement rapide. Au cours de la chauffe se produisent des efforts de cisaillement (tensions tangentielles), tandis que, pendant le refroidissement, on a des efforts de traction (tensions normales). Un réfractaire qui a une faible résistance au cisaillement et une résistance relativement élevée à la traction, s'écaille par chauffage rapide mais ne présentera que de faibles fêlures s'il est refroidi brusquement. Par contre, un réfractaire ayant

une faible résistance aux contraintes normales, ne s'écaille pas facilement mais il se fissure par refroidissement rapide. Pratiquement, la résistance aux chocs thermiques des réfractaires est évaluée par le suivi de l'évolution de la résistance mécanique en (compression ou traction indirecte) d'échantillons soumis à des cycles répétés de chauffage/refroidissement (à une température fixe) (par immersion dans l'eau à température ambiante) [Rabe 13]. L'état qualitatif du champ de contraintes à l'intérieur d'un solide thermiquement choqué dépend, particulièrement, du signe de la variation de température imposée. Si la température finale est plus faible que la température initiale, c'est un choc par refroidissement ou choc descendant. La surface refroidie tend à se contracter mais le coeur encore chaud reste dilaté et s'oppose à cette contraction. Il en résulte des contraintes de tension en surface et de compression dans le coeur. Dans le cas contraire (choc thermique par réchauffement ou ascendant), le processus est inversé. La distribution des températures (donc des contraintes) dans le cas d'une plaque est illustrée par la figure (3.16) [Malo 09].

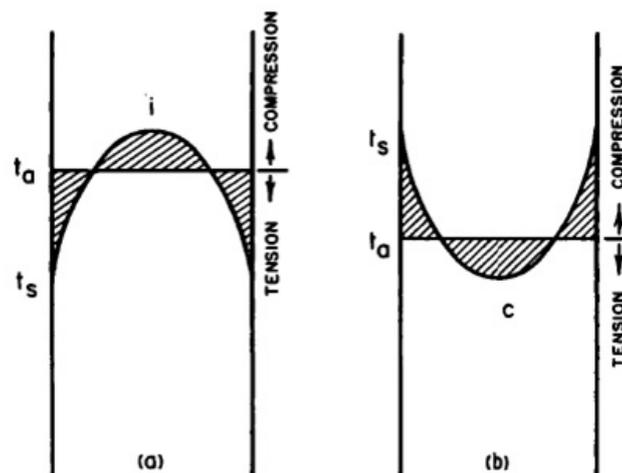


FIGURE 3.16 – État des contraintes d'une plaque infinie choquée thermiquement a) choc descendant b) choc ascendant [Malo 09].

L'aptitude d'un matériau à subir un choc thermique sans endommagement est la résistance au choc thermique ; elle dépend non seulement des contraintes dans le corps et des phénomènes transitoires dépendant des conditions de refroidissement (ou de chauffage) mais aussi des caractéristiques du matériau telle que la ductilité, l'homogénéité, la porosité, la géométrie et les défauts préexistants. De ce fait, il est difficile de définir un paramètre de résistance au choc thermique valable pour tous les matériaux céramiques et pour toutes les conditions de tests ou de sollicitations en service [Malo 09].

Chapitre 4.

Techniques expérimentales et moyens utilisés

« Dans la nature, tout a toujours une raison.
Si tu comprends cette raison, tu n'as plus besoin de
l'expérience. »

Léonard De Vinci (1452-1519)

Techniques expérimentales et moyens utilisés

Sommaire

4.1	Introduction	65
4.2	Méthodes d'analyse du comportement thermique	65
4.2.1	Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)	66
4.2.1.1	Principes	66
4.2.1.2	Mode opératoire	66
4.2.2	Analyse dilatométrique des produits	67
4.2.2.1	Généralités	67
4.2.2.2	Mode opératoire	67
4.3	Techniques de caractérisation structurale et micro-structurale	68
4.3.1	Analyse minéralogique (DRX)	68
4.3.2	Mesure de la densité absolue	69
4.3.3	Analyse granulométrique	69
4.3.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	70
4.3.5	Etude rhéologique	70
4.3.6	Suivi de la prise de la pâte de ciment	72
4.3.7	Caractérisation physico-chimique	73
4.3.7.1	Densités et porosité	73
4.3.8	Quantification de la phase vitreuse	74
4.4	Caractérisation thermomécanique	75
4.4.1	Essais mécaniques	75
4.4.2	Mesure du module d'élasticité dynamique	79
4.4.3	Essais de fluage	80
4.4.4	Essai de choc thermique	81
4.4.4.1	Essai avec différents écarts de température ΔT	82
4.4.4.2	Essai de choc thermique cyclique	82
4.5	Les matériaux utilisés	82
4.5.1	Matières premières	82
4.5.1.1	Agrégats de Chamotte (Dégraissant)	83

4.5.1.2	Distribution granulométrique	86
4.5.2	Présentation du mortier anhydre CH45	86
4.6	Elaboration du béton réfractaire	89
4.6.1	Mesure de la densité apparente	92
4.6.2	Résistance à la compression	92

4.1 Introduction

Les caractéristiques structurelles et les propriétés des bétons réfractaires sont déterminées au moyen de nombreux essais ayant des objectifs suivants :

- a*– amélioration de ces caractéristiques,
- b*– évaluation de l’aptitude aux conditions d’emplois,
- c*– contrôle des produits pendant les différentes phases de fabrications.

Le matériau faisant l’objet de ce travail est un béton réfractaire composé d’un ciment Fondu, adaloussite, et la chamotte de kaolin de Djbel Debagh (DD3). Une première partie ce chapitre sera consacrée aux différentes techniques utilisées pour la caractérisation des réfractaires. La deuxième partie sera réservée à la caractérisation des matières premières utilisées lors de l’élaboration du béton.

4.2 Méthodes d’analyse du comportement thermique

L’analyse thermique est basée sur l’étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière quand elle subit des transformations physiques ou chimiques. Le phénomène fut étudié pour la première fois par HENRI LE CHATELLIER en 1887 à l’aide d’un couple thermoélectrique placé à l’intérieur de la substance à analyser. Il enregistra des accélérations et des ralentissements de la vitesse d’échauffement de l’échantillon par rapport à celle du four, qui décelaient des effets exo. ou endo. thermiques. Elle fut appliquée à l’étude des argiles. Le principe fut repris sous forme d’analyse thermiques différentielles, d’abord en mesurant la différence de température entre l’échantillon et le four, puis en 1921 sous sa forme actuelle, en prenant la différence de température entre l’échantillon et un corps neutre de référence qui ne subit aucune modification thermique au cours du chauffage [Joue 01].

4.2.1 Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)

4.2.1.1 Principes

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'enregistrement de la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée [Joue 01].

Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement [Pial 09]. L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermique ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs [Hata 99].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques (oxydation) ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil.

4.2.1.2 Mode opératoire

L'ATD et l'ATG ont été effectuées simultanément entre 20 et 1450°C sous balayage d'air à l'aide d'un appareil de marque SetaramScientific and Industrial Equipment, série Setsys 24. Le matériau de référence était un creuset en alumine. L'échantillon était placé dans un creuset en alumine. La vitesse de chauffe était de 5°C/min.

4.2.2 Analyse dilatométrique des produits

4.2.2.1 Généralités

L'analyse dilatométrique des matières premières céramiques fournit des indications intéressantes sur leur comportement au feu en précisant les variations de leurs dimensions en fonction de la température, et la vitesse avec laquelle elles se produisent. Elle permet ainsi dans la plupart des cas :

- Une identification facile des espèces minérales.
- De déceler les transformations allotropiques et les réactions à l'état solide qui ont lieu au cours de la chauffe et du refroidissement, phénomènes très souvent accompagnés d'une nette augmentation de volume.
- D'obtenir des renseignements pour la conduite optimum de la chauffe d'une composition céramique.

Les premières études ont été faites par HOULDSWORTH et COBB [Joue 01] en 1922 sur du kaolin.

Les méthodes employées en dilatométries sont :

- Mesure directe de la dilatation de l'échantillon.
- En rapportant la dilatation de l'échantillon à celle de son support dans les dilatomètres dits « absolus »,
- En la rapportant à celle d'un matériau de référence de dilatation régulière convenablement choisi dans les dilatomètres différentiels.

4.2.2.2 Mode opératoire

Le retrait linéaire du béton pris a été suivi à l'aide d'un dilatomètre de type Adamel DI 24. Il s'agit d'un dilatomètre à contact constitué d'un four horizontal, d'une canne support et d'un poussoir en alumine, relié à un capteur de déplacement figure(4.1). Un logiciel permet d'enregistrer la variation de longueur totale (alumine + échantillon). Une correction est nécessaire pour extraire la variation de longueur de l'échantillon. Le dispositif expérimental utilise une pré-charge à appliquer sur l'échantillon à l'aide d'un poussoir. La valeur de cette contrainte est réglée en fonction de la variation dimensionnelle attendue dans la direction considérée. Elle est susceptible d'entraîner un fluage dès lors que l'échantillon développe en son sein un flux abondant ou peu visqueux. Traore et al. [Trao 01] ont ainsi constaté que le frittage, d'une argile kaolinitique du Burkina Faso, prédomine sur le fluage pour une contrainte de 0,1 N, alors que pour des contraintes $\geq 0,2N$, c'est le fluage qui devient prépondérant.

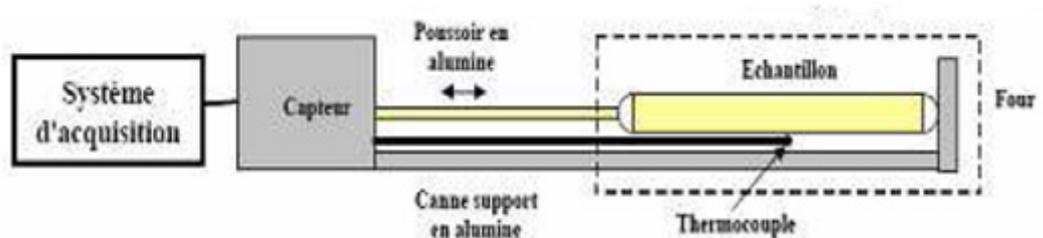


FIGURE 4.1 – Principe du dilatomètre.

4.3 Techniques de caractérisation structurale et micro-structurale

4.3.1 Analyse minéralogique (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX, ou encore XRD en anglais pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière ; on la classe dans les méthodes d'analyse physico-chimique. Elle est principalement utilisée pour caractériser l'organisation atomique de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés).

Elle permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique brute mais une forme cristallographique différente comme les différentes formes de silice SiO_2 (quartz, cristobalite, etc...), les différents aciers (ferritique, austénitique, etc...) ou encore les différentes alumines (corindon, alumine α , γ , δ , θ , etc...).

L'échantillon est préparé sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une fine plaquette solide (massif). Des rayons X générés par une source sont dirigés sur la surface incidente de cet échantillon ; un détecteur permet la mesure de l'intensité des rayons X selon la direction.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (search), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement (match) ; on parle donc fréquemment de search/match pour désigner cette procédure [Sibi 11].

Les études par diffraction des rayons X ont été réalisées au laboratoire MATEIS (INSA-Lyon) sur un diffractomètre D8 Discover de Bruker AXS (figure 4.2. Il s'agit d'un diffractomètre de Bragg-Brentano (montage $\theta - \theta$) :

la source et le détecteur sont en rotation symétrique, à la même vitesse, autour de l'échantillon. Par ailleurs le porte échantillon peut effectuer une rotation perpendiculairement à son plan (autour de la verticale) : cela conduit à une meilleure distribution statistique des grains face au faisceau X.

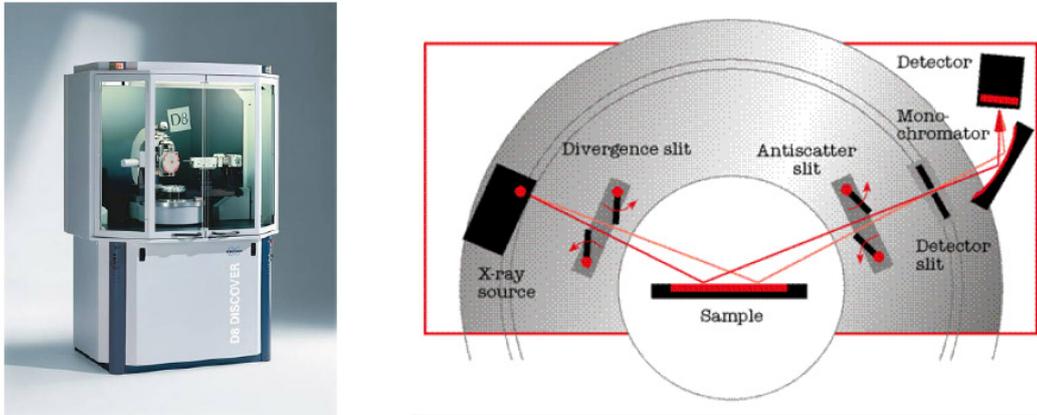


FIGURE 4.2 – Géométrie du diffractomètre D8 Discover-Documentation Bruker [Sibi 11]

4.3.2 Mesure de la densité absolue

La détermination de la densité absolue des matériaux a été faite à l'aide d'un pycnomètre à hélium automatique de type Micromeritics Accupyc 1330 (Norcross USA).

Cette technique est utilisée aussi bien pour les poudres que pour les échantillons massifs. Le principe est basé sur la mesure de la pression P_1 régnant dans une chambre calibrée et de la pression P_2 dans la cellule contenant l'échantillon. Elle repose sur la loi de Mariotte :

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (4.1)$$

Le volume de la cellule, V_{cell} , et le volume d'expansion, V_{exp} , sont des constantes données par le constructeur. La détermination du volume de l'échantillon, V_{ech} , permet d'estimer sa densité [Kona 06].

4.3.3 Analyse granulométrique

Les distributions granulométriques des matières utilisées ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser de type Malvern Mastersizer 2000. L'analyse granulométrique permet d'accéder à la dimension moyenne des grains ainsi

que leur distribution en taille dans le matériau. Le matériau est mis en suspension dans un solvant. Nous avons utilisé l'éthanol comme solvant (Riedel-de Haën 96%). Le principe de cette technique est essentiellement basé sur l'interaction entre un amas de particules et un rayonnement laser incident. En effet, un motif de diffraction sous forme de franges concentriques apparaît lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau Laser monochromatique. L'intensité et l'angle de diffraction sont fonction de la taille de la particule [Kona 06].

4.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des particules des poudres et des microstructures des échantillons ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type HITACHI SC-2500. Son principe est basé sur l'interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les échantillons ont été polis puis attaqués thermiquement à 1350°C, en fin métallisés avec une couche d'or (*Au*) pour les rendre conducteurs.

4.3.5 Etude rhéologique

La rhéologie est la science qui étudie les déformations et l'écoulement des suspensions sous l'action de contraintes extérieures. L'équation rhéologique d'état $\tau = f(\dot{\gamma})$, reliant la déformation de cisaillement, $\dot{\gamma}$, à la contrainte de cisaillement, τ , détermine les propriétés rhéologiques de la suspension. Les courbes qui traduisent graphiquement l'équation rhéologique d'état sont appelées rhéogrammes ou courbes d'écoulement. Les rhéogrammes les plus fréquemment utilisés sont les graphes $\tau, \dot{\gamma}$ (gradient de vitesse de cisaillement), à pression et température extérieures constantes. Il existe deux types de fluide : les fluides normaux ou Newtoniens et les fluides anormaux ou non Newtoniens (figure 4.3)[Kona 06].

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

Benali et al. [Bena 13] ont étudié le comportement rhéologique des pâtes de mortier réfractaire à base de ciment Fondu et de l'andalousite finement broyée. Les pâtes ont été préparées en ajustant un mélange de liquide (eau+ acide carboxylique) au mortier sec [Bena 13]. Le rapport en poids

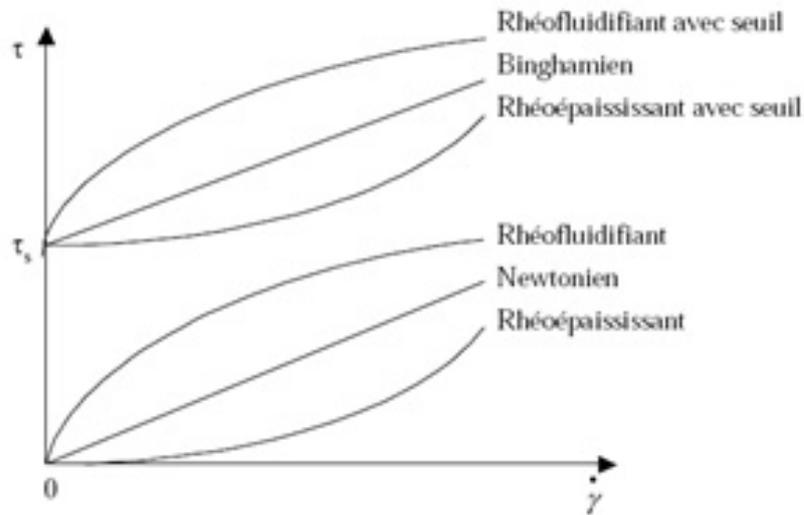


FIGURE 4.3 – Courbes d’écoulement des différents comportements rhéologiques [Kona 06].

((acide+eau)/mortier) a été choisi sur la base d’essais préliminaires et est maintenu constant et est égal à 0,6. Ils ont fait varier La concentration d’acide carboxylique dans le mélange de 0 à 10% du poids du mortier sec.

La préparation de chaque pâte a été réalisée selon la norme ASTM C305-99 [ASTM 02b] à 20°C.

La viscosité des pâtes a été mesurée 5 minutes après l’addition du mélange liquide à l’aide d’un viscosimètre à cylindre coaxial (HAAKE VT 501), équipé d’un dispositif (MVII) dispositif offrant une large gamme et une grande précision des mesures [Opre 97][Mann 91] figure(4.4). La pâte est placée entre les deux cylindres coaxiaux du viscosimètre. L’expérience consiste à cisailer le fluide dans l’espace annulaire entre le cylindre extérieur fixe et le cylindre intérieur rotatif; par l’application d’un mouvement de rotation uniforme à une vitesse angulaire donnée (ω_0). La barbotine se brise en couches cylindriques coaxiales. La vitesse de chaque couche varie entre une valeur nulle, pour les couches en contact avec le cylindre extérieur, et (ω_0) de ceux qui sont proches de celui en rotation. Le déplacement relatif des couches génère une vitesse de déformation par cisaillement et une contrainte de cisaillement (τ) à chaque point dans le fluide. Le protocole expérimental utilisé est comme suit :

- Une augmentation linéaire de la vitesse de rotation (vitesse de déformation de cisaillement) de 0,1 à 100 s^{-1} , sur une durée de 30s.
- Un palier de 30s, à la vitesse de 100 s^{-1} .
- Une décroissance linéaire de la valeur de la vitesse de 100 s^{-1} à 0,1 s^{-1} , sur une durée de 30 s.

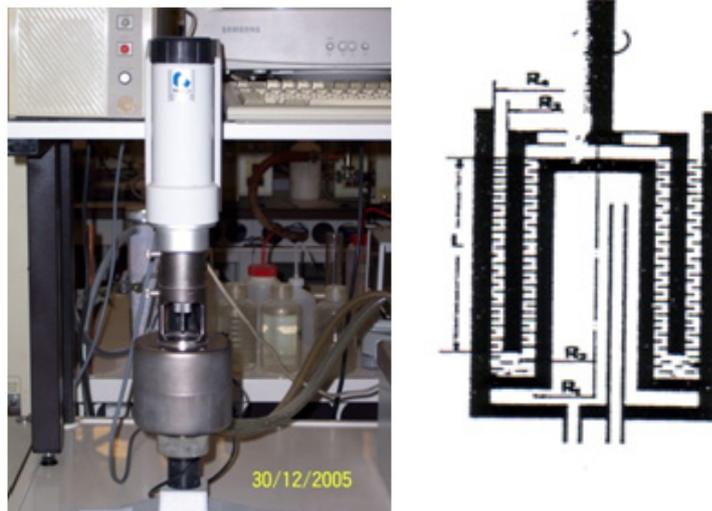


FIGURE 4.4 – Viscosimètre et cellule utilisés.

4.3.6 Suivi de la prise de la pâte de ciment

Le suivi de la prise et de la consistance normale de la pâte de ciment ont été effectués avec et sans acides. Conformément à la norme ASTM C187-98, la quantité d'eau nécessaire à la préparation des pâtes de mortier (consistance normale) [ASTM 98] est déterminée en utilisant l'appareil de Vicat (figure(4.5)). Une fois préparées, les pâtes sont insérées dans le moule tronconique de Vicat. Le moule est centré sous l'aiguille de l'appareil, un temps de repos (3 min) de la pâte est nécessaire avant de commencer l'essai. L'extrémité de la tige de l'appareil ($10 \pm 0,05\text{mm}$ de diamètre) est mise en contact avec la surface de la pâte et immédiatement libérée. La pâte est considérée comme étant de consistance normale, si la tige s'enfonce à un point ($10 \pm 1\text{mm}$) au-dessous de la surface de la pâte dans les 30 s après avoir été libéré.

Le temps de prise des pâtes du mortier CH45 a été mesuré en utilisant le test de l'aiguille de Vicat conformément à la norme ASTM C807-03a [ASTM 03].

La détermination du temps de prise (St) est basée sur l'équation suivante [Nevi 95] :

$$St = \left(\left(\frac{B - A}{C - D} \right) \times (C - 10) \right) + E \quad (4.2)$$

Où :

St : Temps de prise.

- A : Temps en minute de la dernière pénétration plus grande que 10 mm.
 B : Temps en minute de la première pénétration plus petite que 10 mm.
 C : Valeur de la pénétration au temps A.
 D : Valeur de la pénétration au temps B.

Le temps de prise Vicat initial est le temps écoulé entre le contact initial entre le ciment et le liquide (eau + adjuvant) couplé à une pénétration de 10 mm. Le temps de prise Vicat final est le temps écoulé entre le premier contact entre le ciment et le liquide et le temps où la sonde de l'appareil de Vicat ne pénètre plus dans la pâte.

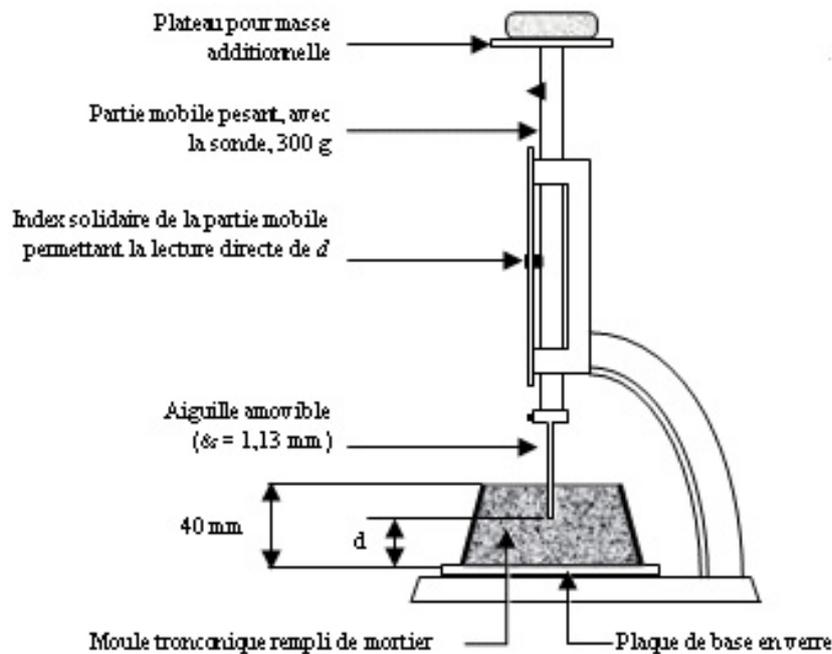


FIGURE 4.5 – Principe de l'appareil de Vicat.

4.3.7 Caractérisation physico-chimique

4.3.7.1 Densités et porosité

Par définition, la masse volumique apparente (ρ_a) d'un solide correspond au rapport entre sa masse et son volume apparent (squelette et pores ouverts et fermés). La porosité ouverte (P_o) est le rapport entre le volume des pores ouverts et le volume apparent de l'échantillon. Elle est généralement exprimée en pour-cents. La mesure de la densité relative des matériaux frittés a été effectuée par la méthode d'Arthur. La détermination de la densité et des porosités se fait selon les relations suivantes :

$$\text{Densité (g/cm}^3\text{)} : \quad d = \frac{m_a \times d_e}{(m_{xa} - m_{xe})} \quad (4.3)$$

$$\text{La porosité ouverte (\%)} : \quad P_0 = \left(\frac{m_{xa} - m_a}{m_{xa} - m_{xe}} \right) \times \frac{d_e}{d_x} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{La porosité totale (\%)} : \quad P_T = \left(1 - \frac{m_a}{m_{xa} - m_{xe}} \right) \times \left(\frac{d_e}{d_{th}} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

$$\text{La porosité fermée (\%)} : \quad P_F = P_T - P_0 \quad (4.6)$$

Avec :

m_a : masse de l'échantillon dans l'air.

m_{xa} : masse de l'échantillon imprégné de Xylène dans l'air.

m_{xe} : masse de l'échantillon imprégné de Xylène dans l'eau.

d_e : densité de l'eau (0.81 à 0.25°C).

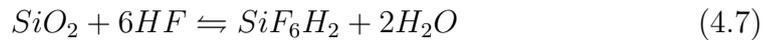
d_x : densité du Xylène (0.880 g/cm³).

d_{th} : densité théorique de l'échantillon.

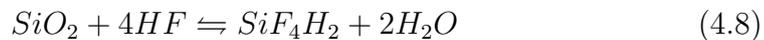
P_0, P_T, P_F : sont respectivement les pourcentages des porosités ouvertes, totales et fermées.

4.3.8 Quantification de la phase vitreuse

Il est possible de quantifier la phase vitreuse présente dans un réfractaire, grâce à la technique de dissolution sélective par l'acide fluorhydrique. Le principe consiste à soumettre la poudre de céramique à une solution aqueuse d'acide HF diluée, puis enregistrer la cinétique de dissolution. La phase cristalline et la phase amorphe présentent des cinétiques de dissolutions différentes [Koll 08]. En effet, on observe une cinétique de dissolution de la phase amorphe plus rapide que celle de la phase cristalline. 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 :



Une autre espèce chimique apparaît lors de la réaction silice-HF est le gaz tétrafluorosilicaté conformément à la réaction suivante :



Les alumino-silicates qui sont formés d'un mélange de phases cristallines et amorphes, s'ils sont attaqués, à différentes périodes, par une solution aqueuse HF à 2%, on enregistre une courbe de dissolution formée de deux pentes figure(4.6) La première branche correspond à la dissolution commune des deux phases. Alors que la deuxième, présentant une plus faible pente, démarre juste après la dissolution totale de la phase amorphe et correspond à la dissolution de la phase cristalline seule. Si l'on extrapole la cinétique de la phase cristalline au temps $t=0$, on obtient alors une quantité de phase dissoute ($M_{amorphe}$) correspondant à la quantité de phase amorphe.

Des échantillons, sont broyés et tamisés à une granulométrie inférieure à $125 \mu m$. Une quantité de 10g 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 chimique. L'essai est répété de la même manière pour différents temps.

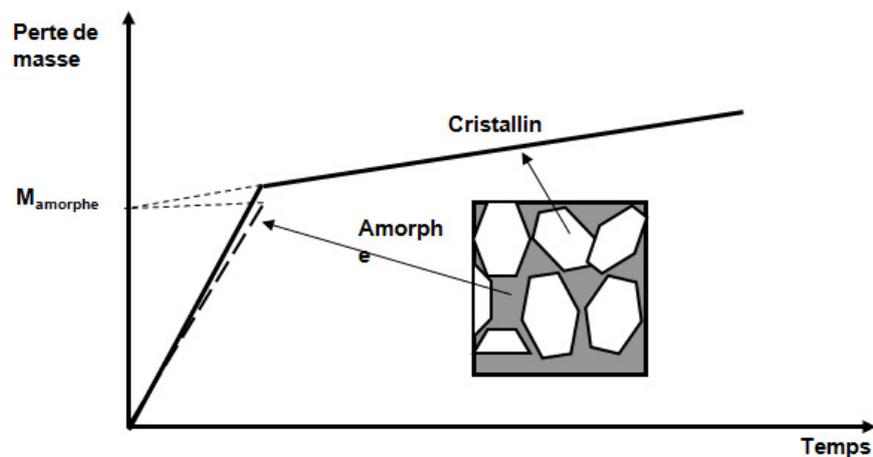


FIGURE 4.6 – Courbe schématique de dissolution dans l'acide HF [Simo 00a]

4.4 Caractérisation thermomécanique

4.4.1 Essais mécaniques

Les essais mécaniques ont été conduits à température ambiante ainsi qu'en température afin d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques du matériau. Généralement, dans le cas des bétons les valeurs mesurées en compression sont beaucoup plus importantes que celles mesurées en flexion [Scri 98] [Simo 00a].

Le premier type de sollicitation a pour tendance de refermer les fissures.

Les 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 4.7). 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 mesurer la flèche en flexion. Tous les essais ont été effectués avec une vitesse de déplacement imposée de 0.1mm/mn. Une période de stabilisation de la température, d'environ une demi-heure précède toujours l'essai mécanique à chaud.



FIGURE 4.7 – Machine d'essais mécaniques MTS 30/ML.

- *Essai de compression*

Les essais de compression ont été effectués sur des échantillons cylindriques, 30 mm de diamètre et 50 mm de hauteur. Chaque éprouvette est placée entre les deux pistons en alumine, un effort croissant de pression est exercé jusqu'à la rupture (figure 4.8).

La force et le déplacement ont été relevés jusqu'à la rupture de l'échantillon. Les contraintes imposées σ , les déformations induites ε ainsi que les modules

d'élasticités E ont été calculés selon les formules suivantes :

$$\sigma = \frac{4F_R}{\pi d^2} \quad (4.9)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4.10)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.11)$$

Avec :

F_R : Force appliquée.

d , L_0 , ΔL : respectivement diamètre, longueur initiale et allongement des éprouvettes.



FIGURE 4.8 – Image de l'essai de compression à chaud sur la machine MTS.

- Essai Brésilien

Le mode de traction est le mode de rupture le plus redouté pour les réfractaires. Du fait que les bétons réfractaires sont des matériaux fragiles et endommagés, la traction directe s'avère difficile à mettre en œuvre. Des essais en traction indirecte (essai Brésilien) ont été utilisés comme substitution de la traction directe. 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 jusqu'à la rupture. La contrainte à la rupture est calculée selon la formule suivante :

$$\sigma_R = \frac{2F_R}{\pi d L_0} \quad (4.12)$$

où :

F_R : Force appliquée

d : Diamètre de l'échantillon.

L_0 : Longueur de l'échantillon.

- **Essai de flexion** : La dissymétrie du comportement en traction / compression a été évaluée par le biais de l'essai de flexion quatre points, permettant de s'affranchir des difficultés inhérentes aux essais de traction, en particulier à haute température.

Le montage de flexion 4 points (figure 4.9) permet d'obtenir un moment fléchissant constant entre les points d'application de la charge. La rupture de l'éprouvette est due à la présence du défaut le plus critique dans cet intervalle. Tout au long de l'essai, la contrainte σ dans la zone utile est donnée par :

$$\sigma = \frac{3F_R(E'_{ext} - E'_{int})}{2bw^2} \quad (4.13)$$

Avec :

F_R : Force appliquée

E'_{ext} et E'_{int} : Entraxe des points d'appui inférieurs, supérieurs, des essais de flexion (mm).

b : Largeur des échantillons de flexion (mm).

w : Epaisseur des éprouvettes de flexion (mm).

Les essais ont été effectués à vitesse de traverse imposée et non en vitesse de charge, comme préconisent généralement les normes. Les conditions de déplacement imposé permettent d'obtenir toute la courbe contrainte-déformation du matériau, contrairement à celles à vitesse de charge imposée où l'on ne peut obtenir que la branche ascendante de la courbe.

Les essais normalisés n'ont pour objectif que de déterminer la contrainte à la rupture des matériaux. Nous pensons que l'essai à vitesse de déplacement imposée est plus approprié, d'autant plus que dans les essais effectués à chaud, les courbes contrainte-déformation peuvent dépendre de l'effet visco-élasto-plastique).

Une vitesse de déplacement de traverse de 0.05 mm/mn a été choisie pour les essais à froid et à chaud sur des éprouvettes de dimensions de $150 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$

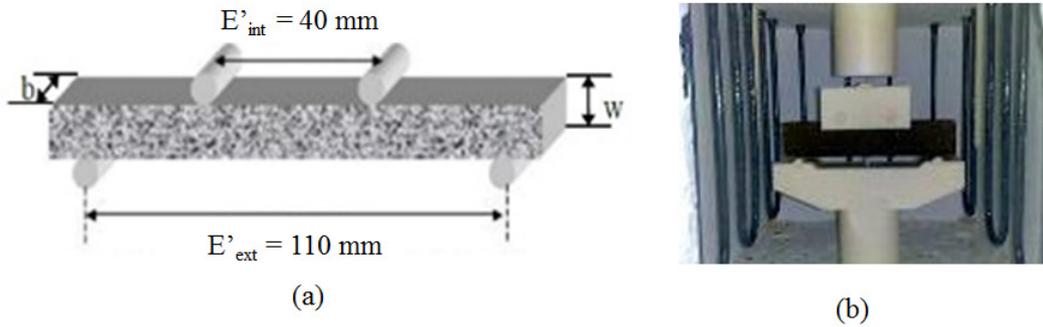


FIGURE 4.9 – a) Configuration de l'essai de flexion ; b) Montage de flexion utilisé.

4.4.2 Mesure du module d'élasticité dynamique

La mesure du module d'élasticité dynamique a été effectuée sur les barreaux parallélépipédiques ($150 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$), 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 (figure 4.10) La formule suivante permet de déduire le module d'élasticité en GPa [Lata 05] :

$$E = 0.94642.(m/b).(L/w)^3.R^2.T(\nu) \quad (4.14)$$

Avec :

m : Masse de l'éprouvette (g).

b : Largeur de l'éprouvette (mm).

w : Hauteur de l'éprouvette (mm).

L : Longueur de l'éprouvette (mm).

R : Fréquence de résonance enregistrée.

$T(\nu)$: Facteur de correction, fonction du coefficient de Poisson ν et du rapport w/L :

$$T(\nu) = 1 + 6,585.(1 + 0,0752.\nu + 0.8109.\nu^2).(w/L)^2 - 0.868.(w/L)^4 - \left[\frac{8.34.(1 + 0,2023.\nu + 2,173\nu^2).(w/L)^4}{1 + 6,338.(1 + 0,14081.\nu + 1.536.\nu^2).(w/L)^2} \right] \quad (4.15)$$

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

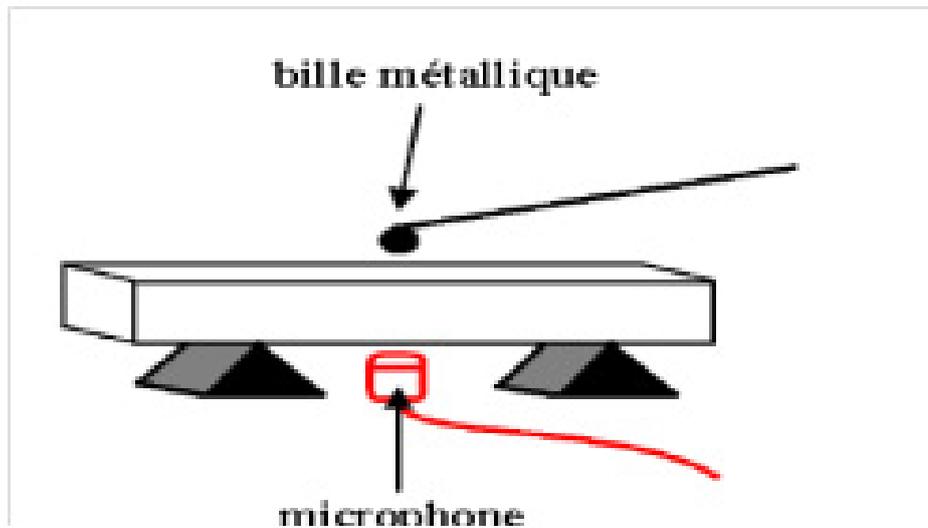


FIGURE 4.10 – Principe de l'appareil de type Grindo Sonique.

4.4.3 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 4.11), 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 30mn est toujours respectée. Ensuite, la contrainte est appliquée par l'intermédiaire de poids suspendus sur le bras de levier de la machine.

Les tests ont été effectués sous air en utilisant l'essai de la flexion 3 points dont la distance entre appuis est de 40 mm. 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 ($\pm 1\mu m$). Les deux signaux issus de la cellule de force et du capteur de déplacement sont ensuite amplifiés et enregistrés au cours de l'essai.

Les essais de fluage ont été conduits sur des éprouvettes parallélépipédiques. Nous avons varié la température d'essai entre 900°C et 1150°C alors que les contraintes appliquées sont comprises entre 0.75 MPa et 2.15 MPa. Les déformations induites (ε) sont calculées selon les formules d'Hollenberg [Koll 07a] :

$$\varepsilon = |2w(n+2)/E'_{inf}| \cdot f \quad (4.16)$$

Avec :



FIGURE 4.11 – Appareil de fluage utilisé.

n : Exposant de contrainte.

E'_{inf} : Distance entre appuis inférieurs (35 mm).

w : Hauteur de l'éprouvette.

f : Flèche au centre de l'éprouvette.

La contrainte sur la face en tension σ_t est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_t = 3F_R E'_{inf} / 2bw^2 \quad (4.17)$$

Avec :

F_R : Force appliquée.

b : Largeur de l'éprouvette.

4.4.4 Essai de choc thermique

Lors de leurs utilisations 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. 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°C . Le premier test est réalisé à différents écarts de température alors que l'autre est cyclique avec le même écart de température.

4.4.4.1 Essai avec différents écarts de température ΔT

Nous avons chauffé 6 échantillons cylindriques à la fois à chacune des températures suivantes : 750°C, 850°C, 950°C et 1050°C. Après un temps de 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 étuvés, puis leurs résistances mécaniques sont mesurées.

4.4.4.2 Essai de choc thermique cyclique

Nous avons travaillé selon la norme allemande DIN 51 068, procédé du cylindre [ASTM 02d]. 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°C durant 3 minutes. Après un égouttage suivi d'un étuvage de 2 heures à 110°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.

4.5 Les matériaux utilisés

4.5.1 Matières premières

Les bétons étudiés se composent d'un ciment Fondu et de différents agrégats (majoritairement de la chamotte de kaolin) de granulométrie variable. Nous avons jugé utile d'étudier de manière séparée les caractéristiques de la matrice (granulométrie $< 200 \mu\text{m}$) et des bétons (matrice + agrégats). De même, leurs comportements mécaniques ont été étudiés respectivement. Le matériau étudié est constitué d'un mélange réfractaire formé essentiellement de deux principales parties :

- Les agrégats constitués de la chamotte de Kaolin.
- Les fines composées d'andalousite recyclées à partir des briques réfractaires usées, utilisées au complexe sidérurgique d'El Hadjar finement broyées.
- Le liant hydraulique utilisé est le ciment le ciment Fondu (de Kerneos). La matrice cimentaire (ciment + fines) est mise au point par la société Réfractal (El Hadjar, Annaba).

4.5.1.1 Agrégats de 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 Kaolin provenant de Djebel Debbagh dans la région de Guelma (Nord Est d'Algérie). La calcination a été effectuée à 1350°C, suivant le processus technologique schématisé sur l'organigramme de la figure(4.12). La figure(4.13) montre un échantillon de la poudre de chamotte utilisée. La chamotte, ayant déjà subie des transformations irréversibles au

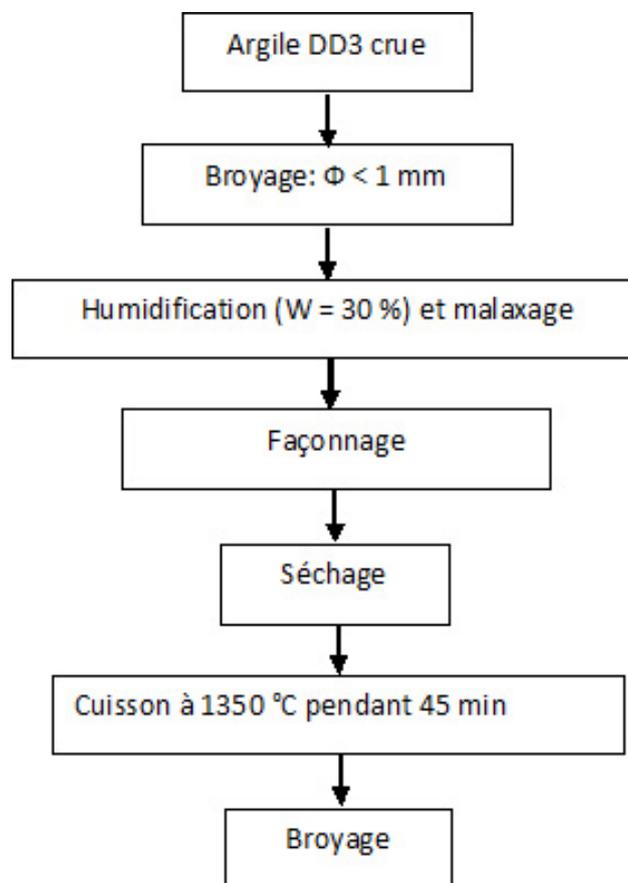


FIGURE 4.12 – Schéma du processus technologique de fabrication de la chamotte.

cours de sa cuisson, apporte une stabilité thermique et dimensionnelle nécessaires au béton durant sa cuisson.

L'observation d'un échantillon de chamotte, par microscopie électronique à balayage (MEB), a montré que les grains sont de forme asphériques et irrégulières (figure 4.14), leurs surfaces sont extrêmement rugueuses (figure 4.15). La rugosité de leurs surface offre, au liant une meilleure adhérence. L'analyse par



FIGURE 4.13 – Image de grains de Chamotte de kaolin DD3.

diffraction des rayons X de cette chamotte (figure 4.16) a montré qu'elle est composée essentiellement de mullite (JCPDS 79-1455), de cristobalite (JCPDS 76-0941) et fort probablement du quartz (JCPDS 74-0764)[Koll 07a].

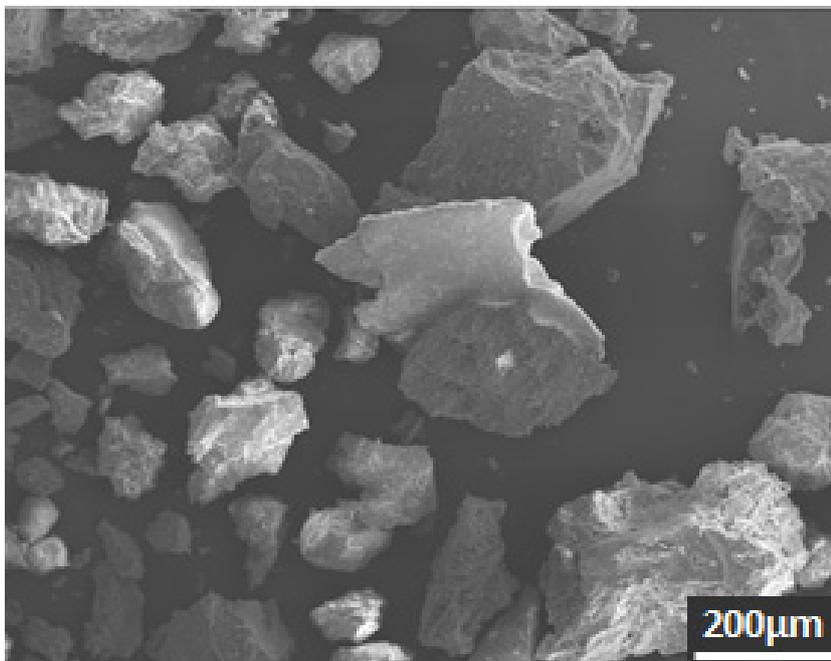


FIGURE 4.14 – Micrographie d'un échantillon de grains de chamotte, $100 \mu m \leq \Phi \leq 250 \mu m$ [Koll 07a].

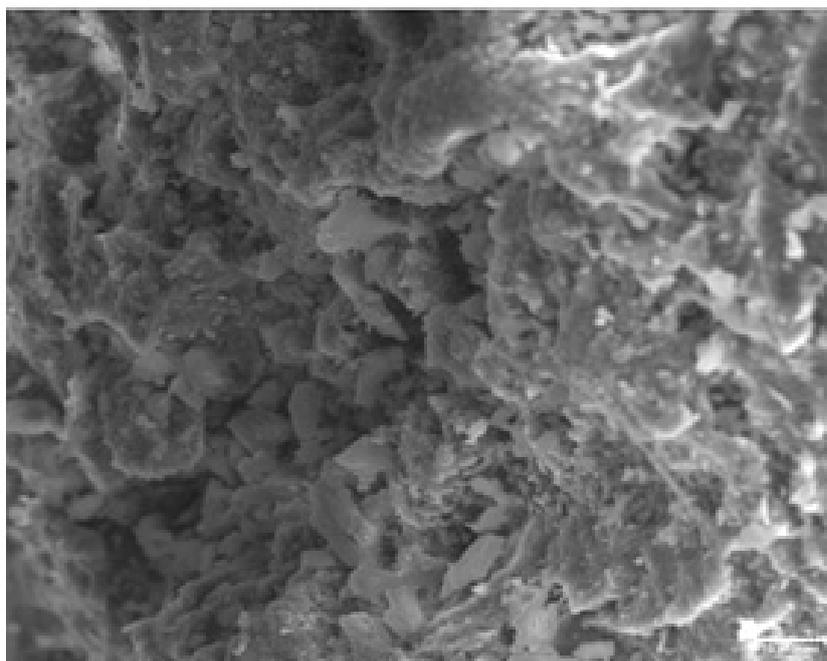


FIGURE 4.15 – Micrographie d'une surface d'un grain de chamotte [Koll 07a].

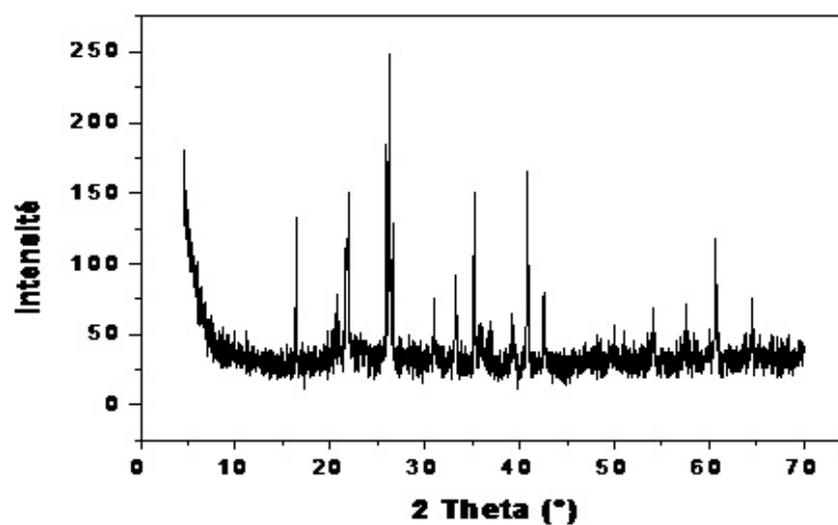


FIGURE 4.16 – Spectre de DRX de la chamotte utilisée [Koll 07a].

4.5.1.2 Distribution granulométrique

Il existe deux types de remplissage granulométrique : discontinu et continu ; le premier consiste en fractions de grains séparées, par contre le deuxième est basé sur le remplissage du volume par les grains de toutes les dimensions. La distribution granulométrique de la chamotte a été effectuée par tamisage. Le béton étudié est considéré comme un matériau composite constitué d'une matrice composée de particules très fines (tailles inférieures à 200 microns) ; alors que les granulats moyens et gros jouent le rôle de renfort. Les différents pourcentages des tailles de grains de la chamotte utilisée sont présentés dans la figure (4.17).

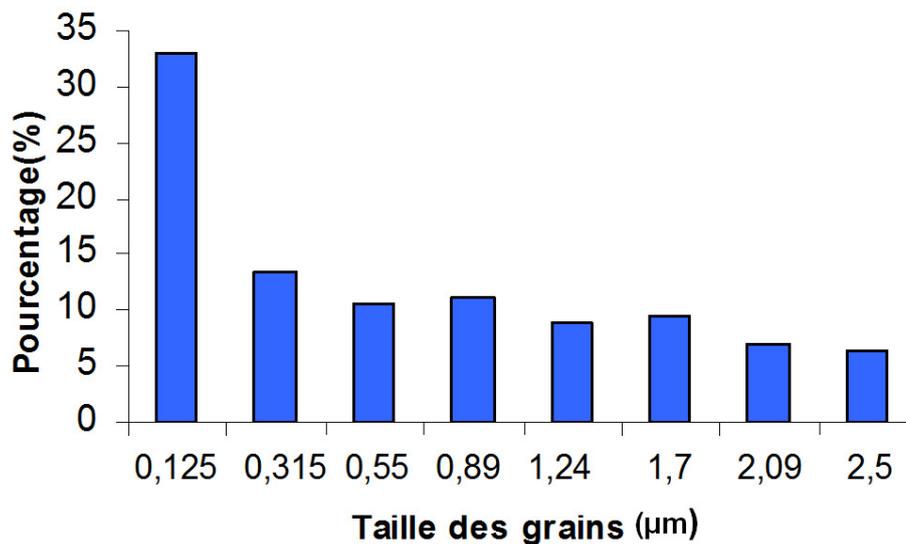


FIGURE 4.17 – Différents pourcentages des tailles de grains de la chamotte utilisée

4.5.2 Présentation du mortier anhydre CH45

Le mortier anhydre utilisé (CH45) est produit par une entreprise algérienne (REFRACTAL, Annaba). Il est constitué d'un mélange de 1 :4 (en masse) de ciment Fondu de Kernos (France) et des fines en andalousite, récupérées de briques réfractaires des poche d'aciérie d'El-Hadjar finement broyées. Les principales compositions chimiques du ciment et de l'andalousite déterminées par la technique de la fluorescence X, sont indiquées dans le tableau 4.1. La distribution granulométrique des particules d'andalousite a été étudiée à l'aide d'un granulomètre laser. La distribution obtenue est présentée sur la figure (4.18). Elle a la forme d'une gaussienne, plus au moins symétrique et que le remplissage du volume est continu par les grains de toutes les dimensions de

Tableau 4.1 – compositions chimique du ciment et de l'andalousite

Oxydes	CAC (% en masse)	Andalousite (% en masse)
SiO_2	4.47	27.70
Al_2O_3	36.80	67.80
CaO	41.05	0.84
Fe_2O_3	15.53	1.17
MgO	0.20	0.40
MnO	0.08	0.016
K_2O	0.13	0.43
ZrO_2	0.05	–
Na_2O	2.37	0.16
TiO_2	1.90	0.88
Cr_2O_3	0.10	–
SO_3	0.14	0.04
P. F.	34.56	0.49

0,4 μm à environ 60 μm , sur un interval de mesure de 0.02 à 200 μm . La plus grande concentration de volume est composée par des particules dont la taille moyenne varie entre 4 et 20 μm . 12% du volume est constitué par des particules de plus fines tailles, elle est inférieur à 2 μm . La plage des grains de la taille 6 μm à 12 μm représente le pourcentage du volume le plus élevé. De ce fait, il apparaît que l'andalousite utilisé a une distribution homogène et monomodale, avec une taille moyenne (d_{50}) de l'ordre de 7,3 μm . La figure (4.19) montre une micrographie d'un échantillon de la poudre utilisée. Nous remarquons qu'il y a une bonne dispersion des particules. On constate que les grains sont de forme et de taille irrégulière, causé par le broyage des briques réfractaires. Le broyage conduit à une surface spécifique relativement élevée. Elle est de 6.9 m^2/g , déterminée par BET (Brunauer-Emmitt-Teller).

L'analyse minéralogique quantitative du mortier CH45 (ciment Fondu et andalousite), par diffraction des rayons X figure (4.20), dévoile que 32 % en masse de mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 12,44% d'andalusite (Al_2SiO_5), 8.98% d'aluminate de Calcium ($CaAl_2O_4$), alors que la cristobalite (SiO_2) est de 6,52%, le quartz alpha ($\alpha - SiO_2$) est de 5,32%, le corundon ($\alpha - Al_2O_3$) représente 4.66%, le pourcentage de ($AlPO_4$) est de 3,05%, ainsi que l'hématite ($\alpha - Fe_2O_3$) et $NaAlSi_3O_8$ est de 1.24%, avec 0,67% de Zircon. Le pourcentage de la phase amorphe est de 23%. De ce fait le mortier est essentiellement formé de mullite et d'andalousite alors que le pourcentage en chaux n'excède pas les 8% favorisant ainsi la formation de la mullite au lieu de l'anorthite à hautes température selon le diagramme ternaire de la figure (4.21).

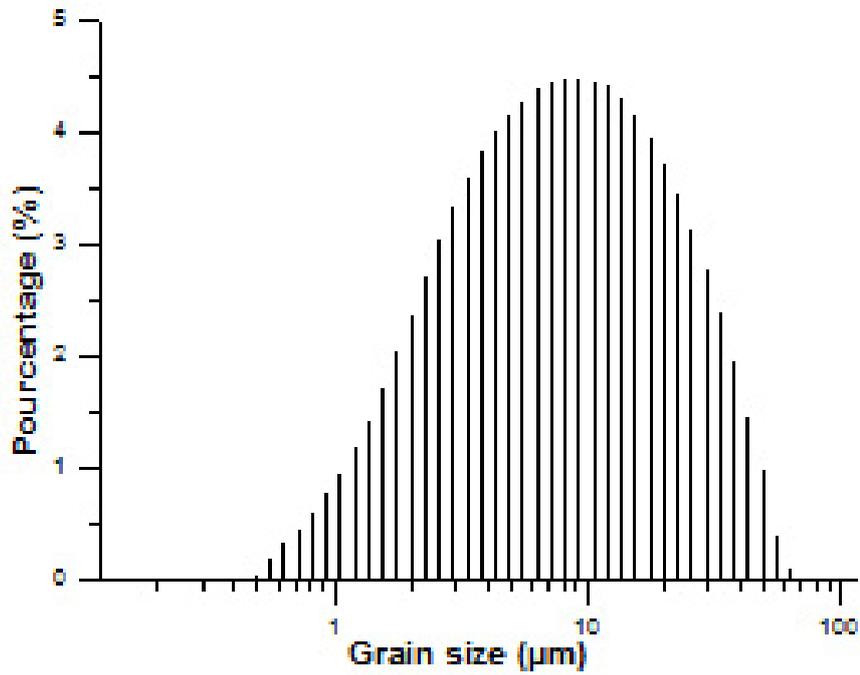


FIGURE 4.18 – Distribution granulométrique de la poudre d'andalusite [Bena 13].

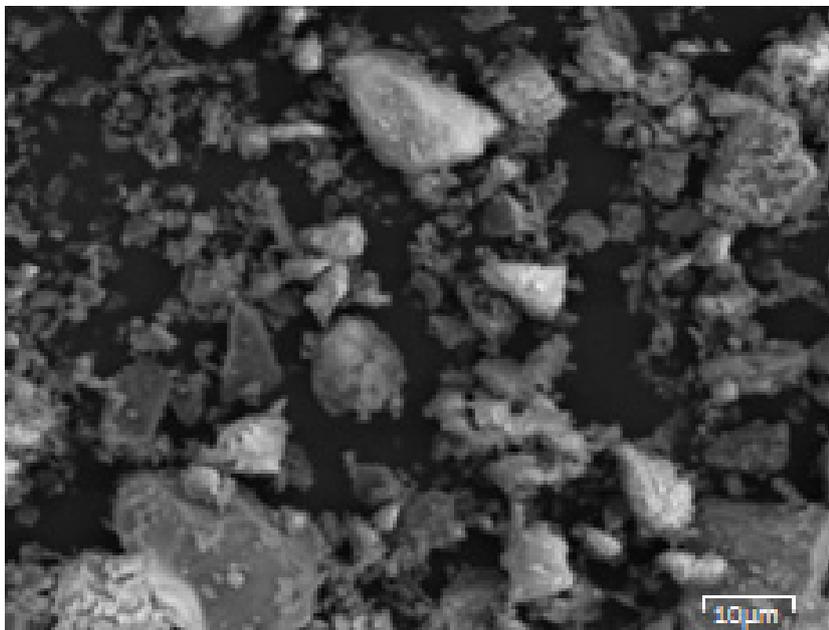


FIGURE 4.19 – Micrographie d'un échantillon de poudre d'andalusite [Bena 13]

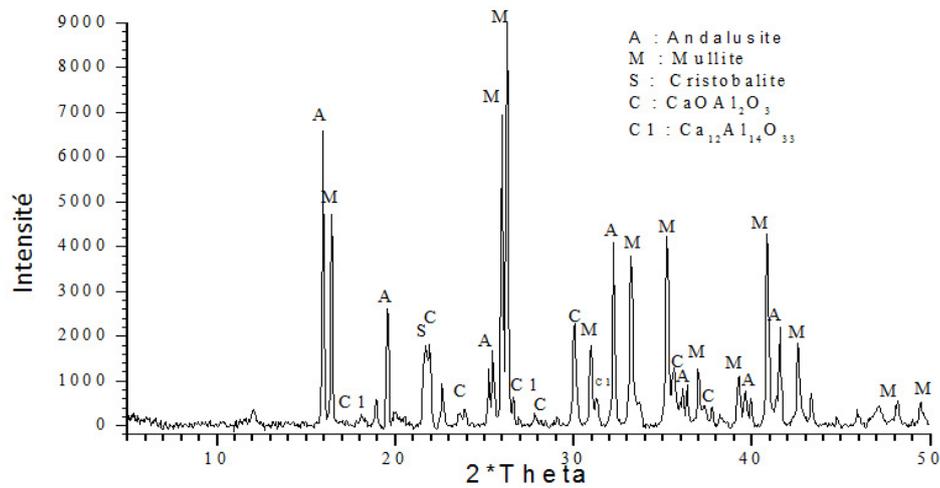


FIGURE 4.20 – Diffractogramme de la poudre de mortier CH45 [Bena 13]

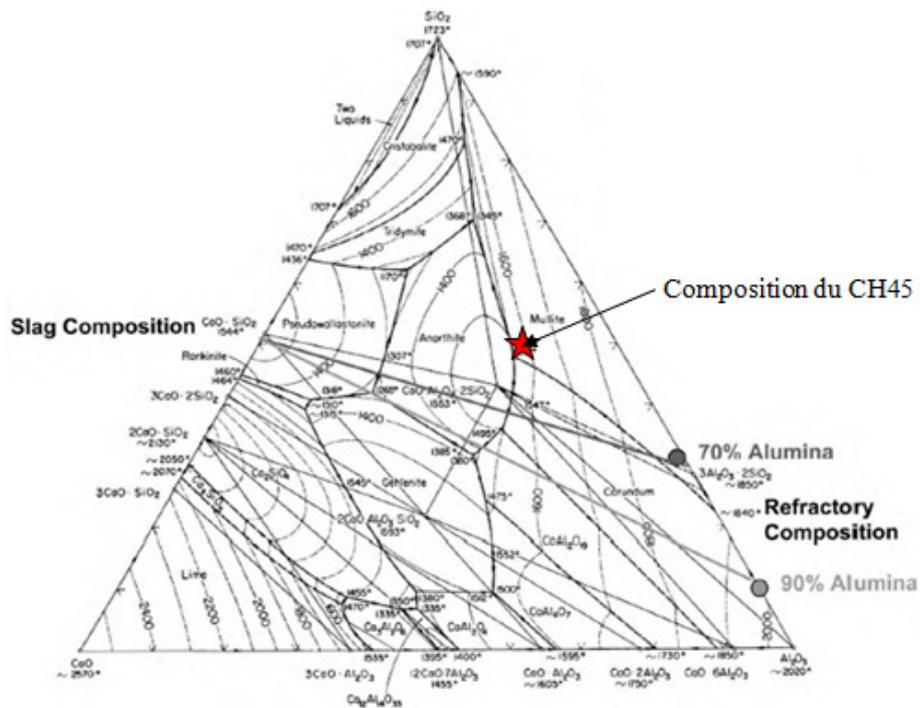


FIGURE 4.21 – Localisation du CH45 dans le diagramme ternaire $CaOAl_2O_3SiO_2$

4.6 Elaboration du béton réfractaire

Notre travail consiste à élaborer un béton réfractaire avec une bonne résistance à la rupture. Nous avons élaboré six mélanges à distribution discontinue, selon le pourcentage du ciment, de gros grains et de grains fins

de la chamotte. Les pourcentages des constituants pour chaque mélange sont présentés dans le tableau 4.2. Pour l'optimisation des mélanges, nous nous sommes basés sur les résultats de la résistance à la rupture, la porosité et la stabilité dilatométrique. Les mélanges sont repérés sur le digramme ternaire

Tableau 4.2 – Pourcentages des constituants pour chaque mélange (M)

Mélange	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6
mortier [grains fins $\phi < 0.2 \text{ mm}$] (%)	40	45	50	50	30	30
Grains moyens [$0.135 < \phi(\text{mm}) < 1.25$](%) (chamotte)	20	10	25	15	30	20
Gros grains [$1.6 < \phi(\text{mm}) < 4$](%) (chamotte)	40	45	25	35	40	50

figure (4.22). Les grains fins représentent le mortier alors que les gros grains et les grains moyens représentent la chamotte de kaolin. Les deux mélanges M_2 et M_3 sont situés dans les zones du digramme ternaire où la porosité est minimale et la résistance mécanique est intéressante. En comparant ce diagramme (cf figure 4.22) au diagramme de Konopiky [Joue 01], nous trouvons le résultat représenté dans la figure (4.23).

Nous savons qu'un béton est constitué d'une matrice et d'agrégats. Le matériau de la matrice est livré dans des sacs de 40 Kg ; selon la composition du mélange M_i , le mortier anhydre est ajouté à la chamotte de Kaolin fine ($0.135 < d < 1.25 \text{ mm}$) et grosse ($1.6 < d < 4 \text{ mm}$). Après avoir mélangé le tout pendant 3 min à sec dans un récipient concave, contenant la quantité de béton nécessaire au remplissage des moules ; on ajoute d'une manière graduelle la quantité d'eau nécessaire tout en malaxant durant 10 min. Nous avons effectués des essais préliminaires pour déterminer la quantité d'eau optimale (obtention d'un mélange homogène, par la technique de « boule en main » selon la norme ASTM C860-00 [ASTM 02d]). La quantité d'eau optimale trouvée représente 18.7% pour le mélange 1 et 2, et 20% pour les mélanges M_3, M_4, M_5, M_6 , de la masse sèche du béton.

La pâte du béton est coulée dans des moules cylindrique de dimensions $50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$; un tassement par vibration à été effectué jusqu'à l'apparition de la laitance à la surface libre afin d'éliminer les pores dans les échantillons élaborés.

Les moules pleins sont placés dans une enceinte hermétique saturé en eau

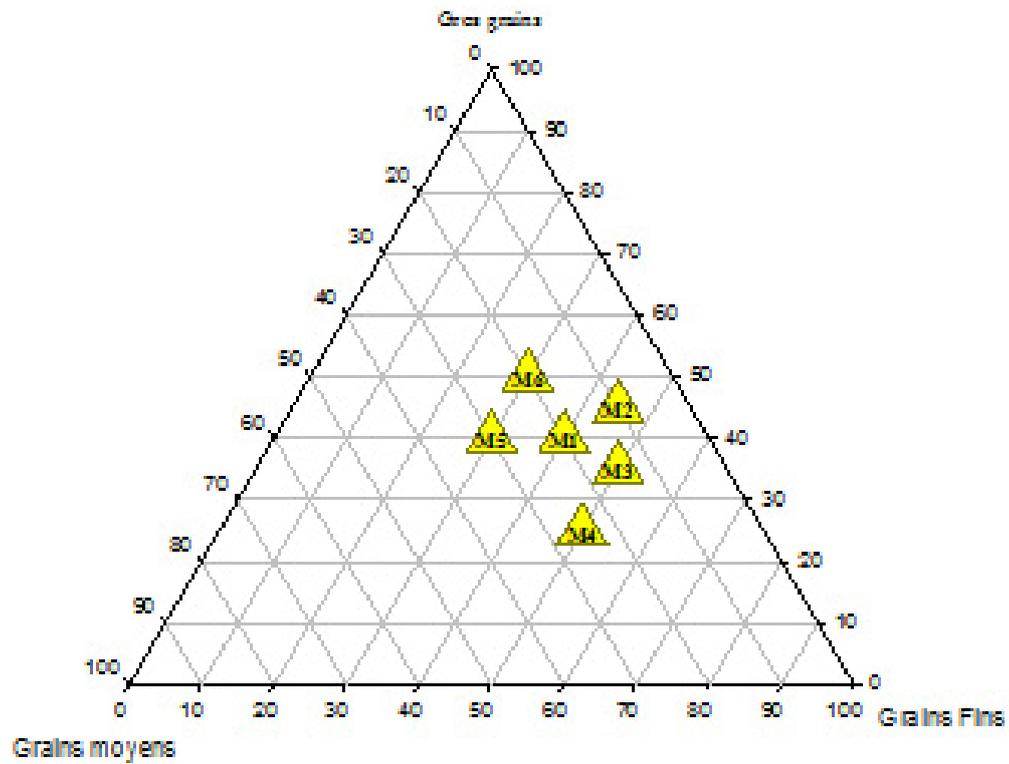


FIGURE 4.22 – Positionnement des mélanges utilisés pour l'optimisation dans le diagramme ternaire.

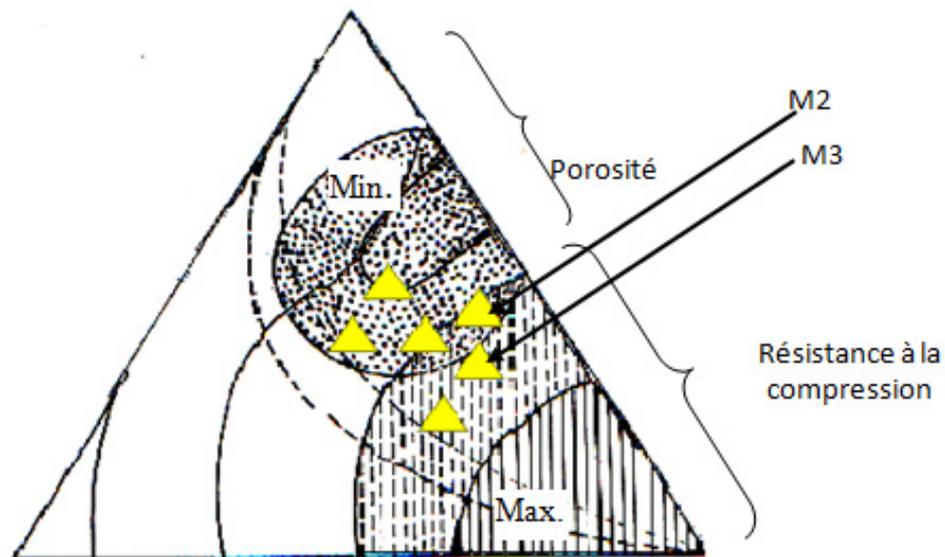


FIGURE 4.23 – Repérage des mélanges élaborés sur le diagramme de Konopiky.

pendant 24h (99% d'humidité) à la température ambiante, pour assurer une hydratation maximale du ciment en évitant l'évaporation de l'eau. Après le démoulage, les échantillons sont maintenus dans un bain d'eau (température ambiante) pendant 3 jours ; ils sont ensuite mis dans une étuve à une température de 110°C durant 48h afin d'éliminer le surplus d'humidité pour garantir le même taux d'humidité dans tous les échantillons élaborés.

4.6.1 Mesure de la densité apparente

Pour mesurer la densité apparente, nous avons utilisé la méthode d'Arthur. La figure (4.24) représente les densités mesurées pour les différents mélanges étudiés. D'après la figure (4.24), nous constatons que la densité du mélange 2

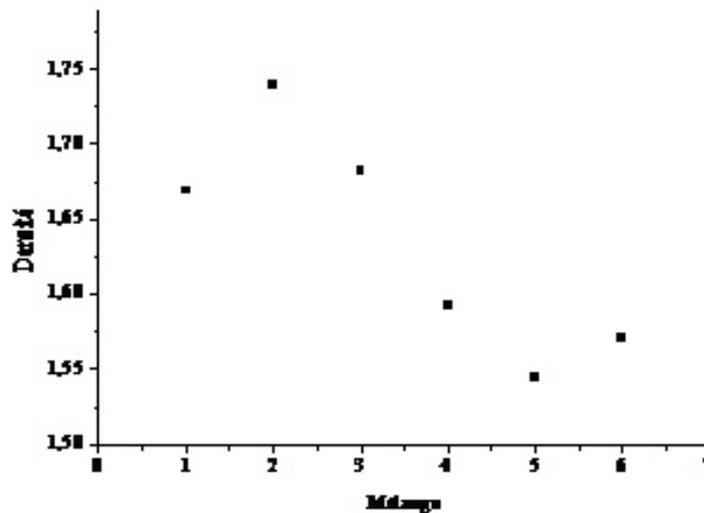


FIGURE 4.24 – Densité apparente en fonction des mélanges.

est relativement la plus élevée par rapport aux densités des autres mélanges.

4.6.2 Résistance à la compression

La variation de la résistance mécanique en compression des mélanges préparés est illustrée sur la figure (4.25). La résistance à la rupture du mélange 3 est la plus élevée par rapport aux autres mélanges. Les deux mélanges pouvant servir pour l'élaboration de notre réfractaire sont les mélanges 2 et 3. Les changements dimensionnels de ces deux bétons ont été suivis par des essais dilatométriques. Les courbes obtenues sont rassemblées côte à côte sur la figure (4.26). Les mélanges testés présentent une stabilité dimensionnelle constante jusqu'à 1200°C. Au-delà de cette température, nous assistons à un

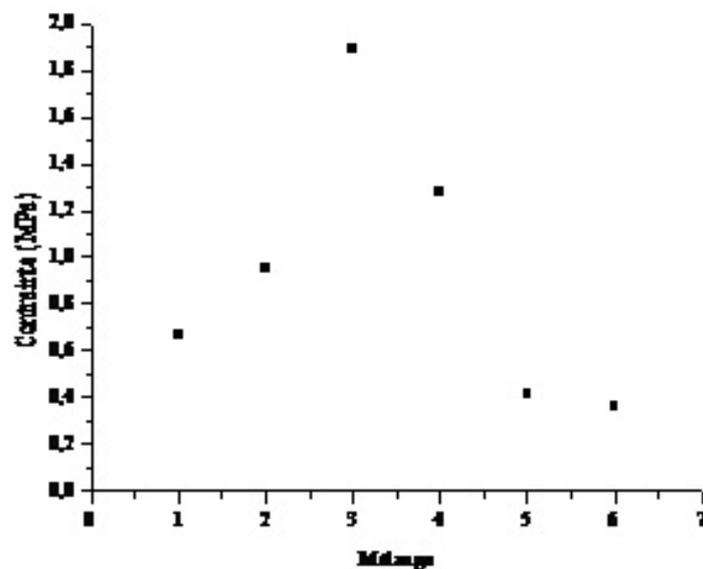


FIGURE 4.25 – Comparaison des contraintes à la rupture en compression des différents mélanges élaborés

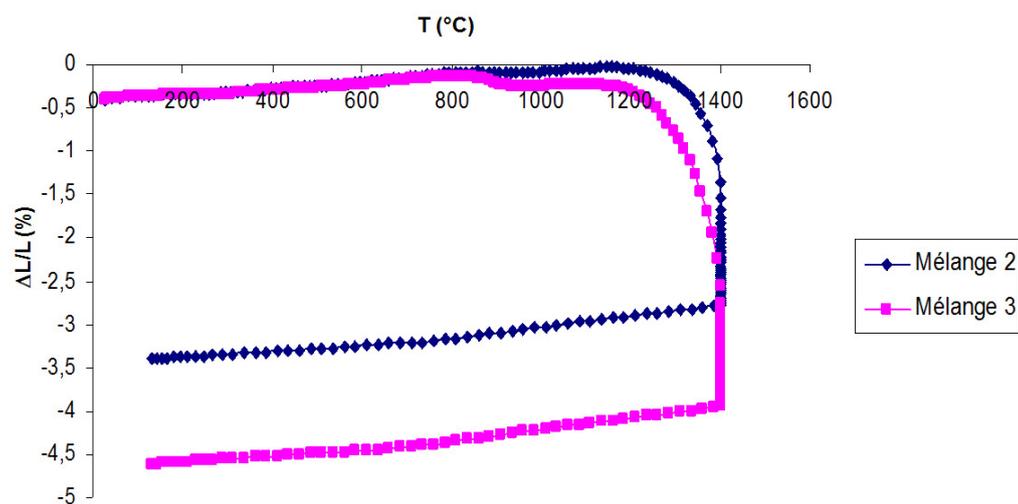


FIGURE 4.26 – Courbes dilatométriques des mélanges 2 et 3.

retrait accentué à cause du frittage. A la fin de l'essai ($T=1400^{\circ}\text{C}$), nous avons mesuré un retrait de l'ordre de 3% pour le mélange 2 et 4.2% pour le mélange 3. La différence des retraits entre les deux mélanges vient du fait que la phase active (ciment + andalousite), induisant une quantité d'eau utilisée pour le gâchage est plus importante pour le mélange 3, de ce fait le mélange 2 semble être l'optimum pour la réalisation du réfractaire.

Le béton choisi est constitué de 45% de mortier, 45% de grains de chamotte dont le diamètre des grains varie entre 1.6 et 4 mm et 10% de grains fins ($0.135\text{ mm} < d < 1.25\text{ mm}$).

L'étape de cuisson (figure 4.27) est la phase finale d'élaboration des échantillons. Ce traitement provoque des transformations microstructurales des bétons ce qui leur confèrent une bonne résistance et une stabilité.

Après étuvage, les échantillons sont cuits à différentes températures 600°C , 800°C , 1000°C , 1200°C , 1400°C , 1430°C , 1450°C , 1480°C .

Les vitesses de chauffe et de refroidissement pour le déliantage ont été fixées à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et pour des traitements thermiques au delà de 1000°C jusqu'à 1480°C ont été fixées à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. L'organigramme de la figure (4.28) résume

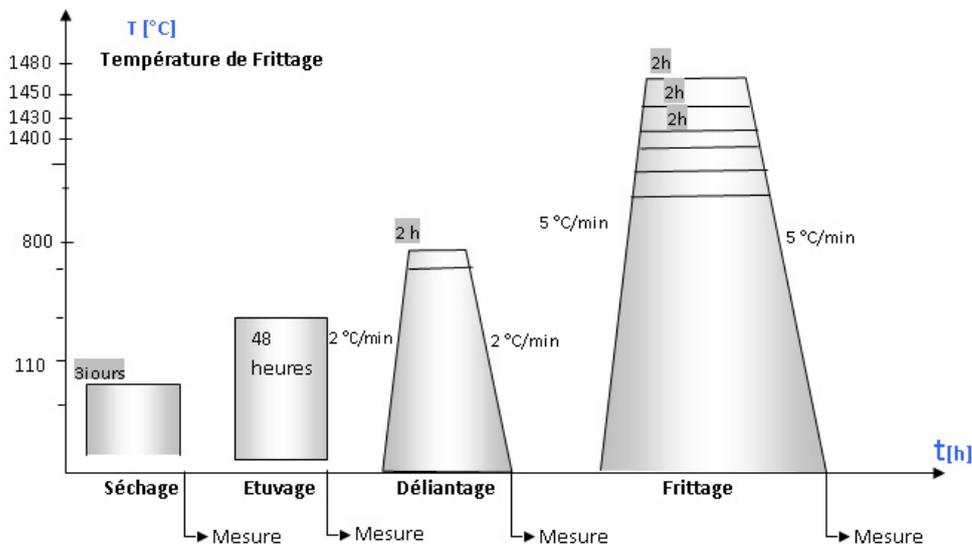


FIGURE 4.27 – Schéma récapitulatif des différentes étapes du traitement thermique des échantillons élaborés.

les différentes étapes suivies lors de l'élaboration des échantillons jusqu'aux traitements thermiques :

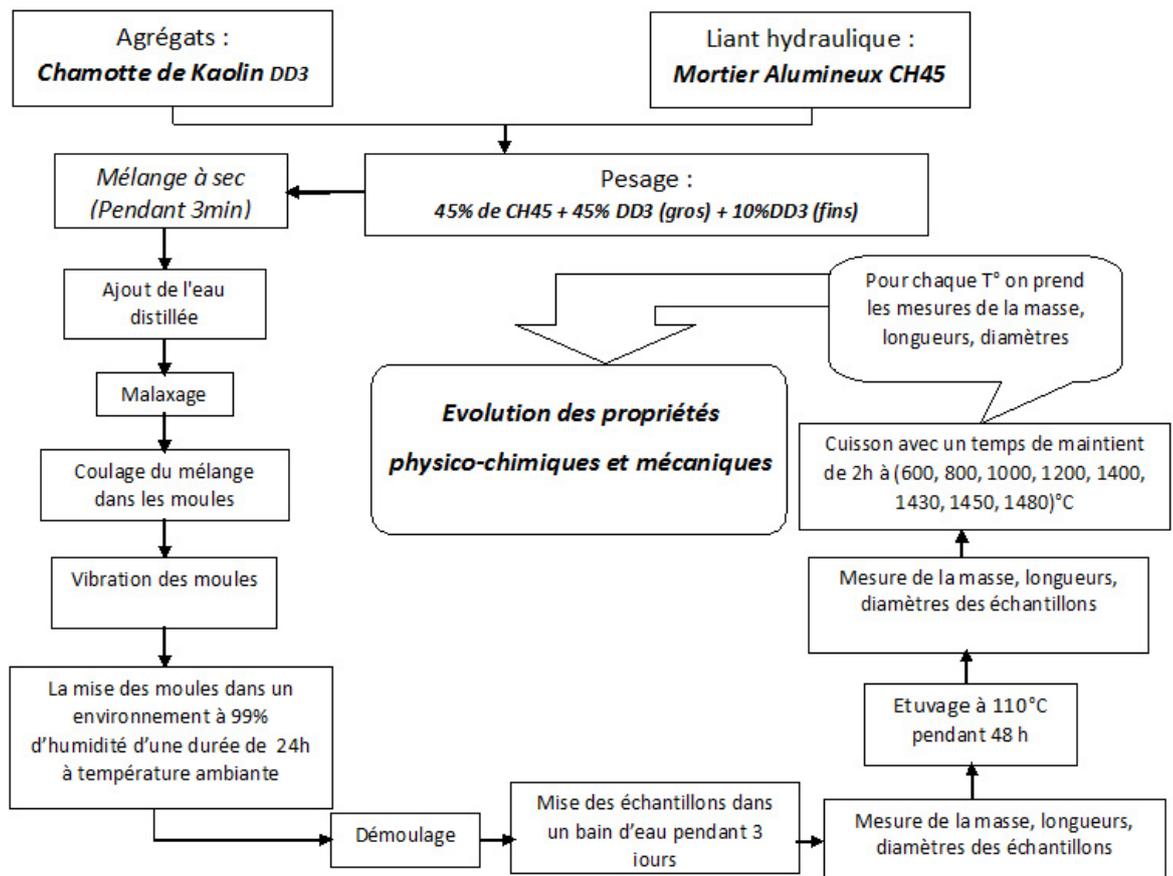


FIGURE 4.28 – Organigramme de différentes étapes suivies pour l'élaboration des échantillons suivant le protocole utilisé pour les bétons.

Chapitre 5.

Caractérisation du mortier CH45

« Dans la mesure où les lois des mathématiques se rapportent à la réalité, elles ne sont pas sûres ; et pour autant qu'elles soient certaines elles ne se rapportent pas à la réalité. »
Albert Einstein (1879-1955)

Caractérisations du Mortier CH45

Sommaire

5.1	Hydratation et prise du mortier CH45	96
5.2	Étude rhéologique du mortier	99
5.3	Influence de l'adjuvant sur les échantillons de mortier pris	104
5.4	Évolution microstructurale en fonction de l'hydratation	106
5.5	Caractérisations physiques	107
5.5.1	Etudes des retraits	107
5.5.2	La dilatométrie	108
5.5.3	Variations de la perte en masse	109
5.5.4	Analyse thermogravimétrique	110
5.5.5	Analyse thermique différentielle	111
5.5.6	Évolution de la densité et de la porosité	112
5.5.7	Évolution du taux de phase amorphe	113
5.6	Analyse par diffraction des rayons X	114
5.7	Caractérisations mécaniques	116
5.7.1	Résistance en compression	116
5.7.2	Résistance en traction indirecte (Essai brésilien)	117
5.7.3	Résistance en flexion	118
5.7.4	Module d'élasticité	119

5.1 Hydratation et prise du mortier CH45

Dans la prise du ciment alumineux La teneur en eau reste un facteur déterminant pour l'optimisation des propriétés physiques et mécaniques du matériau. L'hydratation du ciment débute dès le premier contact ciment eau. L'optimisation de la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation du mortier à été suivi à l'aide de l'appareil de Vicat. La figure (5.1) illustre le suivi de la prise du CH45 en fonction du pourcentage d'eau ajouté. La prise est la transformation de la pâte du ciment d'un état élastique à un état rigide ou solide. Cette

transformation est observée dès les premiers instants du gâchage. Les réactions de l'hydratation des phases anhydres (CA , CA_2 ,...) sont seules responsables de la prise. Ce qui n'est pas encore tout à fait clair, sont les réactions qui mènent à la prise. Il est important de comprendre le processus chimique (hydratation) et physique (transformations microstructurales) qui conduisent à la prise. Il est primordial de connaître ces deux processus, qui se mettent en corrélation pendant les premiers instants de l'hydratation, pour prédire et contrôler le comportement du ciment frais. L'activité hydraulique d'un ciment aluminieux dépend de la nature des différents aluminates de calcium qu'il contient et de leurs proportions relatives. Chaque aluminat de calcium possède sa propre réactivité vis-à-vis de l'eau. Elle peut varier en présence d'une autre phase au sein du ciment. L'hydratation des phases anhydres mène progressivement à la formation d'une variété de phases d'aluminates de calcium hydratés (CAH_{10} , C_2AH_8 , et C_3AH_6).

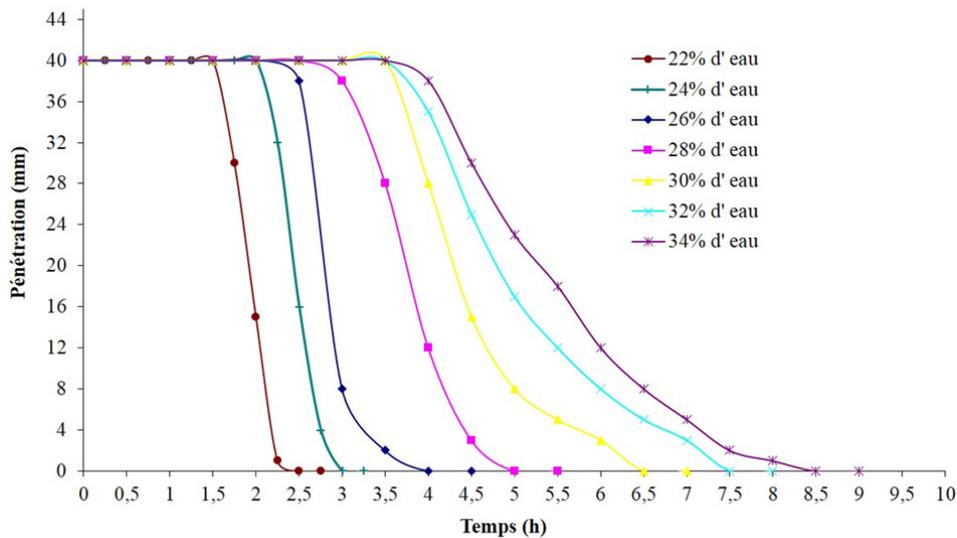


FIGURE 5.1 – Variation de la prise des différentes pâtes de la matrice cimentaire CH45 en fonction du temps pour différents pourcentages d'eau

Du point de vue rapport eau sur ciment, nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur la prise de la pâte de ciment. Le tableau 5.1, présente les conversions des pourcentages d'eau citées précédemment en rapports E/C :

Tableau 5.1 – Taux E/C des différentes pâtes étudiées du ciment CH45.

Pourcentage d'eau (%)	22	24	26	28	30	32	34
apport E/C	0,28	0,32	0,35	0,38	0,42	0,47	0,51

La figure (5.2) illustre l'influence du rapport E/C sur les temps de prise de la matrice cimentaire CH45. L'eau en surplus de celle nécessaire à l'hydratation des grains de ciment joue le rôle de retardateur de prise. D'une façon générale, plus le rapport E/C est élevé plus la prise est retardée. Il y a même une certaine proportionnalité entre les rapports E/C et l'écart enregistré des temps de début et fin de prise. Une pâte ayant un rapport E/C = 0,28 aura à 20°C un temps de début de prise de 1,6 heure et, avec un rapport E/C égal à 0,51, un temps de fin de prise de 4 heures. La même chose est remarquée pour la variation du début de prise en fonction du temps.

C'est la raison pour laquelle il est toujours recommandé de faire des essais de prise Vicat avec plusieurs taux d'humidité, afin de choisir le pourcentage d'eau adéquat. Le rapport E/C choisi de 0,42 semble être un bon compromis entre l'hydratation et l'aspect rhéologique (une bonne coulabilité de la pâte de la matrice cimentaire CH45).

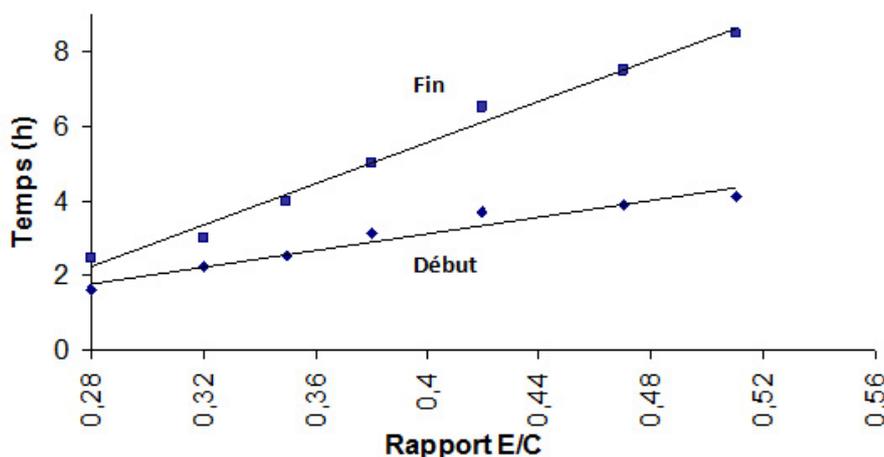


FIGURE 5.2 – Influence du rapport Eau/Ciment sur les temps de prise du ciment CH45.

- Évolution de la température au cours de la prise

Après le gâchage du ciment avec de l'eau, et durant la prise, les réactions chimiques sont de nature exothermiques. La variation de la température dégagée des pâtes, de différents taux d'eau de gâchages, en fonction du temps est présentée sur la figure (5.3). Relativement à la courbe de prise (28% d'eau), nous remarquons qu'aux premiers instants de la prise, la température est constante. Les réactions se déroulent entre 100 min et 195 min, cela se traduit par une augmentation de la température de la pâte de l'ordre de 5°C. A 180min, on observe un palier indiquant la fin de la prise. Ces résultats

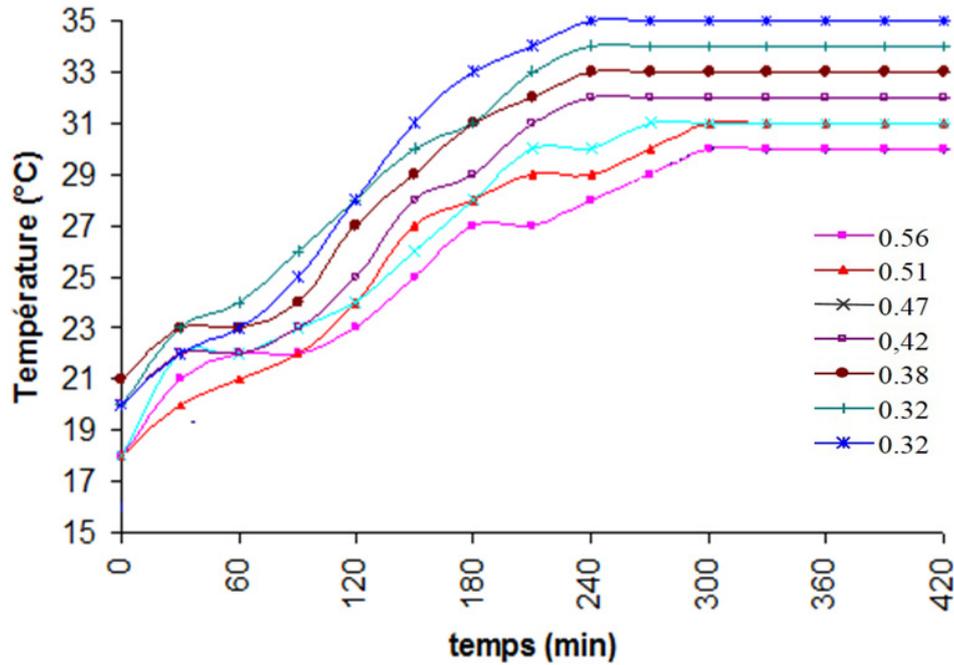


FIGURE 5.3 – Évolution de la température dans les pâtes de la matrice cimentaire gâchée à différents rapports E/C en fonction du temps

coïncident parfaitement à ceux obtenus par la méthode de suivi de prise en utilisant l'appareil de Vicat.

5.2 Étude rhéologique du mortier

Dans la figure (5.4), nous avons représenté la variation de la contrainte de cisaillement (τ) et de la viscosité (η) en fonction du gradient de vitesse (vitesse de déformation par cisaillement), pour les pâtes gâchées avec ajout d'acide carboxylique. Nous remarquons que les courbes de contrainte de cisaillement sont relativement linéaires et ne montrent pas d'effets d'hystérésis. Cette variation linéaire est typique d'un comportement rhéologique Newtonien. Il a été remarqué par certains auteurs [Banf 91], [Shun 08] que le mortier sans additifs présentait un comportement rhéologique thixotropique. L'hystérésis n'a pas été remarquée. Pour les gradients de vitesse $\dot{\gamma} \geq 39s^{-1}$, la contrainte de cisaillement (τ) varie linéairement avec ($\dot{\gamma}$) et la viscosité devient à peu près constante. Afin de comprendre le comportement rhéologique des pâtes avec acides, nous utilisons le modèle Ostwal [Hafi 05] exprimé par :

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n \quad (5.1)$$

Où K, est l'index de la consistance et n est un coefficient qui caractérise le comportement rhéologique des pâtes. Si $n = 1$, le comportement est Newto-

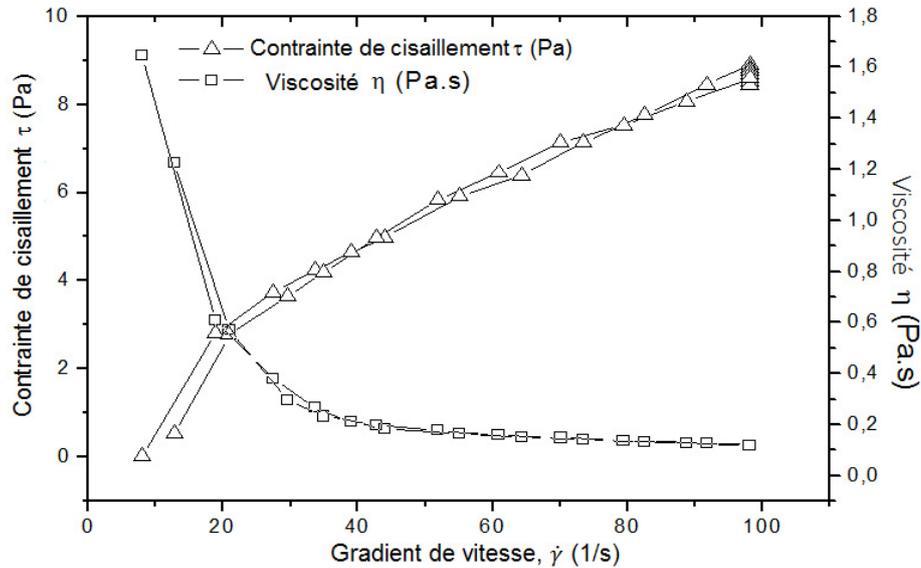


FIGURE 5.4 – La contrainte de cisaillement, (τ) et la viscosité (η), en fonction du gradient de vitesse ($\dot{\gamma}$) pour des pâtes en mortiers préparées avec un taux de 2% ($masse_{acid}/masse_{mortier}$) [Bena 13].

rhéoépaississant ou rhéofluidifiant respectivement [Hafi 05]. Quand nous appliquons ce modèle à nos données expérimentales, nous trouvons une valeur proche de 1, pour tous les échantillons contenant l'acide carboxylique, suggérant ainsi un comportement Newtonnien.

La figure(5.5), montre la variation de la viscosité η des échantillons du mortier en fonction du taux d'acide carboxylique. Les valeurs des coefficients de la viscosité ont été déduits des courbes ($\tau = f(\dot{\gamma})$) à différentes compositions, pour le gradient de vitesse $\dot{\gamma} = 39s^{-1}$.

La valeur la plus élevée de la viscosité ($\eta = 1.35Pa.s$) est celles des pâtes sans addition d'acide. Nous observons également qu'une légère augmentation du taux d'acide carboxylique réduit la valeur de η d'une manière significative, jusqu'à atteindre un minimum de viscosité (à 0,1% d'acide). Au-delà de cette valeur minimale, la viscosité augmente légèrement jusqu'à une valeur de 0,4Pa.s. La teneur relative en additif qui induit au mortier une meilleure dispersion des particules correspond généralement à la plus faible valeur de la viscosité [Bena 13]. La variation du pH et le temps de prise en fonction de la teneur en acide est illustrée dans la figure (5.6). Nous remarquons que l'ajout du CH_3COOH diminue le pH de la pâte à une valeur de 4,72 en raison de sa nature acide. Cette valeur de pH est à peu près égale au pKa de CH_3COOH qui est de (4,76). Hidber et al. [Hidb 97] ont observé dans leurs travaux que le phénomène d'adsorption, des groupes de molécules dissociables, est maximal, lorsque la valeur du pH est égale au pKa, ce qui induit un retard significatif

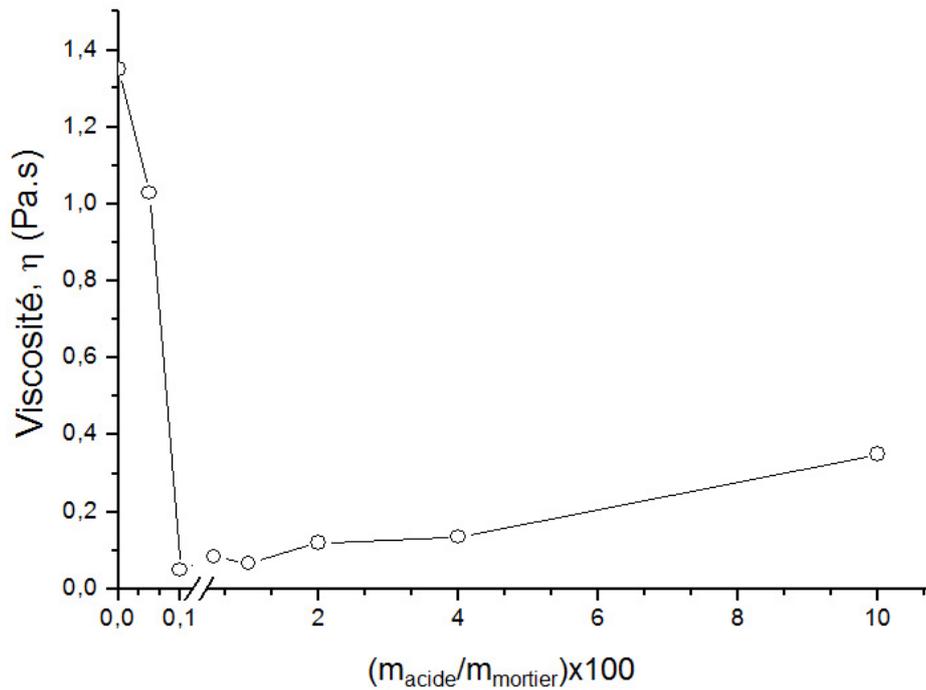


FIGURE 5.5 – Effet de la teneur en acide carboxylique sur la viscosité des pâtes de mortier [Bena 13]

dans la prise de la pâte du mortier. L'essai Vicat révèle que le temps de prise minimal (190 min) correspondant aux échantillons préparés sans additifs. Il reste pratiquement constant pour des rapports ($m_{\text{acid}}/m_{\text{mortier}}$) compris entre 0,05 et 0,2%. Enfin, il augmente rapidement pour des taux plus élevés en raison de l'augmentation de l'adsorption du radical CH_3CO . Il est connu que les ciments alumineux et le ciment siliceux montrent des mécanismes réaction et des produits d'hydratation différents, mais des similitudes de réactions entre les phases cimentaires (pour les deux types de ciments) et les adjuvants ont lieu en solutions aqueuses.

Selon Jolicoeur et Simard [Joli 98], l'interaction qui a lieu entre les molécules des dispersants et les particules de ciments dans un milieu aqueux peut impliquer :

- Une adsorption des molécules du dispersant sur la surface des particules, modifiant ainsi les caractéristiques superficielles des particules par un mécanisme électrostatique/électrostérique.
- L'adsorption sélective de molécules sur les sites de surface réactives, bloque localement la dissolution des phases anhydres.
- La complexation des ions de dissolution par des molécules du dispersant non adsorbées, qui peut, soit retarder la précipitation des nouvelles phases hydratées ou davantage aider le processus de dissolution.

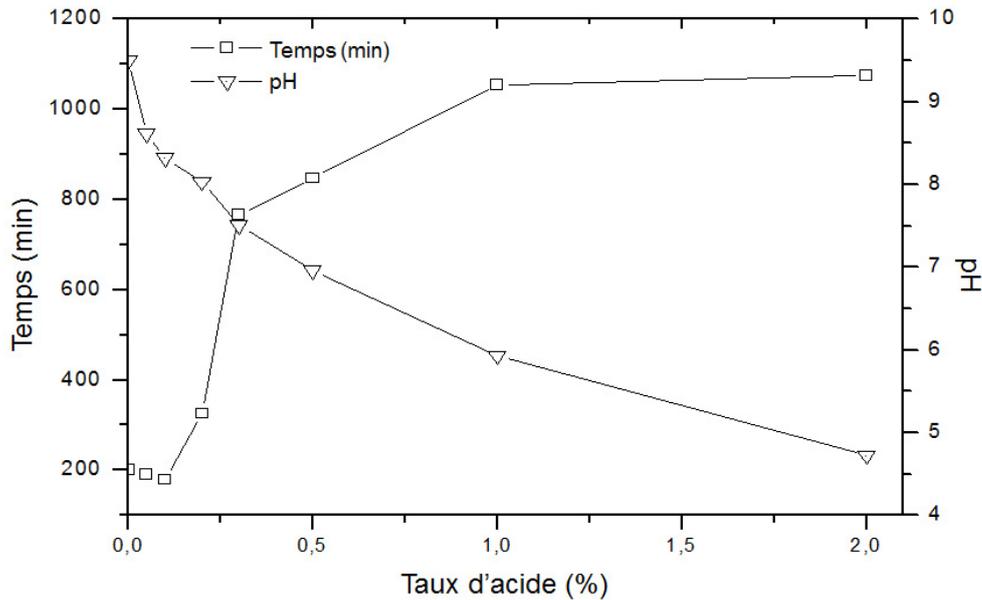


FIGURE 5.6 – Influence du taux d'acide carboxylique sur le temps de prise et le pH du mortier CH45 [Bena 13]

Smith et al. [Smit 05b], en étudiant l'effet d'un tel adjuvant sur un ciment alumineux, ont émis l'hypothèse que le retard de dissolution du mono aluminat de calcium (CA), est du à l'adsorption de $CaCH_3CO^{2+}$ sur la surface chargée négativement des grains de CA.

Pour observer l'influence de l'acide carboxylique sur le temps de prise, nous avons utilisé une autre technique, qui est le suivi de la conductivité électrique des suspensions de ciments avec acides. Nous avons obtenu les courbes de la figure(5.7). La variation de la conductivité électrique de la pâte, sans ajout d'acide présente la même allure de base de n'importe quel ciment alumineux. En augmentant le taux d'acide, nous constatons, qu'aux premiers moments du contact ciment/liquide, il y a une augmentation initiale suivi d'une petite diminution de la conductivité, se terminant par un plateau. Après cela, la conductivité électrique augmente avec l'hydratation du mortier avec le temps pour atteindre une valeur maximale.

Les conductogrammes, des mélanges à 0.05 jusqu'à 0.1% d'acide, ont la même allure, avec un temps de pause assez conséquent (plateau). Ce dernier est causé par la dissolution de l'acide dans l'eau puis une augmentation de la conductivité, avec un petit retard de la prise (petites valeurs des pentes des courbes).

L'augmentation de la conductivité électrique est attribuée, à une importante concentration ionique dans la suspension, ainsi qu'à la mobilité des ions Ca^{2+} et $Al(OH)^{4-}$. Ceci est le résultat de la dissolution massive des mono-

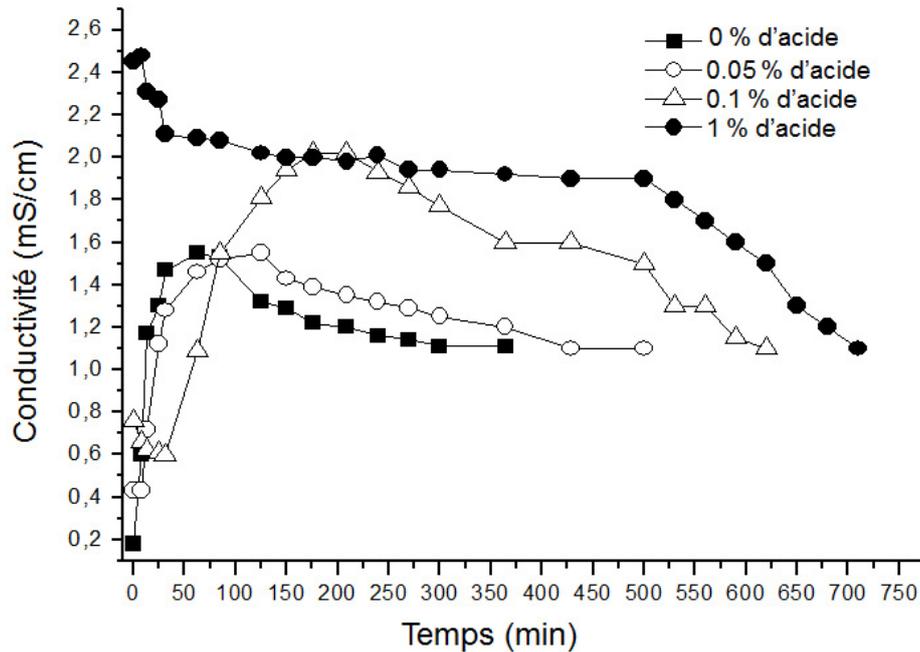


FIGURE 5.7 – Courbes de conductivité électrique des pâtes de mortiers contenant différents taux d'acide carboxylique [Bena 13].

aluminates de calcium. La diminution graduelle de la conductivité électrique peut être due à la formation de fines couches, constituant une double couches électrique formée par les ions de calcium adsorbés et les contre ions, ou à la formation d'hydrates causant la prise du ciment. La période qui sépare l'augmentation et la diminution de la conductivité électrique (les courbes de la figure(5.7)) donne une information claire sur le temps de prise. Pour les pâtes contenant 1% et plus d'acide, l'intensité de la conductivité est plus élevée et est proportionnelle au taux d'acide. La période d'induction (période dormante), dans ces cas, est plus longue à cause du phénomène de la complexation des ions métalliques provenant du ciment avec les groupes carboxyle provenant de l'acide. Les complexes formés entraînent un "empoisonnement" des germes des hydrates, qui provoque un retard de la réaction de précipitation.

La figure (5.8) montre l'évolution de la consistance normale en fonction du taux ($m_{acide}/m_{mortier}$). Nous observons que la consommation en eau pour les mélanges contenant 0.05% et 0.1% d'acide est similaire à celle du mortier sans ajout d'acide (0.24). D'autre part, nous rappelons que la valeur minimale de la viscosité a été trouvée pour 0.1% d'ajout d'acide (cf figure (5.5)).

Pour les taux supérieures à 0.1%, la consommation en eau diminue, mais le temps de prise est plus long comme cela est observé dans la figure(5.6). Il est alors plus intéressant de choisir un taux de 0.1% d'acide comme adjuvant pour notre mortier afin d'avoir une bonne coulabilité.

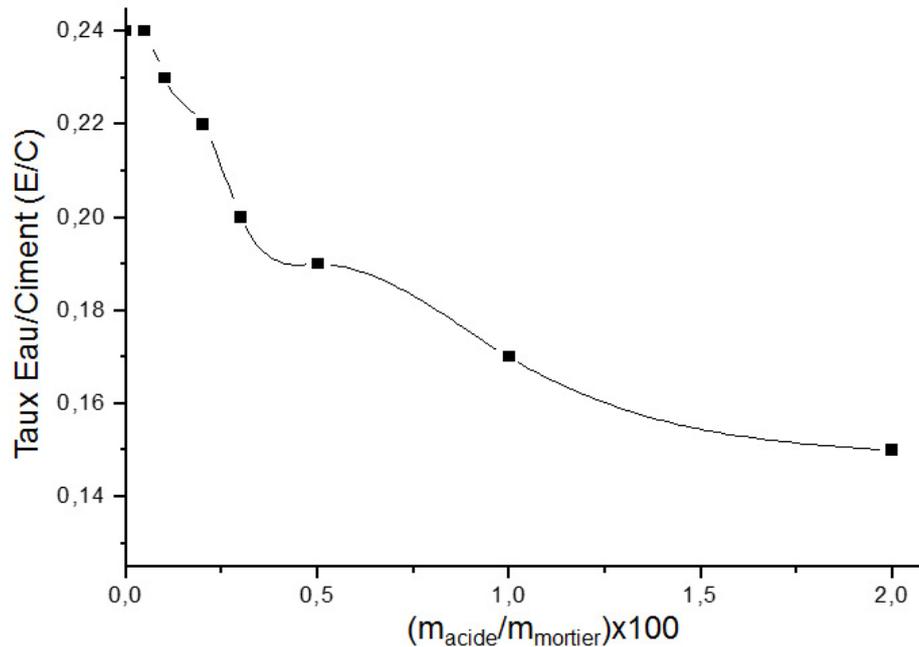


FIGURE 5.8 – Taux Eau/mortier en fonction du taux $(m_{acide}/m_{mortier})$ [Bena 13].

5.3 Influence de l'adjuvant sur les échantillons de mortier pris

La figure (5.9), montre l'effet du taux d'acide sur la densité et la porosité des échantillons de mortiers après leurs prises. Nous constatons que l'adjuvant a un effet densifiant sur le mortier. Cet effet est dû au caractère dispersif de l'additif. La dispersion des particules et la densification sont deux phénomènes intimement liés. Une bonne dispersion entraîne une bonne organisation des grains de ciments et par conséquent une meilleure densification. Les densités des échantillons de mortiers après leurs prises augmentent en fonction du taux d'acide, alors que le volume de la porosité diminue pour atteindre les 23%. Des échantillons ont été préparés pour une observation au MEB (microscope électronique à balayage). La figure (5.10) montre les micrographies MEB obtenues, de deux échantillons à 0% et à 1% d'acide considérés déjà pour la détermination de la densité et la porosité. Elle illustrent clairement l'effet de la densification causée par l'additif, comme nous constatons que le volume des pores ouverts diminue d'une part et d'autre part, leur tailles diminuent. Les données présentées dans le tableau (5.2) concernent la résistance à la compression des échantillons après 4 jours et 6 mois de vieillissement. La présence de l'acide carboxylique a un effet bénéfique sur la résistance mécanique. Cela est dû à l'augmentation de la densité en fonction de la teneur en acide. L'addition

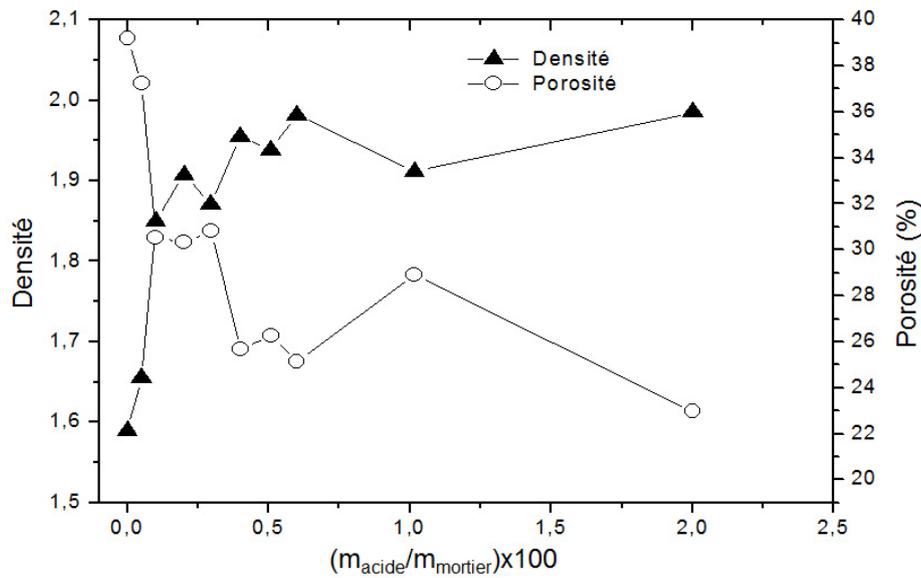


FIGURE 5.9 – Densité et pourcentage du volume des pores ouverts du mortier en fonction du taux $(m_{acide}/m_{mortier})$ [Bena 13]

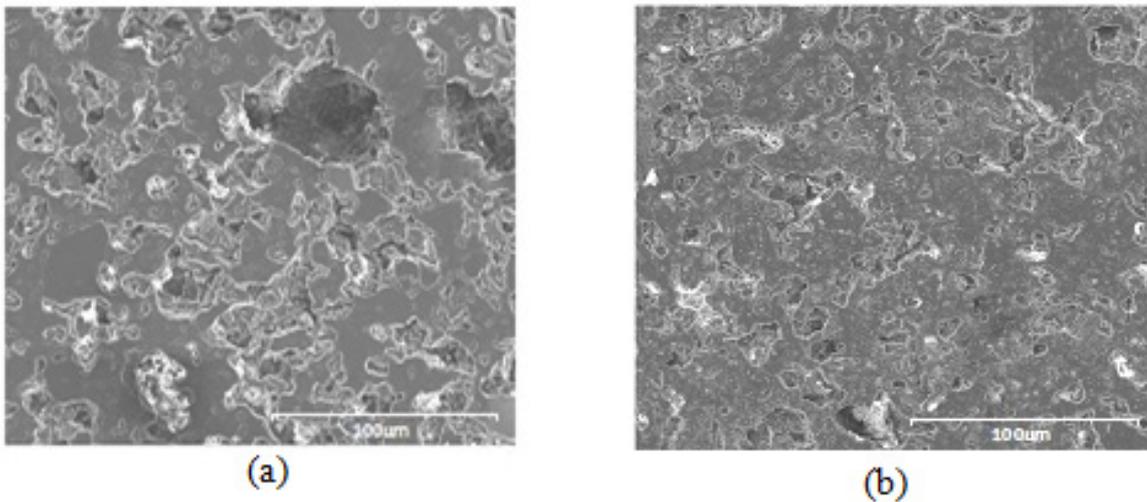


FIGURE 5.10 – Micrographie MEB des échantillons contenant respectivement (a) 0% et (b) 0.1% d'acide [Bena 13].

de l'acide carboxylique, sur les propriétés rhéologiques d'un mortier contenant du ciment alumineux, a montré qu'il peut être un retardateur et un réducteur d'eau. L'effet de retardateur de prise de l'acide pouvait être attribué à l'adsorption de l'espèce cationique qui retarde la réaction de dissolution. Il a été constaté que le comportement rhéologique des pâtes contenant de l'acide carboxylique est newtonien. Cet acide diminue la viscosité de la suspension pour une très faible teneur et améliore sa dispersion. Il induit également un

Tableau 5.2 – Résistance à la compression moyenne d'échantillons de mortier CH45 contenant de l'acide carboxylique maintenue à 20°C et à 98% d'humidité, après 4 jours et 6 mois de vieillissement.

Contrainte de compression (MPa)		
(macid/mmortier)100 (%)	4 jours	6 mois
0	4.76	5.01
0.1	6.16	6.32
0.3	6.25	6.87
0.5	6.97	7.12
1	8.95	9.10

effet de densification et de renforcement du matériau. Les pâtes à 0% et 0,1% d'additif ont le même temps de prise et la consommation d'eau, mais une grande différence de la viscosité. Il est donc plus intéressant de choisir le taux de 0,1% d'acide dans nos mélanges.

5.4 Évolution microstructurale en fonction de l'hydratation

La figure (5.11) montre la morphologie caractéristique des hydrates formée lors de l'hydratation du ciment alumineux contenu dans le mortier CH45. Nous remarquons la présence de la phase CAH_{10} (Les fines aiguilles) (figure 5.11(a)) et C_2AH_8 (Les plaques hexagonales) vu sur les surfaces des échantillons (figure 5.11(b)).

La phase CAH_{10} forme souvent des zones relativement massives sans morphologie distincte, alors que la phase C_2AH_8 se forme souvent en plaques, tandis que des cristaux de C_3AH_6 peuvent être très petits et occupent un volume inférieure à celui des CAH_{10} et C_2AH_8 . La pâte de ciment contient également une phase partiellement amorphe (mal cristallisée).

Cette phase est basée sur l'alumine hydratée ou gel d'alumine, (cf équation (1.6)) et le terme " AH_3gel " est souvent utilisé (figure 5.11(c)).

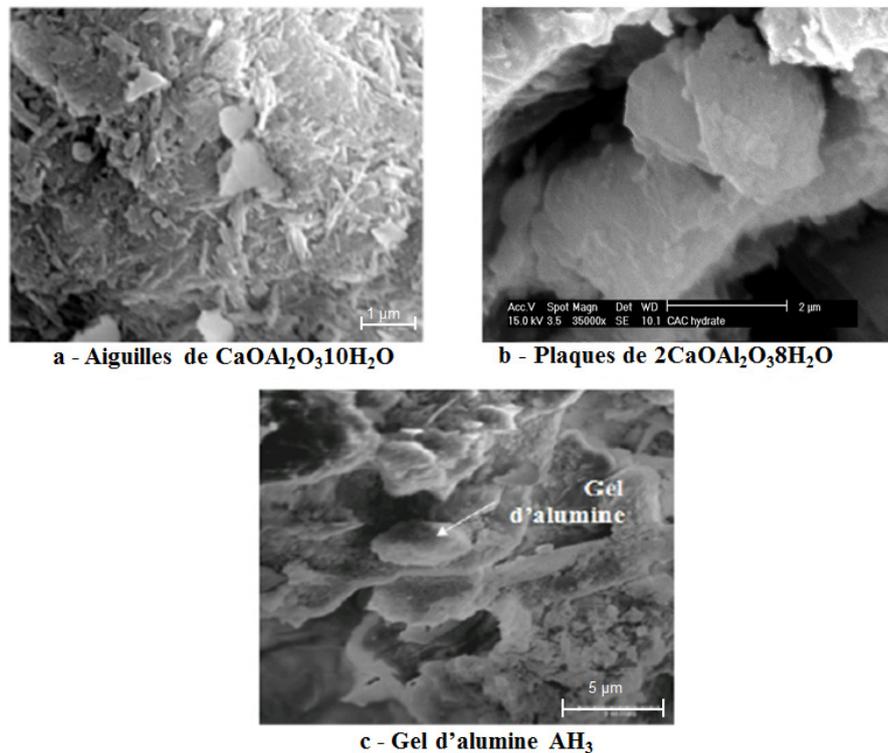


FIGURE 5.11 – Micrographie MEB d'un ciment alumineux hydraté.

5.5 Caractérisations physiques

5.5.1 Etudes des retraits

Les figures (5.12) présentent l'évolution des retraits, longitudinal et diamétral, en fonction de la température de cuisson du mortier CH45. Nous remarquons que l'allure des deux courbes de retrait est semblable. La variation dimensionnelle est relativement linéaire jusqu'à la température de 600°C avec un faible retrait qui ne dépasse pas les 2%. Ceci est lié à la déshydratation des échantillons par la perte d'eau zéolothique.

Entre 600°C et 1300°C , le retrait s'accroît régulièrement pour atteindre 4%. Cette variation est la conséquence de la déshydratation du matériaux induisant un retrait qui s'accompagne d'une forte porosité. A 900°C , une reconstitution de la phase monoaluminat de calcium est initiée par frittage et qui continu jusqu'à 1300°C . Au-delà de 1300°C le retrait devient très important est atteint 15% à 1400°C . Cette forte contraction volumique est due au processus de frittage.

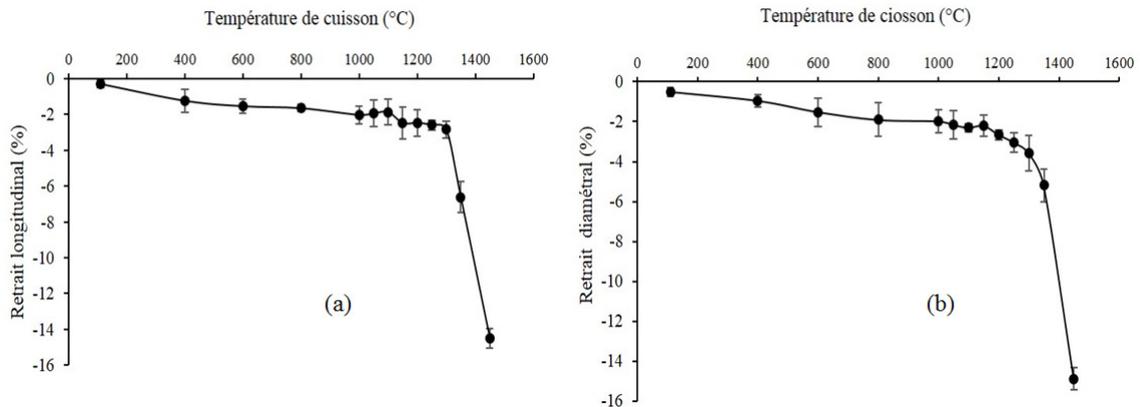


FIGURE 5.12 – Variation du retrait longitudinal (a) et diamétral (b) en fonction de la température de cuisson.

5.5.2 La dilatométrie

La courbe dilatométrique (figure 5.13) montre qu'il y a une contraction des échantillons. Cette allure confirme les résultats obtenus par l'étude des retraits.

D'après la dérivée de la courbe dilatométrique (figure 5.14), nous constatons que la variation aux basses températures jusqu'à 600°C présente un retrait important attribué à la déshydratation (perte d'eau libre et transformation des hydrates). Le léger retrait observé vers 510°C peut être attribué à la formation de CH ($CaOH_2O$).

La forte contraction observée entre 600°C et 920°C est causée par la formation de $C_{12}A_7$ qui provoque une faible diminution de la densité. A partir de 920°C, cette phase réagit avec l'alumine libre pour former le CA et conduit à une forte expansion et une diminution de la densité. De cet effet, découle la cristallisation du matériau. Au delà de 1000°C, le processus de frittage provoque un fort retrait associé à une forte augmentation de la densité (cf : figure 5.18).

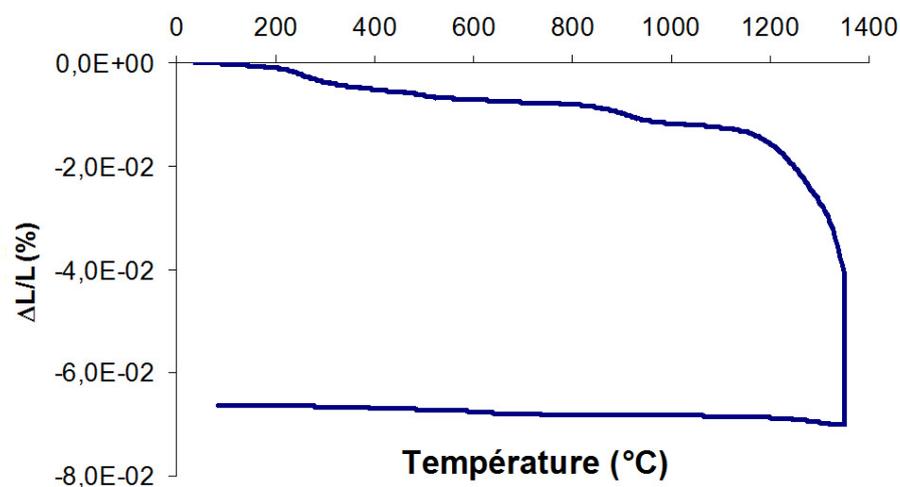


FIGURE 5.13 – Suivi du retrait par dilatométrie, de la température ambiante jusqu'à 1350°C.

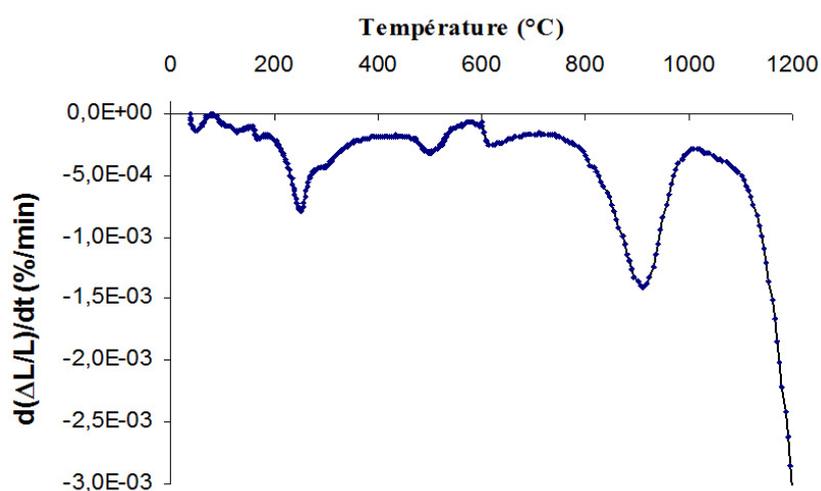


FIGURE 5.14 – La dérivée de la courbe dilatométrique du mortier en fonction de la température

5.5.3 Variations de la perte en masse

La figure (5.15) présente l'évolution de la perte de masse relative en fonction de la température de cuisson. Nous remarquons qu'après l'étuvage, la masse des échantillons chute de 13,4%. Cette diminution est due à l'évaporation de l'eau libre résiduelle et de l'humidité superficielle des grains. À 600°C, la perte de masse s'accroît de 4%, cela est attribué au départ de l'eau liée, correspondant à la destruction progressive des hydrates en composés anhydres et la calcination des matières organiques. Au delà, de cette température aucune

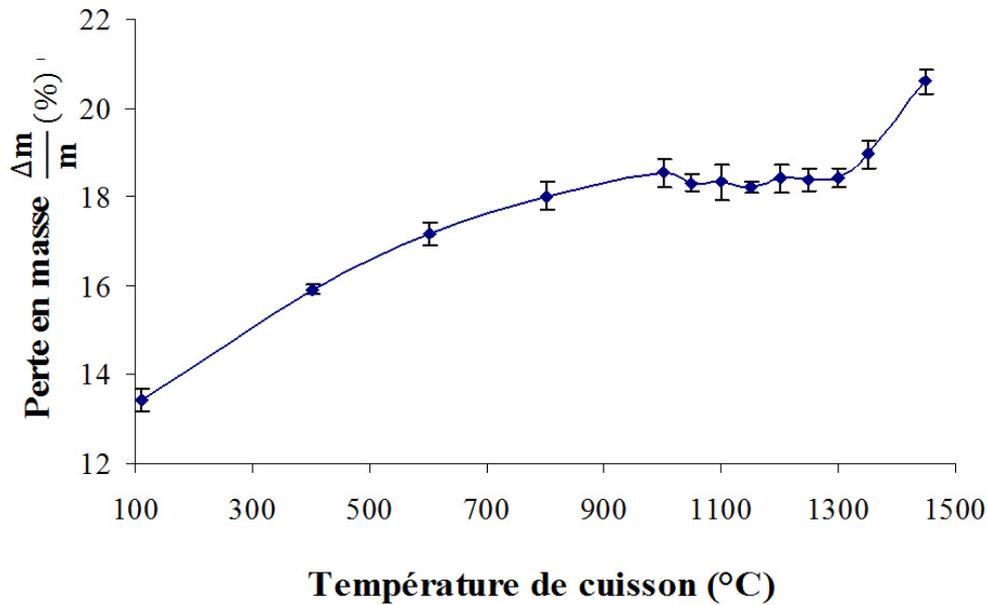


FIGURE 5.15 – Variation de la perte en masse en fonction de la température de cuisson.

perte de masse significative n'a été observée. A 1450°C, une légère augmentation de l'ordre de 1,6% est observée. Globalement, la perte totale de masse enregistrée à la fin est d'environ 20,5%.

5.5.4 Analyse thermogravimétrique

La courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG), présentée sur la figure (5.16), montre les effets attribués à la déshydratation. Le premier effet provient lors du départ de l'eau libre résiduelle après étuvage à 110°C. Entre 200°C et 400°C, le second effet est relatif à la déshydratation des phases C_3AH_6 et AH_3 . Vers 480°C, le CH se déshydrate en chaux. Enfin à 700°C la déshydratation de $C_{12}A_7H$ en $C_{12}A_7$ a lieu.

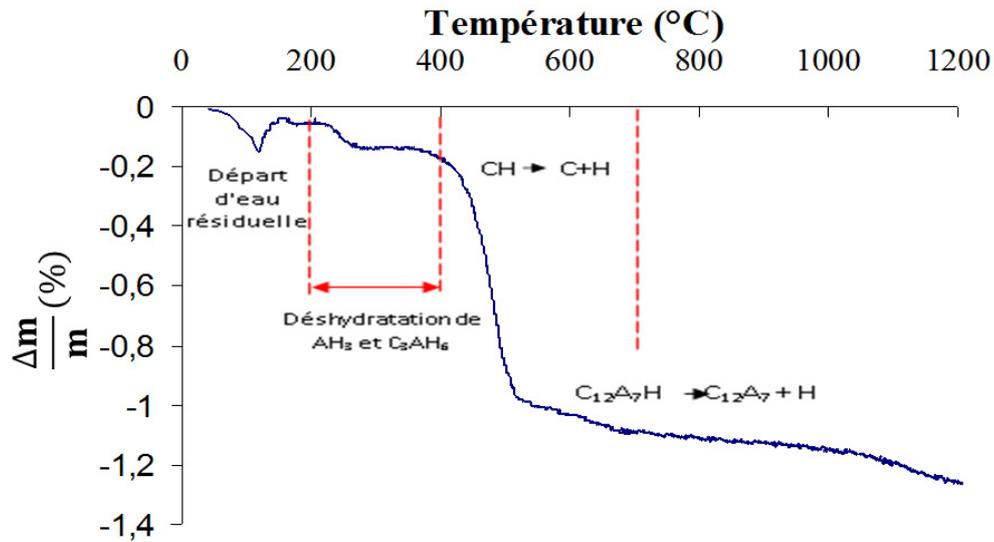


FIGURE 5.16 – Analyse thermogravimétrique (ATG) du mortier CH45.

5.5.5 Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD), réalisée sur le matériau, est présentée sur la figure (5.17) Lorsque nous augmentons la température, le proces-

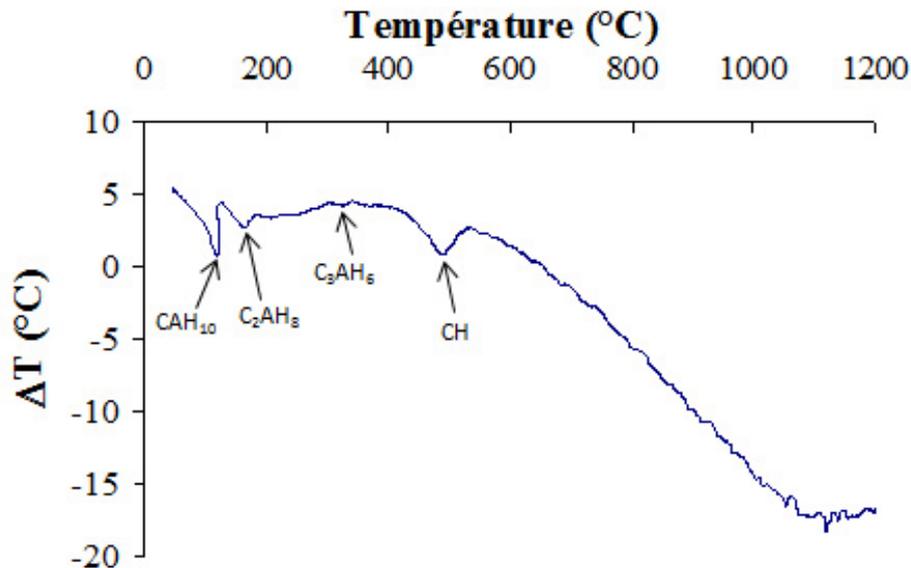


FIGURE 5.17 – Analyse thermo différentielle (ATD) du ciment CH45.

sus de déshydratation prend effet aux basses températures. Les premiers pics

endothermiques de décomposition des hydrates à 120°C et 170°C sont relatifs à la déshydratation des phases CAH_{10} et C_2AH_8 . Vers 320°C, nous observons un autre pic endothermique correspondant à la déshydratation de la phase C_3AH_6 . Le pic lié à la déshydratation thermique de la phase CH est observée vers 480°C.

Le tableau (5.3) résume l'identification des pics de déshydratation des phases présentes dans le matériau par ATD/TG et les pertes de masse associées aux décompositions thermiques ayant lieu aux différentes températures.

Tableau 5.3 – Identification des phases présentes et les pertes de masse en fonction de la température.

T (°C)	Basses température	110°C	480°C	600°C	700°C
Phases présente	CA, A, CAH_{10} , C_2AH_8 , AH_3	CA, A, C_3AH_6 , AH_3	CA, A, CH	CA, A, C, $C_{12}A_7H$	CA, $C_{12}A_7$
ATG	–	Départ d'eau Résiduelle	C_3AH_6 et AH_3 déshydratés	CH déshydraté	$C_{12}A_7H$ déshydraté
Perte de masse (%)	–	13,4	15,9	17,2	Faible augmentation

5.5.6 Évolution de la densité et de la porosité

La figure (5.18) présente l'évolution de la densité et de la porosité totale en fonction de la température de cuisson des échantillons de CH45. A 110°C, la porosité est relativement faible, elle ne dépasse pas 39%. Son augmentation avec la température est accompagnée d'une diminution appréciable de la densité, conséquence du passage de la phase hexagonale de CAH_{10} à la phase cubique C_3AH_6 et de la transformation du gel d'alumine en gibbsite cristalline. Ces modifications se font autour de 200°C. Vers 400°C, le départ de l'eau liée cause l'augmentation de la porosité. Entre 400°C et 1000°C, la formation du gel d'alumine et de la phase $C_{12}A_7$, conduit à une faible diminution de la densité, avec une légère augmentation de la porosité. La légère décroissance de la porosité remarquée à 1150°C, est accompagnée par l'augmentation de la densité, causée par le ramollissement de la phase vitreuse qui remplit les pores. À 1350°C, le processus de frittage conduit à l'augmentation importante

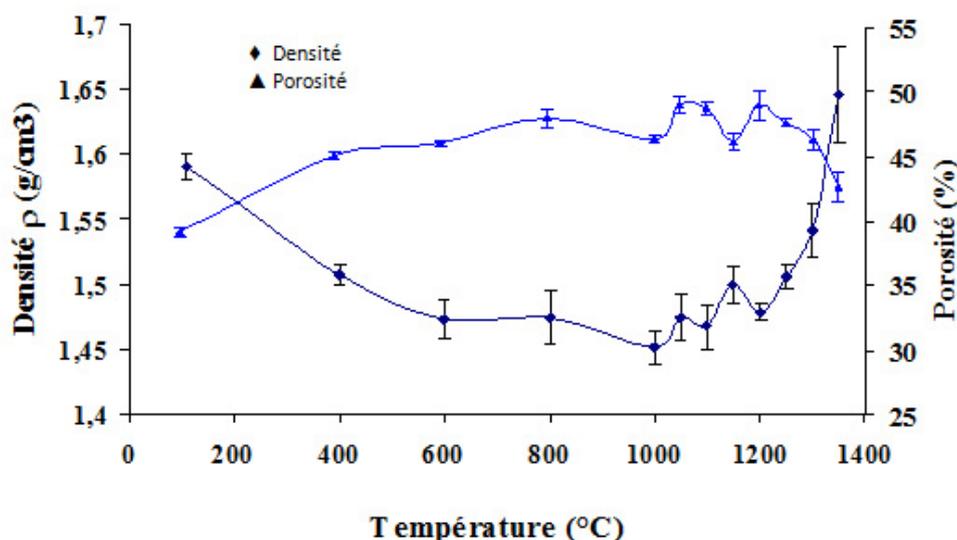


FIGURE 5.18 – Variation de la densité apparente et de la porosité totale en fonction de la température de cuisson.

de la densité, et par conséquent à la diminution de la porosité. Le tableau (5.4) résume les principaux résultats décrits plus haut.

Tableau 5.4 – Comparaison des variations des densités et porosités en fonction de la température de cuisson

Température (°C)	110°C	400°C	1000°C	1350°C
Densité (g/cm ³)	1,59	1,51	1,45	1,64
Porosité (%)	39,2	45,1	48,8	42,6

5.5.7 Évolution du taux de phase amorphe

La figure (5.19) montre la variation du taux de la phase amorphe en fonction des températures de cuissons. Cette étude a été effectuée afin de connaître l'effet de la phase amorphe sur les caractéristiques physiques. Le taux de phase amorphe a été estimé par la méthode de la dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique (HF) dilué. Nous remarquons que la quantité de la phase amorphe est importante aux basses températures jusqu'à 600°C, les composés hydrates cristallisés se transforment en des composés anhydres peu cristallisés faciles à dissoudre. Cette quantité de phase amorphe décroît ensuite à 1000°C suite à la recristallisation du monoaluminate de CA.

À partir de 1000°C, le taux augmente pour atteindre le maximum à 1350°C.

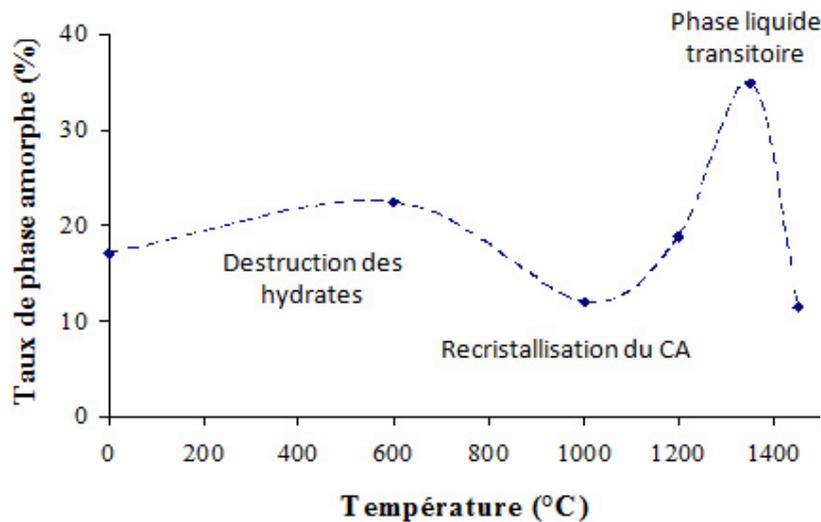


FIGURE 5.19 – Variation du taux de la phase amorphe en fonction de la température de cuisson.

Due à la mullitisation de l'andalousite qui produit 20% de phase vitreuse en plus à cette température.

5.6 Analyse par diffraction des rayons X

La figure (5.20) présente les diagrammes de diffraction des rayons X du ciment CH45 anhydre, hydraté et traité à différentes températures. Le spectre obtenu pour la poudre du ciment anhydre permet d'estimer la composition minéralogique de ce dernier. Après hydratation et à basses température, le monoaluminate de calcium CA réagit avec l'eau pour former CAH_{10} . Les pics de la phase cristalline hexagonale CAH_{10} apparaissent à $2\theta = 16^\circ$ et $50,5^\circ$. Ces hydrates confèrent au ciment de bonnes propriétés mécaniques, mais cette phase est instable. À température ambiante, une partie de ces hydrates peut être convertie en C_2AH_8 , indiqué par le pic $2\theta = 31^\circ$. À mesure que la température augmente, la plus part des hydrates formés auparavant sont convertis en hydrates cubique stables C_3AH_6 et AH_3 . À 800°C , il y a disparition des pics relatif aux hydrates CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 ainsi que la gibbsite. En indiquant la présence d'une phase anhydre $C_{12}A_7$ produit de la déshydratation de la phase $C_{12}A_7H$. Cette dernière est la résultante de la décomposition de la phase C_3AH_6 . Le spectre obtenu à 1150°C montre l'apparition des pics du CA ($2\theta = 19,5^\circ, 28^\circ, 31,5^\circ$ et $49,5^\circ$) qui est associée à la consommation du $C_{12}A_7$ et de l'alumine libre.

La formation du CA débute à 920°C (cf : figure (5.14)). Au-delà de 1200°C ,

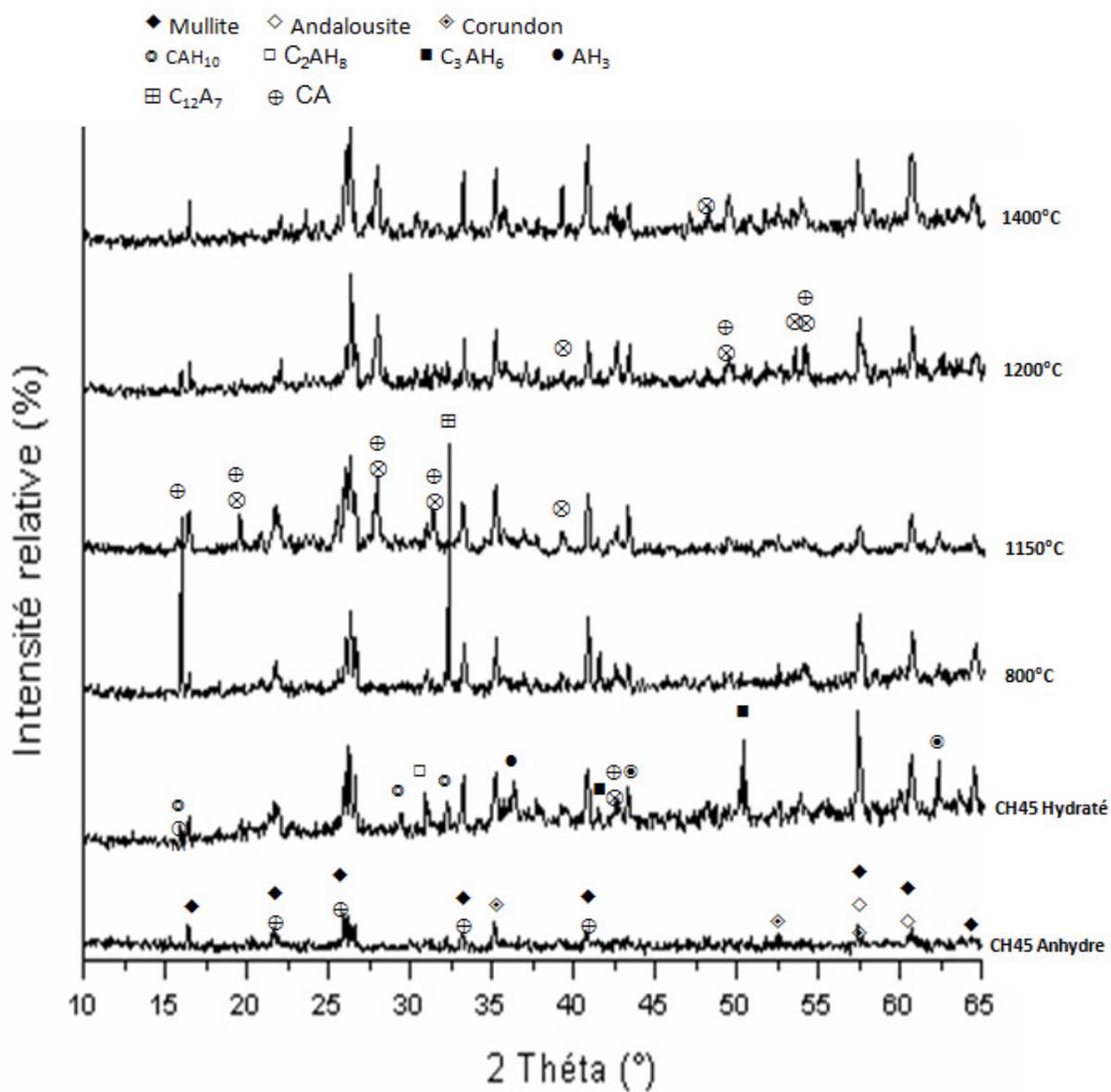


FIGURE 5.20 – Spectres de diffraction des rayons X, des échantillons cuits à différentes températures.

la densification du ciment par frittage des phases CA et la mullitisation de l'andalousite se poursuivent.

5.7 Caractérisations mécaniques

L'évolution des propriétés mécaniques du mortier avec la température dépend de la microstructure du ciment hydraté qui joue un rôle important sur celle du ciment cuit à plus haute température. Les changements de la résistance mécanique et du module élastique sont directement liés aux changements de la structure cristalline qui accompagne la conversion du ciment alumineux. La conversion des nombreux hydrates cristallins et du gel d'alumine transforme la morphologie de la pâte de ciment et sa porosité. Également, l'augmentation de la porosité et la différence de densité entre les cristaux sont responsables de la perte de résistance mécanique. A plus haute température, la résistance mécanique augmente grâce à la formation de liaisons céramiques dans le ciment.

5.7.1 Résistance en compression

Les essais de compression ont été effectués à température ambiante après traitement thermique à différentes températures. La figure (5.21) montre l'évolution de la résistance en compression en fonction de la température de cuisson.

Nous observons une chute de la contrainte de compression entre la température 110°C et 400°C, dûe à la conversion des hydrates du ciment. Les changements dans la structure cristalline à basse température engendrent des petits cristaux hexagonaux CAH_{10} et C_2AH_8 qui sont plus résistants que les cristaux cubiques de C_3AH_6 car ils contiennent plus de dislocations dans leur structure (causées par la perte de molécules d'eau). Le processus d'hydratation est accompagné d'une diminution appréciable de la densité et par conséquent une augmentation de la porosité ouverte (cf figure (5.18)). Le retrait volumique des phases peut être générateur de contraintes internes qui créent un réseau de microfissures au sein du matériau.

Entre 400°C et 1200°C, la résistance est pratiquement constante. Le processus de déshydratation, cause essentiellement la destruction du réseau d'hydrates du ciment. Au-delà de 1300°C, le fort retrait dû à la présence d'une phase liquide peut réduire l'endommagement du matériau. A plus haute température, les valeurs sont plus élevées et la résistance en compression atteint environ 85 MPa pour les échantillons cuits à 1450°C. Cela est dû au frittage qui permet une densification plus importante du matériau.

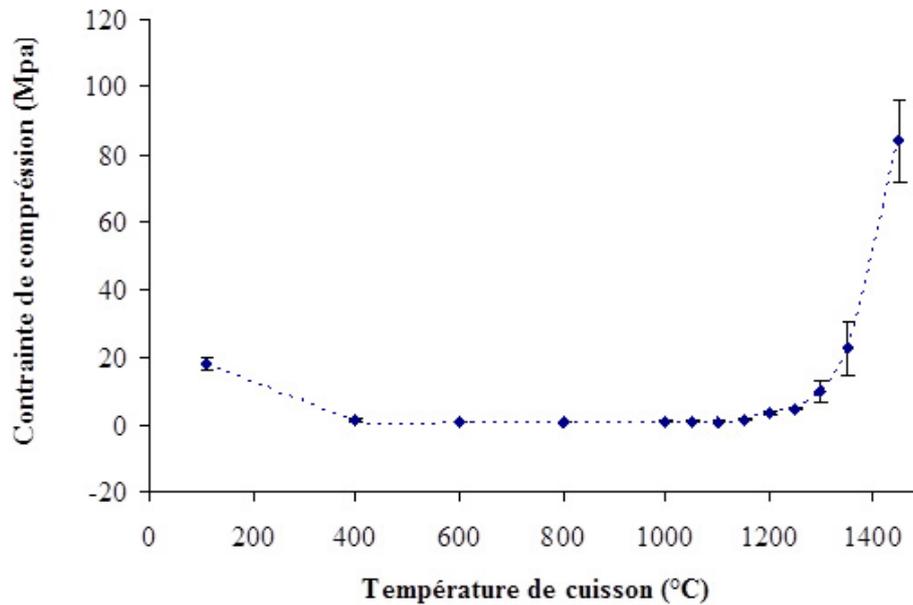


FIGURE 5.21 – Variation de la contrainte de compression en fonction de la température de cuisson.

5.7.2 Résistance en traction indirecte (Essai brésilien)

La figure (5.22) montre l'évolution de la contrainte à la rupture en traction indirecte, mesurée à différentes températures de cuisson. Nous observons globalement une allure similaire à celle de la résistance en compression.

La chute de résistance en traction indirecte entre 110°C et 400°C est apparente (passant de 1,72 MPa à seulement 0,14 MPa). Elle est due à la présence des défauts dans la microstructure et l'augmentation de la porosité attribué aux phénomènes de déshydratation.

La résistance en traction indirecte reste faible jusqu'à 1250°C (environ 0,8 MPa), les liaisons hydrates formées à basse température lors de la prise du mortier sont détruites et la porosité augmente. Le matériau "retrouve" la valeur de la résistance en traction initiale à 1300°C (environ 1,8 MPa).

A plus haute température (environ 1450°C), le frittage permet de consolider le matériau et obtenir une valeur égale à 12,8 MPa.

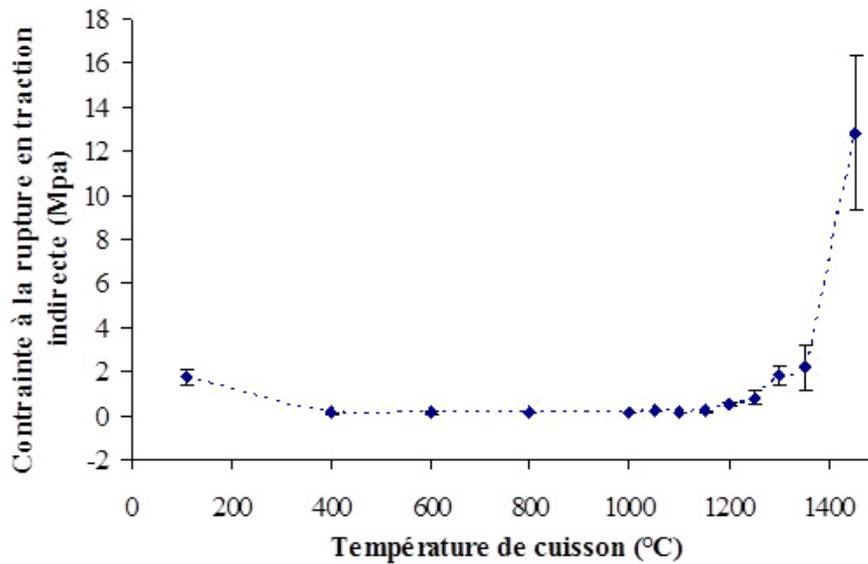


FIGURE 5.22 – Variation de la contrainte à la rupture en traction indirecte en fonction de la température de cuisson.

5.7.3 Résistance en flexion

Dans le cas de l'essai de flexion, la courbe force-flèche présente un caractère linéaire de l'endommagement brutal du matériau, il s'explique alors par le développement des microfissures. Ces microfissures sont orientées parallèlement à l'axe de sollicitation. La figure (5.23) présente des courbes d'essais de flexion effectués sur des échantillons cuits de 400°C à 1150°C. La figure (5.24) montre l'évolution de la contrainte à la rupture en flexion, mesurée sur des échantillons cuits à différentes températures. En effet, la résistance en flexion est élevée à 110°C (environ 4,2 MPa), diminue fortement à 400°C et reste faible jusqu'à 1200°C (0,3 à 1MPa). Cette perte de résistance mécanique est attribuée essentiellement aux phénomènes de déshydratation qui cause des défauts dans la structure.

Au-delà de 1200°C, nous constatons une augmentation de la résistance en flexion mesurée, elle atteint (31MPa) à 1450°C. La meilleure rigidité atteinte après traitement thermique du matériau, et attribuée à un frittage ayant lieu à ces températures.

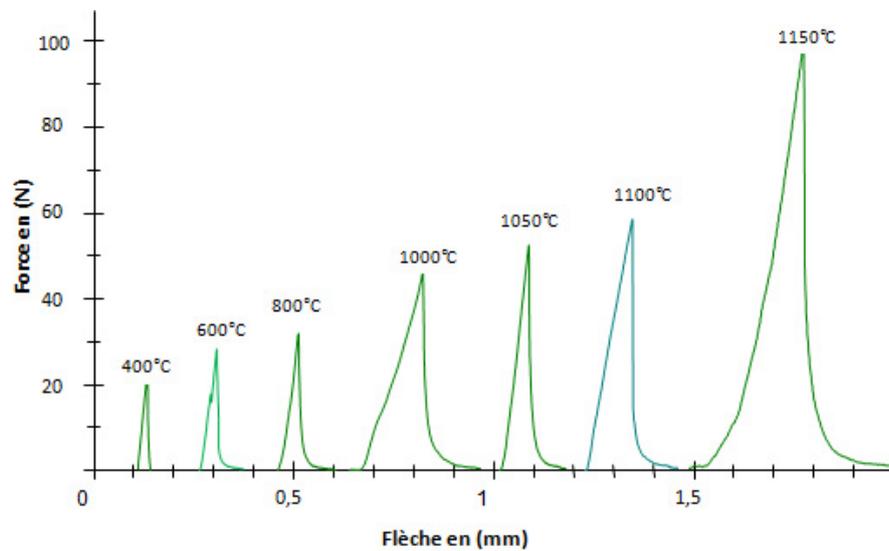


FIGURE 5.23 – Essais de flexion effectués sur des échantillons cuits à différentes températures.

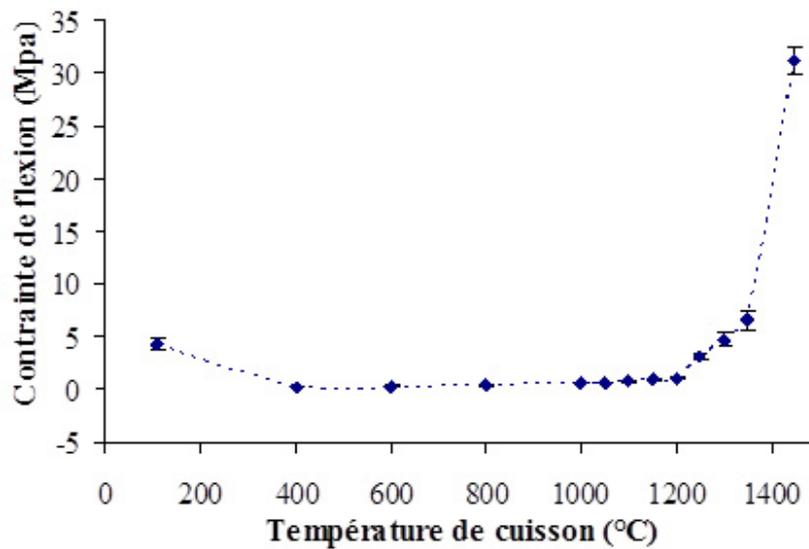


FIGURE 5.24 – Variation de la contrainte de flexion en fonction de la température de cuisson.

5.7.4 Module d'élasticité

Dans la figure (5.25), nous remarquons que le module élastique déterminé à partir des courbes contraintes-déformation, est relativement élevé à basse température (environ 800 MPa à 110°C). Nous observons ensuite une chute importante entre 110°C et 400°C (environ 49,5 MPa à 400°C), cette chute

du module de Young serait attribuable à la conversion des hydrates CAH_{10} en C_2AH_8 et C_3AH_6 , dont l'apparition de nouvelles phases anhydres moins rigides. L'augmentation de la porosité ouverte et la création de microfissures pendant le processus de transformations de phases sont les causes majeures de cette chute. De même, l'évolution physico-chimique et le retrait n'ont pas d'effets importants sur les variations du module de Young. Nous observons une très légère augmentation du module vers 1000°C (environ $64,4\text{ MPa}$) lors de la cristallisation de la phase CA, qui provoque une légère expansion des phases solides. Elle doit être liée à la diminution de la porosité (cf : figure (5.18)).

Le module de Young reste constant jusqu'à 1200°C (environ $104,6\text{ MPa}$), puis augmente au-delà de cette température. Au-delà de 1200°C , la densification du ciment a lieu par frittage. Nous observons alors un fort retrait dilatométrique, et une augmentation régulière du module d'élasticité. A 1450°C , le matériau présente une microstructure très cohésive et le frittage assure une valeur élevée de module élastique (environ $2,6\text{ GPa}$).

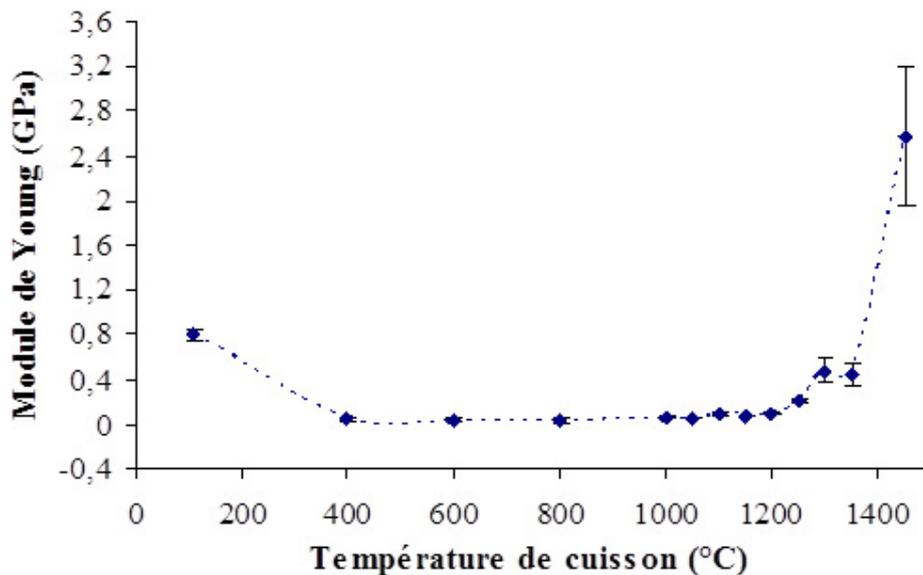


FIGURE 5.25 – Evolution du module élastique en fonction de la température de cuisson.

Chapitre 6.

Caractérisation du béton élaboré

« Un problème créé ne peut être résolu en réfléchissant
de la même manière qu'il a été créé. »
Albert Einstein (1879-1955)

Caractérisation du béton élaboré

Sommaire

6.1	Microstructure	121
6.2	Caractérisation physique du béton	125
6.3	Caractérisation mécanique à froid	127
6.3.1	Évolution de la contrainte à la rupture en compression . . .	127
6.3.2	Évolution de la contrainte à la rupture en traction indirecte .	128
6.3.3	Évolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points	129
6.3.4	Évolution du Module de Young dynamique	130
6.4	Caractérisation Thermomécanique du béton élaboré . . .	131
6.5	Fluage en flexion 3 points	137
6.6	Essai de choc thermique	140
6.6.1	Essais de choc avec différents écarts de température (ΔT) .	140
6.6.2	Mesures par ultrasons	141

6.1 Microstructure

Les images de la figure (6.1) représentant la structure du béton,, illustrent le caractère hétérogène du béton réfractaire cuit à différentes températures. L'observation par microscopie optique, montre une similitude entre nos résultats obtenus et ceux trouvés par Kolli et al. [Koll 07a] et par Amrane et al. [Amra 11]. Comme on le voit clairement pour l'échantillon cuit à 110°C (figure 6.1(a)), plusieurs fissures et pores ouverts sont observés au niveau des interfaces entre les grains de la matrice et ceux de la chamotte. Le contraste entre la matrice (ciment + poudre d'andalousite) et les grains de chamottes devient plus net au fur et à mesure que la température de cuisson augmente. Le détail de la figure (6.1(c)), montre clairement la phase vitreuse qui apparaît à la surface des échantillons aux températures supérieures à 1350°C. Pour des observations plus approfondies, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type JEOL 2010, équipé d'un microanalyseur EDX de

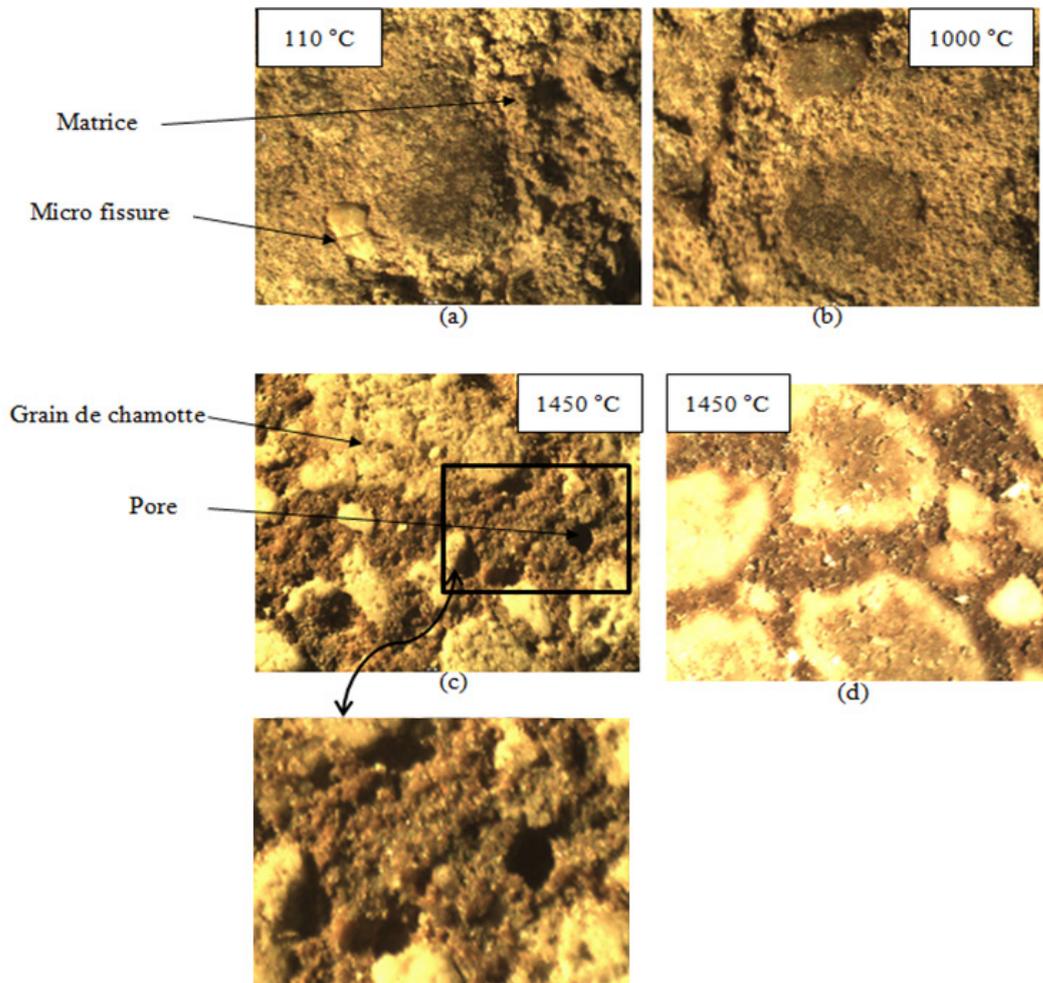


FIGURE 6.1 – Photos d'échantillons du béton élaboré cuits à différentes températures (50X)

type Lynk. Les échantillons ont été polis avec de l'alumine jusqu'à $3\mu m$, puis attaqués thermiquement. Ils ont été mis dans un bac à ultrasons pour être nettoyé puis séchés dans l'étuve. Vu la nature non conductrice du béton une métallisation s'imposait. Une fine couche d'or a été déposée sur la surface des échantillons. 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 pour décharger la surface.

La figure (6.2) révèle la cartographie X d'une surface polie du béton réfractaire cuit à $1450^{\circ}C$. Ce type de cartographie permet de juger qualitativement la composition chimique de la surface examinée. La surface analysée a une composition chimique riche en alumine (présence de l'élément aluminium) suggérant la prédominance de la mullite alors que la silice est présente en moindre quantité. Nous remarquons l'absence de la chaux, laissant penser que

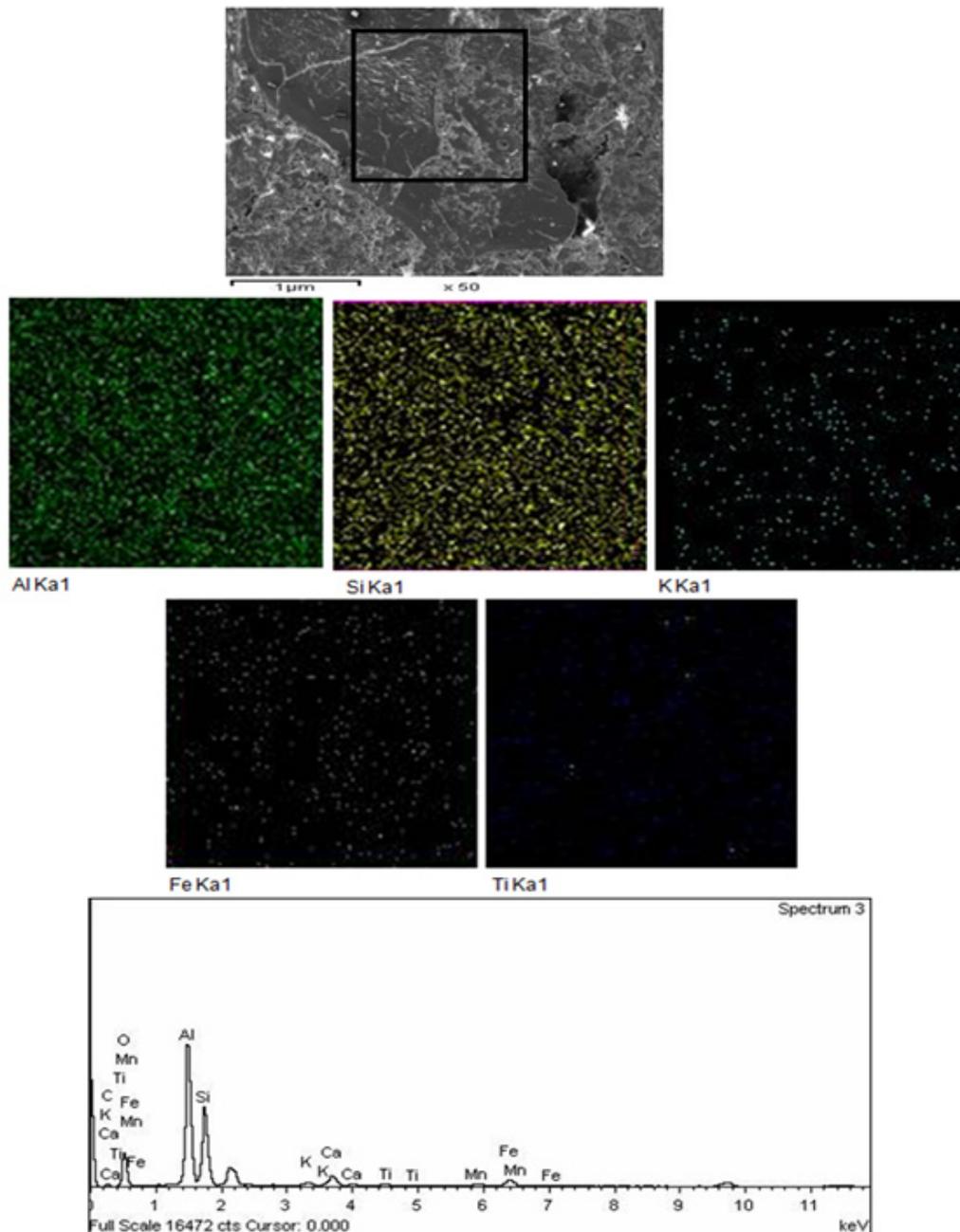


FIGURE 6.2 – Cartographie X de la surface d'un échantillon du béton réfractaire cuit à 1450°C.

la zone analysée est un grain.

Vu la quantité de silice qui nettement inférieure a celle de l'alumine, il s'agit peut être d'un grain dont l'origine est l'andalousite. Nous notons aussi, que l'échantillon examiné, contient de la porosité. La figure (6.3), illustre la cartographie X du même échantillon examiné en profondeur.

Nous remarquons la présence d'une petite quantité de calcium dans la com-

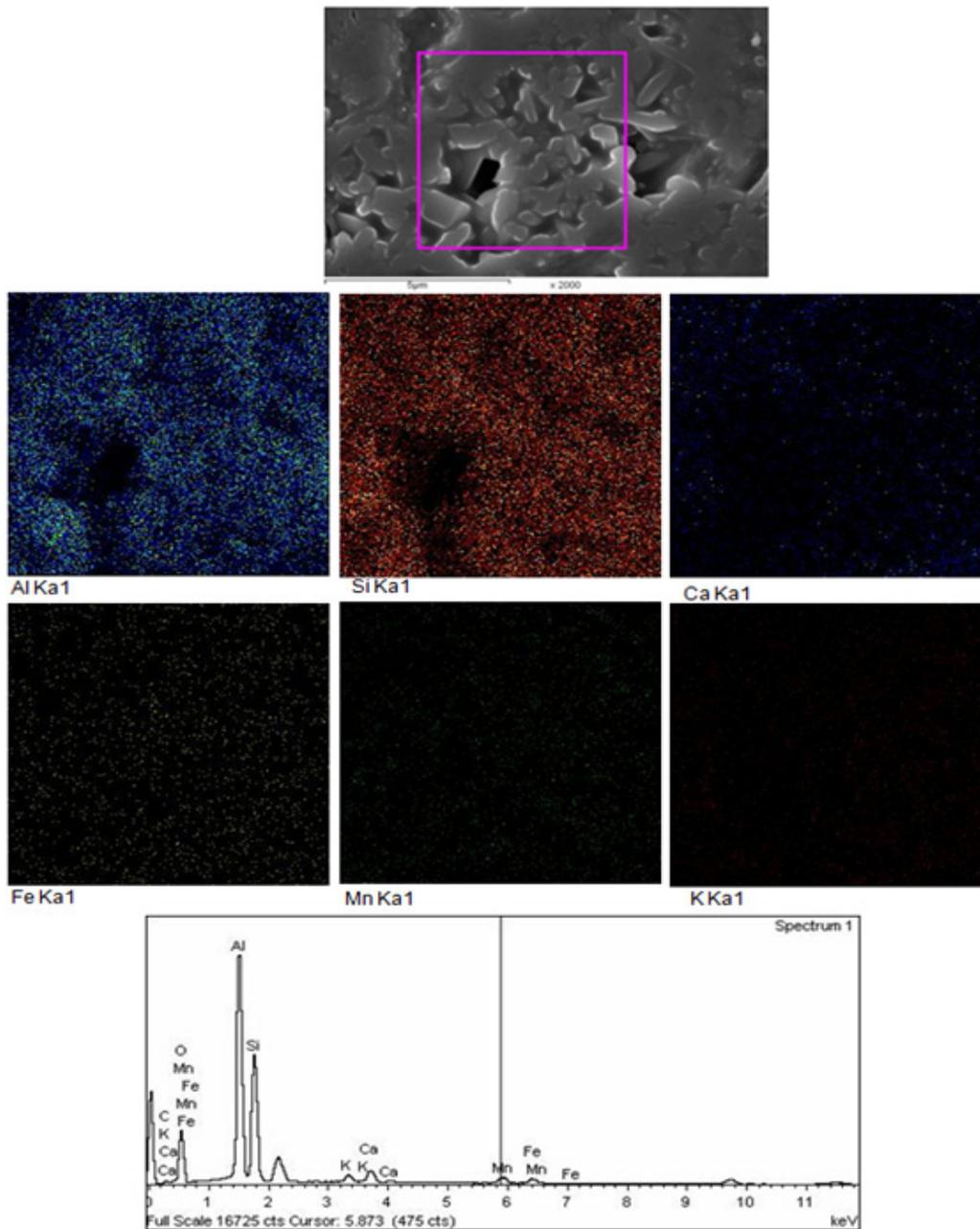


FIGURE 6.3 – Cartographie X d'un échantillon cuits à 1450°C en profondeur

position, du fait qu'on a minimisé la quantité du ciment dans le béton pour éviter la formation de l'anorthite. La quantité d'alumine et de silice sont bien plus importantes au coeur de l'échantillon, vu la grande quantité de bâtonnets de mullite.

6.2 Caractérisation physique du béton

La figure (6.4) montre l'évolution du retrait longitudinal en fonction de la température. Le retrait s'accroît jusqu'à 600°C à cause de la déshydratation

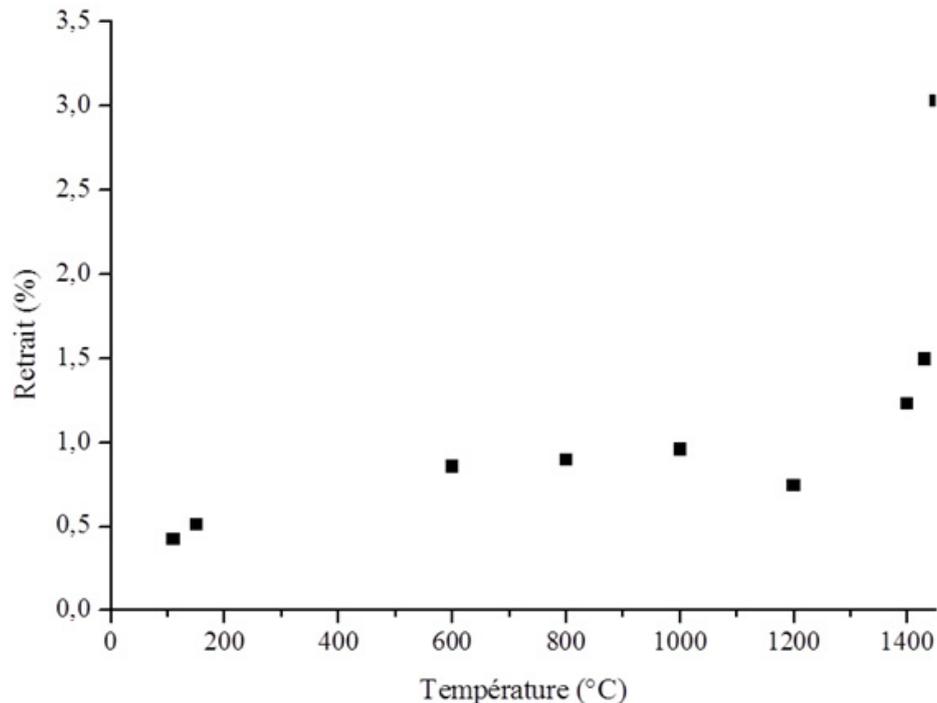


FIGURE 6.4 – Évolution du retrait longitudinal en fonction de la température

du ciment. Entre 600°C et 1000°C, nous observons une certaine stabilité vue qu'il n'y a presque aucune transformations dans les échantillons, après la perte d'eau de structure. Au delà de 1000°C, nous assistons à un gonflement des échantillons, caractérisé par une diminution du retrait qui est peut être due au ramollissement de la phase vitreuse. Aux hautes températures, le retrait augmente fortement pour atteindre un maximum à 1450°C de 3.03%. Le retrait est dû en premier lieu au départ de l'excès d'eau de gâchage qui n'a pas réagi avec le ciment alumineux puis l'eau de structure des hydrates. Enfin, au-delà de 1200°C, nous pensons qu'il est provoqué par le frittage. Dans la figure (6.5), nous présentons la densité apparente en fonction de la température de cuisson. Nous remarquons que la courbe de densité décroît considérablement pour atteindre un minimum dans le domaine de température 20°C-1000°C puis croit significativement au delà. Ce comportement est causé par la déshydratation massive de la matrice cimentaire. A 20°C, les échantillons présentent une forte densité (avec une porosité assez faible), puis elle commence à chuter en fonction de la température jusqu'à atteindre sa valeur minimale à 600°C. Elle est due d'une part au départ de l'eau de

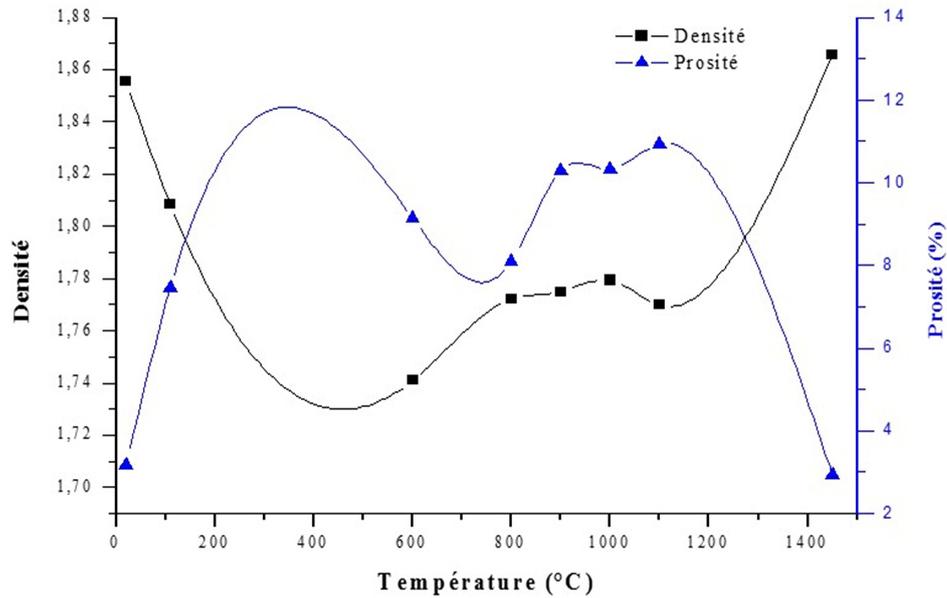


FIGURE 6.5 – Évolution de la densité apparente et de la porosité en fonction de la température.

gâchage, entraînant une augmentation de la porosité et d'autre part au micro fissures apparaissant dans la matrice cimentaire. En plus de cela, des fissures sont engendrées par la décohésion matrice/agrégats, due à la différence de leurs comportement dilatométrique, (cf figure (6.1 (a)) et figure (6.12)) .

Entre les température 600°C-1200°C, la densité apparente ne subit presque pas de changement notable. Au delà de 1200°C, elle commence à s'accroître pour atteindre sa valeur maximale à 1450°C. Il y a une augmentation rapide due à la densification par frittage.

La figure (6.6) illustre l'évolution de la densité absolue des échantillons de bétons cuits à différentes températures. Elle est légèrement supérieure à celle de la silice vitreuse ($\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$), puis elle subit une augmentation relative en fonction de la température pour atteindre une valeur avoisinant de 2.93 g/cm^3 , s'approchant ainsi de celle de la mullite ($\rho = 3.16 \text{ g/cm}^3$).

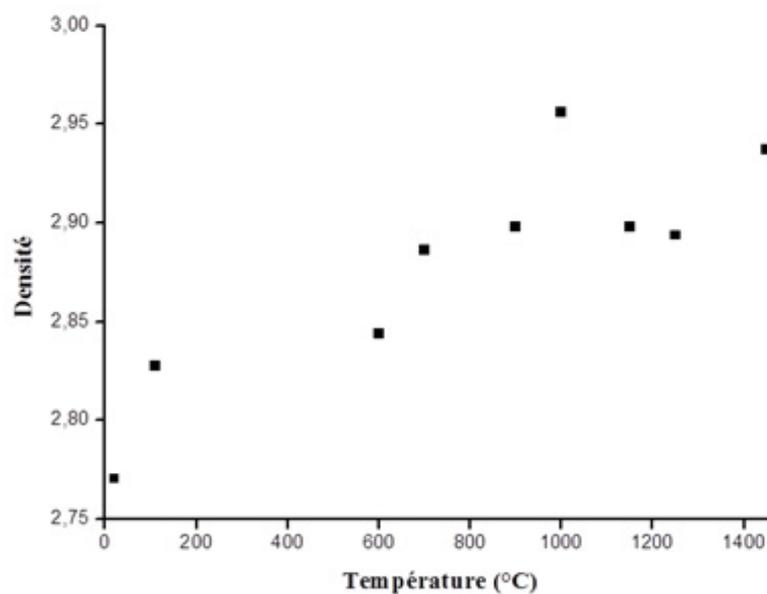


FIGURE 6.6 – Densité Absolue du béton en fonction de la température

6.3 Caractérisation mécanique à froid

6.3.1 Évolution de la contrainte à la rupture en compression

La figure (6.7) représente l'évolution de la contrainte à la rupture, mesurée en compression, en fonction de la température. La contrainte à la rupture

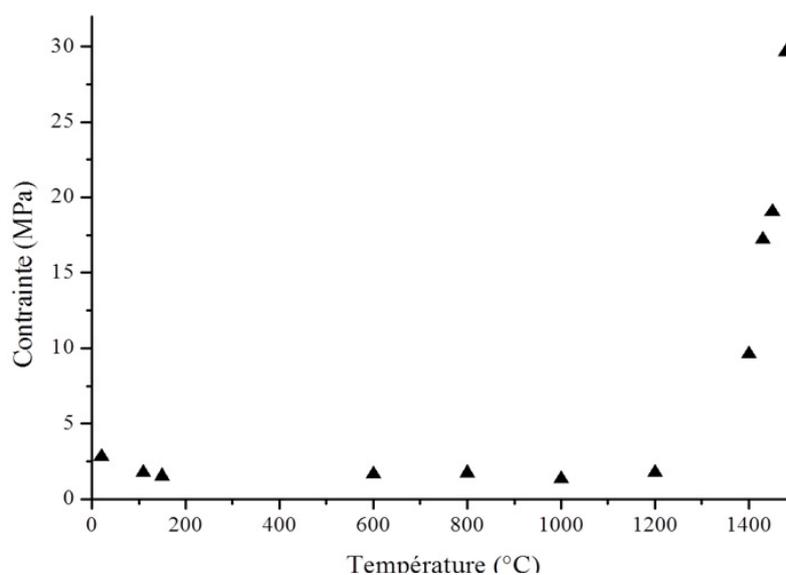


FIGURE 6.7 – Évolution de la contrainte à la rupture en compression en fonction de la température

est relativement élevée à 20°C puis elle chute pour le cas des échantillons étuvés. Cela s'explique par les transformations microstructurales entraînant une libération de molécules d'eau provoquant une augmentation de la porosité. Cela a un effet néfaste sur la résistance mécanique des bétons. Au-delà de 150°C, la courbe de la contrainte à la rupture se stabilise jusqu'à 1200°C. A cette température la valeur de la résistance est toujours basse, vu que la guérisons des fissures engendrée par la décohésion des grains de la matrice n'a pas été terminée. A partir de cette température, la résistance mécanique commence à augmenter d'une manière monotone. Ceci est dû au frittage où la densité augmente.

6.3.2 Évolution de la contrainte à la rupture en traction indirecte

A cause de la fragilité des bétons, l'essai brésilien est généralement le plus adapté. Cette traction indirecte permet de pallier la difficulté d'effectuer un essai de traction uniaxiale.

La figure (6.8) montre l'évolution de la contrainte à la rupture mesurée en traction indirecte en fonction de la température de cuisson. Nous observons globalement une évolution similaire à celle des essais de compression.

Nous constatons que les valeurs trouvées en traction indirecte sont de 3 à 4 fois inférieures à celles obtenues en compression. La résistance à la traction (essai brésilien), semble être constante (~ 0.8 MPa) jusqu'à 1200°C.

A partir de cette température nous observons une augmentation de la résistance mécanique, elle avoisine ~ 6 MPa pour les échantillons cuits à 1450°C. L'augmentation de la résistance mécanique observée à partir de 1200°C, pour les deux modes de chargement (traction, compression), est une conséquence de la légère diminution de la porosité et la nette augmentation de la teneur en phase amorphe.

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.

Lors de l'essai Brésilien, l'initiation de la rupture a lieu dans la zone axiale de l'échantillon, endroit où les contraintes de tension sont maximales et la rupture des échantillons s'effectue dans le sens de la longueur comme nous montre la figure (6.9).

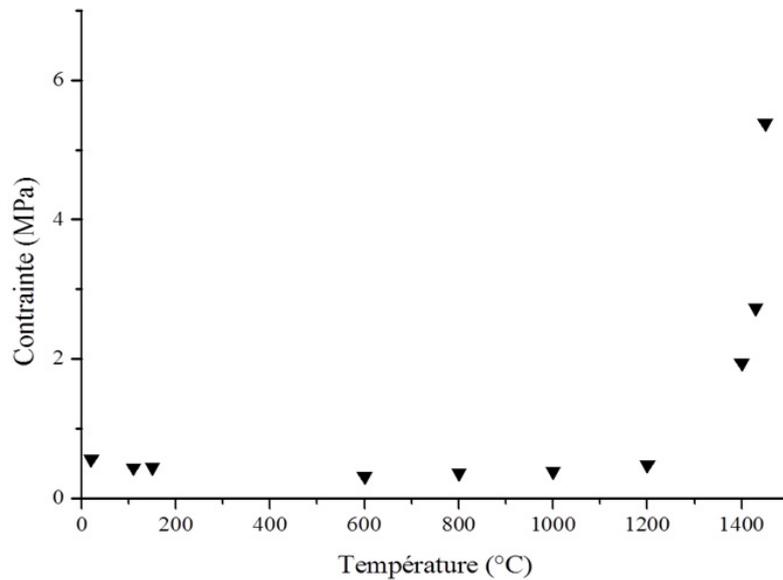


FIGURE 6.8 – Évolution de la contrainte à la rupture en traction indirecte en fonction de la température

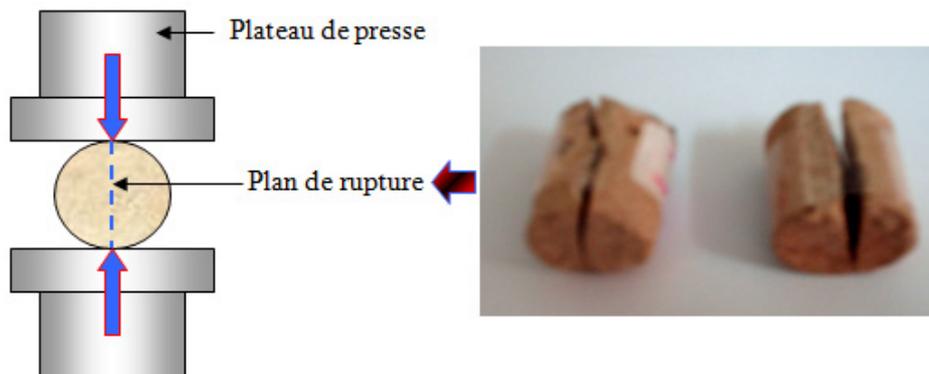


FIGURE 6.9 – principe de traction indirecte et échantillons rompus

6.3.3 Évolution de la contrainte à la rupture en flexion trois points

L'essai de flexion 3 points consiste à appliquer une charge croissante jusqu'à la rupture d'une éprouvette prismatique. La figure (6.10) montre l'évolution de la contrainte à la rupture en flexion 3 points en fonction de la température. Les résultats obtenus, concordent bien avec l'évolution de la densité en fonction de la température, trouvées au paravent. Les données trouvées pour la contrainte à la rupture dans l'essai de flexion ont des valeurs intermédiaires entre la traction et la compression. La courbe présente une évolution semblable aux précédentes trouvées dans le cas des essais sus-cités.

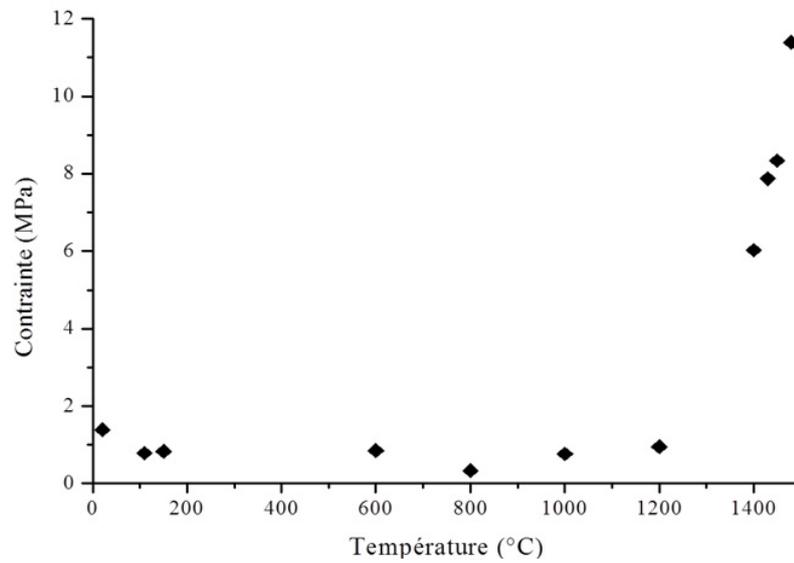


FIGURE 6.10 – Évolution de la contrainte à la rupture en flexion 3 points en fonction de la température.

6.3.4 Évolution du Module de Young dynamique

La figure(6.11) représente la variation du module de Young mesuré par la méthode (grindo-sonic) en fonction de la température. A basse tempéra-

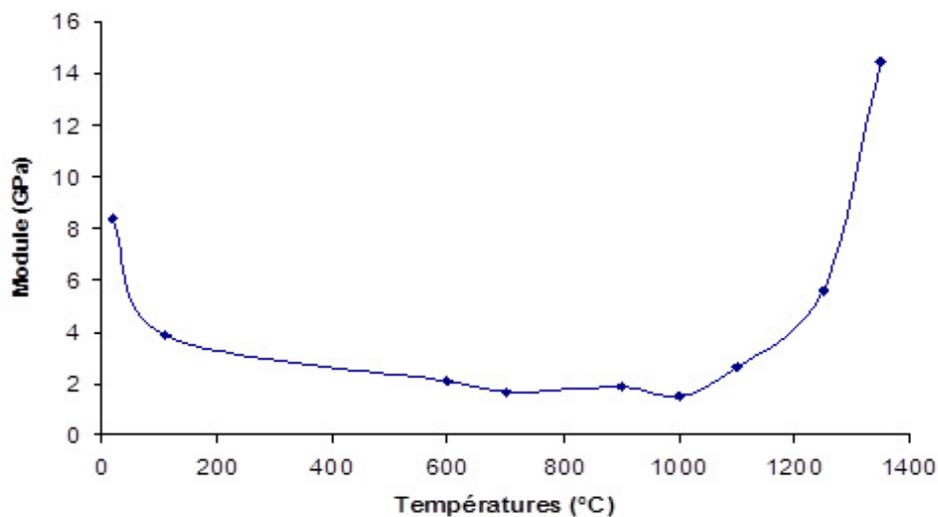


FIGURE 6.11 – Évolution de module de Young dynamique en fonction de la température

ture (20°C), le module est relativement élevé (8.4 GPa). Puis il chute jusqu'à atteindre un minimum à 1000°C, cette chute est causée d'une part par les conversions des hydrates CAH_{10} en C_2AH_8 puis C_3AH_6 qui induit une augmentation de la porosité; et d'autre part au réseau de micro fissures qui apparaissent dans le volume des échantillons (cf figure (6.12)) causé par différence des coefficients de dilatation des différentes composants du béton. L'augmentation est plus accentuée au-delà de 1200°C à cause de la densification par frittage.

6.4 Caractérisation Thermomécanique du béton élaboré

La micrographie de la figure (6.12) montre un aperçu général de la structure des échantillons du béton avant de subir la caractérisation thermomécanique. Le béton élaboré est un béton conventionnel, nous distinguons

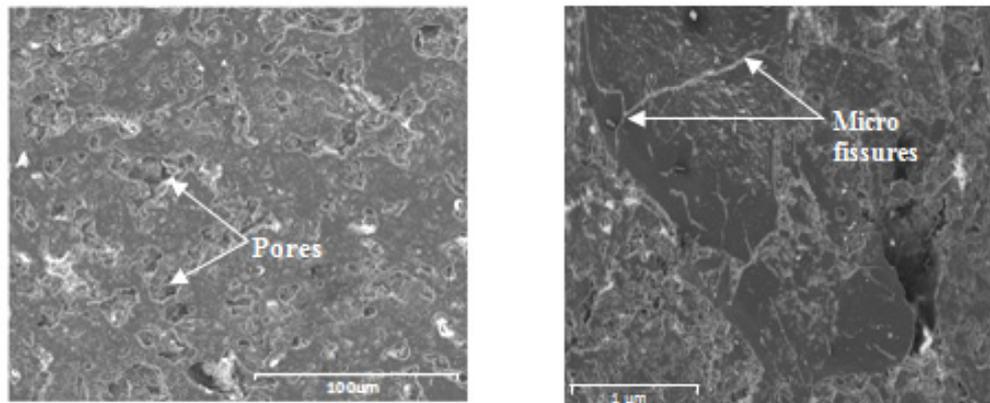


FIGURE 6.12 – Micrographie d'un échantillon après le traitement thermique.

bien la caractéristique d'un matériau endommagé. Cet endommagement se caractérise par l'apparition de micro-fissures au sein du matériau et une importante distribution des pores. Il est attribué au retrait pris par la matrice lors de la déshydratation de la phase cimentaire.

Les figures (6.13) et (6.14) montrent l'évolution des contraintes de flexion et de compression respectivement, réalisées in-situ. Durant les essais les échantillons présentent une certaine résistance, puis sous l'effet du chargement et de la température cette dernière décroît d'une façon significative. Nous pouvons distinguer deux types de comportements, le premier aux basses températures (ambiante, 600°C et 800°C), où les allures des courbes de comportement sont semblables à celles observées dans la littérature des bétons réfractaires [Baza 96][Marz 05][Simo 01]. Elles sont caractéristiques

d'un matériau au comportement élastique endommageable. Avant le pic de contrainte le matériau montre une faible déformation élastique (domaine linéaire de la courbe). Après, des phénomènes d'endommagement diffus ont lieu dans le matériau, notamment par décohésion (vu la différence entre les coefficients de dilatations des différents grains du béton) et par microfissuration. La localisation de l'endommagement, qui apparaît au chargement maximal, et entraîne la formation d'une macrofissure qui conduit à la rupture du matériau. La rupture est alors quasi-fragile. Au delà de la contrainte maximale, une décroissance plus ou moins rapide des contraintes est observée. Cette phase du comportement est désignée par le terme d'adoucissement. En revanche pour les essais effectués aux températures 900°C et 1000°C, les courbes $\sigma = f(\varepsilon)$ ont une forme de cloche, formes caractéristiques des matériaux quasi-fragiles [Amra 11][Oued 08]. Le comportement du béton amorce une évolution vers un comportement élasto-visco-plastique. Cela se traduit notamment par une augmentation du caractère non linéaire des courbes et par une augmentation importante de la déformation. Les déformations anélastiques sont déjà présentes avant la contrainte maximale. Du point de vu des caractéristiques mécaniques, il semble que la température confère au matériau une grande ductilité qui se traduit par une certaine viscoplasticité qui entraîne une chute des modules de Young. Cette viscoplasticité est liée a la présence d'une phase vitreuse. Pour mettre en valeur

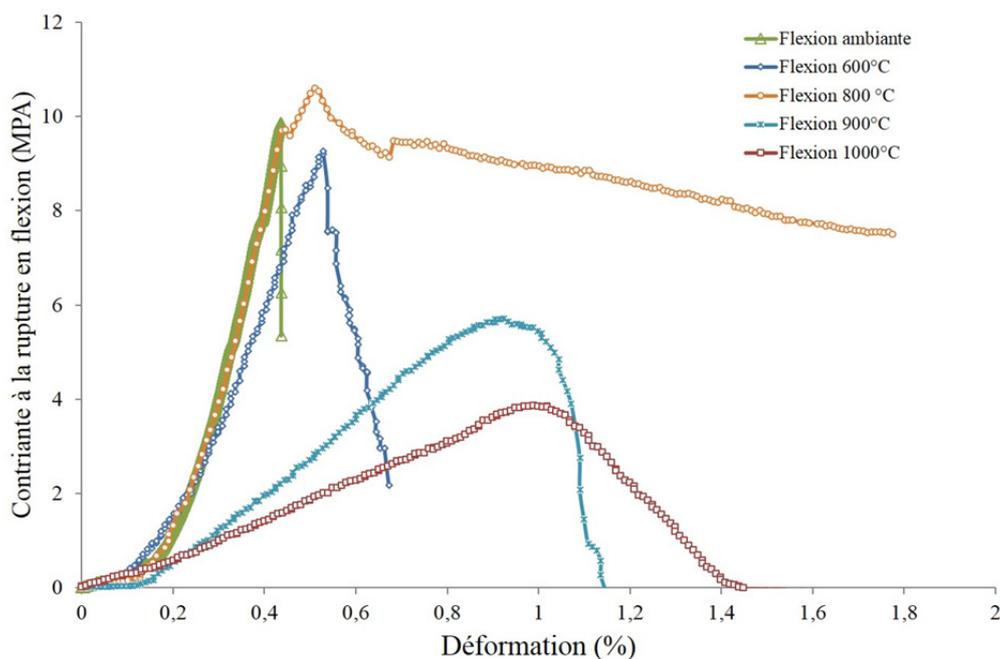


FIGURE 6.13 – Courbes Contrainte-déformation en flexion 3 points obtenues à différentes températures de l'essai (Température de cuisson des échantillons 1450°C)

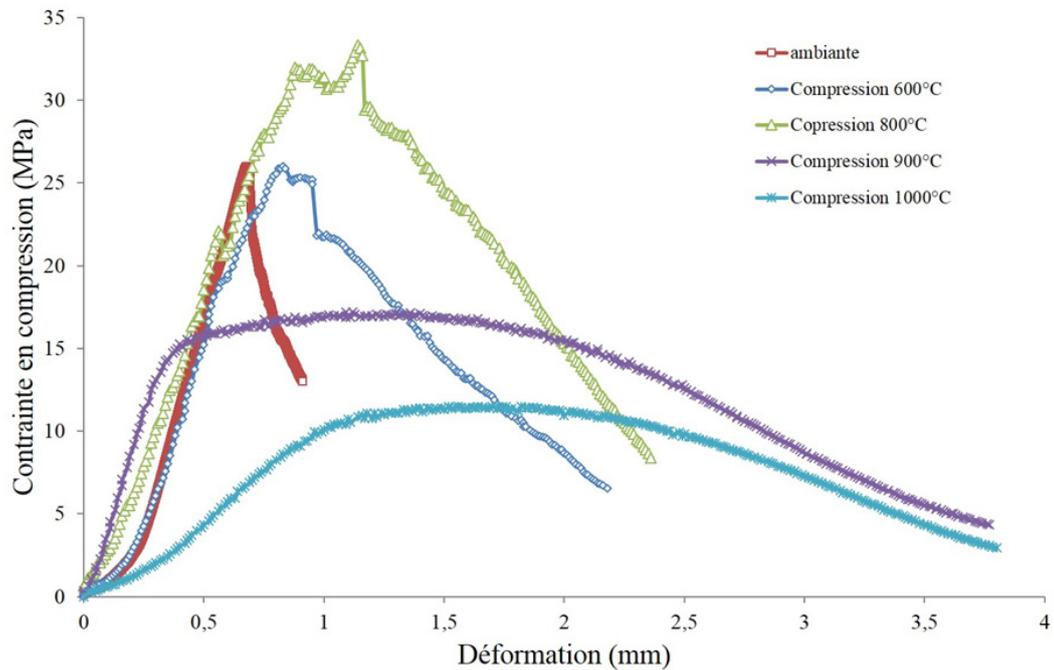


FIGURE 6.14 – Courbes Contrainte-déformation en compression pour différentes températures de l'essai (Température de cuisson 1450°C)

le comportement thermo-mécanique observé en fonction de la température d'essai, les caractéristiques mécaniques (σ_{max} , E et ε) ont été déterminées à partir des courbes contrainte-déformation.

Dans la figure (6.15), nous présentons les évolutions de la contrainte maximale en fonction de la température d'essai et la déformation correspondante (enregistrée à la contrainte maximale).

La contrainte maximale augmente avec la température jusqu'à atteindre une valeur optimale à 800°C, puis diminue pour les températures plus élevées. La figure (6.15), présente également la déformation atteinte à la contrainte maximale. La déformation atteint un minimum à 800°C, son allure est semblable à celle de la contrainte mais inversée.

Cet aspect de l'allure de la courbe de la déformation, peut être expliqué par le comportement en fonction de la température de la phase vitreuse dans le béton, dont le ramollissement ne commence qu'au-delà des 800°C.

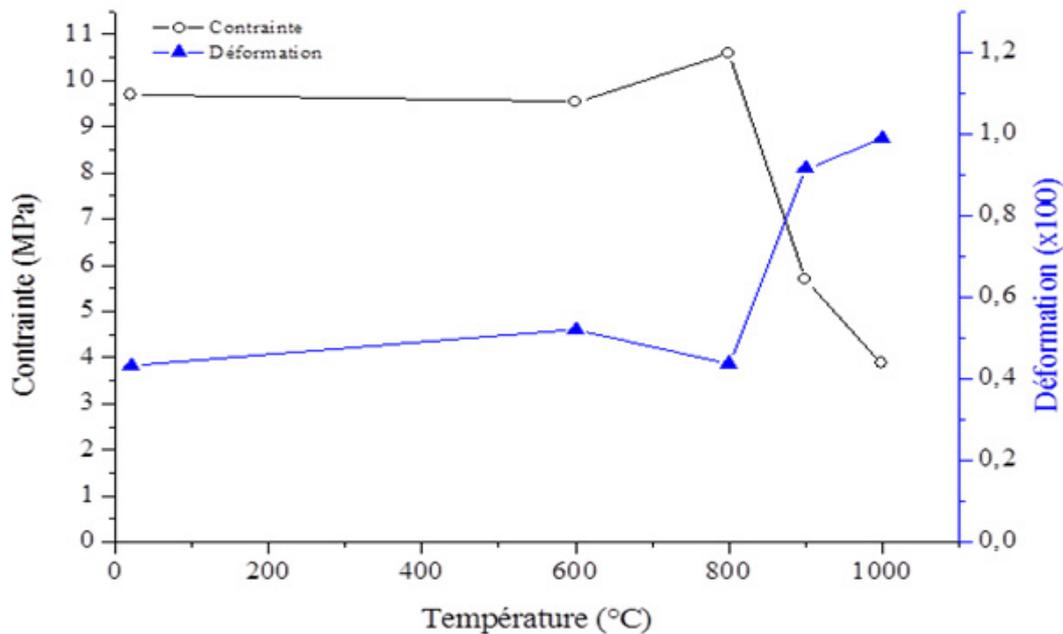


FIGURE 6.15 – Courbes de la contrainte à la rupture maximale et la déformation correspondante en fonction de la température, mesurée en flexion 3 points à différentes températures de l'essai (Température de cuisson des échantillons 1450°C)

La figure (6.16) présente le module d'élasticité en fonction de la température de l'essai.

Le module de Young a été calculé en utilisant la courbe contrainte-déformation en mesurant la pente de la partie linéaire de la courbe.

L'allure de la courbe est semblable à celle de contrainte maximale, une légère chute du module est observée entre 20°C et 600°C dû à la coalition des micro-fissures dans le volume du matériau, initiées dans la face de l'échantillon soumise à la tension.

Un maximum est atteint à 800°C puis une chute considérable est notée au delà de cette température qui s'explique par le ramollissement de la phase vitreuse présente dans l'échantillon.

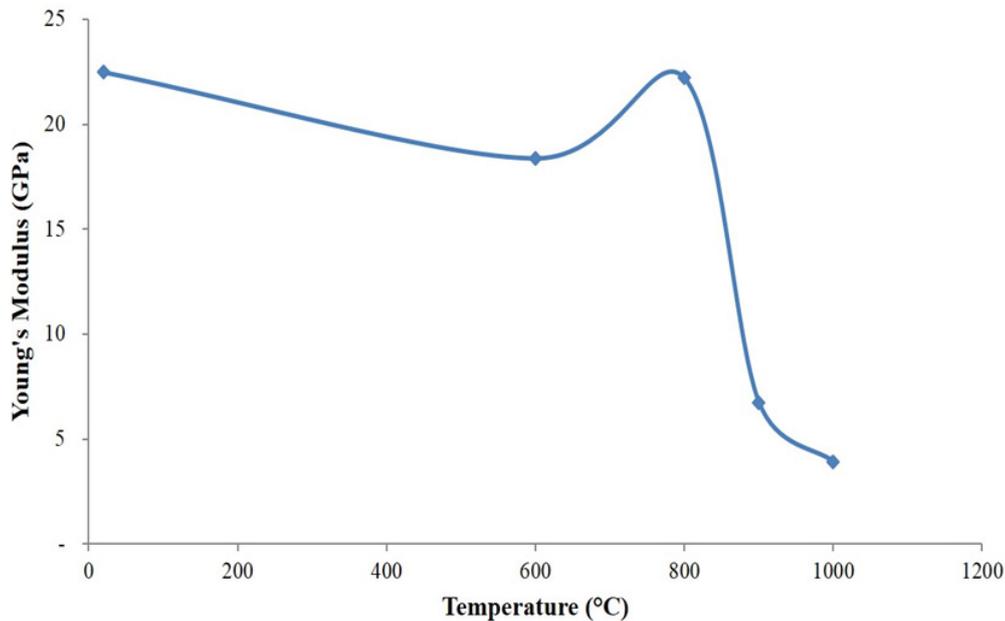


FIGURE 6.16 – Variation du module de Young en fonction de la température, déterminé à partir de la flexion 3 points mesurée à différentes températures de l'essai (Température de cuisson 1450°C)

Dans les figures (6.17) et (6.18) nous présentons l'évolution de la contrainte maximale, l'allongement correspondant et le module de Young en compression, en fonction de la température de l'essai. Nous constatons qu'aux basses températures (20 à 600°C) la valeur du module de Young reste presque constante (38.35 GPa et 36.16 GPa) alors que l'allure de la courbe de la contrainte reste semblable à celle obtenue par la flexion.

Cette évolution est similaire à celle rapportée par Amrane et al. [Amra 11] et Kolli et al. [Koll 07a], où le module de Young était constant à basse et moyennes températures avant de chuter à des températures plus élevées. Le ramollissement de la phase vitreuse dans le matériau a lieu aux hautes températures, provoquant ainsi la chute du module de Young.

Cette relaxation de la phase vitreuse dans est la cause de l'augmentation de l'allongement (cf figure 6.17). Les valeurs du module de Young figure (6.18), sont faibles par rapport à celles des céramiques pures (par exemple le module peut atteindre les 180 GPa pour les électrofondues).

Cela s'explique par la présence de la porosité et de la composition multiphasée du béton. Toutefois, les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur que celles mentionnées par Amrane et al. [Amra 11] (8 GPa), Kolli et al. [Koll 07a] (9 GPa) et M. Kakroudi [Kakr 07] qui a trouvé le module variant de 44 GPa à 13 GPa selon la température de cuisson.

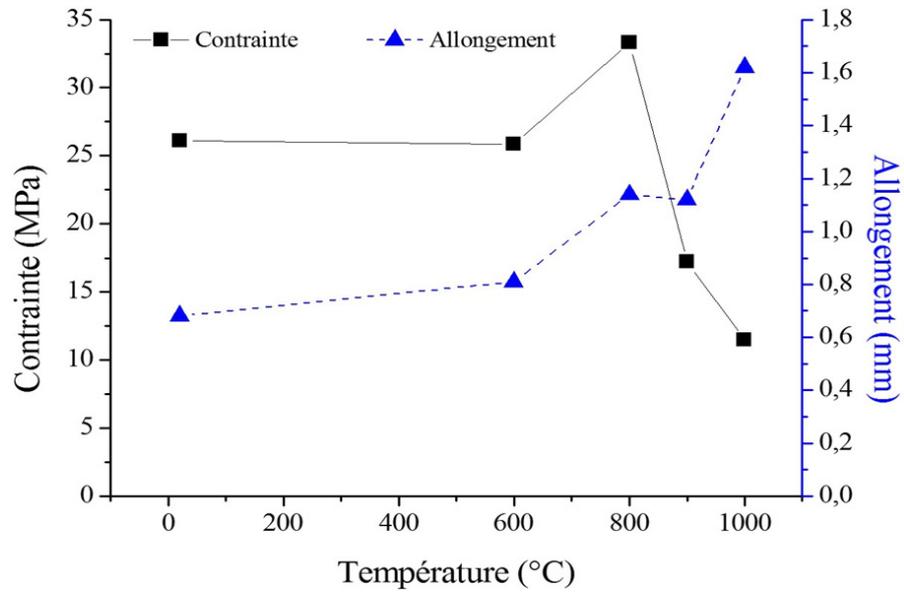


FIGURE 6.17 – Courbes Contrainte maximale-Température de l'essai et Allongement correspondant-Température de l'essai mesurés en compression à des échantillons (Température de cuisson 1450°C)

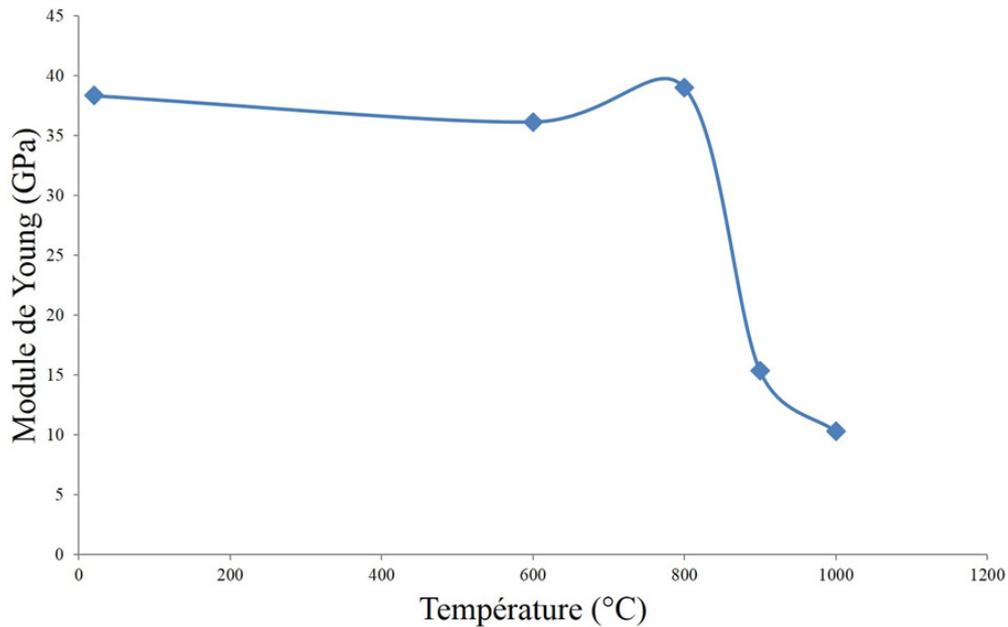


FIGURE 6.18 – Courbes Module de Young-Température d'essai en compression (Température de cuisson des échantillons 1450°C)

6.5 Fluage en flexion 3 points

Les essais de fluage, en flexion trois points ont été effectués entre 1000 et 1150°C, nous avons utilisé des contraintes de 0,75 à 2,75 MPa. Nous rappelons que la contrainte à la rupture par flexion déterminée à 1000°C est de 3,87 MPa. Des essais préliminaires ont montré que pour des températures inférieures à 800°C, les échantillons n'ont pas présenté de fluage avec une superposition quasi parfaite des courbes. Au-delà de 1000°C, la comparaison des courbes met en évidence un fluage plus important.

L'effet de la contrainte sur la vitesse de déformation est illustré dans la figure(6.19). Elle représente les évolutions des flèches en fonction du temps lors des paliers isothermes.

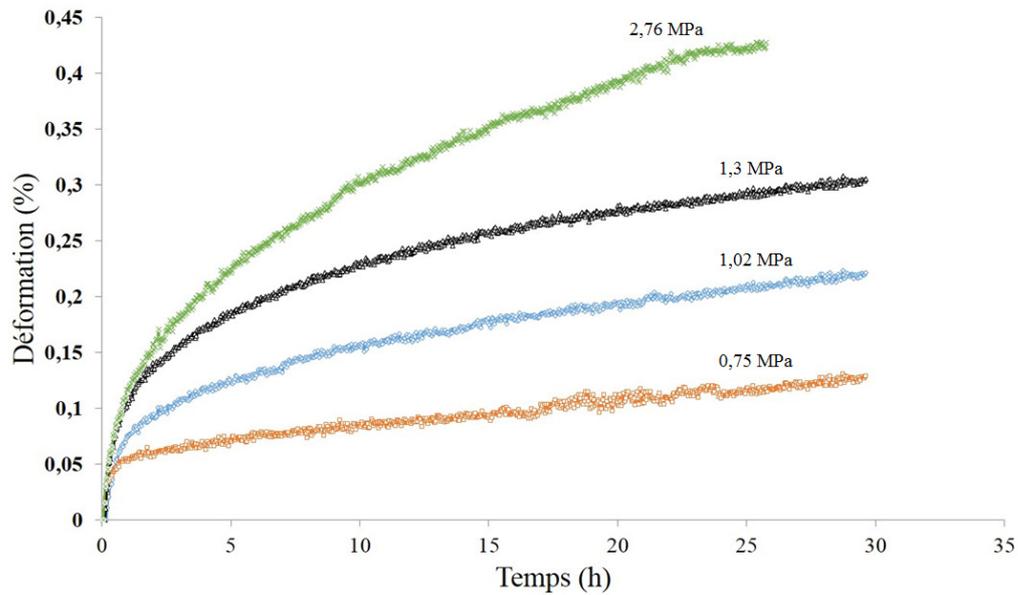
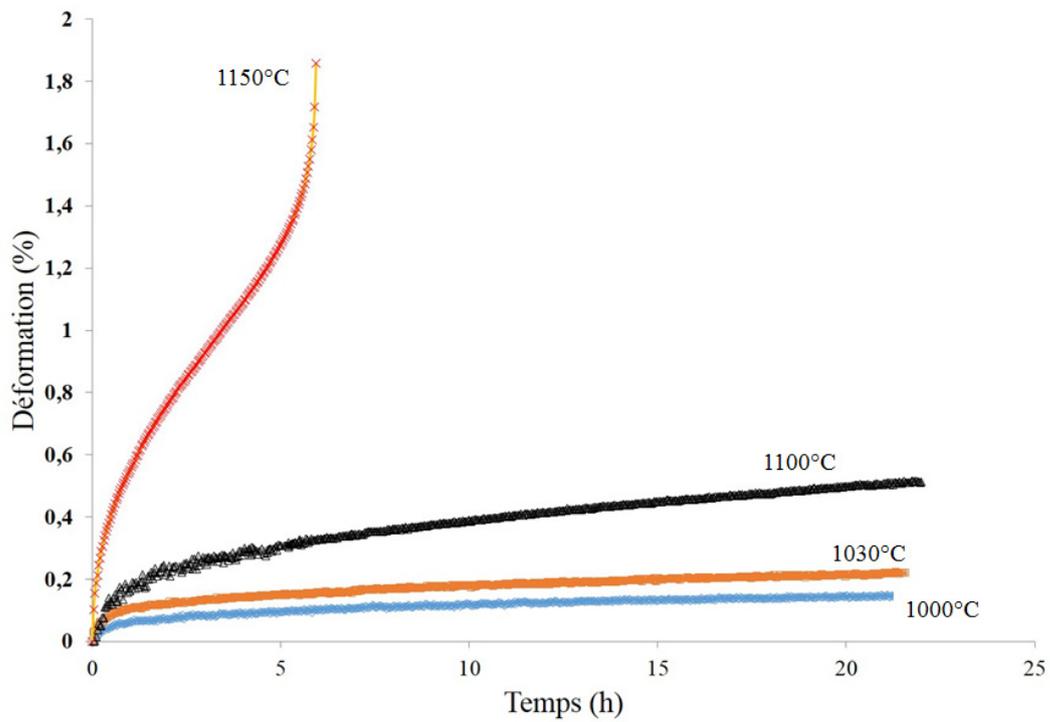
Les courbes de comportement obtenues permettent de constater un stade primaire durant les premières heures, puis un basculement vers un stade de type fluage secondaire, avec une dépendance linéaire de la flèche en fonction du temps. A la température 1150°C, la courbe de fluage atteint le stade tertiaire. Nous notons une diminution continue de la vitesse de déformation (stade primaire). Elle est plus prononcée lors des premières heures.

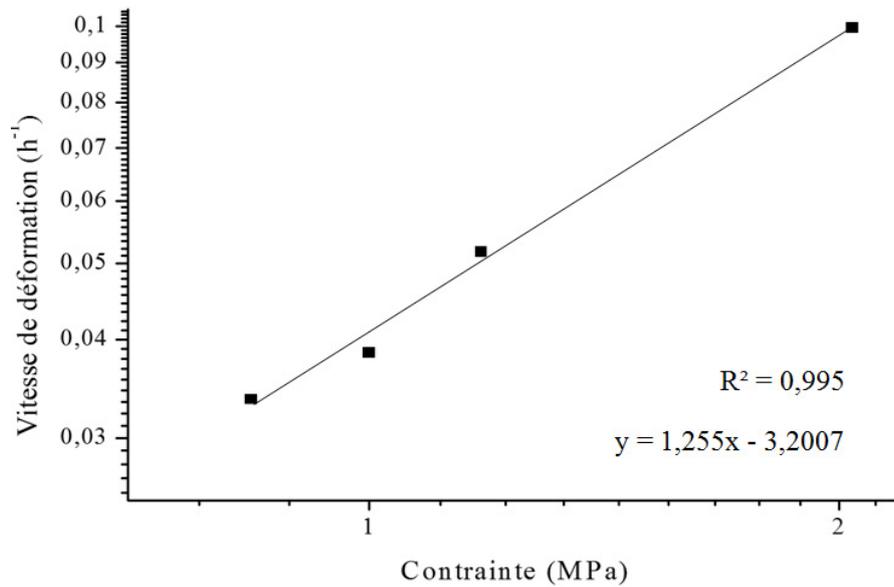
L'effet de la température est mis en évidence dans la figure (6.20), où nous avons rassemblé la déformation des (04) quatre échantillons lors d'un fluage à des températures différentes.

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 11 heures. Ce stade où la vitesse est constante correspond au stade secondaire ou stationnaire. Le troisième stade est observé pour des températures élevées (à 1150°C pour $\sigma = 1$ MPa). Ce stade est suivi de la rupture des échantillons testés.

Nous observons nettement que la déformation est plus importante d'autant que la température est élevée. A titre d'exemple, après un fluage de 22 h, la déformation est de 0.15% à T=1000°C. Pour le même temps d'essai (t=20h), elle passe à 0.21% à T=1030°C. A T=1100°C, la déformation est de l'ordre 0.51%. Cela montre que la déformation est très influencée par la température.

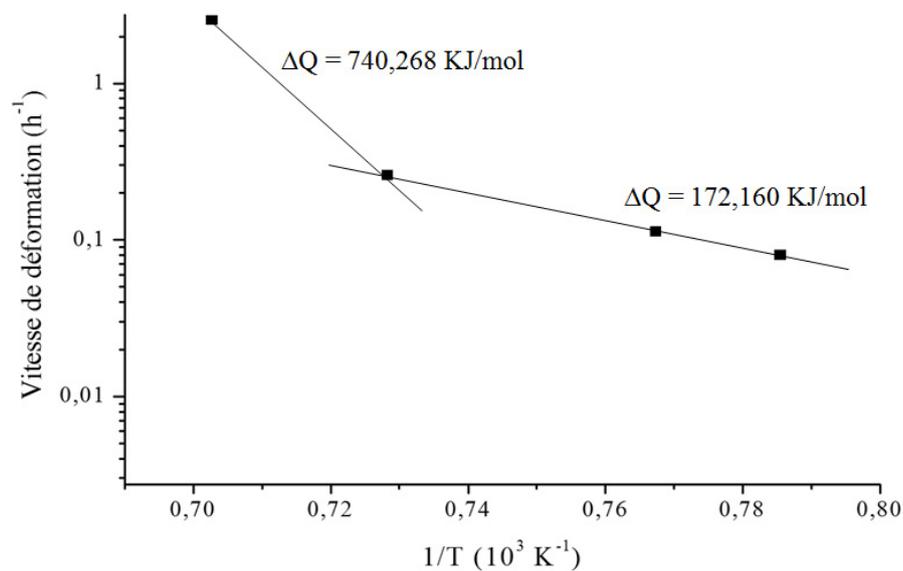
La sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte appliquée est caractérisée par l'exposant de contrainte n. Ce dernier a été déterminé en portant la vitesse de déformation minimale en fonction de la contrainte appliquée en coordonnées logarithmique. L'exposant n est directement donné par les pentes des droites. La figure (6.21), montre un bon alignement des points. Il y a un seul mécanisme de fluage avec un exposant de contrainte n avoisinant 1,255. La déformation semble être due au glissement et mouvement des grains accommodé par l'écoulement visqueux de la phase vitreuse. Il est évident que le fluage met en jeu des processus qui sont activés thermiquement. D'une façon générale, si l'on porte le logarithme de la vitesse de déformation en fonction de

FIGURE 6.19 – fluage des échantillons à différentes Contraintes ($T=1030^{\circ}\text{C}$)FIGURE 6.20 – Courbes de fluage à différentes températures ($\sigma= 1.02\text{ MPa}$)

FIGURE 6.21 – Exposant de contrainte n à la température $T=1030^{\circ}\text{C}$.

l'inverse de la température ($^{\circ}\text{K}$) à une contrainte donnée, on obtient fréquemment une droite. Ainsi, l'énergie d'activation apparente Q est donnée par la pente de ces courbes, pour tous les mécanismes de fluage.

A travers la figure (6.22), il est apparent que les points ne s'alignent pas sur la même droite. Cela nous suggère de considérer deux valeurs d'énergie d'activation selon le domaine de température ($< 1030^{\circ}\text{C}$ et > 1100). Pour les faibles

FIGURE 6.22 – Énergie d'activation apparente pour $\sigma = 1.002 \text{ MPa}$

contre, pour les hautes températures l'énergie d'activation semble dépendre de la contrainte. A ces températures, la viscosité de la phase inter granulaire chute rapidement, ce qui va accentuer la vitesse de déformation et causer l'accroissement de l'énergie d'activation apparente. Elle est approximativement de l'ordre de 740.268 KJ/mole.

6.6 Essai de choc thermique

Deux types d'essais de chocs thermiques (trempe dans l'eau) ont été menés sur nos échantillons. Le premier consiste à évaluer l'endommagement causé par un écart de température et le deuxième, cyclique avec le même écart de température. Les échantillons testés sont à priori cuits pendant deux heures à 1450°C.

6.6.1 Essais de choc avec différents écarts de température (ΔT)

Nous avons effectués les essais de choc thermique sur des échantillons chauffés à différentes températures a savoir : $T=1050^{\circ}\text{C}$, $T=950^{\circ}\text{C}$, $T=850^{\circ}\text{C}$ et $T=750^{\circ}\text{C}$, puis les échantillons sont trempés dans l'eau courante à 25°C . L'évaluation de l'endommagement causé choc est quantifié par la mesure des résistances mécanique en traction indirect et en compression. Nous avons rapportés les résistances mécaniques à la résistance initiale (de l'état non choqué) puis tracé en fonction de l'écart de température imposé (figure (6.23)). Nous notons presque aucun endommagement des éprouvettes testées à un écart de température $T=725^{\circ}\text{C}$. Pour un écart de température $T=825^{\circ}\text{C}$ nous observons une chute de la résistance mécanique de l'ordre 17% à 20%. Nous considérons que $T=825^{\circ}\text{C}$ est l'écart de température critique, qui cause une dégradation partielle du matériau. L'écart considéré est relativement important, de ce fait, le béton élaboré montre un bonne résistance au choc thermique, la chute de résistance mécanique des échantillons choqués est relativement faible.

Selon plusieurs auteurs [Koll 07a], [Doye 03], un matériau endommagé est caractérisé par une résistance mécanique faible, causée par les défauts préexistants (tel est le cas du béton élaboré). Après le choc thermique avec un écart de température critique, la résistance mécanique subit une faible chute (matériau résistant à l'endommagement). L'effet bénéfique de la porosité s'ajoute à celui de l'endommagement, améliorant ainsi la résistance à l'initiation des macrofissure lors du choc sévère par l'écart de température.

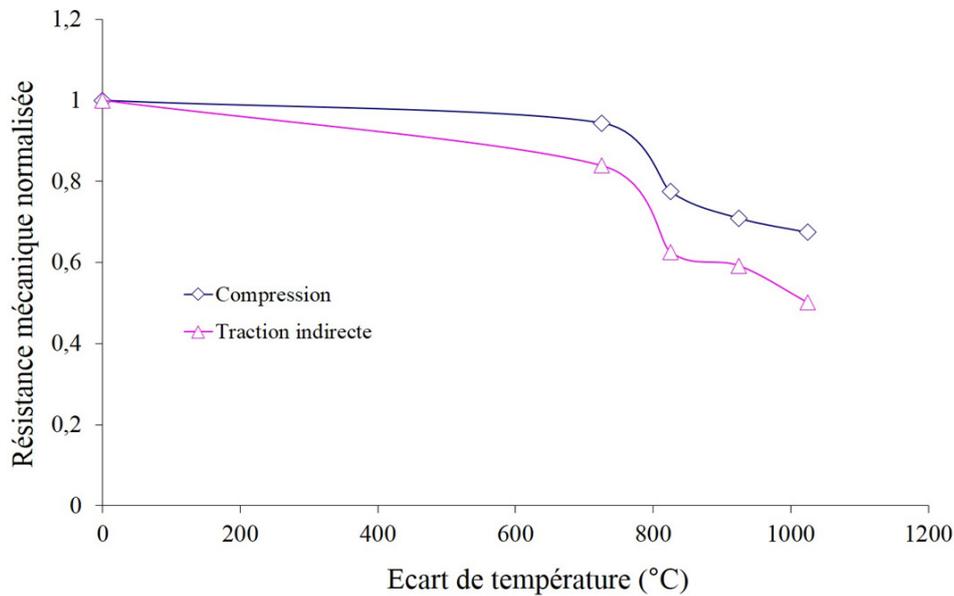


FIGURE 6.23 – Résistance mécanique en fonction du choc thermique.

6.6.2 Mesures par ultrasons

La méthode est basée sur la détermination de la vitesse de propagation d'impulsions d'ondes longitudinales, elle est largement utilisée pour les essais non destructifs sur les bétons en raison de sa simplicité, de son efficacité et de son coût. Ce test est souvent utilisé pour estimer non destructivement la résistance des bétons. Dans cet essai, des impulsions d'ondes de contraintes élastiques longitudinales sont générées par un appareil électro-acoustique de type ULTRASONIC TESTING CONTROLAB. Les transducteurs émetteurs et récepteurs sont maintenus en contact direct avec la surface de l'échantillon durant le test. Une fine couche de graisse à base de pétrole est utilisée pour le couplage de l'échantillon avec les transducteurs. Avant d'effectuer la mesure du temps de parcours de l'onde ultrasonore à travers l'échantillon à tester, une référence standard est utilisée pour calibrer l'appareil. La lecture du temps de transit se fait directement sur l'appareil. Nous avons effectué plusieurs mesures sur un même échantillon en inter-changeant les faces de couplages des transducteurs émetteurs et récepteurs. L'onde émise par le transducteur émetteur, après avoir traversé le béton, est reçue et convertie en énergie électrique par le second transducteur. La vitesse V' , de l'onde ultrasonore est calculée à partir de la distance L' (longueur de l'échantillon) entre les deux transducteurs et du temps de transit de l'onde mesurée électroniquement, t' , Par :

$$V' = L' / t'$$

Avec :

V' : vitesse de l'impulsion traversant l'échantillon.

L' : Longueur de l'échantillon.

t' : Temps de traversé de l'impulsion.

Le module de Young dynamique est déterminé en utilisant les relations ci-dessous [Vedu 99][Kulk 94][Ogac 06] :

$$V' = \left[\frac{E_{dyn}(1 - \mu_{dyn})}{\rho(1 + \mu_{dyn})(1 - 2\mu_{dyn})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.1)$$

$$E_{dyn} = \rho \cdot V'^2 \frac{(1 + \mu_{dyn})(1 - 2\mu_{dyn})}{1 - \mu_{dyn}} \quad (6.2)$$

Avec :

V' : est la vitesse de propagation de l'onde longitudinale (m/s),

ρ : est la densité de l'échantillon (kg/m^3)

Le coefficient de poisson dynamique μ_{dyn} et calculé en utilisant :

$$\mu_{dyn} = \frac{(1 - 2b^2)}{(2 - 2b^2)} \quad (6.3)$$

Où $b = (V'/V'_T) \approx 1.7$ pour la majorité des matériaux, où (V'_T) est la vitesse transversale. Pour le calcul de la contrainte de la dégradation en compression une équation basée sur l'atténuation de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore est donnée.

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{V'}{V'_0} \right)^n \quad (6.4)$$

Où :

σ_0 est la contrainte en compression avant l'essai de choc sur l'échantillon, V' est la vitesse de propagation après choc, V'_0 est la vitesse de propagation avant le choc et n est la constant du matériau (n=0.488) [Bocc 05].

Les échantillons cylindriques sont testés en fatigue thermique à 950 ° C. La dégradation des échantillons est évaluée par la mesure de la résistance à la compression mécanique σ . La résistance mécanique normalisée (σ/σ_0 , où σ_0 est la résistance initiale, avant le choc) est tracée en fonction du nombre de cycles imposés (figure (6.24)). La dégradation a lieu durant les dix premiers cycles à travers la propagation sous-critique des fissures pré-existantes. Après le dixième cycle, la dégradation ralentit relativement, jusqu'au 30^{ième} cycle. Certains auteurs [Zhu 07][Ding 06] attribuent ce comportement à la porosité. En effet, lorsque la fissure est sous-critique, sa propagation s'arrête quand elle atteint un pore. Par conséquent, la résistance mécanique sera moins affectée même avec l'augmentation du nombre de cycles thermiques. Une autre cause probable peut être l'effet de la phase vitreuse qui favorise les changements morphologiques du fond de la fissure à chaque fois que la température augmente au cours de chaque cycle de chauffage). Les échantillons testés résistent à plus de 80 cycles normalisés de choc thermique sans dégradation

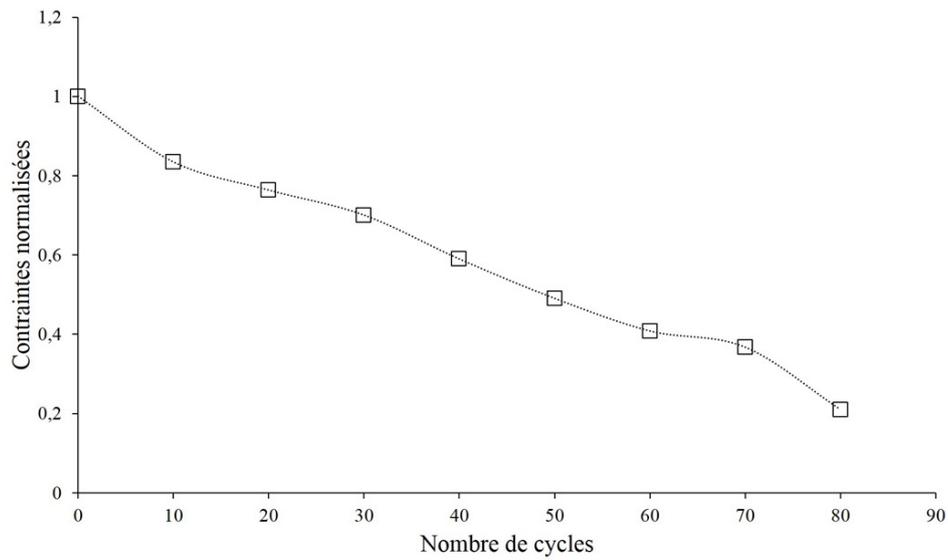


FIGURE 6.24 – Évolution de la contrainte en compression normalisée en fonction du nombre de cycles thermiques

totale. Ces matériaux sont considérés dans la littérature [Alip 79] comme très bon réfractaires du point de vu résistance au choc thermique.

En appliquant la formule (6.2) nous avons tracé l'évolution du module d'Young en fonction du nombre de cycles. Les résultats présentés dans la

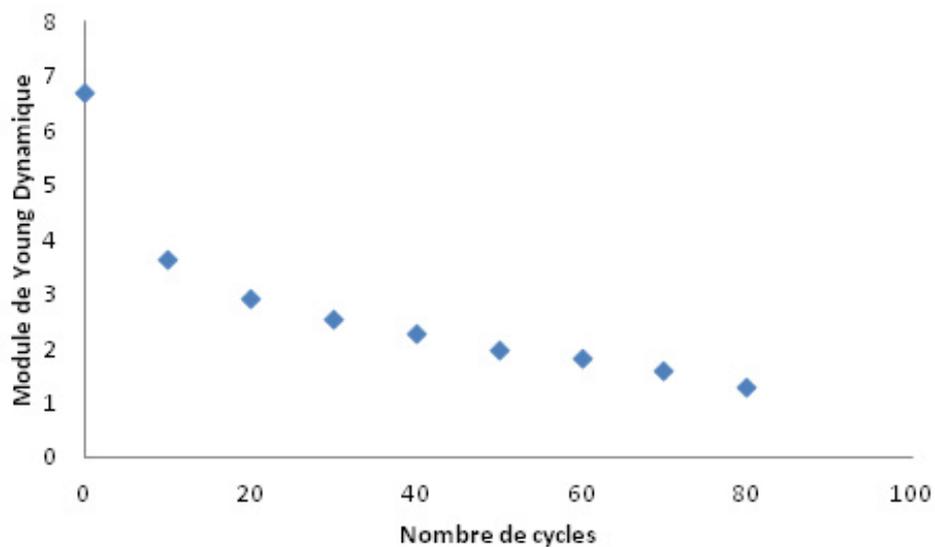


FIGURE 6.25 – Évolution du module Dynamique en fonction du nombre de cycles thermiques

figure (6.25) montrent une dégradation assez conséquente du module de

Young lors des essais de choc thermique. Ces résultats indiquent que le niveau de dégradation dans la masse du matériau et la croissance des fissures a dépassé le seuil d'endommagement du matériau dû à la présence importante de la phase vitreuse. Les résultats obtenus pour les changements de vitesse et la diminution de la contrainte confirment également ces conclusions.

Dans la la figure (6.26) on présente l'évolution de la propagation de l'onde ultrasonore en fonction du nombre de cycles Les résultats de la diminution

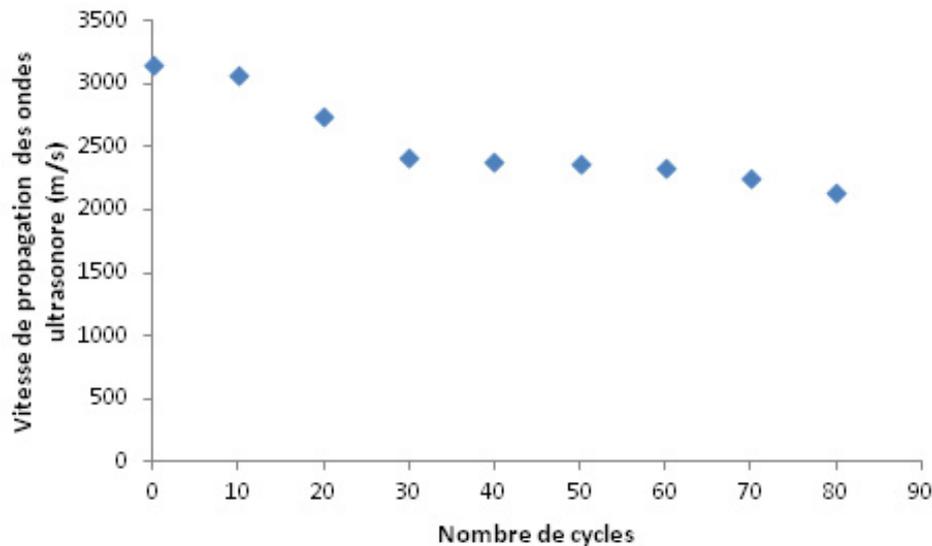


FIGURE 6.26 – Évolution de la propagation des ondes ultra sonores en fonction du nombre de cycles thermiques

de la résistance mécanique des échantillons ayant subis des cycles de choc thermique sont montrés dans la figure (6.27). Nous appliquons l'équation (6.4) pour des coefficients $n = 0.488$ pour le modèle 1 et $n = 0.588$ pour le modèle 2 [Nako 09]. Les résultats des deux modèles sont comparés aux valeurs expérimentales de résistance. Les résultats obtenus sont donnés en fonction du nombre de cycles. Les mesures par ultrasons conduisent aux conclusions suivantes :

- La variation des vitesses des ultrasons pourrait être corrélé au nombre de cycles et le niveau de dommages. Pendant l'essai, la vitesse des ultrasons est atténuée. Au delà du 30^{ème} cycle, l'atténuation devient moins importante à cause de l'apparition des macro-fissures. Leurs évolution est lente jusqu'à la destruction totale des échantillons ayant subis un nombre de cycles supérieurs à 82 cycles.
- La perte de résistance mécanique a été mesurée et les résultats expérimentaux ont été corrélés aux valeurs calculées obtenues en utilisant les modèles 1 et 2.

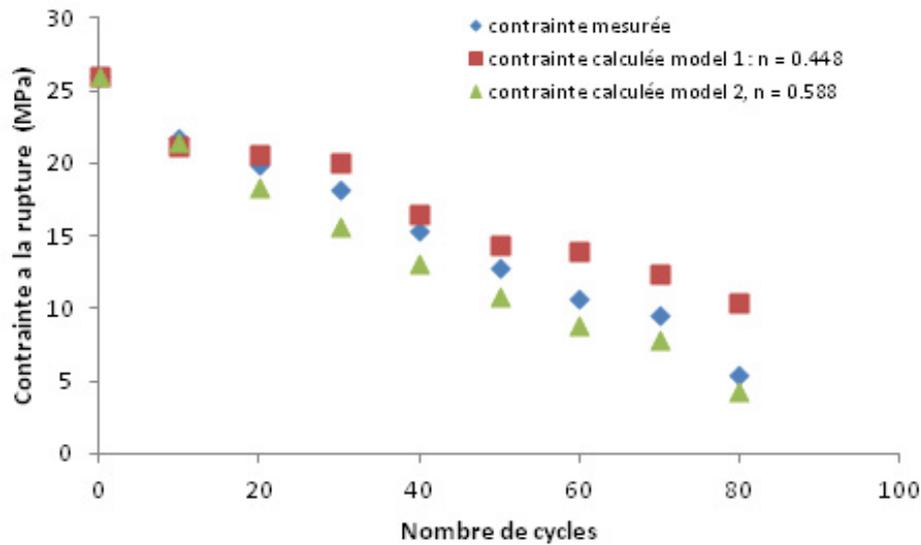


FIGURE 6.27 – Évolution de la contrainte à la rupture en fonction du nombre de cycles de chocs thermiques, comparaison entre la valeur mesurée et calculées par les modèles 1 et 2 de l'équation (6.4).

La meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux a été observée pour le modèle 2, avec $n = 0,588$.

- Selon les résultats obtenus, la chute de la résistance mécanique est de 26.01 MPa jusqu'à la valeur moyenne de 7.40 MPa à 80 cycles (10.43 MPa pour le modèle 1 et 4.36 MPa pour le modèle 2), elle correspond à une diminution de 71% de la résistance avant le test. Cette diminution de la résistance qui survient après de nombreux cycles de trempe à l'eau (80 cycles), pourrait être l'un des indicateurs du bon comportement aux chocs thermiques des échantillons.

- Le meilleur résultat de la modélisation de la dégradation de la résistance est obtenu lorsque le modèle 2 est utilisé ($n = 0,588$).

- Si la valeur de 7.40 MPa est définie comme une contrainte critique, le nombre critique de cycles peut être prédit. Telle qu'elle est donnée sur la figure (6.27), le nombre de cycles de 80 correspond à la valeur critique prédite.

Dans la figure (6.28), nous présentons des images d'échantillons ayant subi un nombre de cycles de chocs thermiques. l'apparition de microfissures superficielles survient à 70 cycles(cf figure (6.28(a))) alors que la rupture totale de l'échantillon apparaît au delà des 80 cycles.

La figure (6.29) illustre la micrographie d'un faciès de rupture du réfractaire étudié. Nous constatons que la rupture est de type inter-granulaire, vu que la proportion de la phase vitreuse est assez importante au sein du matériau cuit. Le zoom sur le faciès montre une augmentation de la



FIGURE 6.28 – Images représentant un échantillon de béton choqué thermiquement : (a) Vue de profil et vue supérieure d'un échantillon après 70 cycles ; (b) échantillon après 80 cycles

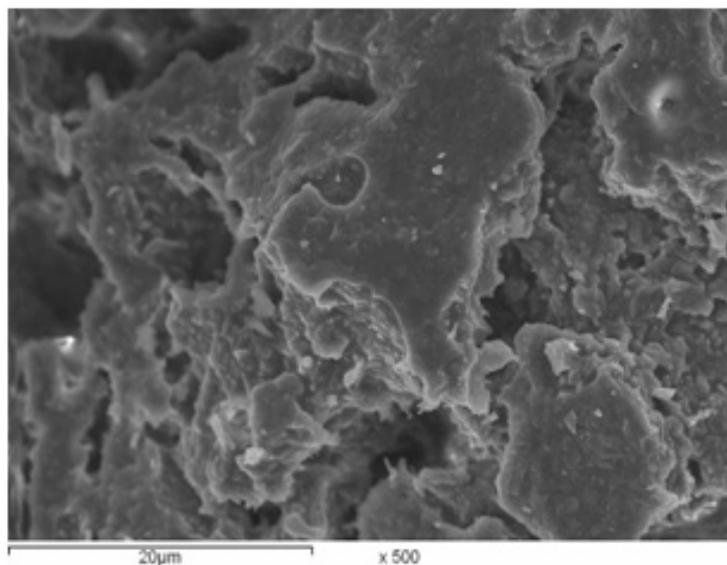


FIGURE 6.29 – Micrographie du Faciès de rupture par choc thermique.

phase liquide qui apparaît entre 900°C et 1000°C figure (6.30). Le béton est un matériau hétérogène, il est basé sur des constituants de compositions et de morphologies différentes. Ainsi, avec l'élévation de la température, le comportement de chaque constituant n'est pas similaire, ce qui conduit notamment à la formation de phases liquides. Il s'en suit la formation de ponts vitreux, signes de la densification du matériau par frittage. L'apparition de pontages vitreux contribue énormément à l'amélioration des propriétés mécanique.

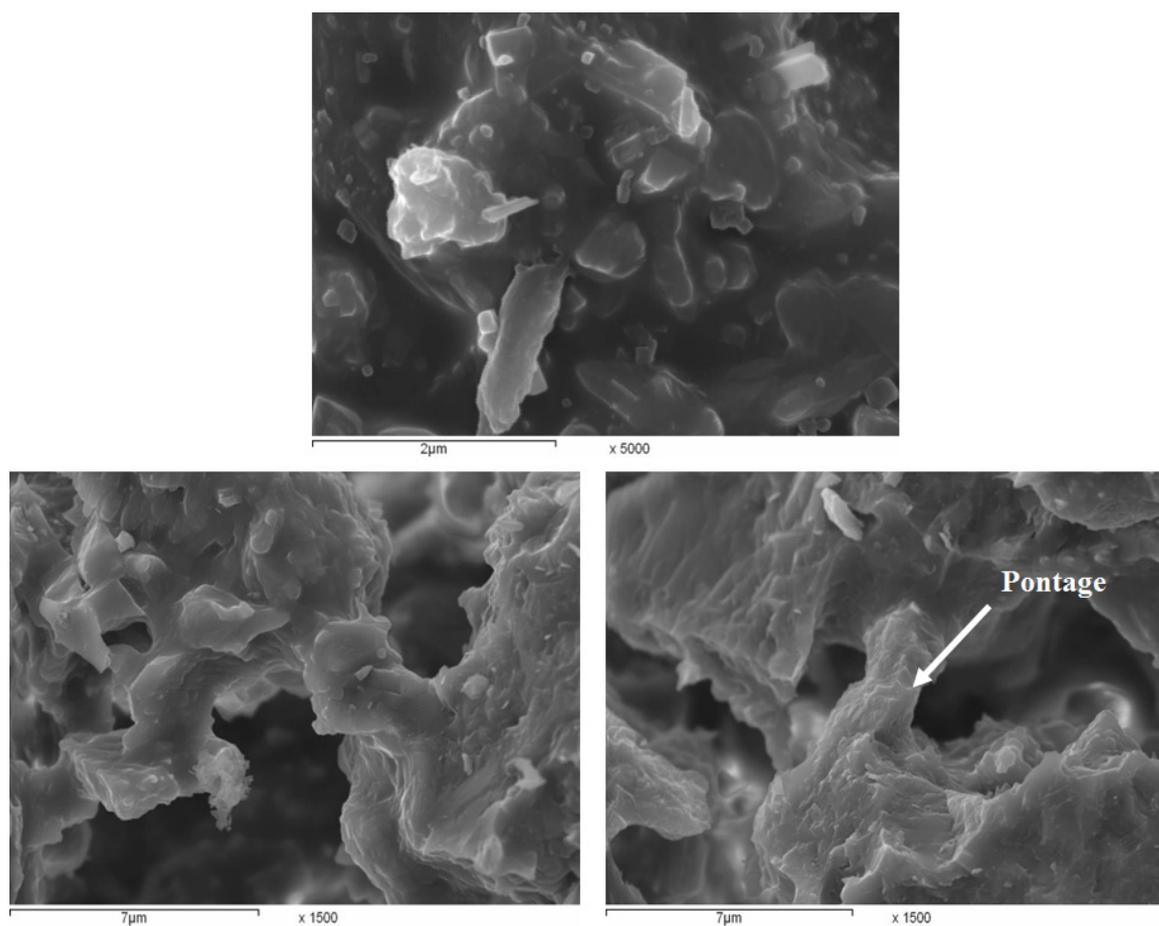


FIGURE 6.30 – Micrographies du faciès de rupture par fluage en flexion à 1150°C avec 1.02 MPA

Conclusion générale & perspectives

*« L'excellence est un chemin et non une fin. »
Proverbe Coréen*

Conclusions et perspectives

L'objectif visé était l'élaboration et la caractérisation physique et thermomécanique d'un béton réfractaire à base de matériaux locaux. Le travail a été réalisé à travers deux volets, à savoir : i) étude du mortier CH45, ii) élaboration et caractérisation du béton réfractaire.

Dans la première partie, nous avons caractérisé la matrice cimentaire CH45, produite par la société REFRACTAL (Annaba). L'essentiel des résultats trouvés sont résumés dans les points suivants :

- L'analyse chimique du mortier CH45 a montré qu'il est principalement constitué d'environ 48.18% de silice, 36.31% d'alumine et 6.24% de chaux. Les phases majoritaires, constituant le mortier, ont été identifiées par DRX (mullite, andalousite, aluminat de calcium, cristobalite et corindon).
- La répartition granulométrique varie sur une plage de tailles de grains de 0.4 à 63 μm , avec une concentration de volume composé par des particules dont la taille moyenne est comprise entre 4 et 20 μm .
- La prise du mortier alumineux est fortement influencée par le rapport eau/mortier. Le phénomène de prise est accompagné par un dégagement de chaleur dû aux différentes réactions chimiques. Le comportement calorimétrique de la pâte du mortier présente des réactions exothermiques qui correspondent à la dissolution des anhydres, puis à la précipitation des hydrates.
- L'effet de l'addition de l'acide carboxylique sur les propriétés rhéologiques du mortier CH45 a été étudié. Nous avons trouvé que l'acide joue un double rôle : retardateur de prise et réducteur d'eau de gâchage du mortier étudié.
- L'effet ralentisseur de prise que joue l'acide est attribué à l'adsorption de l'espèce cationique qui retarde ainsi la réaction de dissolution.
- Il a été constaté que le comportement rhéologique des pâtes, gâchées avec ajout d'acide carboxylique, est Newtonien.
- La présence de l'acide (en faibles pourcentages) fait diminuer la viscosité de la suspension et améliore sa dispersion. Il induit également un effet positif sur la densification et le renforcement du matériau.
- Nous avons trouvé que les pâtes contenant respectivement 0 et 0,1%, de l'additif (acide carboxylique), présentent le même temps de prise et la même quantité d'eau nécessaire au gâchage. Par contre, une grande différence dans les viscosités, mesurées pour les deux cas, a été remarquée. Par conséquent, il est plus intéressant d'opter pour le taux de 0,1% d'acide.
- La perte en masse et les retraits augmentent avec l'augmentation de la température. Ce comportement est dû à l'évaporation de l'eau libre, la combustion des impuretés organiques et aux transformations microstructurales des phases présentes. Ces changements provoquent, aux hautes températures,

un fort retrait contraction volumique causé par le frittage.

- L'étude de la porosité ouverte, en fonction de la température, a montré que la structure reste poreuse (environ 42% pour les échantillons cuits à 1350°C). La densité varie au cours du traitement thermique, elle atteint une valeur de 1.64 g/cm³ pour le mortier cuit à 1350°C.

- Le taux de la phase amorphe est consistant dans le mortier cuit, il varie entre 10% et 35% environ, selon la température de cuisson. Cette forte quantité de phase vitreuse est due à la présence par excès de silice. La quantité et la composition chimique de cette phase amorphe influent sur les caractéristiques du matériau, plus particulièrement à haute température.

- Le processus d'hydratation du ciment alumineux semble suivre des étapes successives de dissolution-précipitation. Le comportement du mortier est très sensible aux conditions de cuisson. De nombreuses réactions chimiques des aluminates de calcium se produisent au cours du chauffage. À haute température, la cristallisation des phases CA et CA2 contribuent à l'obtention d'une meilleure densification améliorant ainsi la résistance mécanique.

Le frittage, à plus haute température, a tendance à améliorer les propriétés mécaniques à froid. Par contre, la faible viscosité de la phase amorphe influe négativement sur les propriétés à plus haute température.

Dans le deuxième volet, relatif à l'élaboration et la caractérisation du béton, les résultats les plus significatifs sont résumés dans les points suivants :

- Le béton optimisé est constitué de 45% de mortier, 45% de chamotte, dont la taille des grains varie entre 1.6 et 4 mm, et 10% de grains fins ($0.135\text{mm} < d < 1.25\text{mm}$). Les conditions optimales d'élaboration sont : un rapport eau/masse sèche, de 0.45, température de cuisson 1450°C, temps de maintien 2h.

- La caractérisation à froid du béton, en comparaison au mortier CH45, a montré une nette amélioration de la résistance mécanique en fonction de la température de cuisson.

- Les essais thermomécaniques effectués pour le béton, cuit à 1450°C durant 2 heures, ont montré que le maximum de résistance mécanique et du module d'élasticité sont obtenus dans l'intervalle des températures 700-900°C. Ce comportement est directement lié à l'évolution de la viscosité de la phase vitreuse présente dans les échantillons.

- Le comportement au fluage du béton réfractaire élaboré, dans le domaine des faibles contraintes (< 1.3 MPa), dépend sensiblement de la contrainte appliquée (l'exposant de contrainte n=1.25).

- Aux basses températures d'essai, le fluage semble moins sensible à la variation de la température, vu la faible énergie d'activation trouvée (172 KJ/mol).

- L'écoulement plastique de la phase vitreuse est le mécanisme principal qui

régit le comportement au fluage du béton réfractaire.

- A travers les différents essais thermomécaniques, le réfractaire élaboré peut être utilisé à des températures inférieures à 900°C sous des contraintes de flexion n'excédant pas 2.5 MPa.
- La résistance, du béton élaboré, à l'endommagement par fatigue thermique est très appréciable. Elle a été mise en évidence par une méthode acoustique et par des essais de compression. Nous avons trouvé que l'apparition de la première fissure a lieu après 60 cycles (chocs thermiques). La rupture totale des échantillons s'est produite après 80 cycles. Ces performances permettent de classer le béton élaboré dans la catégorie «très bon réfractaires».

A travers les différents résultats obtenus, d'autres recherches peuvent être menées afin d'améliorer les performances du béton élaboré. Les perspectives ci-dessous, méritent d'être approfondies par des études appropriées :

- Remplacer le mortier CH45 par un ciment alumineux élaboré à partir du calcaire (matière naturelle) et des scories d'aluminium (déchets industriels locaux).
- Maitriser la composition et la quantité de la phase vitreuse présente.

Références bibliographiques

« En vérité, le chemin importe peu
la volonté d'arriver suffit à tout. »
Albert Camus (1913-1960)

Bibliographie

- [02] *Conventional refractory castables by casting design and installation*. Manual of Thermal Ceramics, Inc, 2002.
- [Abbe 90] F. Abbé. *Fluage en flexion d'un composite SiC-SiC 2D*. PhD thesis, de l'universite de Caen, 1990. 188 p.
- [Abo 10] S. A. Abo-El-Enein, M. M. Abou-Sekkina, N. M. Khalil, and O. A. Shalma. "Microstructure and refractory properties of spinel containing castables". *Ceram. Inter.*, Vol. 36, pp. 1711–1717, 2010.
- [Abou 11] M. M. Abou-Sekkina, S. A. Abo-El-Enein, N. M. Khalil, and O. A. Shalma. "Phase composition of bauxite-based refractory castables". *Ceram. Inter.*, Vol. 37, pp. 411–418, 2011.
- [AFNO 06] A. française de normalisation (AFNOR). "NF EN 14647". In : *Boutique AFNOR pour : KERNEOS*, 2006.
- [Akse 02] C. Aksel. "The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina–mullite refractory materials". *Mater. Lett.*, Vol. 57, pp. 708–714, 2002.
- [Alex 05] M. Alexander and S. Midness. *Aggregates in concretes*. Edition Taylor & Francis, 2005. pp 16-23.
- [Alip 79] G. Aliprandi. *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*. Editions Septima, Paris, 1979. 612 p.
- [Alt 05] C. Alt, C. Parr, and F. Simonin. "Optimization of the rheology and setting characteristics of LCC at low temperatures". In : *Proceeding of UNITECR'05, Orlando*, 2005.
- [Alte 03] H. Altenbach. "Topical problems and applications of creep theory". *Int. Appl. Mech.*, Vol. 39, pp. 631–654, 2003.
- [Amra 11] B. Amrane, E. Ouedraogo, B. Mamen, S. Djaknoun, and N. Mesrati. "Experimental study of the thermo-mechanical behavior of alumina–silicate refractory materials based on mixture of Algerian kaolinitic clays". *Ceram. Int.*, Vol. 37, pp. 3217–3227, 2011.
- [Andr 14] K. Andreev, S. Sinnema, J. Stel, S. Allaoui, E. Blond, and A. Gasser. "Effect of binding system on the compressive behaviour of refractory mortars". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 34, pp. 3217–3227, 2014.
- [ASTM 00] *ASTM C832-00*. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, Pa, 2000.

- [ASTM 02a] *ASTM C125-02*. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, Pa, 2002.
- [ASTM 02b] *ASTM C305-99*. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, Pa, 2002.
- [ASTM 02c] *ASTM C401-91 R00*. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, Pa, 2002.
- [ASTM 02d] *ASTM C860-00*. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, Pa, 2002.
- [ASTM 03] *ASTM C807-03A*. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, Pa, 2003.
- [ASTM 98] *ASTM C 187-98*. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, USA, 1998.
- [Atki 96] P. Atkinson, F. Ettienne, and R. Mutch. "The Introduction of Monolithics in European Steel Ladles". In : *Int. Symp. On Advances in refractories for the metallurgical industries II, Montreal, Quebec*, 1996.
- [Auvr 03] J. M. Auvray. *Élaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle*. PhD thesis, de l'université de Liomges, 2003. 192 p.
- [Auvr 07] J. Auvray, C. Gault, and M. Huger. "Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castable". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 27, pp. 3489–3496, 2007.
- [Baku 00a] V. S. Bakunov and A. V. Belyakov. "Creep and Structure of Ceramics". *Inorganic Materials*, Vol. 36, pp. 1297–1301, 2000.
- [Baku 00b] V. S. Bakunov and A. V. Belyakov. "Role of Structural Characteristics in High-Temperature Creep of Ceramics". *Refract. Ind. Ceram.*, Vol. 41, pp. 9–10, 2000.
- [Bane 98] S. Banerjee. "Recent developments in monolithic refractories". *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 77, pp. 59–63, 1998.
- [Banf 91] P. F. G. Banfill and D. R. Kithing. *Use of a controlled stress rheometer to study the yield stress of oil well cement slurries*. 1991. pp 125-136.

- [Barr 94] P. Barret and D. Bertrandie. “hydration of aluminate cements”. In : *Advances in cement and concrete, Proc. of Engineering Foundation Conference, Durham, 1994*.
- [Bars 03] M. W. Barsoum. *Series in Materials Science and Engineering, Fundamentals of Ceramics*. Published by Institute of Physics, 2003. 612 p.
- [Baza 96] Z. P. Bazant and M. F. Kaplan. *Concrete at High Temperatures, Material properties and mathematical models*. Edition Pearson Education, 1996. 424 p.
- [Bena 13] F. Benali, M. Hamidouche, M. Kolli, N. Bouaouadja, and G. Fantozzi. “Effect of a Carboxylic Acid on Rheological Properties of a High Alumina Cement Mortar”. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, Vol. 32, pp. 49–57, 2013.
- [Bier 95] T. A. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa, and C. Marcelon. “Admixtures and their interactions with high range Calcium aluminate cement”. In : *Proc. UNITECR '95, Kyoto, Japan, Technical Association of Refractory Japan, 1995*.
- [Bier 96] T. A. Bier and C. Parr. “Admixtures with calcium aluminate cements and CAC based castables”. In : *Presented at the 28th Annual SA Ceramic Society Symposium, Johannesburg, Republic of South Africa, 1996*.
- [Blad 70] P. J. Bladock. “X-ray powder diffraction data for calcium monoaluminate and calcium dialuminate”. *J. Appl. Cryst.*, Vol. 3, p. 188, 1970.
- [Blan 98] C. R. Blanchard and R. A. Page. “The measurement of compressive creep deformation and damage mechanisms in a single-phase alumina, Part I Grain boundary sliding”. *J. Mater. Sci.*, Vol. 33, pp. 5037–5047, 1998.
- [Bocc 05] D. Boccaccini, C. Leonelli, M. Rivasi, M. Romagnoli, and A. Boccaccini. “Microstructural investigations in cordierite-mullite refractories”. *Ceram. Int.*, Vol. 31, pp. 417–432, 2005.
- [Brad 93] R. C. Bradt. “Elastic moduli, Strength and Fracture Characteristics of Refractories”. *Key Engineering Materials*, Vol. 88, pp. 165–192, 1993.
- [Brie 72] A. Briebach. “A review of refractory hydraulic cements”. *Trans Brit. Ceram. Soc.*, Vol. 71, pp. 153–158, 1972.
- [Bush 90] S. Bushnel-Watson and H. SHARP. “On the cause of the anomalous setting behaviour with respect to temperature of calcium aluminate cements”. *Cement Concrete Res.*, Vol. 20, pp. 677–686, 1990.

- [Cann 83] W. R. Cannon and T. G. Langdon. "Review Creep of ceramics, Part1 Mechanical characteristics". *J. Mater. Sci.*, Vol. 18, pp. 1–50, 1983.
- [Carb 97] X. Carbonneau. *Étude des propriétés thermomécaniques de mulite Zircon et de Zircon*. PhD thesis, de l'INSA de Lyon, 1997. 153 p.
- [Card 04] F. A. Cardoso, M. D. Innocentini, M. M. Akiyoshi, and V. C. Pandolfelli. "Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables". *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 24, pp. 2073–2078, 2004.
- [Carn 92] S. C. Carniglia and G. L. Barna. *Handbook of Industrial Refractories Technology : Principles, Types, Properties and Applications*. Noyes Publications, N. J. Park Ridge, 1992. pp 280-544.
- [Chak 90] I. Chakraborty, S. Narayanan, D. Venkateswaran, S. Biswas, and A. Chatterjee. "Effect of morphology on the hydration characteristics of high alumina cements A», Conference on Calcium Aluminate Cements". In : *Proceedings of the International Symposium R.J. Mangabhai Ed., Londres*, 1990.
- [Chat 72] G. I. Chatterjee and A. Zhmoidin. "Phase equilibrium diagram of the system calcium oxide-aluminum oxide-calcium fluoride". *J. Mater. Sci.*, Vol. 7, pp. 93–97, 1972.
- [Chen 00] D. Chen, M. E. Sixta, X. F. Zhang, L. C. D. Jonghe, and 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.*, Vol. 48, pp. 4599–4608, 2000.
- [Chua 86] T. J. Chuang. "Estimation of power-law creep parameters from bend test data". *J. Mater. Sci.*, Vol. 21, pp. 165–175, 1986.
- [Clav 84] B. Clavaud, J. P. Kiehl, and J. P. Radal. "A new generation of low cement castables". *Am. Ceram. Soc.*, Vol. 13, pp. 274–284, 1984.
- [Clav 90] B. Clavaud, J. P. Targe, and P. Menuier. "Les non-façonnés réfractaires à hautes performances en aciérie". *L'industrie Céramique*, Vol. 847, pp. 188–194, 1990.
- [Coll 09] B. Collignon. *séchage des bétons réfractaires : expérimentation, modélisation et influence d'un ajout de fibres polymères*. PhD thesis, de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. 219 p.

- [Cott 91] B. Cottin. *Historical and present day applications of calcium aluminate cements*. Ed. A. Nonat et J.C. Mutin, 1991. pp 9-100.
- [Criá 76] E. Criado, D. Estrada, and S. D. Aza. "Dilatometric study of the formation of CA2 and CA6 in cements and refractory concretes". *Bull. Sp. Ceram. Glass Soc.*, Vol. 15, pp. 319–321, 1976.
- [Ding 06] S. Ding, Y.-P. Zeng, and D. Jiang. "Thermal shock resistance of in situ reaction bonded porous silicon carbide ceramics". *Mater. Sci. and Eng. A*, Vol. 425, pp. 326–329, 2006.
- [Ding 93] D. R. Dinger and J. E. Funk. "Particle Packing, Part II". *Inter-ceram*, Vol. 42, pp. 150–152, 1993.
- [Doye 03] N. T. Doyen. *Étude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles*. PhD thesis, de l'université de Limoges, 2003. 136 p.
- [Dryd 00] J. R. Dryden. "On the creep in ceramics due to a viscous grain boundary phase". *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 48, pp. 2115–2135, 2000.
- [Edmo 88] R. N. Edmonds and A. J. Majumdar. "The hydration of mono-calcium aluminate at different temperatures". *Cement Concrete Res.*, Vol. 2, pp. 311–320, 1988.
- [El H 12] Y. El-Hafiane, A. Smith, T. Chartier, Y. Abouliatim, L. Nibou, and J. P. Bonnet. "Role of dispersant and humidity on the setting of millimetric films of aluminous cement prepared by tape casting". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 32, pp. 2103–2111, 2012.
- [Evan 00] P. C. Evangelista, C. Parr, and C. Revais. "Optimization of aluminate cement with 70castables". In : *Proce. Refractories Applications*, 2000.
- [Fabi 04] A. Fabio, C. Murilo, D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, and V. C. Pandolfelli. "Effect of curing times on the properties of CAC bonded refractory castables". *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 24, pp. 2073–2078, 2004.
- [Fant 00] G. Fantozzi, J. Chevalier, and C. Olagnon. *Creep of Ceramic Matrix Composites, volume 4*. 2000. pp 115-162.
- [Ferb 90] M. K. Ferber, M. G. Jenkins, and V. J. Tennery. "Comparison of Tension, Compression, and Flexure Creep for Alumina and Silicon Nitride Ceramics". *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 11, pp. 1028–1045, 1990.
- [Fett 92] T. Fett. "Measurement of Nonsymmetric Creep in Al_2O_3 with a Glass Phase". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, pp. 1691–1693, 1992.

- [Finn 66] I. Finnie. "Method for predicting Creep in Tension and Compression from Bending Tests". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 49, pp. 218–220, 1966.
- [Foga 06] E. Y. Fogaing. *Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires*. PhD thesis, de l'université de Limoges, 2006. 230 p.
- [for 08] *for the Determination of Refractoriness Under Load and Creep In Compression - product brochure*. Netzsch RUL/CIC Apparatus 421, TECHNOCID, Siège Groupe SIDER, Zone Supérieure Chaiba, Annaba, 2008.
- [Fu 96] Y. Fu, J. Ding, and J. Beaudoin. "Effect of different calcium aluminate hydrates on ettringite formation and expansion of high alumina cement-based expansive cement pastes". *Cement Concrete Res.*, Vol. 26, pp. 417–426, 1996.
- [Gajd 97] J. Gajda and T. D. M. Gee. "Elastic properties of a calcium aluminate cement based concrete". *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 76, pp. 81–85, 1997.
- [Garo 70] F. Garofalo. *Déformation et rupture par fluage*. Dunod-Paris, 1970. 256 p.
- [Gee 93] T. D. M. Gee. "High Temperature Deformation of Refractories". *Key Engineering Materials*, Vol. 88, pp. 123–164, 1993.
- [Gess 90] W. Gessner, S. Moehmel, and T. A. Bier. "Effects of the alumina quality on hydration and thermal behaviour of calcium aluminate/alumina mixes". In : *Conference on Calcium Aluminate Cements, Proceedings of the international symposium, R.J. Mangabhai Ed., Londres*, 1990.
- [Gett 96] R. Gettu, B. Mobasher, S. Carmona, and D. C. Jansen. "Testing of Concrete Under Closed-Loop Control". *Advan. Cem. Bas. Mat.*, Vol. 3, pp. 54–71, 1996.
- [Gilb 08] A. Gilbert, K. Kokini, and S. Sankarasubramanian. "Thermal fracture of zirconia–mullite composite thermal barrier coatings under thermal shock : A numerical study". *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 20, pp. 91–98, 2008.
- [Gime 01] N. Gimet. *Description des évolutions physico-chimiques d'un ciment alumineux au jeune âge et au cours de son vieillissement : caractérisation ultrasonore in-situ en mode infini et en réflexion*. PhD thesis, de l'université de Limoges, 2001. 201 p.
- [Gira 08] S. Giraud and J. Canel. "Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 28, pp. 77–83, 2008.

- [Gobe 04] S. Goberis and V. Antonovich. “Improving the structure and properties of a refractory castable containing porous chamotte fillers”. *Refract. Ind. Ceram.*, Vol. 45, pp. 360–363, 2004.
- [Gobe 05] S. Goberis, I. Pundene, V. Antonovich, and R. Stonis. “Physico-mechanical properties of medium-cement refractory castables containing chamotte-silicon carbide fillers tested for practical applications”. *Refract. Ind. Ceram.*, Vol. 46, pp. 333–337, 2005.
- [Goss 09] C. Gosselin. *Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials*. PhD thesis, l’école polytechnique fédérale de Lausanne, 2009. 234 p.
- [Gree 98] D. J. Green. *An Introduction to mechanical properties of ceramics*. Cambridge university press, UK, 1998. 336 p.
- [Gros 91] H. Gros. *Étude du comportement en fluage haute température de céramiques à base d’Alumine, Mullite et Zircon*. PhD thesis, de l’INSA de Lyon, 1991. 264 p.
- [Hafi 05] Y. E. Hafiane, A. Smith, J. P. Bonnet, and B. Tanouti. “Effect of a carboxylic acid on the rheological behavior of an aluminous cement paste and consequences on the properties of the hardened material”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 25, pp. 1143–1147, 2005.
- [Hage 04] I. G. Hage. *Comportement à haute température des bétons à haute performance-évolution des principales propriétés mécaniques*. PhD thesis, de l’École Nationale des Ponts et Chaussées et Ecole Polytechnique de Croatie, 2004. 112 p.
- [Hami 02] M. Hamidouche. *Étude de la résistance au choc thermique, à la fatigue thermique et au fluage des céramiques à base de zircon et de mullite*. PhD thesis, d’État, Université de Sétif (Algérie), 2002. 163 p.
- [Hami 03] M. Hamidouche, N. Bouaouadja, C. Olagnon, and G. Fantozzi. “Thermal shock behaviour of mullite ceramic”. *Ceram. Int.*, Vol. 23, pp. 599–609, 2003.
- [Hata 99] T. Hatakeyama and L. Zhenhai. *Handbook of Thermal Analysis*. Edition Willey, 1999. 471 p.
- [Hidb 97] P. Hidber, T. J. Graule, and L. J. Gauckler. “Influence of the dispersant structure on properties of electrostatically stabilized aqueous alumina suspensions”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 17, pp. 239–249, 1997.
- [Holl 71] G. W. Hollenberg, G. R. Terwilliger, and R. S. Gordon. “Calculation of stresses and strains in Four-Point Bending Creep Tests”. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 54, pp. 196–199, 1971.

- [Idek 08] J. H. Ideker. *Early–Age Behavior of Calcium Aluminate Cement Systems*. PhD thesis, of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy The University of Texas at Austin, 2008. 319 p.
- [Jin 14] S. Jin, H. Harmuth, and D. Gruber. “Compressive creep testing of refractories at elevated loads-Device, material law and evaluation techniques”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 34, pp. 4037–4042, 2014.
- [Joli 98] C. Jolicoeur and M. A. Simard. “Chemical admixture-cement interactions :Phenomenology and physico-chemical concepts”. *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 20, pp. 87–101, 1998.
- [Joue 01] C. A. Jouenne. *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Editions Septima, Paris, 2001. 657 p.
- [Jung 71] M. Jung. “Hydraulic properties of high-alumina cements”. In : *International Symposium on Refractory Concretes, Czechoslovakia*, 1971.
- [Kakr 07] M. G. Kakroudi. *Comportement thermomécanique en traction de bétons réfractaires : influence de la nature des agrégats et de l’histoire thermique*. PhD thesis, de l’université de Limoges, 2007. 174 p.
- [Kakr 08] M. Kakroudi, E. Y. F. M. Huger, C. Gault, and T. Chotard. “Effect of thermal treatment on damage mechanical behaviour of refractory castables : comparison between bauxite and andalusite aggregates”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 28, pp. 2471–2478, 2008.
- [Kakr 09] M. Kakroudi, M. Huger, C. Gault, and T. Chotard. “Anisotropic behaviour of andalusite particles used as aggregates on refractory castables”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 29, pp. 571–579, 2009.
- [Kame 89] S. Kamel. “Progress of monolithic refractories for recent 10 years in Japan”. In : *Proceeding of Unitecr 89*, 1989.
- [kaol 12] T. characterization of a fire clay refractory made of algerian kaolin. “Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics”. *An. Chim. Sci. Mater.*, Vol. 37, pp. 71–84, 2012.
- [Kasi 14] M. Kasiarová, P. Tatarko, P. Burik, J. Dusza, and P. Sajgalik. “Thermal shock resistance of Si_3N_4 and $Si_3N_4 - SiC$ ceramics with rare-earth oxide sintering additives”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 14, pp. 3301–3308, 2014.

- with rare-earth oxide sintering additives". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 14, pp. 3301–3308, 2014.
- [King 75] W. Kingery, H. Bowen, and D. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*. Second Edition John Wiley & Sons, 1975. 1032 p.
- [Koll 07a] M. Kolli, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, J. Chevalier, and G. Fantozzi. "Comportement mécanique d'un réfractaire à base de kaolin d'Algérie". *Revue Sciences Technologies et Développement (ANDRU)*, Vol. 1, pp. 150–161, 2007.
- [Koll 07b] M. Kolli, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, G. Fantozzi, and J. Chevalier. "Thermomechanical Characterization of a Refractory Based on a Kaolin Extracted from Djebel Debbagh (Algeria)". In : *10th Inter. Conf., Eur. Ceram. Soc., Berlin*, 2007.
- [Koll 08] M. Kolli. *Elaboration et caractérisation thermomécanique de réfractaires à base de kaolin DD3*. PhD thesis, en science, Université Ferhat Abbas Setif1, 2008. 156 p.
- [Kona 06] K. L. Konan. *Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. PhD thesis, de l'université de Limoges, 2006. 144 p.
- [Kopa 90a] J. E. Kopanda and G. M. Zura. *Alumina chemicals science and technology handbook*. Westervillen OH, American Ceramic Society, 1990. pp 171-183.
- [Kopa 90b] J. Kopanda and G. Maczura. *Production processes, properties, and applications for calcium aluminate cements*. in *Alumina Science and Technology Handbook Chemicals* L.D. Hart Ed., Westerville : Am. Cer. Soc., 1990. pp 171-183.
- [Kova 09] A. Kovalcikova, J. Dusza, and P. Sajgalik. "Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 29, pp. 2387–2394, 2009.
- [Krau 90] R. F. Krause and T. J. Chuang. "A test method for tensile creep of structural ceramics using flexure beams". In : *7th CIMTEC, Italy*, 1990.
- [Krie 04] L. Krietz. *Refractory castables*. 2004. pp 259-283.
- [Kulk 94] N. Kulkarni, B. Moudgil, and M. Bhardwaj. "Ultrasonic characterization of green and sintered ceramics : time domain". *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 73, pp. 83–85, 1994.
- [Kuma 03] S. Kumar, S. Das, and P. Dasgopodar. "Thermo-mechanical behaviour of low cement castables derived from mullite aggregates synthesised from beach sand sillimanite". *Ceram. Inter.*, Vol. 29, pp. 139–144, 2003.

- [Kurd 81] W. Kurdowski. *Poradnik technologa przemyslu cementowego*. Wydawnictwo Arkady, Warszawa, 1981. pp 128-131.
- [LanK 84] D. R. LanKar. "Properties, applications : slurry infiltrated fiber concrete (SIFCON)". *Concrete Inter.*, Vol. 6, pp. 44–47, 1984.
- [Lata 05] E. Lataste. *Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique*. PhD thesis, de l'INSA de Lyon, 2005. 179 p.
- [Late 05] B. A. Latella and T. Liu. "High-Temperature Young's Modulus of Alumina During Sintering". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, pp. 773–776, 2005.
- [Lea 04] F. Lea. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. réédité par Peter C. Hewlett, 4ième édition, 2004. pp 713-742.
- [Lee 00] W. E. Lee. *Comprehensive Composite Materials*. Elsevier Science Ltd, Volume 4, 2000. pp 1-23.
- [Lee 05] W. E. Lee and R. Moore. "Evolution of in situ refractories in the 20th century". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 1385–1410, 2005.
- [Lee 96] D. J. Lee. "Estimating Tensile Creep Rate of Ceramics from Flexure data". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 16, pp. 1377–1383, 1996.
- [Luec 95] W. E. Luecke, S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, R. E. Krause, and G. G. Long. "Cavitation contributes substantially to Tensile Creep in Silicon Nitride". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, pp. 2085–2096, 1995.
- [Malo 09] Z. Malou. *Étude de la rupture du verre sous des contraintes thermiques*. PhD thesis, en Science Université Ferhat Abbas Setif1, 2009. 166 p.
- [Mang 90] R. J. Mangabhai. *Calcium Aluminate Cements*. Chapman and hall, London, 1990. pp 39-241.
- [Mann 91] R. J. Mannheimer. "Laminar and Tabulent Flow of Cement Slurries in Large Diameter Pipe-a Comparison with Laboratory Viscosimeters". *J. Rheol.*, Vol. 35, p. 113, 1991.
- [Marz 04] H. Marzagui, M. Roosefid, T. Cutard, E. Ouedraogo, N. Prompt, and C. Deteuf. "Room temperature mechanical behaviour of two refractory castables". In : *Proceeding of the 4th international symposium on advances in refractories for the metallurgical industries, Hamilton, Canada*, 2004.

- [Mass 05] L. Massard. *Étude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice*. PhD thesis, de l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005. 212 p.
- [Meht 98] P. K. Mehta and G. Lesnikoff. "Conversion of $CaO.Al_2O_3.10H_2O$ to $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ ". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 54, pp. 210–212, 1998.
- [Mull 10] A. Muller. *Conversion et résistance en compression des ciments d'aluminate de calcium*. PhD thesis, Faculté des études supérieures de l'université de Laval, 2010. 211 p.
- [Munz 01] D. Munz and T. Fett. *Ceramics, Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Edition Springer-Verlag, Berlin, 2001. 298 p.
- [Myhr 95] B. Myhre and K. Sunde. "Alumina based castables with very low contents of hydraulic compound. Part I : The effect of binder and particle size distribution on flow and set". In : *Proc. UNITECR '95, Kyoto, Japan, Technical Association of Refractory Japan*, 1995.
- [Nako 09] K. Nakonieczny and T. Sadowski. "Modelling of thermal shocks in composite materials using a meshfree FEM". *Comp. Mater. Sci.*, Vol. 44, pp. 1307–1311, 2009.
- [Nevi 00] A. M. Neville. *Propriétés des bétons*. Edition Eyrolles, 2000. pp 125-147.
- [Nevi 95] A. M. Neville. *Properties of Concrete*. Edition Longman, London, 1995. 872 p.
- [Niro 09] K. Niroj. *Study of erosion resistance of ULCC based precast with indigenous high alumina cement*. PhD thesis, of The National Institute of Technology, Rourkela, 2009. 80 p.
- [Nish 84] A. Nishikawa. *Technology of monolithic refractories*. Plibrico Company LLC Corporate Headquarters 1010 N, 1984.
- [Nonn 99a] E. Nonnet. *Étude de la température ambiante à 1600 C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques*. PhD thesis, de l'université de Paris VI, 1999. 172 p.
- [Nonn 99b] E. Nonnet, N. Lequeux, and P. Boch. "Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 1575–1583, 1999.
- [Nour 13] M. Nouri-Khezrabad, M. Braulio, V. Pandolfelli, F. Golestani-Farda, and H. Rezaie. "Nano-bonded refractory castables". *Ceram. Inter.*, Vol. 39, pp. 3479–3497, 2013.

- [Ogac 06] A. A. Ogacho, O. A. Bernard, and F. W. Nyongesa. “Thermal shock behaviour of kaolinite refractory prepared using a natural organic binder”. *J. Mat. Sci.*, Vol. 41, pp. 8276–8283, 2006.
- [Oliv 09] I. Oliveira, F. Ortega, and V. Pandolfelli. “Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives”. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 35, pp. 1545–1552, 2009.
- [Opre 97] G. Oprea, T. Troczynski, and F. Esanu. “Rheology Studies on Bonding Systems for Self-Flow Refractory Castables”. In : *5th Unified International Technical Conference on Refractories- a Worldwide Technology (UNITECR'97), New Orleans, LA.*, 1997.
- [Oued 08] E. Ouedraogo and N. Prompt. “High temperature mechanical characterisation of an alumina refractory concrete for Blast Furnace main through. Part II : material behaviour”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 28, pp. 2867–2875, 2008.
- [Park 82] K. M. Parker and J. H. Sharp. “Refractory calcium aluminate cement”. *Brit. Ceram. Trans. J.*, Vol. 81, pp. 35–42, 1982.
- [Park 92] T. Parker. “Constitution of aluminous cement”. In : *Proce. Intern., Symposium chemistry of cement*, 1992.
- [Parr 01] C. D. Parr, H. Fryda, and R. Roesky. “Out of the mould and into the fire a new perspective on the optimisation of deflocculated castables”. In : *Kerneos France, Presented at the UNITECR'01, Cancun, Mexico*, 2001.
- [Parr 04] C. Parr, F. Simonin, B. Touzo, C. Wohrmeyer, B. Valdelièvre, and A. Namba. “the impact of calcium aluminate cement hydration upon the Properties of refractory castables”. In : *Presented at TARJ meeting, Ako, Japan*, 2004.
- [Parr 97] C. Parr, T. A. Bier, and E. Spreafico. “calcium aluminate cement (CAC) based castables for Demanding applications”. In : *présented in the 1st International seminar on Monolithic Refractory Materials, Tehran, IRAN*, 1997.
- [Peng 08] G. F. Peng, S. H. Bian, Z. Q. Guo, J. Zhao, X. L. Peng, and Y. C. Jiang. “Effect of thermal shock due to rapid cooling on residual mechanical properties of fiber concrete exposed to high temperatures”. *Const. Buil. Mater.*, Vol. 22, pp. 948–955, 2008.
- [Pial 09] P. Pialy. *Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité*. PhD thesis, de l'université de Limoges, 2009. 147 p.
- [Pivi 90] Y. E. Pivinskii. “Refractory concretes of a new generation : lowcement concretes and castable vibration-treated (vibrocast)

- thixotropic refractory bodies”. *All-Union Institute of Refractories*, Vol. 7, pp. 1–10, 1990.
- [Poir 03] J. Poirier. “Thermomechanical simulations of refractory linings”. *Refractories Applications and News*, Vol. 8, pp. 16–22, 2003.
- [Pros 69] L. Prost and A. Panilliac. “Hydraulically Setting Refractory Compositions”. No. French Patent 6934405, 1969.
- [Rabe 13] B. Rabehi. *Évaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh*. PhD thesis, en Science et génie des matériaux, Université M’Hamed Bougara-Boumerdes, 2013. 167 p.
- [Rama 02] V. S. Ramachandran, M. R. Paroli, J. J. Beaudoin, and A. H. Delgado. *Introduction to Non-Portland cement binders and concrete*. 2002. pp 362-369.
- [Redl 91] L. Redler. “Quatitative X–ray diffraction analysis of high alumina cements”. *Cem. And Con. Res.*, Vol. 21, pp. 873–884, 1991.
- [Refr 96] *Refractories, Carbon and Graphite Products : Activated Carbon*. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, 15.01, West Conshohocken, Pa, 1996.
- [Rett 85] A. Rettel, W. Gessner, D. Muller, and G. Scheler. “On the hydration of $CaAl_2O_4$ at various temperatures”. *Brit. Ceram. Trans. J.*, Vol. 84, pp. 25–28, 1985.
- [Reyt 07] M. Reytier, S. Chapuliot, S. Marie, and M. Nedelec. “Thermomechanical analysis of thermal shock fracture in the brittle/ductile transition zone - Part II : Numerical calculations and interpretation of the test results”. *Eng. Fract.e Mech.*, Vol. 73, pp. 283–295, 2007.
- [Robs 87] T. D. Robson. *Refractory Concrete*. American Concrete Institute Committee, 1987. 452 p.
- [Rocc 01] C. Rocco, G. V. Guinea, J. Planas, and M. Elices. “Review of the splitting-test standards from a fracture mechanics, Point of view”. *Cem. And Con. Res.*, Vol. 31, pp. 73–82, 2001.
- [Roos 06] M. Roosefid. *Étude du comportement thermomécanique de deux bétons réfractaires silico-alumineux :application au cas d’une poche d’aciérie*. PhD thesis, de l’institut national polytechnique de Grenoble, 2006. 272 p.
- [Sarp 02] H. Sarpoolaky, K. Ahari, and W. Lee. “Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories”. *Ceram. Inter.*, Vol. 28, pp. 487–493, 2002.

- [Sarp 02] H. Sarpoolaky, K. Ahari, and W. Lee. “Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories”. *Ceram. Inter.*, Vol. 28, pp. 487–493, 2002.
- [Scha 04] C. A. Schacht. *Refractories Handbook*. Edition Marcel Dekker, 2004. 217 p.
- [Scha 93] C. A. Schacht. “Thermomechanical Behavior of Refractories”. *Key Engineering Materials*, Vol. 88, pp. 193–218, 1993.
- [Schm 00] N. Schmitt, J. F. Hernandez, and V. Lamour. “Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable”. *Cement Concrete Res.*, Vol. 30, pp. 1597–1607, 2000.
- [Schm 02] N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, and J. Poirier. “Micromechanics applied to thermal shock behavior of refractory ceramics”. *Mechanics of Materials*, Vol. 34, pp. 725–747, 2002.
- [Scri 01] K. L. Scrivener. *Historical and present day applications of calcium aluminate cements*. In Calcium Aluminate Cements, Edited by R. J. Mangabhai and F. P. Glasser, 2001. pp 3-23.
- [Scri 04] K. L. Scrivener and A. Compas. *Calcium aluminate cements, Chapter 13*. In Lea’s Chemistry of cement and concrete, Ed. P. C. Hewlett, 2004. pp 713-782.
- [Scri 98] K. L. Scrivener and A. Compas. *cement and concrete*. 4th Ed. Edited by Peter C. Hewlette, 1998. pp 714-782.
- [Scri 99] K. L. Scrivener, J. L. Cabiron, and R. Letourneux. “High performance concretes from calcium aluminate cements”. *Cement Concrete Res.*, Vol. 29, pp. 1215–1223, 1999.
- [Shun 08] H. Shunsuke and Y. Kazuo. “Rheology and early age properties of cement systems”. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 38, pp. 175–195, 2008.
- [Sibi 11] A. Sibil. *Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircon* : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique. PhD thesis, de l’INSA de Lyon, 2011. 283 p.
- [Simo 00a] F. Simonin. *Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium*. PhD thesis, Thèse de doctorat, de l’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000. 160 p.
- [Simo 00b] F. Simonin, C. Ollagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, L. A. Diaz, and R. Torrecillas. “Thermomechanical Behavior of High-Alumina Refractory Castables with Synthetic Spinel Additions”. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, pp. 2481–2490, 2000.

- [Simo 01] F. Simonin, H. Elaqla, C. Olagnon, and G. Fantozzi. “Thermal conductivity and mechanical properties related to microstructure of a high alumina refractory castable”. *Silic. Ind.*, Vol. 66, pp. 33–39, 2001.
- [Simo 02] F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, and G. Fantozzi. “Room temperature quasi-brittle behaviour of an aluminous refractory concrete after firing”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22, pp. 165–172, 2002.
- [Sing 88] V. K. Singh and F. P. Glasser. “High temperature reversible moisture uptake in calcium aluminate, $Ca_{12}O_{33-x}(OH)_{2x}$ ”. *Ceram. Int.*, Vol. 14, pp. 59–62, 1988.
- [Smit 05a] A. Smith, A. E. Hafiane, Y. Bonnet, J. P. Quintard, and B. Tanouti. “Role of a Small Addition of Acetic Acid on the Setting Behavior and on the Microstructure of a Calcium Aluminate Cement”. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, pp. 2079–2084, 2005.
- [Smit 05b] A. Smith, Y. E. Hafiane, J. P. Q. A. Bonnet, and B. Tanouti. “Role of a small addition of acetic acid on the setting behavior and on the microstructure of a calcium aluminate cement”. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, pp. 2079–2084, 2005.
- [Snow 97] K. U. Snowden and E. G. Mehtens. “The calculation of the relaxed creep strain in four-bending tests”. *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 16, pp. 278–280, 1997.
- [Soro 05] J. Soro. *Elaboration par coulage en bande et caractérisation de composites fibreux à matrice à base de ciment alumineux*. PhD thesis, de l’université de Limoges, 2005. 128 p.
- [Soro 06] J. Soro, A. Smith, and C. Gault. “Thermomechanical characteristics of calcium aluminate cement and sand tapes prepared by tape casting”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 26, pp. 3799–3807, 2006.
- [Talt 78] P. K. Talty and R. A. Dirks. “Determination of tensile and compressive creep behaviour of ceramic materials from bend tests”. *J. Mater. Sci.*, Vol. 13, pp. 580–586, 1978.
- [Tayl 90] H. F. Taylor. *Cement chemistry*. Academic Press London, 1990. 491 p.
- [Torr 97] R. Torrecillas, G. Fantozzi, S. D. Aza, and J. S. Moya. “Thermomechanical behaviour of mullite”. *Acta. Mate.*, Vol. 45, pp. 897–906, 1997.
- [Trao 01] K. Traore, T. S. Kabre, and P. Blanchart. “Sintering of a clay-from Burkina Faso by dilatometry Influence of the applied load

- [Torr 97] R. Torrecillas, G. Fantozzi, S. D. Aza, and J. S. Moya. “Thermo-mechanical behaviour of mullite”. *Acta. Mate.*, Vol. 45, pp. 897–906, 1997.
- [Trao 01] K. Traore, T. S. Kabre, and P. Blanchart. “Sintering of a clay-from Burkina Faso by dilatometry Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate”. *Ceram. Inter.*, Vol. 27, pp. 875–882, 2001.
- [Vedu 99] R. V. Vedula, D. J. Green, and J. R. Hellman. “Thermal shock resistance of ceramic foams”. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 649–656, 1999.
- [Weav 85] E. P. Weaver, R. W. Talley, and A. J. Engel. “High Technology Castables”. *Adv. Ceram.*, Vol. 13, pp. 219–229, 1985.
- [Wohr 99] C. Wohrmeyer, C. Parr, and P. Chassaing. “The role of high alumina cement in spinel forming and spinel containing castables”. In : *Presented at the 13th International Conference on Refractories Prague*, 1999.
- [Zawr 01] M. Zawrah and N. Khalil. “Effect of mullite formation on properties of refractory castables”. *Ceram. Inter.*, Vol. 27, pp. 689–694, 2001.
- [Zhu 07] S. Zhu, S. Ding, H. Xi, Q. Li, and R. Wang. “Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics”. *Ceram. Int.*, Vol. 33, pp. 115–118, 2007.
- [Zura 95] G. M. Zura, M. Madono, G. Kriechbaum, and B. Sewell. “Low moisture regular corundum/spinel castables with superior properties”. In : *Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR)'95, Kyoto, Japan*, 1995.

الأطروحة : إنجاز و دراسة خرسانة حرارية التي تحتوي على الكاولين

المؤطر: حميدوش محمد

الإسم: فاروق

اللقب: بن علي

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة مختلف الخصائص، الفيزيائية، الميكانيكية والحراروميكانيكية لخرسانة حرارية المكونة من كاولين معالج حراريا وإسمنت أكسيد الألومنيوم. في البداية العمل قمنا بدراسة مميزات المواد الأولية المستعملة. بحيث قمنا بدراسة فيزيائية للإسمنت المقاوم للحرارة. كما درسنا خصائصه الميكانيكية. بعد ذلك قمنا بإنجاز الخرسانة الحرارية. كما قمنا باختيار الحرارة المناسبة للمعالجة حيث اقترحنا أنها تتم في 1400°C أو 1450°C .

بنية الخرسانة الحرارية المنجزة مكونة أساسا من الموليت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) مترابطة بطور زجاجي. المسامية المقاسة في العينات المنجزة تبلغ حوالي 40% من الحجم الكلي لها. هذه المميزات البنيوية أسهمت في دعم مقاومة الحراري المنجز للصدم والكلل الحراريين. الاختبارات الميكانيكية التي أجريت في درجات الحرارة العالية بينت أن المميزات الميكانيكية تتحسن في مجال الحرارة المتوسطة ($600^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$). هذا السلوك هو ناتج عن الطور الزجاجي الذي يسمح بنشوء جسور بين أطراف الشقوق. أما فيما يخص مقاومة التشوه بدلالة الزمن فإنها مرضية على العموم.

من خلال النتائج المحصل عليها يتبين أن الخرسانة المنجزة يمكن أن تستعمل كمادة لإنجاز بعض الأفران

كلمات مفتاحية: كاولين، خرسانة حرارية، إسمنت أكسيد الألومنيوم، حراريات، حراروميكانيكي، صدم حراري، تشوه.

Thesis : **Elaboration and characterization of a monolithic refractory based on kaolin**

Name : **Benali**, First name : **Farouk** Directed by : **Mohamed Hamidouche**

Abstract:

The aim of this work is to study the physical, mechanical and thermomechanical behaviour of a refractory concrete based on kaolin grogs and an aluminous cement.

Firstly, we characterized the raw materials. So we studied the physical properties of the aluminous cement. Then we studied its mechanical properties. After that, we have optimised the mixtures for elaboration of the concrete.

The structure is constituted of grains of mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) within a silica rich vitreous matrix. The porosity represents approximatively 40% of the total volume. These structural and microstructural characteristics are responsible of the good thermal choc and thermal fatigue resistances.

Mechanical tests conducted at high temperatures showed that the mechanical characteristics improve in the field of medium temperatures ($600^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$). This behaviour is the result of the glass phase, which allows the emergence of bridges in the cracks. The creep resistance is satisfactory.

Through the obtained results, we conclude say that the refractory concrete, can be used as insulation in some furnaces.

Key words: Kaolin, refractory concrete, aluminous cement, refractories, thermomechanical, thermal shock, creep.

Thèse : **Elaboration et caractérisation d'un réfractaire monolithique à base de kaolin**

Nom: **Benali**

Prénom: **Farouk**

Encadreur: **Mohamed Hamidouche**

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement physique, mécanique et thermomécanique d'un béton réfractaire élaboré à partir de la chamotte de kaolin et d'un ciment alumineux.

Dès le départ, nous avons caractérisé les matières premières utilisées. Nous avons les propriétés physiques et mécaniques du liant utilisé Lors de l'élaboration, nous avons optimisé la température de cuisson. Les traitements effectués aux températures 1400°C et 1450°C durant une heure engendrent de meilleures caractéristiques mécaniques aussi bien à froid qu'à chaud.

La structure est constituée de grains de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) liées avec une phase vitreuse. Le béton élaboré contient, selon la température de cuisson, une porosité totale autour de 40%. Les caractéristiques structurales et microstructurales du béton 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 ($600^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$). Ce comportement est du 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 béton élaboré peut servir comme isolant dans les fours.

Mots clés : Kaolin, béton réfractaire, ciment alumineux, réfractaire, thermomécaniques, choc thermique, fluage.

