UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé
FACULTE DE SCIENCE
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

N°

Thèse
Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitement de surface

Présentée et soutenue par

Mahdi GHASSEMI KAKROUDI

Le 27 Juin 2007

Comportement thermomécanique en traction de bétons réfractaires : influence de la nature des agrégats et de l'histoire thermique.

Thèse dirigée par : MM. Thierry CHOTARD et Marc HUGER

JURY :

Rapporteurs

M. T. CUTARD	Maître Assistant	CROMEP-ENSTIMAC, Albi
M. M. BOUSSUGE	Maître de Recherche	CM-ENSMP, Paris

Examinateurs

M. M. RIGAUD	Professeur	Ecole Polytechnique de Montréal
M. C. GAULT	Professeur des Universités	GEMH-ENSCI, Limoges
M. T. CHOTARD	Professeur des Universités	GEMH-Univ. Limoges
M. M. HUGER	Maître de Conférences	GEMH-ENSCI, Limoges

Invités

M. P. HUBERT	Société DAMREC, Glomel
M. C. DETEUF	Société TRB, Nesles

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université de Limoges au sein du laboratoire GEMH (Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes).

Je tiens tout d'abord à remercier l'Université de Tabriz et le Ministère des Sciences, de la Recherche et de la Technologie d'IRAN, pour le financement de ce travail.

Je remercie vivement, monsieur le professeur T. Chotard, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement.

A monsieur M. Huger, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.I., j'exprime ma gratitude pour ses conseils et ses encouragements qui, tout au long de ses trois années, ont largement contribué à l'avancée de ce travail.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à Monsieur, T. Cutard, (Maître assistant HDR, à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux et Monsieur M. Baussauge, (Maître de Recherches HDR à l'Ecole des Mines de Paris) de l'Ecole des Mines de Paris, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et de participer au jury.

Je remercie Monsieur le professeur M. Rigaud, de l'Ecole Polytechnique de Montréal, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

A Monsieur le professeur C. Gault, j'exprime mes remerciements pour leur aide et leurs conseils tout au long de ce travail et pour sa participation au jury.

Je remercie également Monsieur P. Hubert, directeur marketing technique de la société Damrec, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier la société TRB (Nicolas PROMPT et C. Deteuf) pour l'intérêt scientifique et technique qu'il a porté à cette étude, ainsi que pour la fourniture des matériaux étudiés.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de l'E.N.S.C.I., chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, ainsi qu'à Gilles, Edwige,

Ouziyine et Julien pour leurs amitiés, et pour la bonne ambiance qu’ils ont su apporter autour de moi.

Enfin, je dédicace ce travail à ma famille et plus particulièrement à mon épouse et ma fille qui m’ont toujours encouragé et soutenu dans les difficultés.

A mon épouse Zahra

A ma fille Melika

Table des matières

Introduction…….…….…....1

Chapitre 1 Etude bibliographique……..…….....3

1.1 Matériaux réfractaires……...5

1.1.1 Définition……...5

1.1.2 Matériaux réfractaires non-façonnés (monolithiques)……...5

1.1.3 Place des produits réfractaires dans l'industrie……6

1.1.4 Démarche d'optimisation des structures……9

1.2 Physico-chimie des bétons réfractaires……...…10

1.2.1 Principaux constituants……..……..10

1.2.1.1 Ciment alumineux……..…….….10

1.2.1.2 Agrégats……..……..12

1.2.1.3 Matrice……..13

1.2.2 Mécanismes d'hydratation……...14

1.2.3 Evolution en température……15

1.3 Comportement mécanique……..17

1.3.1 Introduction……..17

1.3.2 Compression instrumentée……...18

1.3.2.1 Difficultés expérimentales……18

1.3.2.2 Comportement type à température ambiante……18

1.3.2.3 Influence de la température……...19

1.3.3 Traction instrumentée……..20

1.3.3.1 Difficultés expérimentales……20

1.3.3.2 Comportement type à température ambiante……21

1.3.3.3 Influence de la température……...22

1.3.4 Propriétés d'élasticité……...23

1.3.4.1 Différentes techniques de mesure 25

1.3.4.2 Intérêts et limites des mesures de propriétés élastiques 27

1.3.5 Endommagement…….27

1.3.5.1 Aspect phénoménologique 27

1.3.5.2 Quantification..... 28

1.3.5.3 Energie de rupture 29

1.4 Conclusion de l'étude bibliographique……...30

Chapitre 2 Matériaux et techniques expérimentales……...……31

2.1 Introduction…….……33

2.2 Matériaux……33

2.2.1 Caractéristiques physico-chimiques des matières premières……...33

2.2.1.1 Ciment…… ……..33

2.2.1.2 Agrégats de bauxite…….……..33

2.2.1.3 Agrégats d'andalousite…….…….35

2.2.2 Bétons étudiés…….…….38

2.3 Techniques expérimentales « conventionnelles »….……..40

2.3.1 Dilatométrie…….……40

2.3.2 Microscopie électronique à balayage ….…….……40

2.3.3 Diffraction des rayons X…….….40

2.3.4 Technique ultrasonore…….……41

2.4 Développement spécifique d'un essai de traction à haute température…….…….42

2.4.1 Géométrie des éprouvettes……...43

2.4.2 Système d'alignement ……...43

2.4.3 Extensométrie……...44

2.4.4 Four haute température……47

2.4.5 Validation de l'essai de traction……...48

2.4.5.1 A température ambiante……48

2.4.5.2 A haute température……..49

2.5 Conclusion……..…51

Chapitre 3 Evolution microstructurales……...……53

3-1 Introduction……55

3.2 Synthèse des résultats antérieurs……55

3.2.1 Transformations microstructurales lors d'un cycle

thermique Jusqu'à 1500°C…….……...55

3.2.2 Endommagement associé au type d'agrégats……...58

3.2.2.1 Cas du béton à base de bauxite (Bau-UBTC) ..... .59

3.2.2.2 Cas du béton à base d'andalousite (And-BTC)..... 60

3.3 Etude spécifique sur l'andalousite……..61

3.3.1 Présentation détaillée……...61

3.3.1.1 Structure cristalline de l'andalousite 61

3.3.1.2 Anisotropie de dilatation 64

3.3.1.3 Effet dilatométrique associé au quartz 65

3.3.2 Evolution de l'andalousite en fonction de la température……67

3.3.2.1 Généralité sur la mullitisation 67

3.3.2.2 Mécanismes de mullitisation..... 68

3.3.2.3 Relation structurale entre la mullite formé et l'andalousite initiale 68

3.3.2.4 Cinétique de mullitisation 68

3.3.2.5 Microstructure de grain d'andalousite mullitisée..... 69

3.3.2.6 Comportement dilatométrique du monocristal
d'andalousite après mullitisation……..71

3.4 Contribution des agrégats à l'endommagement par différentiel de dilatation……71

3.4.1 Généralité dur l'endommagement par différentiel de dilatation dans le système
polyphasé……..72

3.4.2 Cas du béton Bau-UBTC…….74

3.4.3 Cas du béton And-BTC……75

3.4 Conclusion…….……77

Chapitre 4 Comportement mécanique à température ambiante…...……...…..79

4-1 Introduction…….81

4.2 Caractérisation des matériaux après stabilisation à 110°C…….81

4.3 Influence de traitement thermique préalable…….……..83

4.3.1 Cas du béton à base de la bauxite (Bau-UBTC)...……...…83

4.3.2 Cas du béton à base d'andalousite (And-BTC)……....85

4.3.3 Faciès de ruptures…….……87

4.4 Analyse quantitative des résultats de traction…….89

4.4.1 Module d'élasticité initial (E_0)…….…….……...91

4.4.2 Contrainte au pic (σ_{Pic})……...…….…….92

4.4.3 Déformation au pic (ε_{Pic})……...…….……..92

4.4.4 Caractère endommageable……...93

4.4.4.1 Evolution du module d'élasticité de déchargement (E_d^i)…….…….……94

4.4.4.2 Déformation résiduelle (ε^i_{res})……...……...……..96

4.4.4.3 Energie d'hystérésis (W^i_h)…….……...98

4.4.5 Energie de rupture (W_F)……...……....99

4-5 Conclusion……...…….101

Chapitre 5 Comportement mécanique en empérature…….……...……..103

5.1 Introduction…….……...…105

5.2 Influence de la température sur le comportement mécanique…...……..….105

5.2.1 Cas du béton Bau-UBTC……...…..……..…105

5.2.1.1 Résultats de traction……..……..…105

5.2.1.2 Corrélation avec les mesures à haute température issues de l'échographie ultrasonore……...…..……...……106

5.2.1.3 Confrontation aux mesures issues de traction réalisées à température ambiante après traitement thermique préalable……..……107

5.2.2 Cas du béton And-BTC…….…..…109

5.2.2.1 Résultats de traction…….…...109

5.2.2.2 Corrélation avec les mesures à haute température issues de l'échographie ultrasonore…….…..110

5.2.2.3 Confrontation aux mesures issues de traction réalisées à température ambiante après traitement thermique préalable……..……111

5.3 Analyse comparative des résultats de traction des deux bétons……112

5.3.1 Module d'élasticité initial (E_0)……...113

5.3.2 Déformation résiduelle (ε^i_{res})……..……...113

5.3.3 Contrainte au pic (σ_{pic})……...114

5.3.4 Déformation au pic (ε_{Pic})……115

5.3.5 Evolution de l'énergie à rupture (W_F) en fonction de la température……116

5.3.6 Analyse en relation avec la microstructure……117

5.4 Résultats complémentaires……121

5.4.1 Comportement sous chargement cyclique…….……121

5.4.2 Influence de l'histoire thermique……...……124

5.4.21 Cas du béton Bau-UBTC…….……125

5.4.2.2 Cas du béton And-BTC……..…126

5.5 Conclusion……127

Conclusion et perspectives.....129

Références……..135

Annexes……..……149

Introduction

L'industrie sidérurgique nécessite des matériaux spécifiques capables de répondre à un certain nombre d'exigences parmi lesquelles une bonne aptitude à résister aux sollicitations mécaniques et thermiques répétées. En effet, les matériaux ainsi sollicités sont susceptibles de ce dégrader prématurément et, donc, de conduire à la ruine des structures en service, entraînant des risques importants pour les opérateurs et des pertes de production significatives. Pour améliorer les performances de ces matériaux, il est impératif d'avoir une bonne vision de l'évolution de leurs propriétés thermomécaniques. Cette évolution peut résulter de leur état microstructural, lequel est nécessairement évolutif dans les conditions de service.

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

Les méthodes de conception modernes des structures réfractaires font largement appel à une démarche de modélisation numérique. Malheureusement, les outils utilisés prennent généralement mal en compte les comportements spécifiques des réfractaires, en particulier à haute température, et la connaissance des paramètres influents sur le plan thermomécanique relève encore trop souvent de l'empirisme (approche essai-erreur).

Le travail présenté ici a été effectué en marge du programme national de recherche PROMETHEREF qui regroupait trois partenaires industriels et cinq laboratoires de recherche publique. L'objet de notre étude porte sur le comportement thermomécanique de bétons réfractaires silico-alumineux et sur l'influence de la nature des agrégats.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le **premier chapitre** est une revue bibliographique. Nous exposerons le contexte industriel de l'étude et présenterons les comportements mécaniques types observés pour ces matériaux. La place des produits réfractaires dans l'industrie et le développement de ces matériaux sera présentée. Ensuite, les aspects

physico-chimiques et microstructuraux intervenant lors d'un traitement thermique seront abordés. Les comportements mécaniques types à température ambiante et à haute température seront également décrits.

Le **deuxième chapitre** porte sur la présentation des matériaux étudiés et de leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi que sur les techniques expérimentales mises en oeuvre. Pour l'étude du comportement mécanique, un nouveau moyen d'essai de traction à haute température a été spécifiquement développé. Cette partie constitue un point particulièrement important de ce travail compte tenu des difficultés expérimentales inhérentes à ce type d'essai.

Le **troisième chapitre** est consacré aux évolutions microstructurales fonction de la température, en relation avec les différentes transformations de phases intervenant au sein des matériaux. Dans un premier temps, les évolutions des propriétés d'élasticité des deux bétons, déterminées par la méthode ultrasonore lors de différents cycles thermiques et issues d'un travail précédent, seront résumées. Le comportement endommageable des deux bétons sera ensuite présenté. Dans en deuxième temps, une étude sur le rôle spécifique des agrégats d'andalousite dans le comportement endommageable du béton d'andalousite sera développée.

Le **quatrième chapitre** est essentiellement consacré à l'étude du comportement mécanique en traction à température ambiante des deux bétons réfractaires traités préalablement à différentes températures. Après une présentation des résultats obtenus en traction, une analyse quantitative de ces derniers sera réalisée sur la base des évolutions des propriétés d'élasticité déterminées par la méthode ultrasonore lors des différents cycles thermiques en relation avec les évolutions des microstructures observées.

Le **cinquième et dernier chapitre** de ce mémoire porte enfin sur l'étude des lois de comportement en traction déterminées à haute température. Les résultats seront ici également analysés en corrélation avec les évolutions du module d'Young obtenues par la technique d'échographie ultrasonore à haute température.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Matériaux réfractaires

1.1.1 Définition

D'un point de vue littéral, le mot réfractaire signifie "refuser de se soumettre". Réfractaire pour un matériau indique qu'il peut résister à de hautes températures. Cette aptitude pour un matériau peut-être caractérisée par sa résistance pyroscopique, c'est à dire la température à laquelle un échantillon du produit, soumis à une élévation graduelle de température dans des conditions normalisées, se ramollit et s'affaisse sous son propre poids. Sur cette base, la norme AFNOR NFB40-001 [1] définit les matériaux réfractaires comme étant des matières et produits, autres que des métaux et alliages, dont la résistance pyroscopique est supérieure au égale à 1500°C.

Dans la pratique, ces produits réfractaires sont le plus souvent composés d'oxydes (SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Cr_2O_3, ZrO_2, etc.) et/ou de non oxydes (SiC, Si_3N_4, BN, etc.), avec ou sans ajout de carbone. Ces matériaux sont essentiellement utilisés dans les "industries du feu" mettant en œuvre des procédés impliquant des températures élevées : sidérurgie, cimenterie, verrerie, production d'énergie, incinération des déchets [2-4].

1.1.2 Matériaux réfractaires non-façonnés (monolithiques)

Compte tenu de l'extrême variété des matériaux réfractaires disponibles, leur classification permet, dans une certaine mesure, de faciliter les échanges client-fournisseur. Cette classification peut être faite sur la base de leur nature chimique et minérale (réfractaires acides, basiques ou spéciaux), de leur compacité (produits denses ou isolants), de leur technologie de fabrication (produits frittés ou électrofondus) ou de leur forme à la livraison (produits façonnés ou non-façonnés) [5, 6].

Les produits façonnés se présentent sous la forme définitive dans laquelle ils seront mis en œuvre (briques ou pièces de forme). Leur élaboration fait que le produit a généralement vu un premier traitement thermique avant d'être mis en œuvre. Par contre, les produits non façonnés, le plus souvent livrés sous forme de mélange de matières premières sèches, diffèrent des briques du fait que leur mise en forme est réalisée in-situ et, donc, que le produit n'a vu aucun traitement thermique avant sa première utilisation.

L'avantage des réfractaires monolithiques réside dans l'économie d'énergie résultant de l'absence de cuisson initiale des produits et dans la rapidité de mise en œuvre permettant de limiter le temps d'immobilisation des outils de production lors des opérations de réfection. En outre, les produits non-façonnés permettent la réalisation de garnissages réfractaires sans joints (point généralement critique d'un garnissage) [7]. Même si, par le passé, les performances des produits monolithiques étaient souvent inférieures aux produits équivalents façonnés, les progrès réalisés au cours des quinze dernières années permettent aujourd'hui l'obtention de performances équivalentes, voire supérieures. Les réfractaires non-façonnés ont ainsi eu, durant la dernière décennie, une forte croissance au sein des produits réfractaires. Aujourd'hui, de plus en plus d'applications industrielles utilisent ce type de produits. D'ailleurs, pour les pays développés, ils représentent actuellement entre 40 et 50% de la masse totale des réfractaires [2, 8].

Le remplacement par des réfractaires non-façonnés de garnissages traditionnellement réalisés en produits façonnés se traduit par "une nouvelle façon de concevoir et de construire". Elle obéit à des impératifs économiques tels que les gains de main d'œuvre à la réalisation, la réduction du temps d'immobilisation lors de la construction (simplification pour les garnissages complexes) ou, encore, une plus grande souplesse concernant les délais de mise à disposition des non-façonnés (délais beaucoup plus courts pour ces produits en regard de ceux des façonnés où chaque commande est un cas particulier [9]).

1.1.3 Place des produits réfractaires dans l'industrie

La fonction principale des matériaux réfractaires est de permettre la production d'autres matériaux, tels que les métaux, les verres, les produits pétrochimiques ou encore les ciments. Ils sont utilisés pour leur propriété de résistance à haute température depuis l'âge de bronze [10]. Sans réfractaires, la plupart des développements scientifiques et technologiques des cent dernières années n'auraient pas eu lieu.

L'industrie réfractaire, par nécessité, a été développée en réponse aux demandes des industries, en particulier à celles du secteur sidérurgique qui, comme le montre la figure 1-1, utilisent actuellement de l'ordre de 70% des réfractaires commercialisés [11].

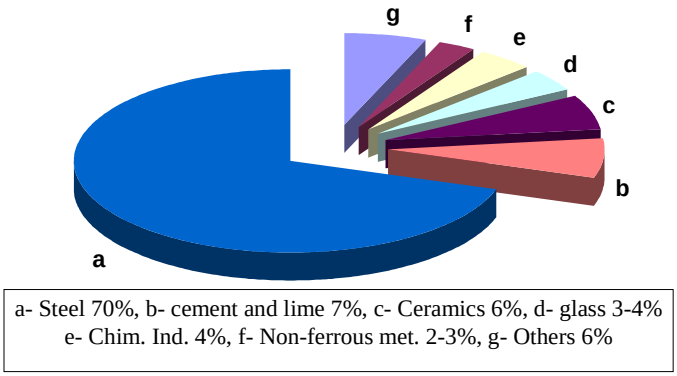
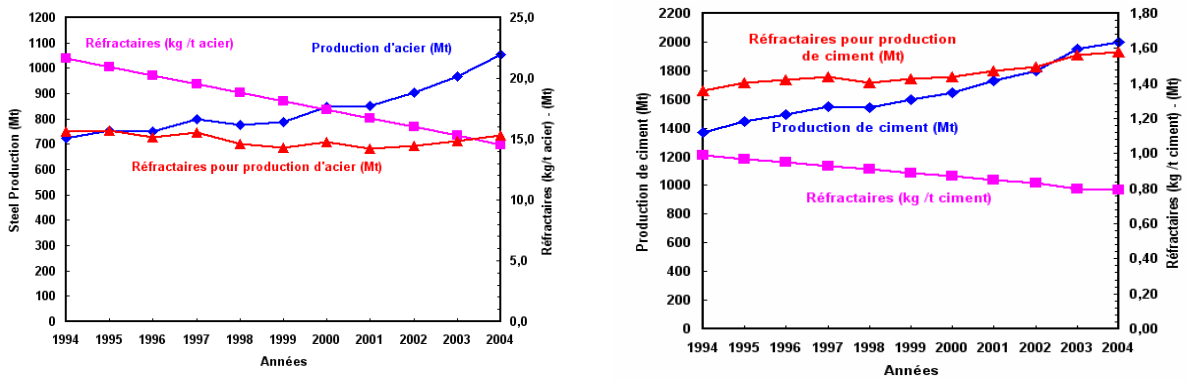


Figure 1-1 : Principaux secteurs utilisateurs de matériaux réfractaires [11].

La consommation de produits réfractaires résulte directement de la durée de vie des pièces qui est, elle-même, directement liée aux conditions d'utilisation des matériaux, souvent très critiques en sidérurgie. Ainsi, la durée de vie en service de certaines pièces peut être tantôt très courte (moins d'une heure en coulée continue de l'acier), ou tantôt très longue (plusieurs dizaines d'années en batterie de fours à coke) [2].

Compte tenu du poids de la sidérurgie dans la consommation de produits réfractaires, la demande mondiale est évidement étroitement liée à la production d'acier. Alors que cette dernière est restée relativement stable, autour de 700 millions de tonnes par an entre 1974 et 1994, le marché s'est développé rapidement depuis cette date pour atteindre 1129 millions de tonnes en 2005 (cf. Figure 1-2a), ceci principalement en raison de l'activité économique en Asie [12-14].



a b

Figure 1-2 : Evolution de la consommation de produits réfractaires associée à la production d'acier (a) et à la production de ciment (b) [14].

D'un autre coté, une plus grande maîtrise technologique des produits réfractaires a permis d'accroître régulièrement leur durée de vie dans les systèmes industriels, ce qui a permis, dans la même période, de réduire la consommation spécifique de réfractaires de 21,6 kg par tonne d'acier produite en 1994 à 14,5 en 2004. Ces valeurs moyennes mondiales recouvrent évidement une grande disparité selon le niveau technologique des pays considérés. A titre d'illustration, la Chine se situe aujourd'hui à environ 22 kg/t d'acier produite alors que le Japon et la plupart des pays occidentaux se situent à moins de 10 kg/t (cf. Fig. 1-3). Finalement, la demande mondiale en matériaux réfractaires pour le secteur sidérurgique est relativement stable aux environs de 15Mt/an (cf. Fig. 1-2a). De la même façon, l'industrie cimentière a présenté une forte augmentation de production sur la même période (cf. Fig.1-2b). La réduction de la consommation spécifique de réfractaires également observée dans ce secteur (d'environ 1 kg/t de ciment produite en 1994 à 0,79 kg/t en 2004) ne permet toutefois pas de compenser la progression de la demande correspondant à l'augmentation globale de la production de ciment. En définitive, la demande mondiale en matériaux réfractaires pour le secteur cimentière est en progression dans un marché relativement faible représentant environ de 1,6Mt/an (cf. Fig. 1-2b). Globalement, l'ensemble de la consommation mondiale de matériaux réfractaires est estimée à 22Mt/an dans un marché relativement stable en volume. Par contre, le contenu technologique des produits réfractaires progresse rapidement pour satisfaire des demandes de plus en plus pointues. Le marché mondial est estimé à 12 milliards €/ an [14].

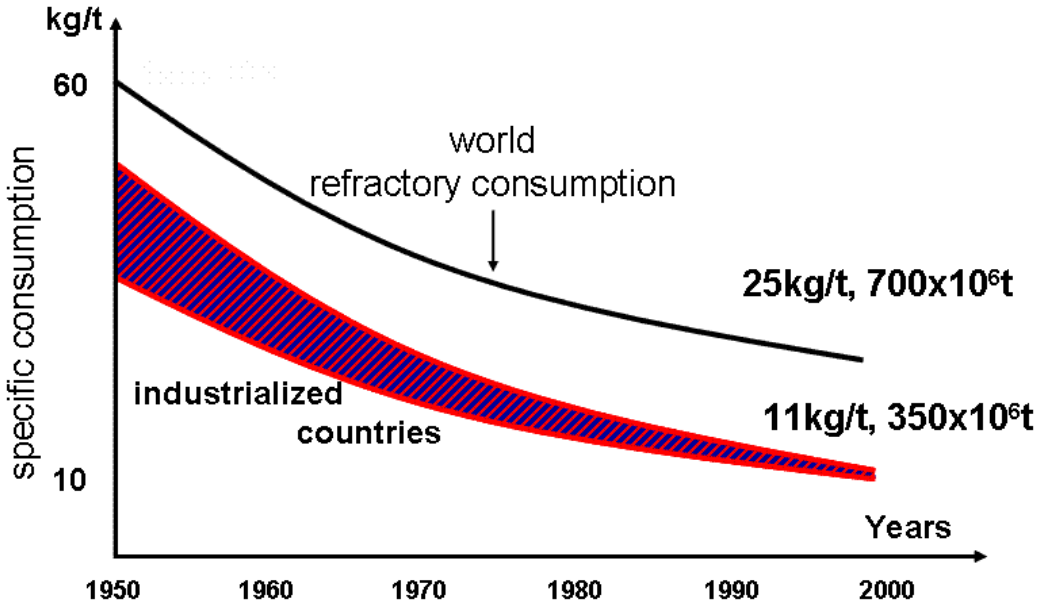


Figure 1-3 : Consommation de réfractaires dans l'industrie sidérurgique [15].

1.1.4 Démarche d'optimisation des structures

Par définition, les pièces ou structures réfractaires travaillent dans des conditions extrêmes faisant le plus souvent intervenir des hautes températures, des contraintes mécaniques, des gradients de température, des cycles thermiques, de la corrosion, de l'érosion, etc. En outre, les matériaux ont eux-mêmes fréquemment une microstructure évolutive qui implique des variations de propriétés au cours de leurs utilisations.

Dans de telles conditions, l'optimisation des outils industriels, bien que fondée sur des bases scientifiques sérieuses (thermochimie et thermomécanique entre autres) s'est aussi souvent appuyée sur une démarche empirique de type essai-erreur. Même si cette démarche de type itérative a, par le passé, permis des progrès incontestables, elle est aujourd'hui devenue inacceptable dans un marché fortement concurrentiel car elle implique des temps de réponse très longs (de plusieurs mois à plusieurs années) et, souvent, un risque industriel non négligeable. En effet, les répercussions d'une conception mal adaptée peuvent s'avérer un gouffre financier en cas de défaillance.

Dans une logique de maîtrise technique et financière, les utilisateurs souhaitent donc, de plus en plus, que les étapes de mise en œuvre soient précédées par une démarche plus prédictive. Les outils de simulation numérique prennent ainsi, depuis quelques années, une place de plus en plus importante dans l'optimisation des pièces et structures réfractaires. Le développement du calcul numérique résulte des possibilités qu'il offre en termes de :

- **description complète de la situation analysée** : obtention des champs spatio-temporels de température, de contraintes, de déformations au sein de l'ensemble des systèmes étudiés. Ceci est un avantage car, en conditions industrielles, il est rarement possible d'accéder à l'ensemble de ces différents champs. De plus, la connaissance des évolutions temporelles permet une meilleure analyse des phénomènes existants en facilitant notamment la liaison causes-conséquences;

- **modifications, améliorations et innovations potentielles** : la simulation du comportement en fonctionnement d'une nouvelle pièce peut en effet être effectuée sans avoir à la fabriquer. Il est ainsi possible de modifier aisément et autant que nécessaire, la géométrie, les conditions d'utilisation ainsi que l'ensemble des paramètres matériaux pouvant influencer le comportement des différents éléments concernés;

- **limitation du coût des études** : une fois le premier modèle générique construit et validé à partir de l'existant (modèle décrivant le comportement des pièces déjà en fonctionnement), l'influence des différents paramètres envisagés pour l'optimisation peut être quantifiée très rapidement pour un coût réduit;

- **réduction des risques industriels** : le test numérique préalable du comportement de pièces en développement limite fortement les risques d'incidents matériels et humains. Ceci est très appréciable, surtout dans des industries où il n'est pas possible d'éliminer tout risque d'accident, compte tenu du procédé et des conditions opératoires appliquées.

Toutefois, l'obtention de résultats réalistes en simulation numérique nécessite de nombreuses caractérisations afin d'alimenter en données fiables les codes de calcul. En effet, les matériaux réfractaires présentent souvent des comportements mécanique et thermique bien spécifiques :

- comportement mécanique non linéaire;

- forte dépendance des propriétés à la température;

- transformations de phases en fonctionnement, etc.

1.2 Physico-chimie des bétons réfractaires

1.2.1 Principaux constituants

Les bétons réfractaires sont constitués d'un mélange d'agrégats réfractaires de grande taille (pouvant atteindre plusieurs millimètres), de poudres fines (de taille micronique à submicronique), et d'un liant hydraulique. Le liant hydraulique, généralement un ciment alumineux, assure la tenue mécanique des matériaux à froid. Lors de la première utilisation du produit en température, cette liaison est progressivement remplacée par celles issues du frittage de l'ensemble des poudres fines (matrice).

1.2.1.1 Ciment alumineux

Les ciments Portland constituent le premier groupe du système CaO-Al_2O_3-SiO_2 (cf. Fig. 1-4). Ce sont les ciments utilisés largement en génie civil. Leur composition (C_3S, C_2S,

C_3A, C_4AF [1]) empêche toute utilisation à des températures supérieures à 500°C (diminution des propriétés mécaniques).

Le diagramme de phase prévoit, par contre, que les composés d'aluminate de calcium (sous-système CaO-Al_2O_3) sont plus appropriés pour des applications haute température que les composés du sous-système CaO-SiO_2. Ces ciments alumineux, ou encore ciments à haute teneur en alumine (HTA), furent introduits en France et aux Etats-Unis dans les années 1920 [6].

Au sein de cette famille de produits, une première composition, résultant de la fusion de bauxite et de calcaire, constitue le groupe des ciments fondus. Malgré une teneur en silice encore élevée, ils peuvent, en raison d'une quantité importante d'alumine, être utilisés pour des applications réfractaires (jusqu'à 1400°C).

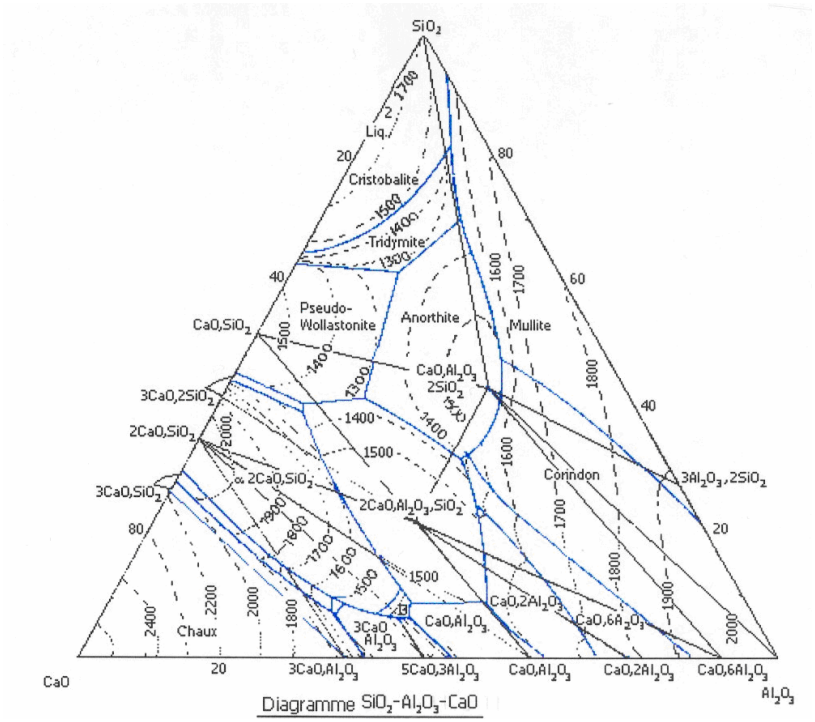


Figure 1-4 : Diagramme ternaire CaO-Al_2O_3-SiO_2 [16].

Introduits dans les années 1960, les ciments d'aluminate de calcium à haute pureté résultent du frittage à haute température de chaux et d'alumine. Ces ciments contiennent typiquement moins de 1% en masse d'impuretés en MgO, Na_2O, SiO_2 et Fe_2O_3.

1 Notation cimentière: C=CaO, A= Al_2O_3, S= SiO_2, F= Fe_2O_3

Parmi les différents aluminates de calcium existant, la plus grande réfractarité des phases riches en alumine (cf. figure 1-4) conduirait à les privilégier pour des applications hautes températures. Cependant, leur réactivité avec l'eau (cinétique d'hydratation) est d'autant plus grande que la teneur en chaux est élevée (cf. tableau 1-1). Le compromis souvent adopté consiste à favoriser la formation du monoaluminate de calcium (CA) lors de la fabrication du ciment [17].

Cette phase possède un point de fusion relativement haut (1600°C) et permet le développement de bonnes propriétés mécaniques pendant le temps d'hydratation relativement court disponible lors de la mise œuvre des bétons réfractaires. Bien que moins réfractaire, la phase (en faible quantité) $C_{12}A_7$ est malgré tout souhaitée pour accélérer la prise. Il est également intéressant de noter que la présence de CA_2, peu réactif lui même dans le mélange, permet d'augmenter la cinétique d'hydratation du CA [18].

Phases cimentaires	C_3A	$C_{12}A_7$	CA	CA_2	CA_6
C / A	3	1,7	1	0,5	0,2
Réactivité à 20°C	Très rapide	Rapide	Lent	Très lent	Aucun

Tableau 1-1 : Réactivité avec l'eau des différentes phases d'aluminate de calcium, d'après [19].

Non hydratable, CA_6 n'offre aucun intérêt dans la composition d'un ciment. Par contre, la présence d'alumine permet, lors du premier cycle thermique, de former du CA_2 et du CA_6 à partir de $C_{12}A_7$ et de CA et donc de rendre finalement le produit plus réfractaire.

1.2.1.2 Agrégats

Composant la plus «grosse» partie d'un béton réfractaire, les agrégats constituent par leur taille (jusqu'à plusieurs millimètres) et par leur quantité (de l'ordre de 70% en masse), le squelette du produit. Ils confèrent au béton l'essentiel de ses propriétés physiques (mécanique, thermique) et chimiques (corrosion).

Ces agrégats peuvent être d'origine naturelle, non-calcinés (andalousite ou zircon), ou calcinés (cyanite, bauxite, dolomie ou encore magnésie). Cependant, afin de s'affranchir des impuretés inévitablement présentes dans ces matières premières, pour l'obtention de meilleures propriétés à haute température, des agrégats d'origine synthétique peuvent également être utilisés. Il s'agit d'alumine tabulaire, d'alumine électrofondue (corindon blanc ou brun), de mullite synthétique, de spinelle ou encore de carbure de silicium [20, 21].

Par leur rigidité relativement élevée, les agrégats gouvernent le comportement mécanique des produits réfractaires dans lesquels ils interviennent (propriétés d'élasticité, loi de comportement, contrainte à rupture) et, par leur très faible surface spécifique liée à leur taille grossière, ils assurent une moindre réactivité vis à vis du milieu environnent (souvent corrosif). Le choix de la nature de ces agrégats dans un béton résulte d'un "savant compromis" entre les propriétés physiques requises (rigidité, dilatation, conduction thermique), la thermostabilité avec leur environnement (moindre réactivité avec d'autres phases en présence), le caractère néfaste de certaines impuretés (toujours plus ou moins présentes) et le coût tolérable sur le marché (fonction des performances attendues).

Une porosité (du béton) réduite étant garante de performances accrues, l'obtention de bonnes propriétés mécaniques nécessite le choix d'une granulométrie réfléchie pour les agrégats [22, 23]. Par le passé, les bétons réfractaires conventionnels, avec des granulométries d'agrégats non optimisées, devaient être mis en œuvre avec une proportion élevée de ciment (15 à 35% en masse) et une quantité importante d'eau de gâchage. Dans de telles conditions, l'eau, servant principalement à combler les interstices entre agrégats, est génératrice d'une quantité importante de porosité et la phase de déshydratation du ciment, lors de la première utilisation en température, conduit à un effondrement des propriétés mécaniques entre 300 et 800°C [7]. En outre, à haute température, la proportion élevée de chaux, en générant beaucoup de phase vitreuse avec les impuretés des agrégats, diminue la réfractarité du produit.

1.2.1.3 Matrice

La formulation de bétons réfractaires à haute performance passe également par la conception d'une matrice (classe granulométrique typiquement inférieure à 200µm) adéquate autour des agrégats [24]. Elle complète l'empilement granulaire des agrégats dans la partie fine et est le lieu de l'essentiel des évolutions physico-chimiques du béton, de la mise en œuvre à la première montée en température.

Les démarches d'optimisation de l'empilement granulaire s'appuient principalement sur les modèles proposés par Furnas en 1920 [25] et Andreasen en 1931 [26], puis revus par Funk et Dinger en 1992 [27]. Ces modèles analytiques, qui visent à obtenir une compacité maximale d'un mélange de poudres, conduisent à la définition d'un coefficient q, caractéristique de la distribution granulométrique, qui doit alors, dans la version la plus récente, suivre l'expression suivante :

$$\text{CPFT}\,(\%) = 100 \times \left(\frac{\mathrm{D}^q - Ds^q}{Dl^q - Ds^q} \right) \qquad \textbf{Equation 1-1}$$

avec CPFT exprimant le pourcentage volumique cumulatif de particules plus fines que le diamètre D, Ds et Dl les dimensions de la plus petite et de la plus grande particule, respectivement.

Des simulations numériques ont montré que le maximum de compacité du système était atteint pour une valeur théorique de 0,37 du coefficient q. En pratique, une valeur plus faible, correspondant à une plus grande proportion de petites particules, est généralement nécessaire pour une augmenter la mobilité au sein de l'empilement granulaire (comportement rhéologique du mélange). Ainsi, un coefficient q typiquement compris entre 0,21 et 0,31 est généralement choisi pour l'élaboration des bétons réfractaires.

Dans cet objectif d'optimisation de la compacité, les progrès ont, dans un premier temps, consisté à remplacer une partie du ciment par des particules ultrafines d'argile, d'alumine ou de microsilice [16, 28]. D'un point de vue rhéologique, les propriétés exceptionnelles de cette microsilice (particules submicroniques de forme sphérique), permettent, dans une certaine mesure, de la substituer à l'eau pour assurer une bonne viscosité du mélange [29]. Par ailleurs, une adjuvantation très appropriée a également permis d'abaisser considérablement la demande en eau de gâchage nécessaire pour la mise en œuvre.

Depuis les années 1970, les progrès ainsi réalisés ont conduit au développement de nouvelles générations de bétons réfractaires, caractérisés par une faible teneur en ciment et une faible demande en eau. Par convention, la teneur totale en CaO contenue dans le béton permet de les classer comme suit [30] : les bétons dits à basse teneur en ciment (BTC) (teneur en CaO de 1 à 2,5%) et les bétons dits à ultra-basse teneur en ciment (UBTC) (teneur en CaO de 0,2 à 1%) [31, 32].

1.2.2 Mécanismes d'hydratation

En présence d'eau, le phénomène de prise des ciments alumineux résulte de la capacité d'hydratation des phases CA, CA_2 et $C_{12}A_7$ pour produire graduellement différentes phases hydratées [33]. L'hydratation du ciment alumineux a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [34-37]. Même si CA_2 et $C_{12}A_7$ sont actifs dans ce phénomène de prise, celui-ci

résulte principalement de l'hydratation du monoaluminate de calcium (CA) présent majoritairement au sein du ciment [38, 39].

L'hydratation de CA est régie par un mécanisme de dissolution-précipitation. Trois étapes distinctes peuvent être identifiées : la dissolution des grains anhydres, la nucléation des germes hydratés et la précipitation des hydrates. La première étape de dissolution se traduit par une augmentation importante de la concentration en ions calcium et aluminium dans l'eau jusqu'à ce qu'un point de saturation soit atteint. Après cette phase, il s'en suit une période d'induction (nucléation) pendant laquelle les germes atteignent une taille et quantité critiques pour ensuite précipiter [40, 41].

La température et le temps sont des paramètres importants qui influent directement sur le degré d'hydratation des phases anhydres et sur la nature des produits obtenus [42]. Ainsi, à basse température (<15°C), CAH_{10} est la principale phase obtenue [43, 44]. Entre 15°C et 30°C, CAH_{10} est précipité avec les phases C_2AH_8 et AH_3 sous forme amorphe [45]. Au-dessus de 30°C, C_2AH_8 et AH_3 sont formés ensemble et sont rapidement convertis en C_3AH_6 et en gibbsite (AH_3) cristallisée. La transformation des phases métastables CAH_{10} et C_2AH_8 en hydrates stables, C_3AH_6 et AH_3, fonction soit de la température, soit du temps, correspond au phénomène de conversion [46]. Cette étape est généralement assurée, au laboratoire, par un étuvage à 110°C des échantillons à étudier afin de les stabiliser.

1.2.3 Evolution en température

Pour comprendre le rôle du ciment alumineux dans les bétons réfractaires, il est d'abord nécessaire de considérer les réactions qui interviennent lors du premier traitement thermique, notamment pendant le processus de déshydratation, puis de relier ces réactions aux propriétés physiques du béton [28, 47].

La figure 1-5 présente l'évolution des phases cimentaires en fonction de la température de traitement thermique. Dans un premier temps, tous les hydrates formés pendant l'hydratation des phases cimentaires sont convertis en hydrates stables C_3AH_6 et AH_3, seuls présents après 48h à 110°C. Puis, entre 250 et 300°C, la gibbsite et C_3AH_6 sont convertis en phases anhydres, notamment en $C_{12}A_7$ [33]. Généralement, la limite d'utilisation du béton à base de ciment alumineux est la perte de rigidité dans le domaine de température intermédiaire allant de 300°C à 900°C. Dans ce domaine, le lien hydraulique est détruit et la

liaison céramique n'est pas encore développée. Les propriétés mécaniques sont réduites au minimum dans cette gamme [48, 49].

La cristallisation de la phase CA intervient à 900°C, et réagit ensuite avec l'alumine libre pour former CA_2 à partir de 1100°C. A des températures supérieures à 1400°C, CA_6 peut se former en présence d'une quantité importante d'alumine, généralement introduite sous forme fine dans la matrice des bétons [50].

D'après le système ternaire C-A-S, la présence de silice est également susceptible de générer des phases à bas point de fusion de type anorthite CAS_2, ou gehlenite C_2AS entre 1400°C et 1500°C [51, 52].

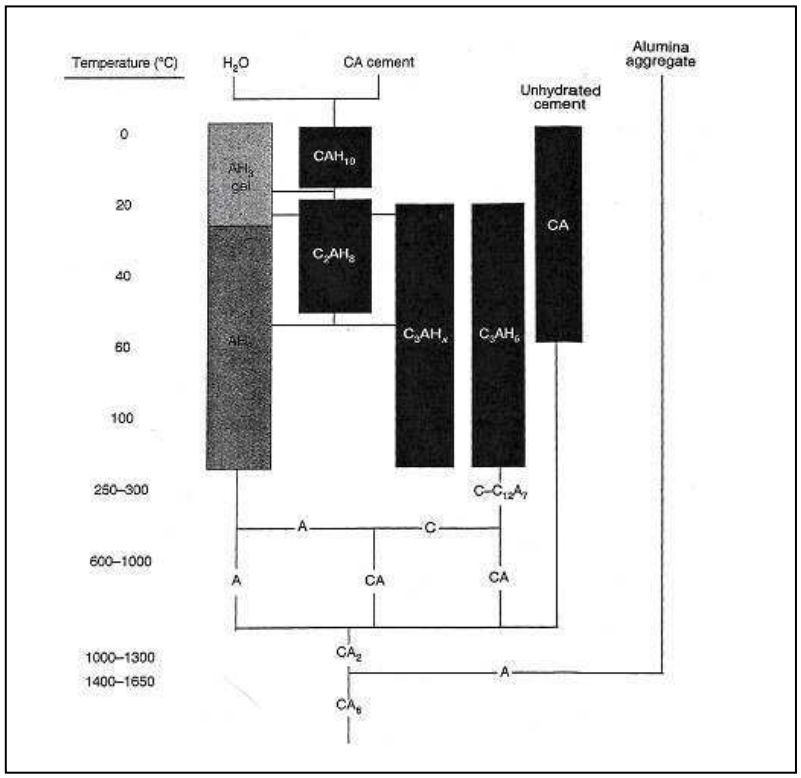


Figure 1-5 : Diagramme schématique de l'hydratation et de la déshydratation du ciment alumineux [50].

Par ailleurs, les agrégats eux-mêmes peuvent être le lieu de différentes transformations effectives influençant, parfois à manière positive, le comportement mécanique à haute température des bétons. L'andalousite, par exemple, se transforme à partir de 1250°C en un composite constitué d'environ de 20% d'un verre riche en silice et 80% de mullite, qui contribue à l'amélioration du comportement des produits à haute température.

1.3 Comportement mécanique

1.3.1 Introduction

La caractérisation mécanique des matériaux réfractaires doit être effectuée sur des éprouvettes de grandes dimensions représentatives du produit, ceci en raison de la taille millimétrique des hétérogénéités.

En outre, il est également primordial de connaître ces propriétés à la température d'utilisation. Cependant, les données généralement mentionnées sur les fiches techniques des fournisseurs ne concernent, bien souvent, que les propriétés mesurées à température ambiante, après traitement thermique. Les caractérisations mécaniques à chaud sont en effet très difficiles à mettre en œuvre. Nous nous proposons, ici dans cette partie introductive, d'énumérer les propriétés mécaniques issues des essais utilisés couramment par les réfractoristes, essais faisant appel à des procédures normalisées [53].

- **La contrainte à rupture en flexion** (modulus of rupture M.O.R.) est la propriété mécanique la plus caractérisée chez les réfractoristes. Cette grandeur est généralement déterminée par la rupture d'une éprouvette parallélépipédique lors d'un essai de flexion trois points. Ce test peut être adapté pour la caractérisation à haute température, ce qui permet de définir la contrainte à rupture en flexion à chaud du matériau (hot modulus of rupture, H.M.O.R.) selon la norme ASTM C-357.

- **La contrainte à rupture en compression** (crushing strength, ASTM C-133). Cette grandeur est déterminée par la rupture d'une éprouvette cylindrique ou cubique lors d'un essai de compression uniaxiale.

- **La température d'affaissement sous charge** caractérise la température pour laquelle le matériau s’est déformé de 0,5% au cours d'une montée en température sous une contrainte constante de compression de 0,2 MPa.

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

Le comportement mécanique des matériaux réfractaires, souvent disponible qu'à température ambiante, résulte ainsi généralement d'essais de flexion trois points et de tests de compression. Cependant, le recours de plus en plus fréquents aux calculs par élément finis pour modéliser le comportement thermomécanique de pièces dans les conditions d'utilisation, nécessite aujourd'hui la connaissance précise, en température, des propriétés d'élasticité et des lois de comportement mécanique des matériaux pour les intégrer dans les codes de calculs.

De plus, le caractère très hétérogène de ces matériaux, associé à des liaisons matricielles relativement faibles, donne souvent lieu, même à basse température, à un comportement mécanique fortement non linéaire et souvent négligé dans la modélisation par manque de données expérimentales. En effet, l'accès à ces lois de comportement complexes requiert des moyens d'essais sous sollicitation uniaxiale (traction ou compression) difficiles à mettre en œuvre de façon "propre" (sans flexion parasite) et disposant d'une instrumentation très précise pour réaliser les mesures de déformation (extrêmement faibles).

1.3.2 Compression instrumentée

Compte tenu des faibles résistances mécaniques en traction (typiquement quelques MPa) généralement observées sur les matériaux réfractaires, la conception des outils dans lesquels ils interviennent vise généralement à privilégier des sollicitations en compression. Les essais de compression uniaxiale tiennent donc une place importante dans la caractérisation mécanique de ce type de produits.

1.3.2.1 Difficultés expérimentales

L'obtention d'une sollicitation purement uniaxiale impose un alignement parfait de l'éprouvette avec l'effort appliqué ainsi qu'un chargement uniforme et maximal dans la partie utile de l'éprouvette [54]. L'essai de compression nécessite un bon parallélisme des faces des plateaux avec celles de l'échantillon. La minimisation de la résistance au frottement sur les faces d'appui conduit souvent, par ailleurs, à intercaler un lubrifiant.

1.3.2.2 Comportement type à température ambiante

Un travail sur le comportement mécanique en compression de bétons réfractaires a été réalisé dans le cadre du programme PROMETHEREF. La figure 1-6 illustre le résultat d'un essai de compression sous charge cyclique sur un béton réfractaire à base de bauxite [55].

On peut distinguer les différentes phases du comportement du béton. Tout d'abord, la contrainte augmente linéairement par rapport à la déformation, représentant le comportement élastique du matériau. Ensuite, la contrainte progresse de façon non linéaire par rapport à la déformation jusqu'au pic. Lors de cette phase, un réseau de microfissures commence à se développer parallèlement à la sollicitation de compression.

Au-delà du maximum de contrainte, la courbe présente une phase post-pic correspondant à un comportement de type adoucissant lié au développement de fissures macroscopiques.

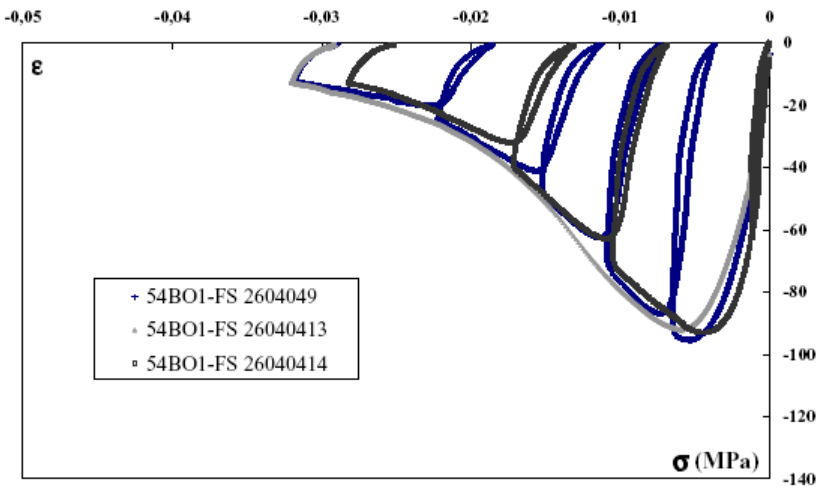


Figure 1-6 : Courbes relatives au comportement cyclique d'un béton réfractaire à base bauxite en compression simple [55].

1.3.2.3 Influence de la température

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 irrémédiable des réactions chimiques (déshydratation) et microstructurelles (rupture de cohésion) se produisant [56, 57].

La figure 1-7 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.

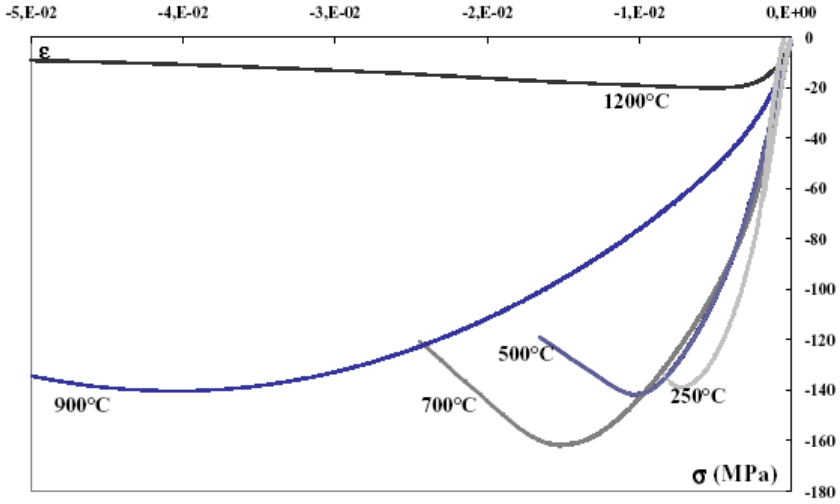


Figure 1-7 : Comportement mécanique en compression à différentes températures pour un béton réfractaire à base de bauxite [55].

Pour les hautes températures, ici au dessus de 900°C, le matériau présente une transition vers un comportement plastique. Les bétons présentent un comportement élasto-visco-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 la sollicitation [58, 59].

1.3.3 Traction instrumentée

L'essentiel des ouvrages réfractaires, comme pour ceux de génie civil, sont conçus afin de privilégier des sollicitations de compression. Néanmoins, pour le domaine d'application nous concernant, les gradients thermiques (transitoires ou stationnaires) peuvent générer des sollicitations de traction non négligeables. La caractérisation des matériaux réfractaires en traction devient de plus en plus nécessaire, dans la mesure où leur rupture en traction intervient pour des niveaux de contrainte beaucoup plus faibles qu'en compression.

1.3.3.1 Difficultés expérimentales

Comme pour l'essai de compression, un alignement parfait de l'éprouvette avec l'effort appliqué est requis. Ce point est ici, par contre, plus critique, dans la mesure où les niveaux de contraintes à rupture sont beaucoup plus faibles [59]. Le très bas niveau de déformation à rupture constaté pour ces matériaux nécessite, par ailleurs, une très grande précision des extensomètres, ou plus généralement des capteurs de déplacement utilisés (optique, laser, etc.).

Une autre problématique de la mesure réside dans la position relative entre les points de contact de chacun des extensomètres et la zone de localisation de la déformation. Si cette dernière intervient entre les points de mesures, les extensomètres enregistrent alors une déformation apparente rendant compte du comportement moyen du matériau. Si la localisation se produit en dehors de la zone de utile, les mesures extensométriques peuvent par contre devenir très délicates à interpréter.

Enfin, le comportement post-pic s'avère toujours difficile à observer compte tenu de la localisation de l'endommagement et du développement d'une macrofissure généralement instable, menant à la rupture brutale du matériau.

1.3.3.2 Comportement type à température ambiante

Le comportement mécanique des bétons réfractaires en traction uniaxiale a été peu étudié. Simonin et al [57] ont observé un comportement non linéaire**.** Les résultats de Marzagui [61], dans le cadre du programme PROMETHEREF [62], ont mis en évidence, sur deux bétons alumineux, un comportement linéaire en début de chargement, suivi par un comportement non-linéaire avec endommagement jusqu'à rupture. La figure 1-8 présente les résultats obtenus lors d'un essai de traction uniaxiale sur un béton à base d'andalousite traité préalablement à différentes températures. L'endommagement en traction passe par deux étapes : un endommagement diffus au début de la non linéarité suivi par un effet de localisation.

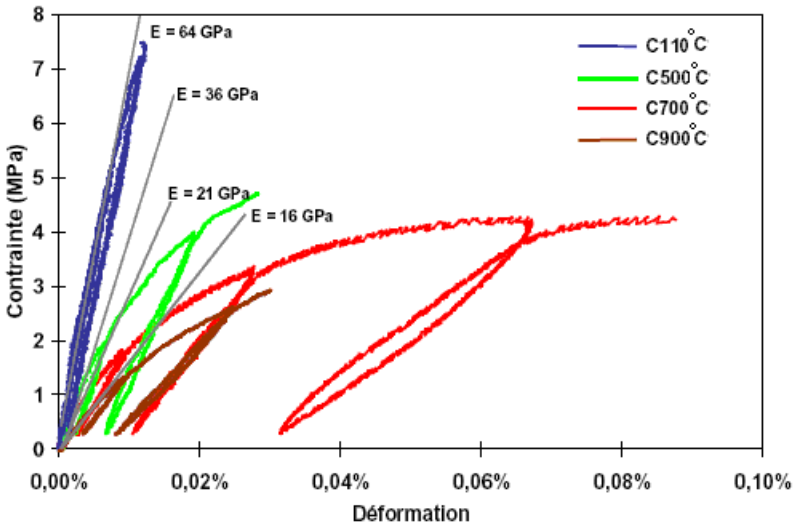


Figure 1-8 : Courbes contrainte-déformation en traction d'un béton réfractaire à base d'andalousite obtenues après traitement thermique préalable à différentes températures [61].

Les cycles de charge-décharge permettent d'observer l'endommagement progressif du matériau, lequel se traduit par une diminution des propriétés d'élasticité et par des déformations résiduelles dues à la non re-fermeture des microfissures [63, 64]. On observe également le développement de boucles d'hystérésis. Ce phénomène peut être lié au frottement entre lèvres des microfissures au cours de la fermeture puis de la réouverture de celles-ci [63, 65].

Dans d'autres études [50, 52], la déshydratation est considérée comme la première source d'endommagement due au traitement thermique. La figure 1-9 présente une comparaison du comportement mécanique du béton et de la matrice avant et après déshydratation pour un béton alumineux [66]. Entre 110°C et 450°C une chute du module d'élasticité est observée et le comportement initial évolue vers un comportement non linéaire endommageable.

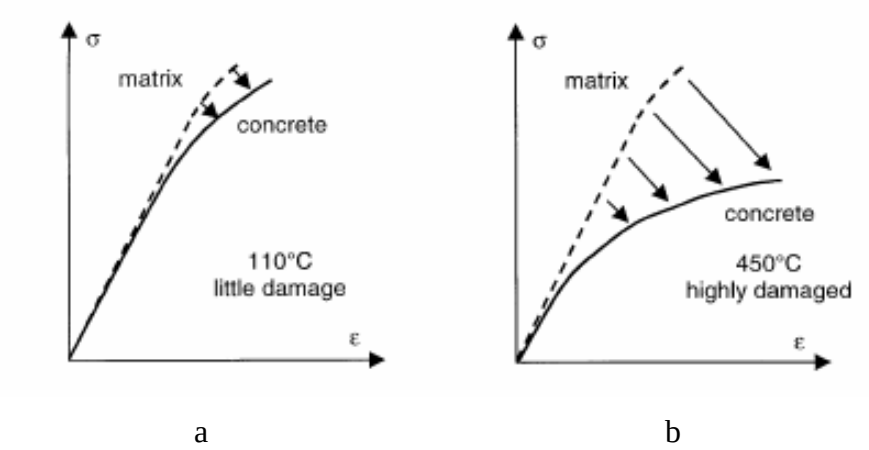


Figure 1-9 : Comportements en traction du béton et de la matrice (béton alumineux) pour deux températures différentes de traitement thermique : a) 110°C, b) 450°C [66].

On peut noter ici que l'étape de déshydratation des phases cimentaires affecte beaucoup plus les propriétés mécaniques du béton que celles de la matrice seule [67-69].

1.3.3.3 Influence de la température

Une des caractéristiques des bétons réfractaires est leur forte sensibilité aux traitements thermiques. On est alors conduit à caractériser ces matériaux après différents cycles de traitement thermique. La figure 1-8 montre le caractère linéaire élastique du comportement du matériau traité à basse température et insiste sur une évolution fortement non linéaire de ce comportement en fonction de la température de traitement thermique.

La comparaison des courbes obtenues en traction pour un béton réfractaire traité à 1300°C et testé à température ambiante et celle d'un même béton testé à 1300°C (cf. Fig. 1-10), présente une différence de comportement très importante. Pour l'essai réalisé à haute température, la déformation au pic est nettement supérieure et le matériau présente un comportement plastique. Ce type de comportement est lié à la présence de phases vitreuses de faible viscosité, associées ici à d'autres phénomènes de déformation tels que la diffusion sous contrainte entre particules fines et à l'endommagement. Deux phénomènes mécaniques, endommagement et viscoplasticité se produisent et rendent le comportement des réfractaires dépendant du temps [57].

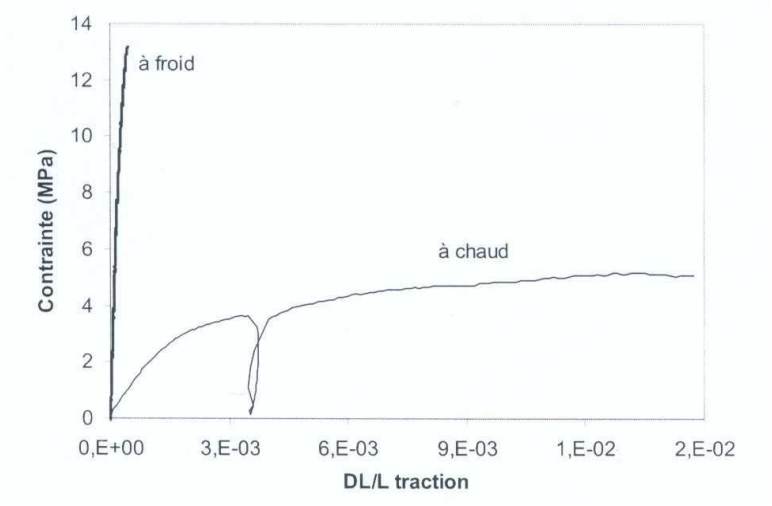


Figure 1-10 : Comparaison du comportement en traction obtenu à température ambiante (à froid) après traitement thermique à 1300°C et à haute température (1300°C) pour un béton alumineux [57].

1.3.4 Propriétés d'élasticité

Dans le cas des réfractaires hétérogènes, même si les lois de comportement mécanique sont souvent plus complexes que celles de l'élasticité linéaire, la connaissance des modules d'élasticité est néanmoins nécessaire lorsqu'on se limite à des sollicitations n'induisant que de faibles déformations. De plus, les calculs effectués à haute température impliquent la détermination des paramètres d'élasticité dans cette même gamme de températures.

Les différentes grandeurs caractérisant l'élasticité d'un matériau à l'échelle macroscopique sont généralement déterminées à partir de l'étude du comportement d'une éprouvette soumise à une contrainte de traction ou de compression uniforme, ou à un essai de cisaillement simple suivant des directions bien définies [70].

Les modules d'élasticité (le module d'Young E et le module de cisaillement G), permettent de décrire le comportement macroscopique d'un matériau homogène isotrope soumis à une sollicitation mécanique simple [71, 72].

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

$$\mathbf{E} = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} \qquad \textbf{Équation 1-2}$$

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

$$\mathbf{G} = \frac{\sigma_{12}}{\varepsilon_{12}} \qquad \textbf{Équation 1-3}$$

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

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \qquad \textbf{Équation 1-4}$$

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

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \qquad \textbf{Équation 1-5}$$

Dans le cas des réfractaires hétérogènes, objet de notre étude, les modules d'élasticité sont une combinaison extrêmement complexe de plusieurs paramètres. Ceci est dû au fait que ces matériaux se composent habituellement de plusieurs phases différentes, cristallines et vitreuses, ainsi que de nombreux pores et microfissures. Calculer une valeur moyenne fiable de ces modules devient extrêmement difficile, compte tenu des différentes contributions de chacune des phases solides, des pores, et des microfissures, et de la superposition des effets [73]. Plusieurs méthodes d'estimation des propriétés d'un matériau hétérogène à partir de

celles de ses constituants existent et sont souvent basées sur des considérations géométriques simplifiées.

1.3.4.1 Différentes techniques de mesure

Le module d'élasticité (E) peut être mesuré statiquement ou dynamiquement. Les trois techniques les plus communes pour mesurer statiquement ce paramètre sont les essais de traction, de compression et de flexion. Les deux techniques, basées sur la méthode dynamique, sont la mesure de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores et la mesure de la fréquence de résonance.

Le module d'Young "statique" est déterminé à partir de la pente des courbes contrainte-déformation. Dans le cas des matériaux hétérogènes, l'évaluation de ce module, pour de faibles niveaux de charge, est rendue difficile car elle est tributaire d'une bonne appréciation du pied de courbe [74]. De plus, dans le cas des réfractaires, la dissymétrie des comportements en traction et en compression rend difficile l'évaluation du module d'Young à partir d'essais de flexion [75, 76].

En conséquence, les résultats présentent souvent une dispersion dans les valeurs de ce module, évalués à partir de plusieurs essais mécaniques statiques, en traction, compression et en flexion [77, 78].

Pour un matériau homogène, la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation est facilement identifiable et on peut aisément calculer le module d'élasticité initial grâce à la pente de cette partie linéaire. Cependant, il peut être plus difficile de caractériser cette partie linéaire pour un matériau hétérogène tel qu'un béton. On considère parfois comme le module d'élasticité statique, soit le module d'élasticité sécant (E_s), défini comme pente de la ligne reliant l'origine et un point donné (à 1/3 ou 1/4 de la valeur de la résistance à rupture) sur la courbe de contrainte-déformation, soit le module d'élasticité tangent (E_t), défini comme pente d'une tangente à la courbe contrainte-déformation en chaque point.

L'application des deux autres techniques dynamiques, mesure de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores et mesure de la fréquence de résonance, a progressé significativement depuis plusieurs décennies. Le principe de la mesure de la vitesse des ondes ultrasonores est basé sur la propagation d'ondes mécaniques longitudinales ou transversales afin de déterminer directement E et G.

En échographie ultrasonore, l'onde qui se propage dans le matériau correspond à une sollicitation induisant des niveaux de déformation très faibles. Le module d'élasticité "ultrasonore" correspond donc à celui qui est mesuré au pied de la courbe de comportement mécanique, dans la partie linéaire, lorsque la déformation subie par le matériau est encore faible.

Dans le cadre de mesures réalisées "proprement", les valeurs de module d'élasticité déterminées par technique ultrasonore et à partir d'essai de traction ou de compression sont généralement proches [79]. Par ailleurs, la vitesse de sollicitation peut influer sur la valeur du module d'élasticité mesuré. Compte tenu de cette dépendance à la vitesse de sollicitation, les valeurs du module, souvent plus faibles en flexion (ou en traction), correspondent en fait à des "modules apparents"[80]. Elles sont donc fréquemment inférieures à celles issues de mesures ultrasonores [81] et encore plus à haute température lorsque des phénomènes de visco-plasticité interviennent [82, 83].

Padgett (cf. Fig. 1-11) a comparé le module d'élasticité dynamique au module d'élasticité statique pour trois types différents de briques à base d'alumine (HA_1, HA_2 et HA_3) [84].

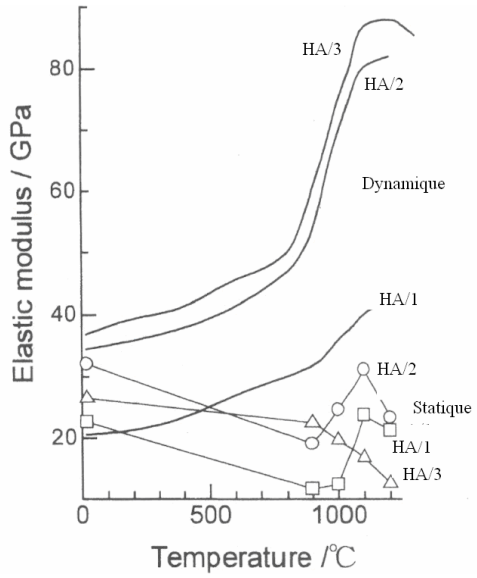


Figure 1-11 : Comparaison de l'évolution du module d'Young déterminé par deux méthodes différentes (statique et dynamique) pour trois briques à base d'alumine [84].

A titre d'illustration, les modules d'élasticité statiques, mesurés ici à température ambiante et à haute température, représentaient respectivement environ le tiers et le dixième de ceux mesurés dynamiquement.

1.3.4.2 Intérêts et limites des mesures de propriétés d'élasticité

La "prédiction" à terme des lois de comportement mécanique à haute température, à partir des seules évolutions du module d'élasticité, nécessitera d'établir des corrélations avec les lois de comportement mécanique à haute température en traction et en compression. De plus, la détermination des évolutions de module en température présente un grand intérêt pour la compréhension des évolutions microstructurales des matériaux réfractaires en service.

La mesure du module d'élasticité, qu'elle soit issue de techniques statiques ou dynamiques, est importante pour mieux appréhender le comportement des réfractaires et notamment en température. Toutefois, cette seule mesure du module n'est pas suffisante pour rendre compte, de la manière la plus précise possible, du comportement complexe et non linéaire de ces matériaux qui peuvent évoluer d'un comportement élastique vers un comportement élasto-plastique puis élasto-visco-plastique en fonction de la température.

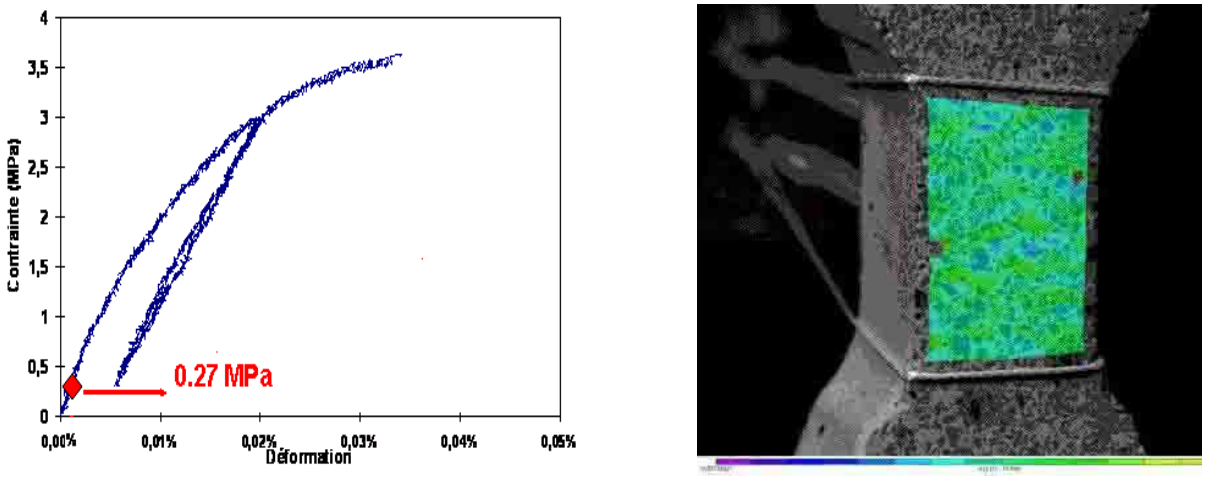
1.3.5 Endommagement

L'endommagement, présent initialement après les traitements thermiques, se développe également sous chargement mécanique, ceci induisant une augmentation de la non linéarité sur la courbe contrainte-déformation. Il est d'abord caractérisé par une microfissuration diffuse, essentiellement à l'interface matrice-agrégats (zone la plus faible du matériau), mais aussi dans la matrice. Il est probable que l'endommagement soit initialement distribué de manière homogène, puis se localise dans des zones plus grande densité de défauts [59]. Ainsi, les microfissures coalescent et mènent à la formation d'une macrofissure qui gouverne la rupture du matériau [85, 86].

1.3.5.1 Aspect phénoménologique

Il a été constaté précédemment que l'endommagement issu d'un essai de traction dans un béton réfractaire se développe d'abord de façon diffuse au début de la non linéarité, et se localise ensuite sous la forme d'une macrofissure. Les résultats d'Hicham Marzagui [61] montrent la localisation des déformations par la technique de stéréo-corrélation lors de ce type d'essai. Les figures 1-12 et 1-13 présentent les cartographies de deux champs de déformation pour deux niveaux différents de contraintes appliquées.

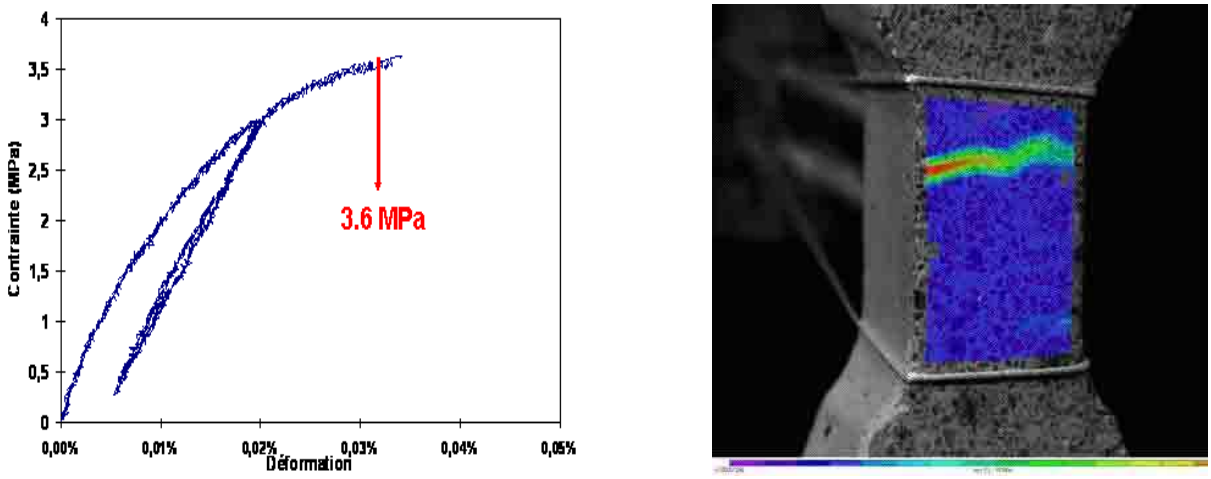
A faible niveau de contrainte (cf. Fig. 1-12a), la répartition des valeurs au sein du champ de déformation est relativement homogène (cf. Fig. 1-12b).



a b

Figure 1-12 : a) Courbe contrainte-déformation en traction d'un béton à base d'andalousite traité à 700°C, b) champ de déformation associé visualisé par stéréo-corrélation à la surface d'une éprouvette en début de chargement (σ ≈ 0,27 MPa) [61].

Peu avant la rupture (cf. Fig. 1-13a), la distribution du champ de déformation n'est plus homogène, le phénomène de localisation de l'endommagement apparaît avec le développement d'une macrofissure (cf. Fig. 1-13b).



a b

Figure 1-13 : a) Courbe contrainte-déformation en traction d'un béton à base d'andalousite traité à 700°C, b) champ de déformation associé visualisé par stéréo-corrélation à la surface d'une éprouvette en fin de chargement (σ ≈ 3,6 MPa) [61].

1.3.5.2 Quantification

Afin de modéliser le comportement élastique endommageable des matériaux, Kachanov introduit la notion de variable d'endommagement D et de contrainte effective $\overline{\sigma}$

[87]. La variable d'endommagement D traduit la décroissance de rigidité qui résulte de la présence d'un réseau de défauts au sein du matériau [88] :

$$E = E_0 (1 - D) \qquad \text{Équation 1-6}$$

Où E_0 est le module d'élasticité du matériau sain, E le module d'élasticité du matériau endommagé et D la variation d'endommagement qui varie de 0 (matériau sain) à 1 (matériau complètement endommagé). La notation de contrainte effective $\overline{\sigma}$, traduit elle, la contrainte σ rapportée à la section résistant effectivement aux efforts appliqués pour un même niveau de déformation [89].

$$\overline{\sigma} = \frac{\sigma}{(1-D)} \qquad \text{Équation 1-7}$$

1.3.5.3 Energie de rupture

Pour prédire la propagation de fissures, Griffith s'appuie sur des principes thermodynamiques [90]. Il stipule qu'un défaut préexistant peut se propager dès lors que la réduction d'énergie de déformation consécutive à la propagation de la fissure est au moins égale à l'augmentation d'énergie engendrée par la création de nouvelles surfaces de défaut [91, 92].

L'énergie nécessaire à la propagation de fissures est relativement faible (de l'ordre de $10 J/m^2$) dans les matériaux fragiles.

Afin de contrebalancer ces faibles valeurs, il est alors généralement souhaitable de favoriser le développement des très grandes surfaces de défaut.

L'énergie finalement nécessaire pour atteindre la rupture est souvent quantifiée par l'aire sous la courbe charge-déplacement, puis normalisée par la surface de rupture (seule mesurable). Le travail ou l'énergie de rupture s'exprime donc par l'équation 1-8 :

$$\textbf{Travail à rupture } W = \frac{\int p.du}{2A} \qquad \text{Équation 1-8}$$

Où p est la charge, u le déplacement et A est la surface de rupture. Généralement, les valeurs du travail à rupture des réfractaires varient environ d'environ $10 J/m^2$ (réseau de microfissures très peu développé) à plus de $150 J/m^2$ (réseau de microfissures très étendu) [93].

1.4 Conclusion

L'utilisation des réfractaires monolithiques dans diverses industries (sidérurgie, cimentaire, etc.) augmente régulièrement depuis les vingt dernières années. Les matériaux réfractaires sont soumis à différentes sollicitations d'origines chimique, thermique et mécanique, dont il faut tenir compte afin de prévenir l'usure en service. La connaissance du comportement de ces matériaux sous de telles sollicitations est nécessaire, pour une meilleure compréhension des mécanismes susceptibles de provoquer la ruine prématurée des structures.

Les propriétés physiques et mécaniques d'un béton réfractaire sont fortement dépendantes de la température. Ceci est provoqué principalement par les effets microstructuraux associés aux différentes transformations physico-chimiques comme, par exemple, la déshydratation du ciment alumineux présent. Le béton a un comportement complexe, difficile à représenter par une seule loi macroscopique homogène. Cette difficulté vient notamment de sa forte hétérogénéité d'une part, et, d'autre part, d'un aspect composite dû à l'existence des agrégats, et d'autres constituants contenus dans la matrice (ciment, microsilice, etc.).

Parmi les différents essais mécaniques, la traction s'avère essentielle pour accéder aux lois de comportement sous sollicitation uniaxiale nécessaires à la mise en œuvre d'une modélisation numérique pour l'optimisation du dimensionnement des pièces et structures réfractaires.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

2.1 Introduction

Dans une première partie de ce chapitre, nous présentons les matériaux réfractaires étudiés et leurs caractéristiques physico-chimiques qui nous ont été fournies par le fabricant (société TRB). Dans le cadre du programme PROMETHEREF, deux bétons réfractaires ont été caractérisés. Le premier, à basse teneur en ciment et à base d'andalousite et l'autre, à ultra basse teneur en ciment et à base de bauxite.

Une deuxième partie sera ensuite dédiée à la présentation des techniques expérimentales mises en œuvre pour les caractérisations chimiques, thermiques et mécaniques de ces matériaux En particulier, un nouveau moyen d'essai mécanique en traction à haute température, développé dans le cadre de ce travail, sera présenté.

2.2 Matériaux

L'étude a été menée sur deux familles de bétons réfractaires silico-alumineux, à basse et à ultra basse teneur en ciment. Ces matériaux sont destinés à la sidérurgie, et plus particulièrement à la poche d'acier comme, par exemple, la couche de durée qui est constituée d'une structure monolithique réfractaire de 100mm d'épaisseur en béton ultra basse teneur en ciment à base d'andalousite ou de bauxite [94]. Les deux bétons étudiés dans ce travail sont : un béton réfractaire à base d'andalousite et à basse teneur en ciment (And-BTC) et un béton réfractaire à base de bauxite et à ultra basse teneur en ciment (Bau-UBTC).

2.2.1 Caractéristiques physico-chimiques des matières premières

Les bétons étudiés se composent d'un ciment alumineux et de différents agrégats dont nous présenterons quelques caractéristiques physico-chimiques.

2.2.1.1 Ciment

Le ciment utilisé dans nos bétons réfractaires est le Secar 71. Il est commercialisé par la société Kerneos Aluminates. Une composition typique est donnée dans le tableau 2-1 :

Composition	CA	CA_2	A	$C_{12}A_7$
% Massique	56	38	6	<1

Tableau 2-1 : Composition typique du ciment Sécar 71 [95].

2.2.1.2. Agrégats de bauxite

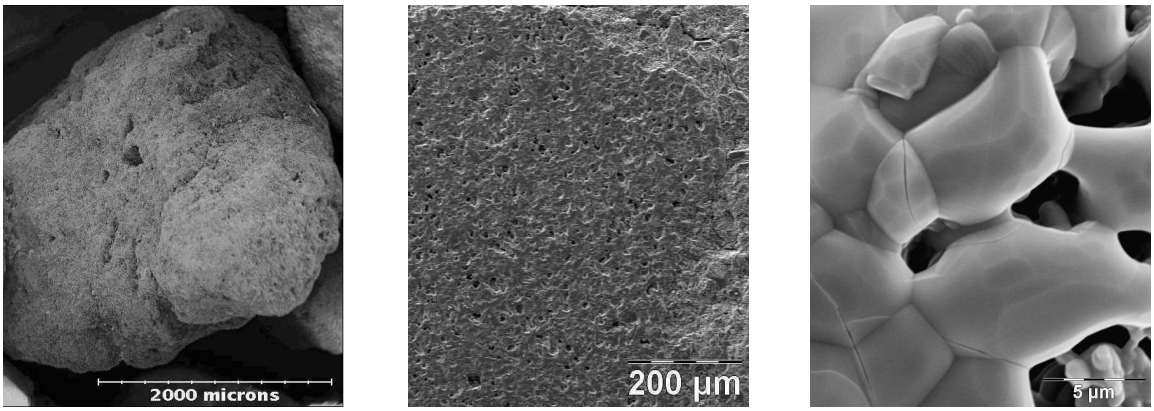
La bauxite est une roche d'origine sédimentaire. Elle a été découverte pour la première fois par Pierre BERTHIER en 1821 près du village des Baux de Provence (proche de

Marseille) d'où son nom. Elle est le minerai le plus utilisé pour obtenir de l'aluminium. Actuellement, les principaux producteurs de bauxite sont la Chine, la France (Guyane) et le Brésil [96, 97].

Cet important minerai d'aluminium est composé, d'une part, d'oxydes d'aluminium hydratés (40 à 60%) que sont la boehmite (monohydrate d'alumine, Al_2O_3. H_2O), la gibbsite (tri hydrate d'alumine, $Al_2O_3.3H_2O$) et la diaspore, et, d'autre part, d'impuretés telles que le quartz, la kaolinite, l'anatase ou le rutile et l'oxyde de fer [98]. La bauxite et l'industrie des réfractaires ont une histoire commune qui remonte à 1836.

Cette matière première est généralement calcinée à haute température (1550-1800°C) avant utilisation. La calcination permet de densifier les grains et de faire disparaître les éléments volatils (la perte au feu est estimée à environ 30%), la teneur en alumine pouvant alors atteindre 85%. Les agrégats ont une morphologie arrondie et très poreuse (cf. Fig. 2-1).

La bauxite calcinée est essentiellement composée de corindon (alpha-Al_2O_3), de mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) et d'une phase vitreuse [99].



a b c

Figure 2-1 : Morphologie d'agrégats de bauxite : a) grains spongieux, b) structure poreuse, c) grains polycristallins de corindon.

La bauxite, utilisée dans le béton Bau-UBTC, contient également en impuretés de l'oxyde de titane et du quartz.

La figure 2-2 présente le spectre de diffraction des rayons X des agrégats de bauxite. Il révèle bien la présence d'oxyde de titane (TiO_2), sous formes de rutile et tialite (Al_2TiO_5), qui peut influencer le comportement mécanique du réfractaire à haute température [100].

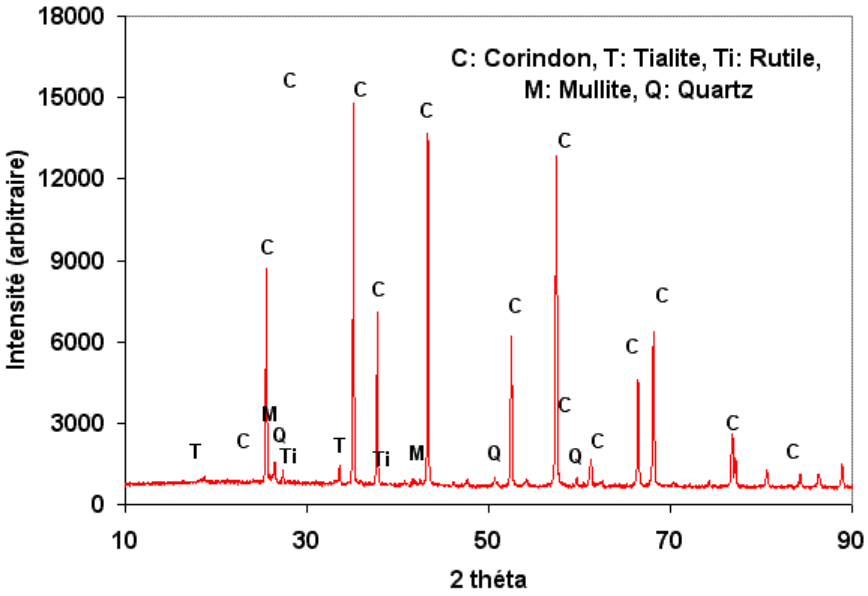


Figure 2-2 : Spectre de diffraction des rayons X sur des agrégats de bauxite broyés.

2.2.1.3 Agrégats d'andalousite

Contrairement à la bauxite, l'andalousite est un minerai d'origine métamorphique disponible industriellement en grains monocristallins.

L'andalousite est un minéral de la famille des silicates d'alumine. De composition chimique Al_2O_3-SiO_2, elle présente la particularité de se transformer en mullite par traitement thermique. L'andalousite se transforme en mullite et en silice au-delà d'une température de 1250°C. La mullite est réputée dans le domaine des matériaux réfractaires pour sa bonne réfractarité, sa haute résistance au fluage et aux chocs thermiques. Les impuretés ont un rôle très important sur le comportement thermomécanique des réfractaires.

La figure 2-3 compare la teneur en impuretés (Fe_2O_3+TiO_2+CaO+MgO+Na_2O+K_2O) et en alumine de l'andalousite avec celle de l'alumine pure et des autres aluminosilicates. L'andalousite, composée à 60% d'alumine, est donc beaucoup moins riche en oxyde d'aluminium que la bauxite calcinée.

Cependant, la teneur en impuretés, paramètre influençant le comportement à haute température, est plus faible dans l'andalousite que dans la bauxite ou dans d'autres aluminosilicates. La présence d'impuretés fondantes, telles que Fe_2O_3 et TiO_2 (avec une teneur ≈ 4% dans la bauxite), favorise la formation d'une phase vitreuse à température relativement basse [101]. Les différences de comportement, notamment à haute température, entre l'andalousite et les autres matériaux alumineux sont très probablement liées à la différence observée concernant la microstructure et les compositions minéralogiques.

La figure 2-4 compare l'affaissement sous charge de l'andalousite KKB utilisée dans le béton And-BTC et celui de la bauxite utilisée dans le béton Bau-UBTC. A partir de 800°C, on observe un retrait important sur les agrégats de bauxite attribué à la présence d'impuretés en grange quantité.

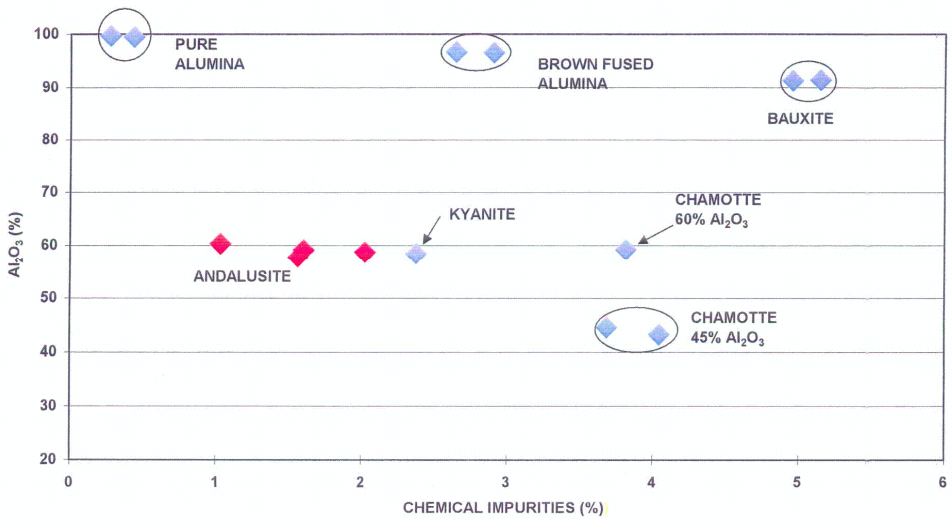


Figure 2-3 : Différences de composition chimique entre l'andalousite et les autres aluminosilicates [102].

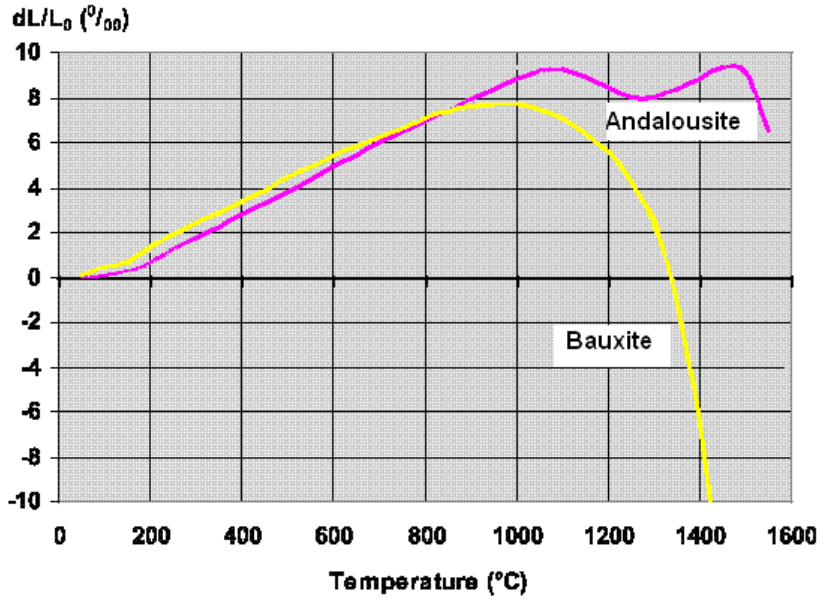


Figure 2-4 : Comparaison de l'affaissement sous charge entre l'andalousite KKB et la bauxite utilisées comme agrégats dans les bétons And-BTC et Bau-UBTC, respectivement. [103].

Un des deux bétons réfractaires que nous avons étudiés contient donc des agrégats d'andalousite française (Kerphalite KB, gisement Glomel, société DAMREC, France).

Cependant, en raison de la faible taille des cristaux de cette andalousite (de l'ordre de quelques millimètres), l'étude sur l'anisotropie des propriétés a été réalisée sur des cristaux

d'andalousite iranienne (gisement Hamedan, société KYANITE, Iran), qui ont l'avantage d'être beaucoup plus gros (de l'ordre de quelque centimètres, cf. Fig. 2-5). Ces deux andalousites ont, par ailleurs, une composition chimique assez proche (cf. Tab. 2-2).

a : Andalousite française b : Andalousite iranienne

Figure 2-5 : Cristaux d'andalousite : a) française, b) iranienne.

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	Na_2O	K_2O
Andalousite française % massique	54,1	42,2	1,36	0,11	0,25	0,21	0,12	0,5
Andalousite iranienne %massique	57-59	37-40	0.7	0,11	-	0,2	0,1	0,8

Tableau 2-2 : Composition chimique des andalousites française et iranienne.

La plus grande quantité de K_2O dans l'andalousite iranienne par rapport à l'andalousite française (Kerphalite KB) (cf. Tab. 2-2) résulte de la présence de muscovite (cf. Fig. 2-6).

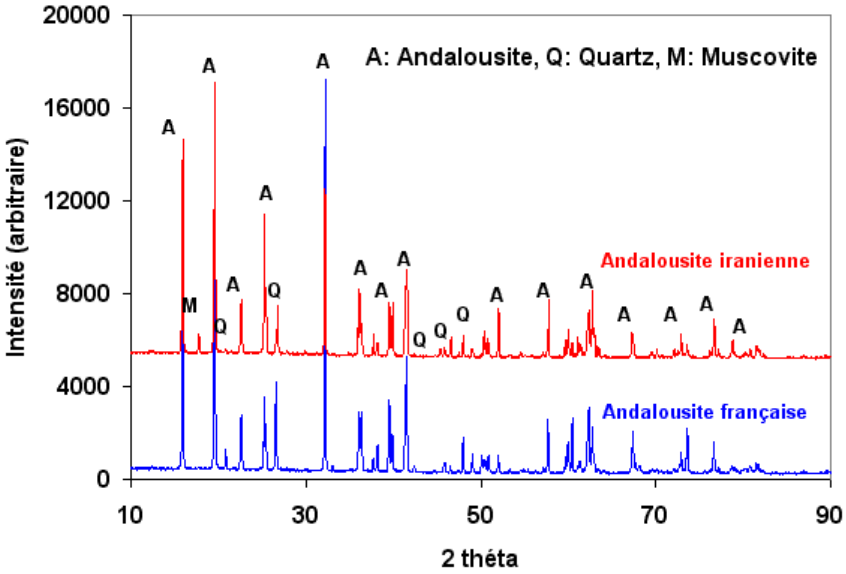
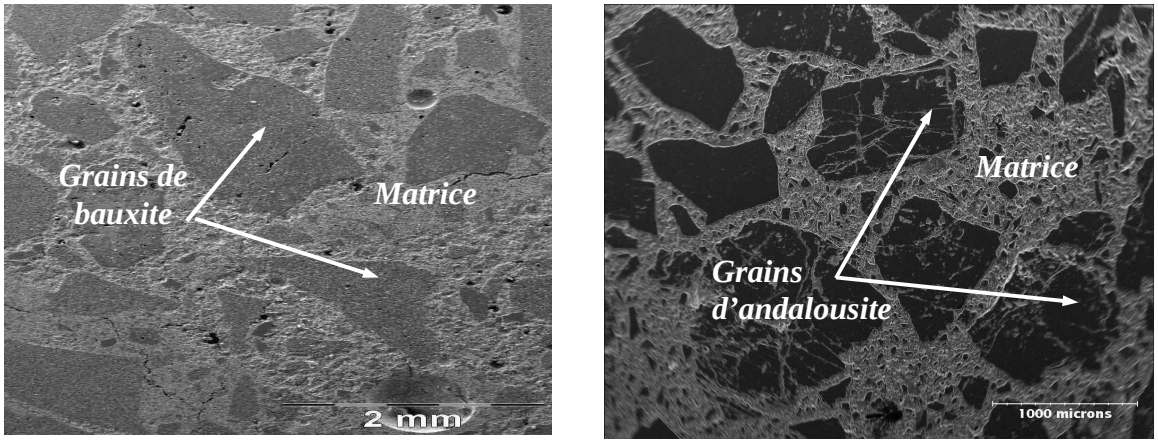


Figure 2-6 : Spectres de diffraction des rayons X des agrégats d'andalousite française et iranienne.

2.2.2 Bétons étudiés

Les bétons réfractaires sont constitués, d'une part, d'agrégats naturels (pour certains non calcinés) et, d'autre part, de phases cimentaires hydratées (cf. Fig. 2-7). Sur cette figure, on observe des agrégats de tailles pouvant aller jusqu'à 5 mm, noyés dans la matrice cimentaire.



a b

Figure 2-7 : Microstructure des bétons réfractaires de l'étude : a) Bau-UBTC, b) And-BTC.

Les agrégats de grande taille vont plutôt contribuer au renforcement mécanique du matériau alors que les particules les plus fines, contenues dans les matrices des bétons, vont jouer un rôle important notamment dans les réactions physico-chimiques.

Dans le cas du béton And-BTC, en raison de la faible taille des cristaux d'andalousite KKB (0.3-1.6 mm), des grains de bauxite et de chamotte complètent les grades supérieurs de la distribution granulométrique. Quelques caractéristiques physiques et autres résultats d'analyse chimique sont présentés pour les deux bétons dans le tableau 2-3.

Matériaux	Bau-UBTC	And-BTC
Constituants de base	Bauxite, cyanite, alumine calcinée, ciment	Andalousite, chamotte, alumine calcinée, bauxite, cyanite, ciment
Eau de gâchage (%)	4.2-5.2	4.5-5.5
Dimension maximale des grains (mm)	5	5
Masse volumique apparente (kg/m^3)	2970	2600
Porosité ouverte (%)	10	6
Module Young (GPa)	93-100	63-73
Al_2O_3 (% massique)	85	58
SiO_2 (% massique)	10	37.5
CaO (% massique)	1.1	2.3
Fe_2O_3 (% massique)	1	0.9

Tableau 2.3 : Caractéristiques des bétons réfractaires étudiés [104].

On observe, par ailleurs, une rigidité plus grande pour le béton à base de bauxite. Cette valeur supérieure est à attribuer à la différence de masse volumique et très probablement aux propriétés d'élasticité supérieures des agrégats de bauxite (teneur supérieure en alumine). Les deux matrices sont constituées de ciment alumineux, de microsilice et de corindon dans des proportions différentes. La taille maximale de grain dans les matrices est limitée à 200µm. La matrice représente respectivement 35% et 37.5% de la masse des bétons à base andalousite et à base bauxite. Le tableau 2-4 présente des caractéristiques complémentaires concernant les matrices des bétons à base d'andalousite et de bauxite.

Matériaux	Bau-UBTC	And-BTC
Matrice Diamètre maximum = 200 µm	Ciment Secar 71: 8 % Al_2O_3 calcinée: 40 % microsilice: 10 % bauxite : 32 % cyanite : 10 %	Ciment Secar 71 : 20 % Al_2O_3 calcinée : 20 % microsilice: 12.5 % Kerphalite : 40 % cyanite : 7.5 %
Autres	adjuvants	adjuvants

Tableau 2-4 : Caractéristiques des matrices Bau-UBTC et And-BTC [104].

L'examen de ce tableau permet de souligner quelques différences intéressantes. La matrice du béton Bau-UBTC est deux fois plus riche en alumine calcinée que la matrice du béton And-BTC (40% contre 20%). Par contre, cette dernière possède 2,5 fois plus de ciment que la matrice du béton Bau-UBTC. Dans le cas du béton And-BTC, des particules fines de bauxite et de cyanite ont été observées.

2.3 Techniques expérimentales "conventionnelles"

2.3.1 Dilatométrie

L'action de la température sur un matériau provoque, en général, des variations de son volume apparent. La connaissance de ces variations permet de caractériser de nombreux phénomènes physiques qui interviennent au sein d'un matériau au cours d'un traitement thermique donné. Le principe général de la mesure dilatométrique consiste à déterminer les variations de longueur avec un appareillage approprié, et ce, suivant un cycle thermique donné. Les essais dilatométriques ont été réalisés grâce à un dilatomètre ADAMEL DI. Les échantillons couramment utilisés sont de dimension $10\times5\times5$ mm^3. Les échantillons de la matrice du béton ont été élaborés par coulage et les échantillons d'agrégats (granulométrie inférieure à 200µm), ont été élaborés par pressage. Les cycles thermique (chauffage/refroidissement) des essais de dilatométrié ont été effectués avec une rampe de 5°C/min.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage

Les analyses et observations microstructurales ainsi que la détermination de la composition chimique des phases présentes dans les échantillons analysés ont été effectuées à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage, un appareil Hitachi 2500 et un appareil STEREOSCAN 260 (Leica-Cambridge Instruments) équipé d'un détecteur PGT Prism pour la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS). Des échantillons ont été observés sous forme de poudre ou sous forme massive. Dans ce dernier cas, des surfaces polies, pour le suivi de la microstructure et l'analyse chimique qualitative locale (EDS) d'une part, et des faciès de rupture d'autre part, ont été analysés à la suite de l'essai de traction.

2.3.3 Diffraction des rayons X

Les diagrammes ont été obtenus à l'aide d'un montage de diffraction des rayons X, destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins et équipé d'un détecteur courbe

à localisation de type INEL CPS120. L'acquisition a pu être ainsi réalisée simultanément sur une large plage angulaire (120°).

2.3.4 Technique ultrasonore

La technique d'échographie à haute température, spécifiquement développée au laboratoire pour le suivi in-situ de l'évolution des modules d'élasticité (longitudinal et de cisaillement) en fonction de la température, est basée sur la détermination de la vitesse de propagation des ultrasons en mode barre longue à travers un matériau. Le principe consiste à générer des ondes ultrasonores par un transducteur et à les guider dans le matériau. Cette technique permet de calculer directement le module d'Young. La figure 2-8 donne une représentation schématique du système expérimental.

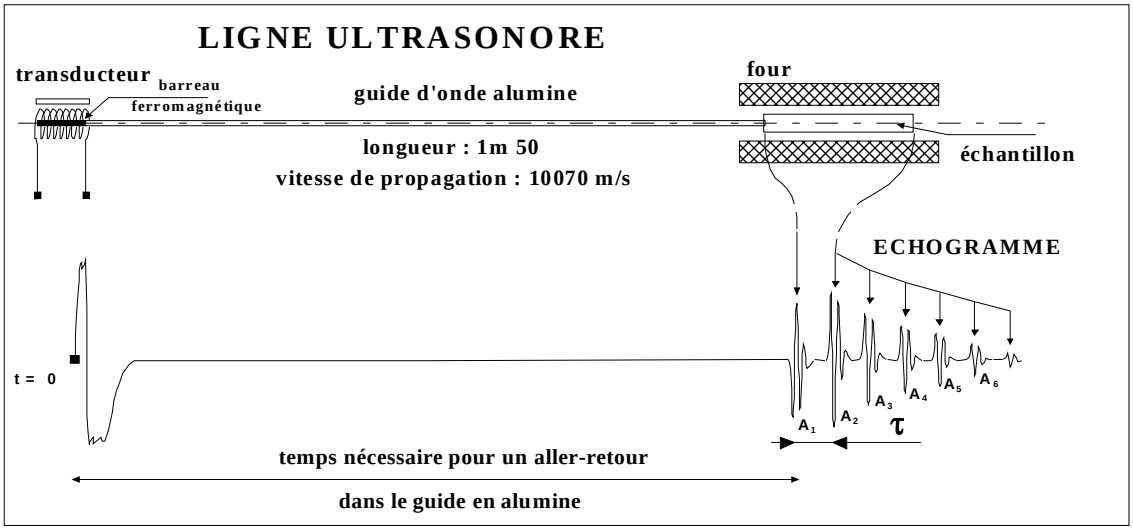


Figure 2-8 : Principe de l'essai pour la détermination des modules d'élasticité par échographie ultrasonore en mode « barre longue ».

L'impulsion ultrasonore est transmise du transducteur (émetteur-récepteur) à l'échantillon par un guide d'onde. La réflexion de l'impulsion à l'interface entre le guide d'onde et de l'échantillon donne le premier écho (A_1) et la réflexion à l'extrémité de l'échantillon donne le second (A_2). La mesure du temps de vol (τ) entre les deux échos successifs dans l'échantillon nous permet de calculer la vitesse de propagation des ondes longitudinales de barre longue et d'obtenir la valeur du module d'Young par l'équation suivante :

$$E = (2L/\tau)^2.\rho \qquad \text{Équation 2-1}$$

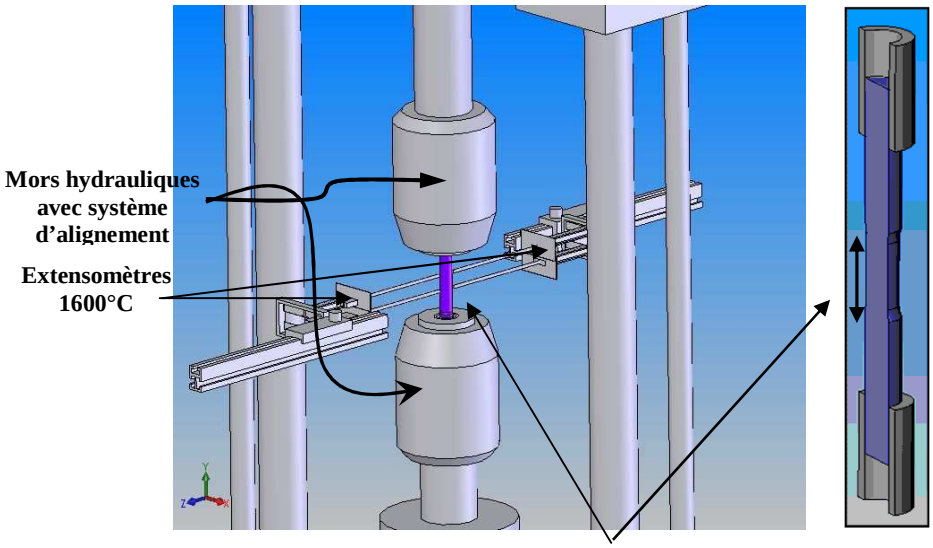
où L et ρ sont respectivement la longueur et la masse volumique de l'échantillon [105, 106].

2.4 Développement spécifique d'un essai de traction à haute température

Les investigations concernant la connaissance du comportement mécanique des réfractaires ont évolué vers une démarche de simulation thermomécanique et de calcul numérique afin de mieux définir les matériaux à utiliser. Pour mettre en œuvre cette démarche, il est indispensable de disposer de lois de comportement fiables, afin de rendre les calculs encore plus précis. L'intérêt des essais de traction est de compléter le savoir déjà acquis sur les propriétés mécaniques par l'obtention des lois de comportement $\sigma = f(\varepsilon)$, intégrant le caractère non-linéaire du matériau.

La difficulté principale de l'essai traction réside dans la réalisation d'une mesure précise. De ce fait, le respect de certaines exigences expérimentales est primordial afin que les résultats soient valides, notamment en ce qui concerne l'hétérogénéité de la réponse, la suppression de flexions parasites (en alignant rigoureusement le montage et l'éprouvette avec la ligne de charge) ou encore, la minimisation des concentrations de contraintes [59].

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine d'essai universelle électromécanique (INSTRON 8862). La figure 2-9 représente un schéma du système d'essai. L'éprouvette est maintenue à ses deux extrémités par deux mors à serrage hydraulique.



Échantillon avec partie utile
Lo=25 mm, ϕ=18mm

Figure 2-9 : Schéma du dispositif d'essai de traction.

Le mors supérieur est fixe. Le mors inférieur est solidaire d'un vérin électromécanique. L'éprouvette étant fixée, la charge appliquée à cette dernière est imposée par l'intermédiaire du déplacement vertical du mors inférieur. Cette machine est équipée

d'une cellule de force de capacité 5 kN pour la mesure de l'effort, et de deux extensomètres pour la mesure des déformations.

2.4.1 Géométrie des éprouvettes

Les échantillons pour l'essai de traction sont cylindriques afin éviter les arêtes vives et mieux maîtriser la géométrie. Pour obtenir des échantillons utilisables lors des essais, le bloc de béton doit être usiné. Des parallélépipèdes de béton (160×40×40 mm^3) nous ont donc été fournis par le fabricant (société TRB), les éprouvettes de traction (L=160 mm, ϕ 20 mm) ont été carottées dans ces volumes, puis mises à l'étuve 24h à 110°C pour séchage. Après cette première étape d'usinage, quelques échantillons ont été traités à 250°C, 500°C, 700°C, 900°C et 1100°C. Ces températures ont été fixées afin de refléter celles appliquées aux matériaux en service. Les cycles thermiques sont caractérisés par un chauffage et un refroidissement effectué avec une rampe de 5°C/min et par un palier de 5h à la température maximum. Des manchons métalliques sont ensuite collés aux extrémités des éprouvettes afin de faciliter la prise dans les mors. Pour obtenir un alignement des génératrices le plus parfait possible (manchons et éprouvette), ceci afin de limiter les ruptures au serrage, l'ensemble (manchons et éprouvette) est rectifié puis finalement séché à 40°C pendant 72 heures. La figure 2-10 résume le protocole d'obtention et d'équipement des éprouvettes.

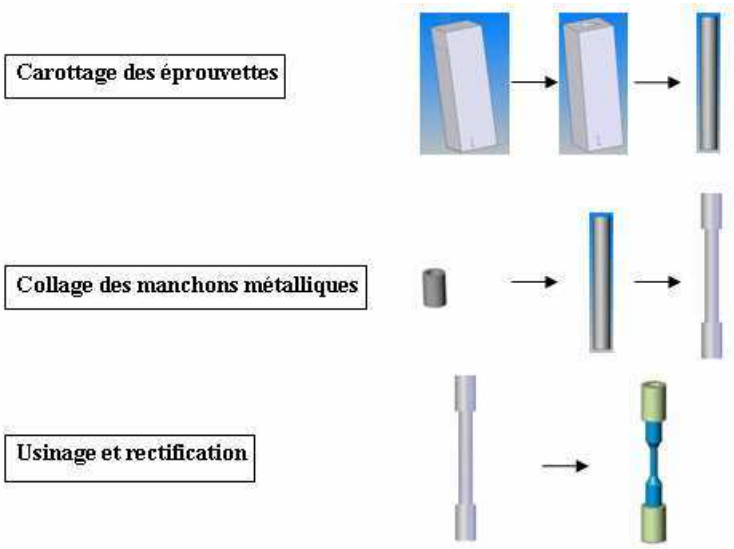
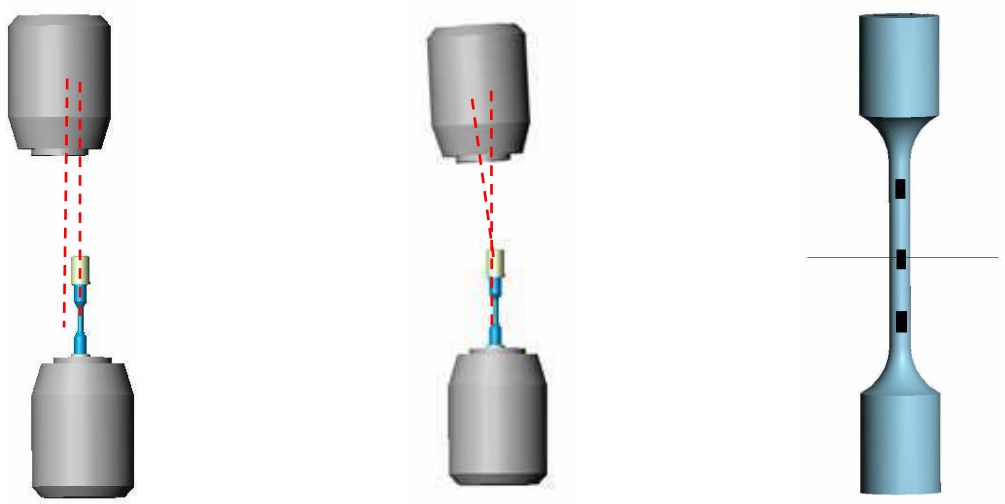


Figure 2-10 : Protocole de préparation des éprouvettes de traction.

2.4.2 Système d'alignement

Les essais de traction se doivent de soumettre les éprouvettes à une sollicitation la plus homogène possible. Ceci n'est effectif que si les défauts de positionnement entre l'éprouvette

et les mors (concentricité et angularité, cf. Fig. 2-11a et 2-11b) sont réduits au minimum. Pour ce faire, un dispositif, situé au dessus du mors supérieur, permet le réglage de ce dernier pour obtenir au final un alignement parfait de la ligne de charge. La validation est obtenue grâce à une éprouvette instrumentée de douze jauges situées dans trois plans différents (cf. Fig. 2-11c). La procédure d'alignement ainsi que les calculs effectués sont rassemblés en **annexe 1**.



a b c

Figure 2-11 : Schémas des défauts possibles de positionnement des mors : a) défaut de concentricité, b) défaut d'angularité, c) éprouvette d'alignement.

2.4.3 Extensométrie

Les mesures de déformation sont effectuées à l'aide de deux extensomètres équipés chacun d'un capteur capacitif relié à deux tiges en carbure de silicium pour les essais à hautes températures. Ces tiges, plaquées sur la génératrice de l'éprouvette, permettent, grâce à un système mécanique basé sur le principe du bras de levier, de transmette le déplacement au capteur capacitif (cf. Fig.2-12), lui même couplé à un système électronique (ADE technologies).

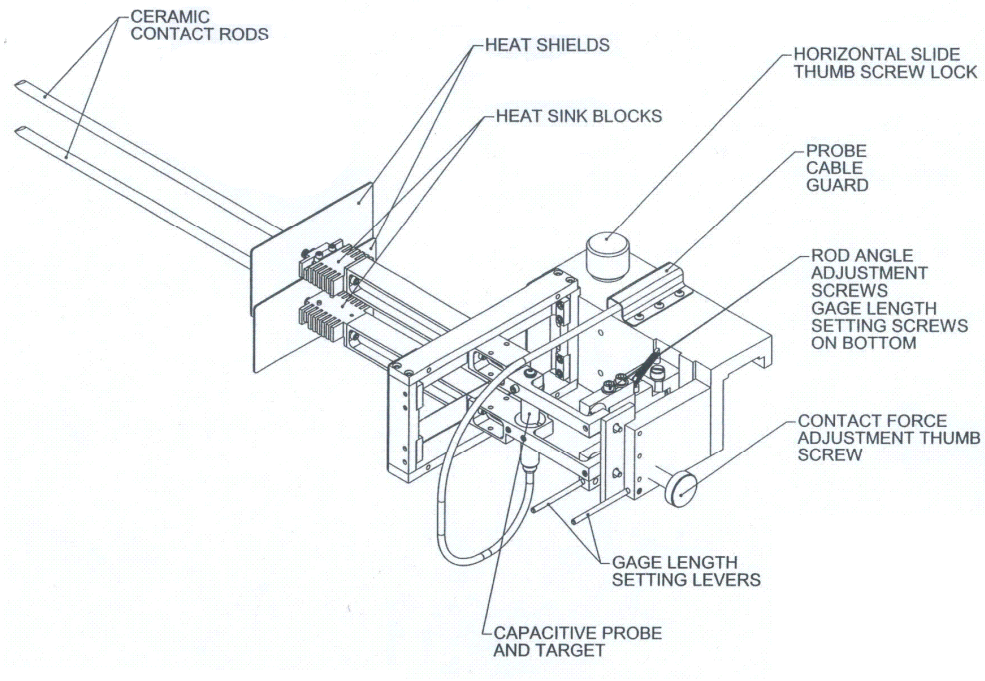


Figure 2-12 : Schéma d'un des deux extensomètres utilisés [107].

La longueur de jauge (longueur de référence entre tiges) des extensomètres est de 25mm avec un déplacement possible de ±0,5mm. Les faibles valeurs constatées des allongements à rupture pour ces matériaux (3-5µm) ont nécessité une très bonne maîtrise de la stabilité thermique des extensomètres (la sensibilité de l'extensomètre étant de l'ordre de 0,05µm).

En effet, une très faible variation de température au voisinage des extensomètres influence de manière significative les résultats obtenus en déformation (cf. Fig. 2-13). Ceci résulte d'une différence inopportune de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux utilisés dans la fabrication des différentes pièces de l'extensomètre (acier inox pour le capteur capacitif, aluminium pour le cadre support).

Il est donc essentiel de limiter la dérive thermique des extensomètres afin de fiabiliser les résultats.

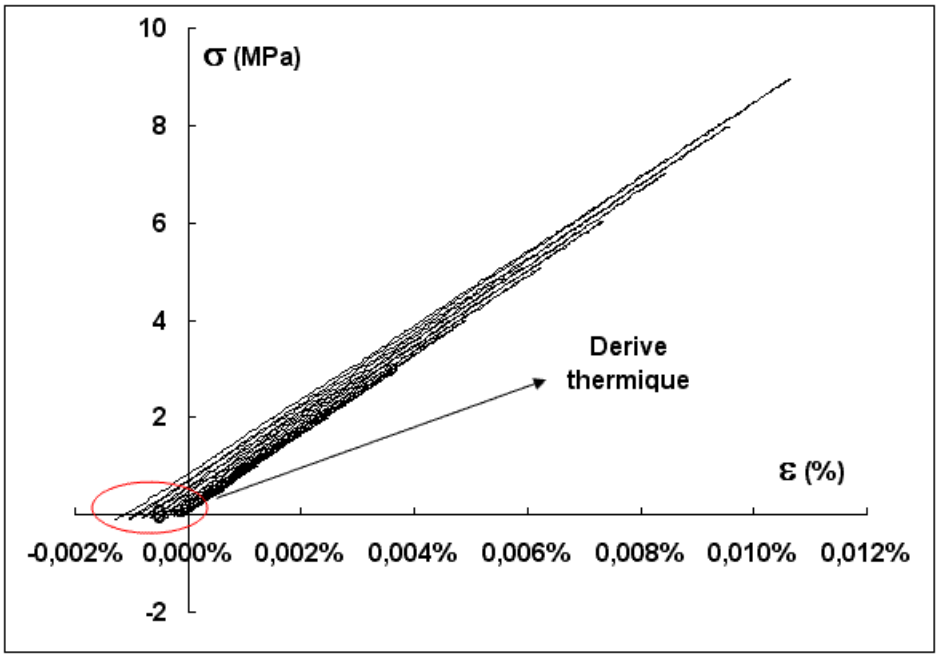


Figure 2-13 : Illustration de la dérive thermique constatée sur un extensomètre.

La stabilisation de l'environnement proche des extensomètres a été assurée par des cloches régulées thermiquement (environ 0,1°C maxi d'oscillation).

En outre, les données extensométriques sont corrigées, après essai, sur la base de mesures précises de l'évolution de la température des extensomètres au cours du temps (**cf. annexe 2**).

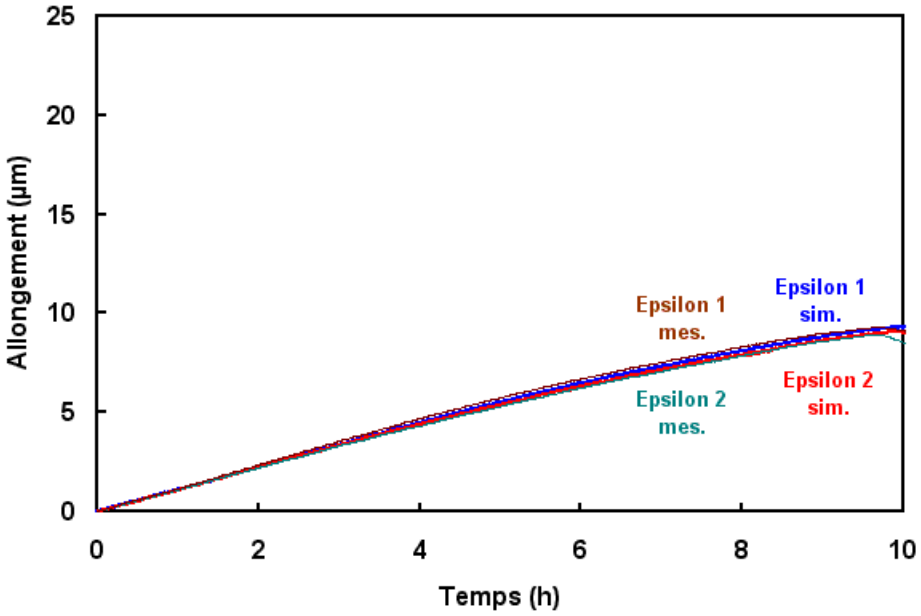


Figure 2-14 : Corrélation entre les valeurs d'allongement mesurées et simulées.

Par ailleurs, les premiers essais nous ont aussi montré qu'il était préférable d'attendre la stabilisation de l'électronique (5h) pour démarrer les essais. La figure 2-14 présente la bonne corrélation obtenue entre les valeurs d'allongement mesurées (sans correction) et simulées analytiquement sur la base de la mesure de température (valeurs simulées utilisées par la suite pour nos corrections).

2.4.4 Four haute température

Pour les essais à haute température, un four à induction (A.E.T technologies) pouvant atteindre 1600°C, a été défini et installé (cf. Fig. 2-15). Le chauffage est assuré par un inducteur (en cuivre) couplé à un suscepteur en di-siliciure de molybdène ($MoSi_2$) pour travailler sous air et en graphite pour les essais sous argon. La régulation en température du four est assurée par l'intermédiaire d'un thermocouple de type S, situé au niveau du suscepteur.

Pour chaque essai, un thermocouple supplémentaire est installé sur l'éprouvette pour le contrôle de la température réelle d'essai.

Les mors sont refroidis en continu par une circulation d'eau de sorte que seule la partie utile de l'éprouvette soit à haute température.

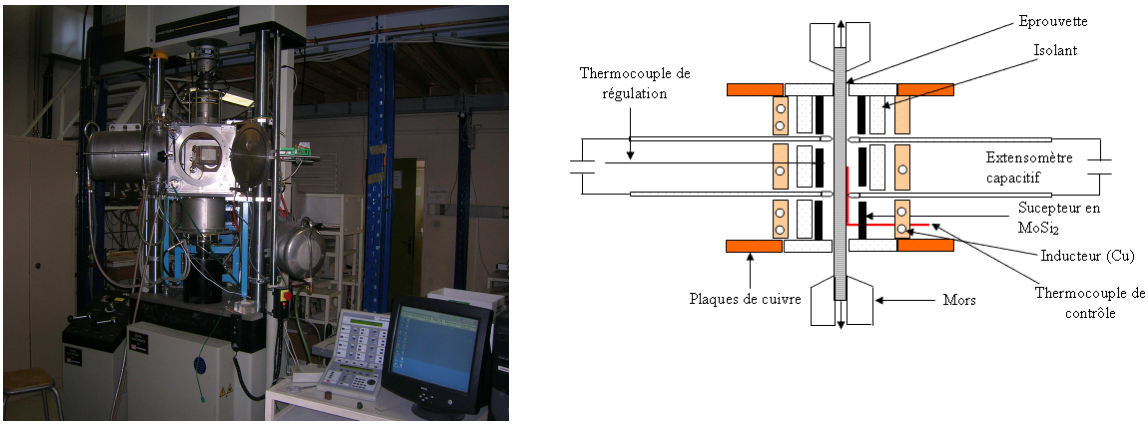


Figure 2.15 : Photographie et schéma d'ensemble du four haute température.

L'éprouvette est ainsi soumise à un gradient entre les têtes et la partie centrale. Un profil thermique selon l'axe du four a été réalisé à l'aide d'une éprouvette équipée de sept thermocouples (cf. Fig. 2-16).

La vitesse de montée en température est de 5°C/min et l'essai est lancé après un palier de 30 minutes à la température d'essai.

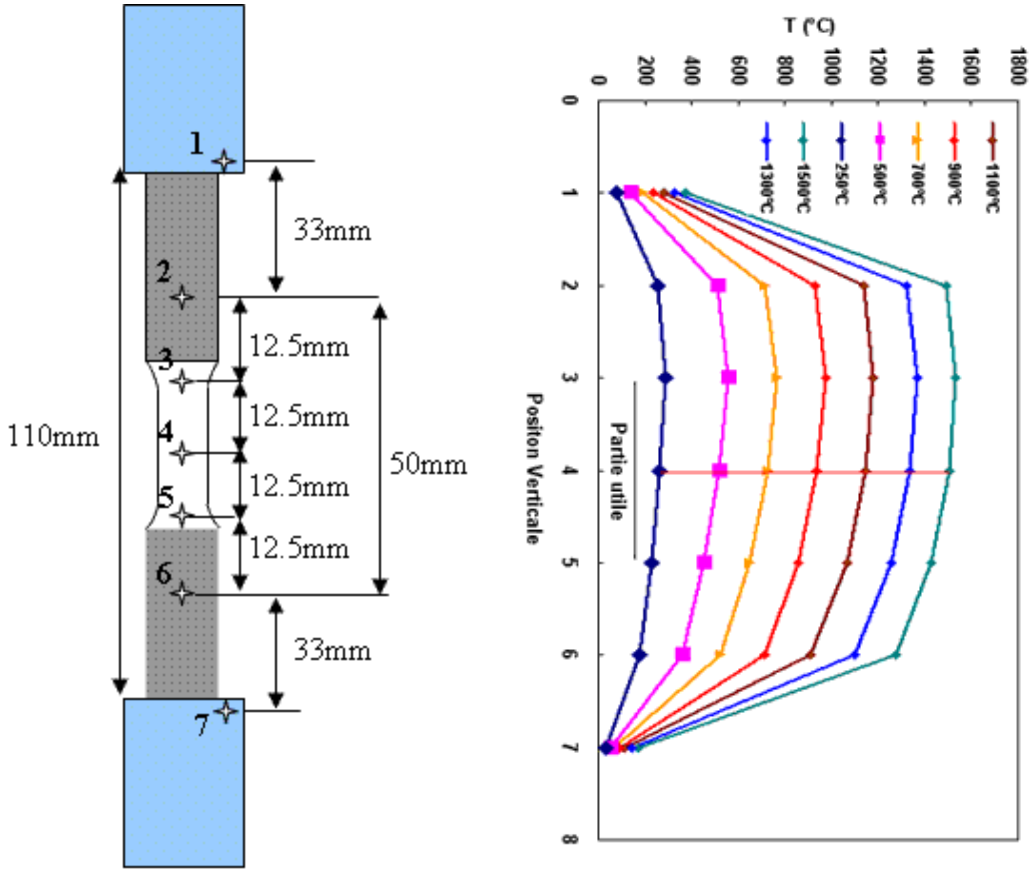


Figure 2-16 : Eprouvette instrumentée avec des thermocouples et profil associé de température dans le four.

2.4.5 Validation de l'essai de traction

2.4.5.1 A température ambiante

Pour contrôler le réglage issu à la fois de l'alignement des mors avec la ligne de charge et de la stabilisation thermique des extensomètres, des essais sont régulièrement effectués sur une éprouvette alliage d'aluminium (AU4G) présentant des caractéristiques d'élasticité proches de nos produits réfractaires.

La similitude des résultats obtenus sur les deux extensomètres, l'absence de déformation résiduelle ainsi que la cohérence de la valeur de E pour un alliage d'aluminium atteste de la bonne qualité des différents réglages effectués (cf. Fig. 2-17).

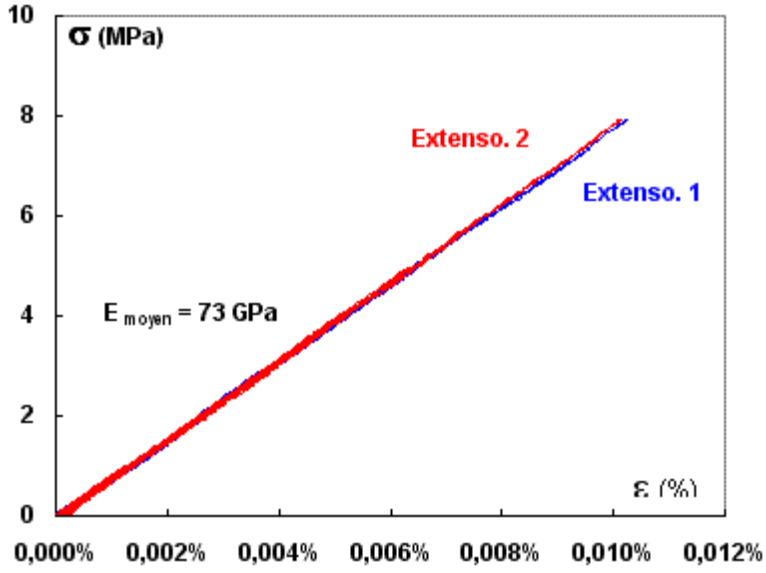


Figure 2-17 : Validation de l'essai de traction à température ambiante sur une éprouvette alliage d'aluminium.

2.4.5.2 A haute température

Lors d'un essai à haute température, la mesure des extensomètres peut se trouver perturbée par le champ thermique environnant. Ainsi, la comparaison entre la réponse des extensomètres au cours d'un cycle thermique sur un matériau réfractaire (ici And-BTC) avec les résultats dilatométriques obtenus, par ailleurs, dans les mêmes conditions, peut constituer également un critère de validation (cf. Fig. 2-18).

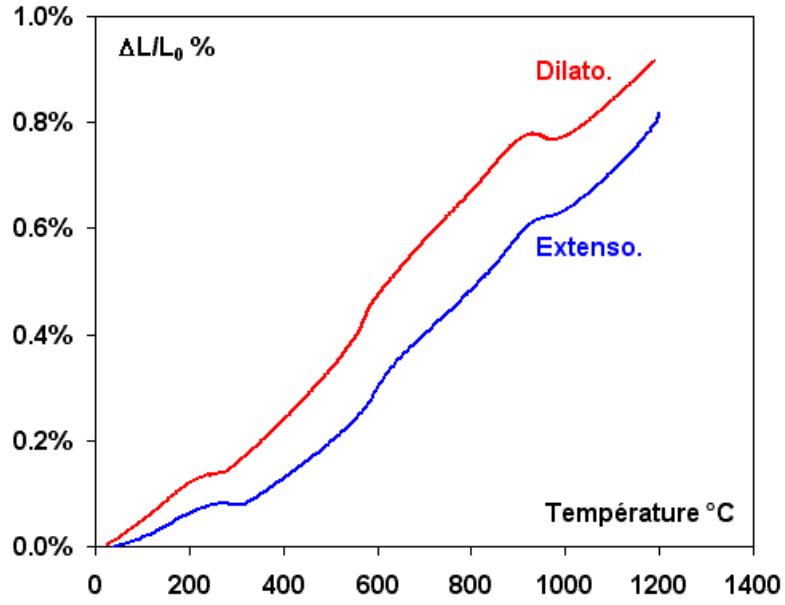


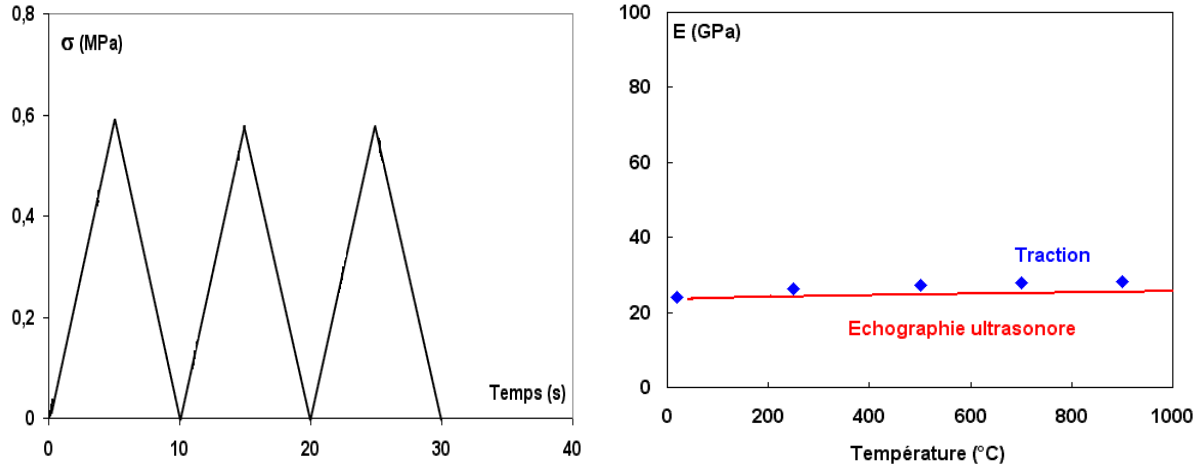
Figure 2-18 : Comparaison des résultats obtenus par extensométrie et dilatométrie sur le béton And-BTC.

Compte tenu des différences importantes de tailles d'échantillons (échantillon cylindrique de longueur 15mm et de diamètre 7mm pour l'essai de dilatométrie, et échantillon cylindrique de longueur 25mm et de diamètre 18mm pour l'essai de traction), les résultats présentés en figure 2-18 apparaissent ici comme très acceptables.

Souhaitant, par ailleurs, valider les valeurs de propriété d'élasticité mesurées à haute température, nous avons poussé plus avant la vérification de la qualité de nos essais. Ceci a été réalisé sur un matériau présentant à la fois des propriétés d'élasticité proches de celles des réfractaires étudiés et ayant un faible coefficient de dilatation thermique afin minimiser les effets dilatométriques dus à l'échantillon.

La silice vitreuse (Zyarock, Société VESUVIUS, France) a donc été choisie. Les mesures de E ont été réalisées à partir de trois cycles de charge-déplacement avec des niveaux de contrainte n'excédant pas 0,6MPa (cf. Fig. 2-19a).

Ces mesures ont été effectuées à 20°C, 500°C, 700°C et 900°C après 30 minutes de palier à la température d'essai. Le même échantillon est utilisé pour tous les essais.



a b

Figure 2-19 : Essais mécaniques réalisés sur la silice vitreuse : a) cycles de chargement appliqués, b) comparaison de l'évolution du module d'Young obtenu par deux techniques différentes (essai de traction et échographie ultrasonore).

Les résultats obtenus sont comparés avec ceux issus de mesures ultrasonores à haute température réalisées sur le même matériau (cf. Fig. 2-19b). Une très bonne corrélation de ces résultats est observée, même si, de façon surprenante, les valeurs issues de la traction sont ici légèrement supérieures à celles obtenues par échographie ultrasonore.

2.5 Conclusion

Dans la mesure où le travail ici présenté s'inscrit d'une part de façon périphérique à ceux réalisés antérieurement dans le cadre du programme PROMETHEREF, et se focalise, d'autre part, sur l'obtention des lois de comportement en traction à haute température des bétons réfractaires étudiés dans ce programme, ce chapitre a permis de rappeler quelques éléments relatifs aux matériaux étudiés et de détailler les aspects expérimentaux du montage de traction développé.

Les caractéristiques principales (composition, nature des agrégats, etc.) des deux matériaux étudiés, à savoir un béton à basse teneur en ciment et à base d'andalousite (And-BTC) et l'autre, à ultra basse teneur en ciment et à base de bauxite (Bau-UBTC), ont, dans un premier temps, été présentées. Les résultats principaux concernant les évolutions microstructurales de ces matériaux en fonction de la température, déjà disponibles en début d'étude, seront rappelés dans le chapitre suivant.

Une part importante du travail a été consacrée ici à la mise au point d'un nouveau dispositif expérimental de traction à haute température. La démarche adoptée pour résoudre les difficultés majeures inhérentes à ce type d'essai, notamment des problèmes d'alignement de la ligne de charge et de précision des mesures extensométriques, a été détaillée.

Des essais de validation, conduits sur des matériaux possédant des caractéristiques proches de celles des matériaux de l'étude, confirment la bonne qualité des résultats obtenus, à la fois à l'ambiante et à haute température, grâce à ce nouveau dispositif.

Chapitre 3

Evolutions microstructurales

3.1 Introduction

Ce chapitre présente quelques rappels concernant les évolutions microstructurales des deux bétons réfractaires étudiés. Nous présenterons, dans la première partie de ce chapitre, l'évolution du module d'Young des deux bétons lors du premier cycle thermique, déterminée par la méthode ultrasonore (travaux réalisés par Edwige YEUGO FOGAING [109]).

Ces résultats constituent, en effet, une base importante nécessaire pour étayer l'interprétation de nos propres résultats concernant le comportement mécanique en traction. Afin de préciser le rôle spécifique de l'andalousite dans le comportement endommageable du béton And-BTC, nous nous attacherons, dans la deuxième partie, à décrire l'incidence du caractère monocristallin de ces agrégats et des transformations structurales intervenant lors de premier cycle thermique.

3.2 Synthèse des résultats antérieurs

3.2.1 Transformations microstructurales lors d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C

Comme nous l'avons déjà décrit auparavant, les bétons réfractaires sont constitués d'agrégats naturels et de phases cimentaires hydratées. De nombreuses évolutions microstructurales, associées à des phénomènes physico-chimiques bien connus, peuvent intervenir lors d'une première cuisson.

On peut citer, par exemple et de manière non exhaustive : les réactions chimiques intervenant au sein de la phase cimentaire (déshydratation du ciment, cristallisation des phases CA, CA_2 et etc.), les transformations physico-chimiques dans la matrice, frittage, mullitisation, mais aussi au sein des agrégats. Ces transformations affectent très souvent les propriétés mécaniques d'un béton lors de sa première montée en température.

Nous présenterons, dans un premier temps, les résultats obtenus à température ambiante puis, à travers des cycles thermiques effectués jusqu'à 1500°C, nous observerons l'effet des différentes transformations microstructurales sur le module d'Young.

Le module d'Young du béton And-BTC à température ambiante est plus faible que celui du béton Bau-UBTC. Lors de la première montée en température, la déshydratation des phases cimentaires, entre 150°C et 350°C, induit classiquement un retrait observable sur la

courbe dilatométrique associé à une chute des propriétés d'élasticité (cf. Figs. 3-1 et 3-2) en relation avec les teneurs en ciment des bétons (7% et 3% respectivement pour les bétons And-BTC et Bau-UBTC).

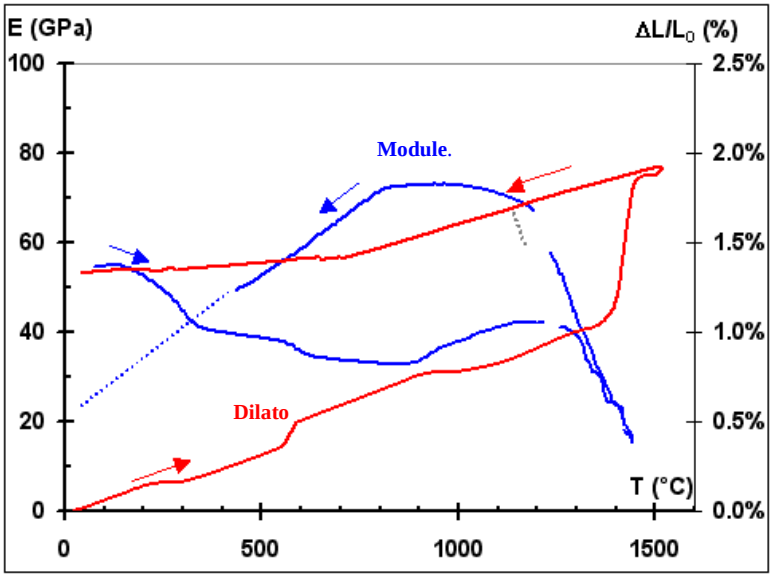


Figure 3-1 : Variation du module d'élasticité et dilatation thermique au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C pour le béton And-BTC [104]

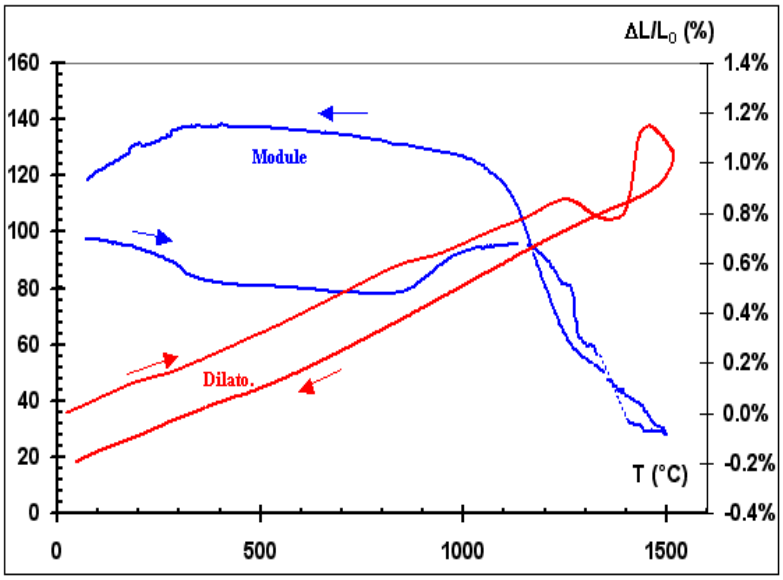


Figure 3-2 : Variation du module d'élasticité et dilatation thermique au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1500°C pour le béton Bau-UBTC [104]

Peu d'évolutions de la microstructure interviennent entre 350°C et 900°C. On peut toutefois noter une légère inflexion sur l'évolution du module d'Young et sur la courbe dilatométrique du béton And-BTC autour de 600°C (cf. Fig. 3-1), liée à la présence de quartz comme impureté dans les agrégats d'andalousite (cf. Fig. 3-3).

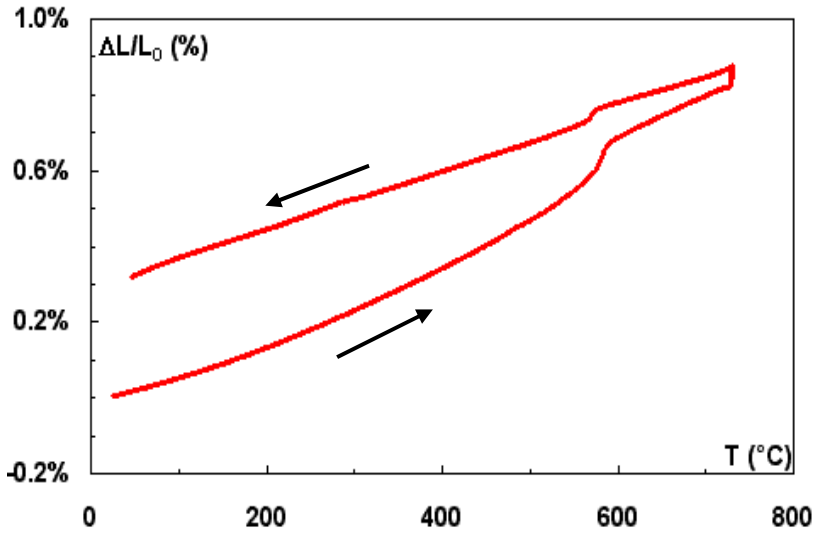


Figure 3-3 : Anomalie dilatométrique liée à la présence de quartz dans les agrégats d'andalousite.

L'augmentation du module observée pour les deux bétons entre 900°C et 1200°C est attribuée, d'une part, à la cristallisation du CA, à la formation des di-aluminate de calcium (CA_2) et du di-silicoaluminate de calcium (CAS_2) et, d'autre part, à des mécanismes de frittage qui se manifestent par un léger retrait aux alentours de 900°C sur les courbes dilatométriques des figures 3-1 et 3-2.

La présence de phases vitreuses au-dessus de 1200°C engendre une diminution marquée du module d'Young pour les deux matériaux et se traduit par un frittage à partir de 1200°C dans le cas du béton Bau-UBTC.

Ces phases vitreuses sont d'ailleurs responsables d'une forte atténuation des ondes rendant difficiles les mesures ultrasonores à partir de 1300°C**.** La formation de mullite, à partir des différents constituants présents, se traduit par une forte expansion perceptible au-delà de 1350°C. L'amplitude de l'expansion liée à la mullitisation est alors plus importante que celle du retrait lié au frittage. Dans le cas du béton And-BTC, la mullitisation intervient essentiellement au sein des agrégats d'andalousite. Dans le cas du béton Bau-UBTC, la mullitisation n'intervient que dans la matrice et dans les agrégats de cyanite (en faible quantité). Par conséquent, l'amplitude de l'expansion liée à la mullitisation est moindre pour ce dernier.

Au début du refroidissement, une augmentation très forte du module d'élasticité est observée (jusqu'à plus de trois fois de sa valeur enregistrée à la fin du chauffage). Ce premier accroissement, noté sur les deux bétons entre 1500°C et environ 1100°C, est associé au

phénomène de rigidification de la phase vitreuse au refroidissement. Cette forte variation est suivie d'une seconde plus modérée et graduelle, jusqu'à 800°C dans le cas du béton And-BTC (cf. Fig. 3-1). Cette observation tend à montrer que, dans cet intervalle de température, le matériau est stable et ne subit globalement pas de transformation. Un comportement identique est observable pour le béton Bau-UBTC jusqu'à une température beaucoup plus basse (330°C) (cf. Fig. 3-2). Au-dessous de ces températures, les deux matériaux présentent une diminution marquée du module d'élasticité liée au développement de plus en plus important d'un endommagement issu du différentiel de dilatation thermique existant entre les différentes phases.

Cet endommagement se présente sous la forme de décohésions matrice-agrégats et de microfissures dans la matrice, phénomènes qui seront largement illustrés dans la suite de ce chapitre. Si l'on compare le comportement des deux bétons au refroidissement, on remarque que la décroissance du module est observée à plus haute température (800°C) pour le béton And-BTC que pour le béton Bau-UBTC (330°C). De plus, l'amplitude de la chute de cette propriété d'élasticité est également beaucoup plus importante pour le béton And-BTC (53%) que pour Bau-UBTC (14%). Ces effets sont attribués aux propriétés différentes des agrégats. Au retour à la température ambiante, le béton And-BTC a perdu plus de 35% de la valeur initiale de son module d'Young, tandis que le béton Bau-UBTC présente plutôt un gain d'environ 20%.

3.2.2 Endommagement associé au type d'agrégats

L'hétérogénéité de la microstructure ainsi que les différentes variations subies au cours du premier traitement thermique peuvent créer, dans le matériau, des dégradations irréversibles. La juxtaposition d'une phase plutôt stable (les agrégats) d'une part, et d'une phase très évolutive (la matrice) d'autre part, est susceptible de développer un état de microfissuration antérieure à tout chargement [104]. Cet endommagement, issu de traitement thermique (endommagement thermique), se matérialise alors par une diminution du module d'élasticité du béton.

L'endommagement thermique peut donc être observé expérimentalement par des mesures de propriétés d'élasticité qui autorisent ainsi le suivi des évolutions de microstructure provenant des différentiels de dilatation entre les différentes phases des matériaux. Nous allons ici comparer, de ce point de vue, le comportement des deux bétons de notre étude.

3.2.2.1 Cas du béton à base de bauxite (Bau-UBTC)

La figure 3-4 présente les variations du module d'Young au cours de différents cycles thermiques jusqu'à 700°C, 900°C et 1100°C avec un palier de 5h à la température maximale.

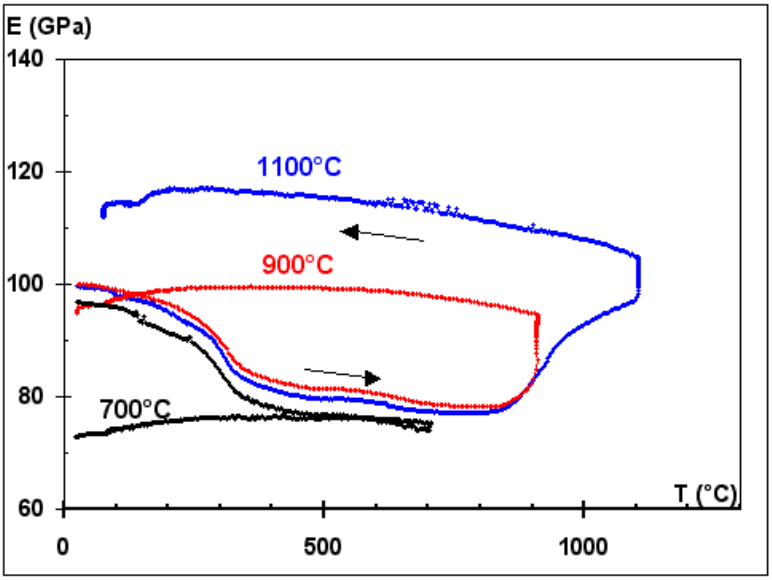
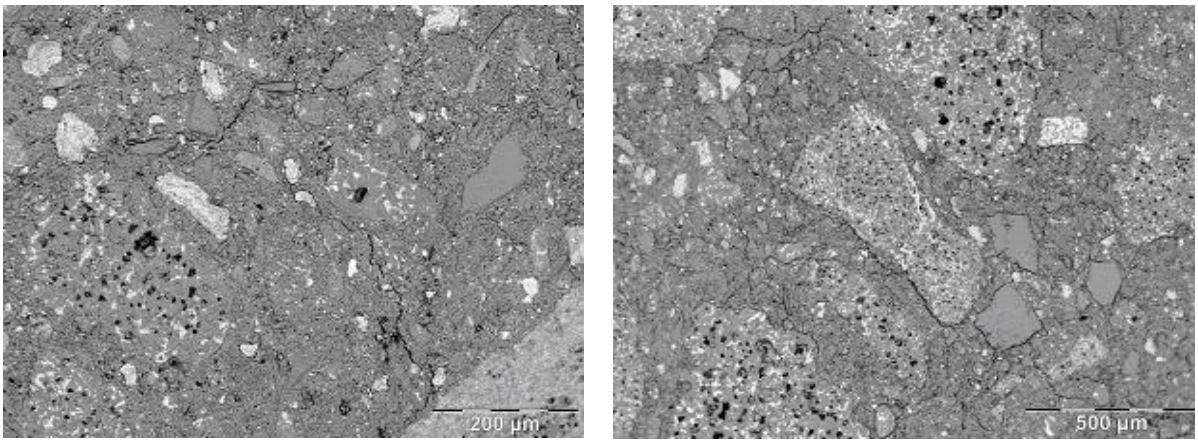


Figure 3-4 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la température obtenue par échographie ultrasonore pour le béton Bau-UBTC [104].

Dans le cas de ce béton, le comportement à 1100°C se rapproche de celui observé précédemment à 1500°C. De façon similaire pour les trois cycles, une forte décroissance du module d'élasticité résulte de la déshydratation des phases cimentaires entre 150°C et 350°C. Pour le cycle à basse température (700°C), l'intégralité de cette chute est conservée après retour à l'ambiante. Une légère décroissance supplémentaire est même observée en dessous 250°C au cours du refroidissement. Pour les cycles à plus haute température, les mécanismes de frittage au sein de la matrice permettent de résorber l'endommagement issu de la déshydratation. La valeur du module constatée après retour à l'ambiante sera alors d'autant plus élevée que la température de palier sera haute. Pour ces deux cycles (900°C et 1100°C), une légère inflexion de la courbe de module est également visible à partir de 250°C au refroidissement. Cette légère chute du module, systématiquement observée au refroidissement, traduit l'émergence d'un endommagement issu des différentiels de dilatation (faible pour ce béton) entre matrice et agrégats (cf. Fig. 3-5).



a b

Figure 3-5 : Endommagement créé dans le béton Bau-UBTC après traitement à différentes températures : a) 700°C, b) 900°C [104].

3.2.2.2 Cas du béton à base d'andalousite (And-BTC)

De la même façon que pour le béton Bau-UBTC, la figure 3-6 présente les variations du module d'Young au cours de différents cycles thermiques jusqu'à 700°C, 900°C et 1100°C avec un palier de 5h à la température maximale.

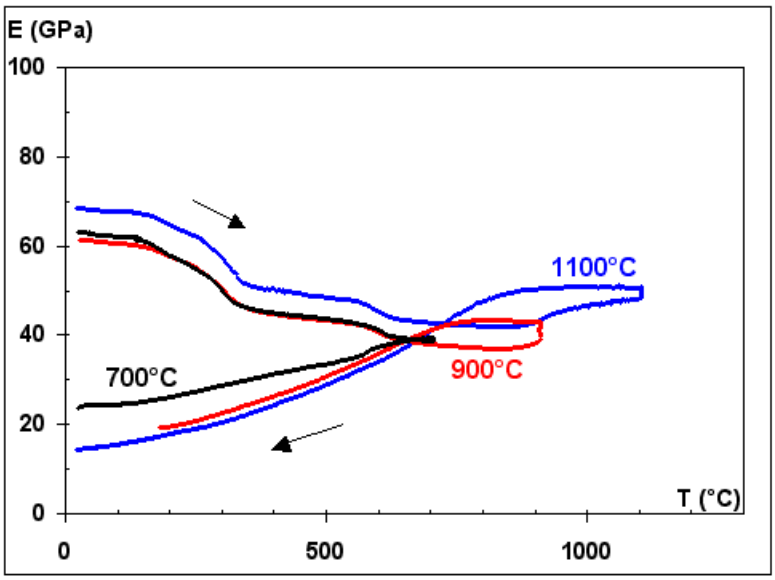


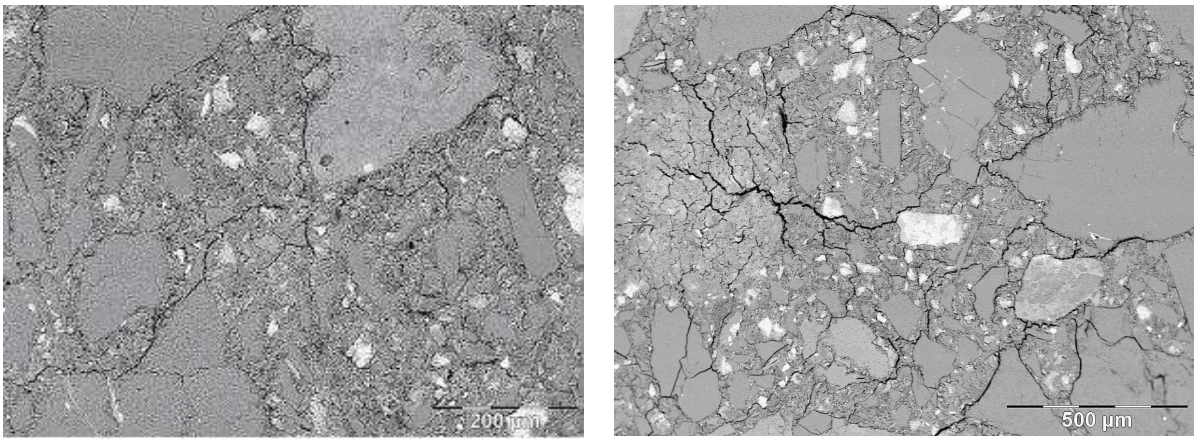
Figure 3-6 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la température obtenue par échographie ultrasonore pour le béton And-BTC [104].

Comme dans le cas précédent, la déshydratation des phases cimentaires entre 150°C et 350°C entraîne une chute similaire du module pour les trois cycles. Par contre, dans le cas du béton And-BTC, cette chute de module n'est pas résorbée par le passage à haute température.

En outre, une très forte décroissance du module d'Young est systématiquement enregistrée au cours des refroidissements à partir de 700°C-800°C.

Cette très forte décroissance atteste d'un endommagement très important issu du différentiel de dilatation existant entre matrice et agrégats (cf. Fig. 3-7).

Il est donc intéressant de noter la très grande différence de comportement au refroidissement entre les deux bétons de cette étude. Alors que le béton Bau-UBTC présente un endommagement par différentiel de dilatation limité qui commence vers 330°C au refroidissement, ce même endommagement est très important dans le cas du béton And-BTC et commence dès 700°C-800°C.



a b

Figure 3-7 : Endommagement créé dans le béton And-BTC après traitement thermique effectué à différentes températures : a) 700°C, b) 900°C [104].

Ces différences de comportement conduisent à nous intéresser de manière plus spécifique aux agrégats d'andalousite. En particulier, à l'incidence de leur caractère anisotrope (agrégats monocristallin) sur l'évolution de l'endommagement du béton.

3.3 Etude spécifique sur l'andalousite

3.3.1 Présentation détaillée

3.3.1.1 Structure cristalline de l'andalousite

Possédant une composition équimolaire en silice et en alumine, le minéral Al_2SiO_5 se présente dans la nature sous la forme de trois polymorphes [109]:

- la silimanite, aussi appelée fibrolite,

- la cyanite, aussi connue sous l'appellation disthène,

- l'andalousite, dont deux variétés sont connues sous le nom de chiastolite et de viridine, diffèrent par la nature de leurs impuretés ; du fer et du manganèse pour la viridine, caractérisée par une couleur vert foncé [110] et des inclusions à base de carbone, de quartz, d'ilménite ($FeTiO_3$), d'anorthite ($CaO.Al_2O_3.2.SiO_2$), de micas (muscovite, biotite et paragonite) et de pyrite (FeS_2) pour la chiastolite.

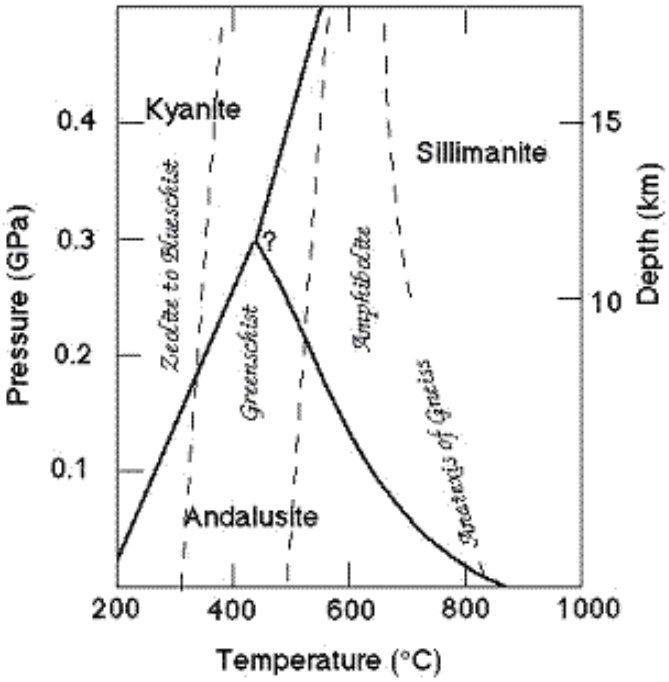
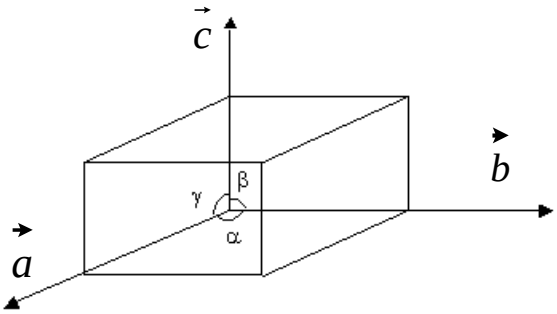


Figure 3-8 : Diagramme de formation des polymorphes Al_2SiO_5 en fonction de la température, de la pression et de la profondeur de genèse [111].

D'un point de vue minéralogique, la genèse de chacune de ces variétés correspond à des conditions de pression et de température spécifiques. Dans le cas de l'andalousite, la genèse est obtenue à des températures moyennes associées à des basses pressions (cf. Fig.3-8). La structure cristalline de l'andalousite est de type orthorhombique ($\vec{a} \neq \vec{b} \neq \vec{c}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$), avec les paramètres de maille suivants [112]:

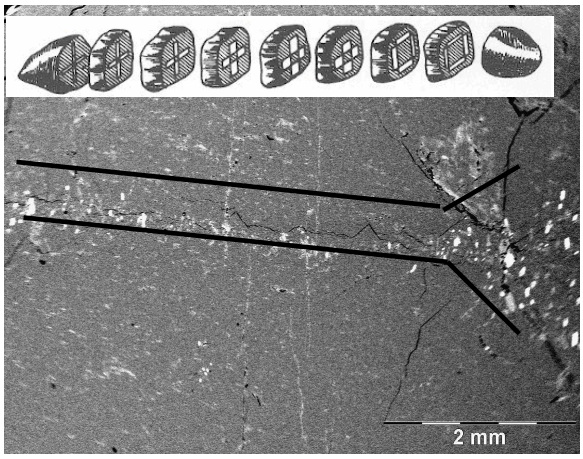


	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
Valeurs des paramètres de maille	7.79 Å	7.90 Å	5.55 Å

Figure 3-9 : Paramètres de maille de l'andalousite (structure orthorhombique).

Dans le cas de la chiastolite (forme minérale la plus fréquente), les inclusions se présentent sous la forme caractéristique d'une croix qui évolue vers une géométrie carrée le long du monocristal. Habituellement, ces impuretés se concentrent également dans la croix centrale (cf. Fig. 3-10).

a



b

Figure 3-10 : Illustration d'une chiastolite iranienne se présentant sous la forme d'un cristal allongé :a) vue générale, b) coupe transversale.

Selon les conditions particulières (température, pression, impuretés en présence) gouvernant la genèse des minéraux, la nature des impuretés et la taille des chiastolites peuvent largement varier selon le gisement. Ainsi, alors que sur le site de Glomel (France), on trouve plutôt des cristaux de dimension moyenne avoisinant 1,6mm, ils sont plus grands en Afrique de sud (jusqu'à 8 mm) et beaucoup plus grand (plusieurs centimètres) dans les gisements iraniens.

Les propriétés spécifiques (cristal anhydre se transformant en mullite facilement à basse température, etc.) font de l'andalousite une matière première intéressante pour la production des matériaux réfractaires [113, 102].

Le caractère anisotrope du monocristal d'andalousite a été étudié à la fois sur le plan des propriétés d'élasticité et également en dilatation thermique. Nous nous concentrerons ici sur le caractère anisotrope de ce matériau observé en dilatation thermique.

3.3.1.2 Anisotropie de dilatation

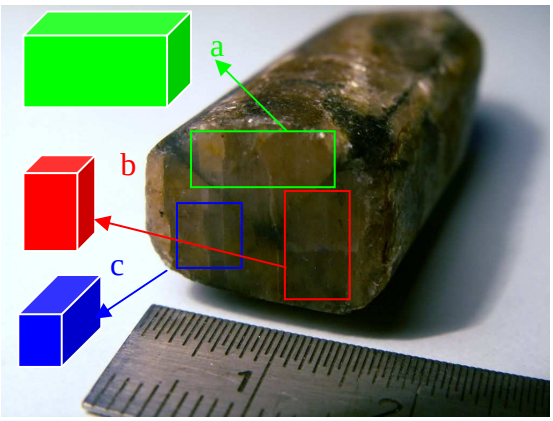
Pour un monocristal, le coefficient de dilatation thermique linéaire α correspond à la variation relative des paramètres de maille par rapport à la variation de température, ceci dans la direction considérée. D'une façon générale dans les silicates d'aluminium, alors que les octaèdres d'aluminium présentent une expansion importante avec la température, les tétraèdres d'aluminium ou de silicium présentent eux, une dilatation beaucoup plus faible [114].

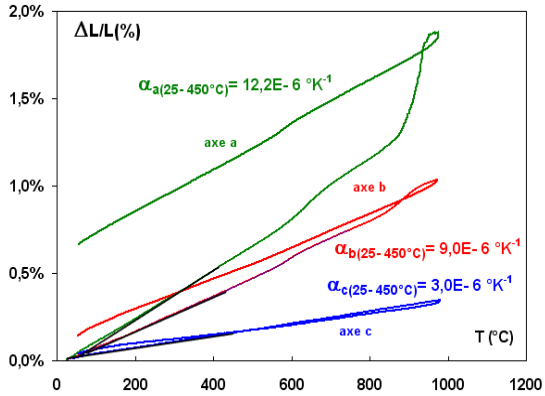
Par ailleurs, dans le cas de l'andalousite, lorsque l'aluminium est en coordinance cinq, les quatre liaisons les plus courtes restent relativement inchangées, tandis que la cinquième, plus longue, augmente de façon importante [114].

Globalement, les tétraèdres rigides d'aluminium et de silicium, et les octaèdres plus souples d'aluminium gouvernent la dilatation thermique de la maille élémentaire de l'andalousite.

Le tableau 3-1 présente les valeurs des coefficients de dilatation dans les trois directions de la maille cristalline, issus d'une part de la littérature [114] et, d'autre part, mesurés par nos soins sur une chiastolite iranienne, en accord avec le schéma de prélèvement donné en figure 3-11a.

Afin de s'affranchir des anomalies dilatométriques qui interviennent au delà de 500°C sur les courbes de la figure 3-11b, les valeurs de α ont été calculées sur la plage de température allant de 25°C à 450°C. Ces valeurs sont en accord avec celles relevées dans la littérature et mettent en évidence une très forte anisotropie de dilatation : $\alpha_a > \alpha_b > \alpha_c$.





a b

Figure 3-11 : Comportement dilatométrique du monocristal d'andalousite :
a) schéma d'extraction des échantillons monocristallins pour les essais dilatométriques
b) résultats obtenus dans les trois directions pour une chiastolite iranienne

	$\vec{a}$ (7,79 Å)	$\vec{b}$ (7,90 Å)	$\vec{c}$ (5,55 Å)
$\alpha_{\text{littérature (25°C-450°C)}}$ (°C^{-1})	12,82	9,71	2,16
$\alpha_{\text{mesurés (25°C-450°C)}}$ (°C^{-1})	12,20	9,00	3,00

Tableau 3-1 : Coefficients de dilatation thermique mesurés dans les trois directions du monocristal d'andalousite.

3.3.1.3 Effet dilatométrique associé au quartz

Des mesures dilatométriques ont également été réalisées sur des échantillons d'andalousite française (Kerphalite KB) qui, compte tenu de la taille disponible (1,6mm max.) ont été élaborés par pressage et donc sont constitués d'un assemblage polycristallin.

La courbe obtenue (cf. Fig. 3-12), présente une très forte expansion à 573°C en relation avec la transition de α-β (rhomboédrique-hexagonal) du quartz, présent ici en impureté.

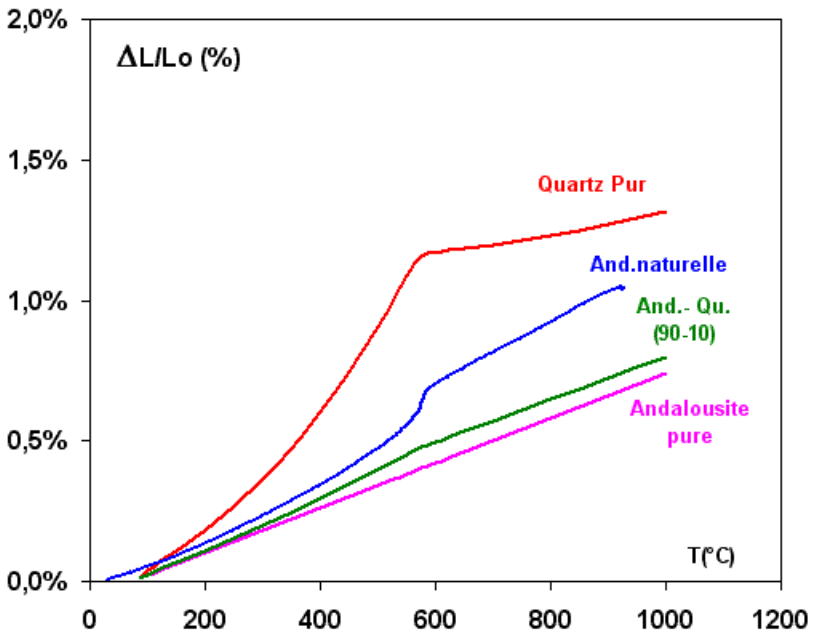


Figure 3-12 : Comportement dilatométrique du monocristal d'andalousite : Courbes de la dilatation de l'andalousite naturelle et pure, de l'andalousite contenant environ 10% de quartz en impureté et du quartz pur.

L'amplitude de cette expansion ne semble cependant pas en rapport avec la quantité de quartz (5-10%) annoncée par le fournisseur de cette matière première (DAMREC). En effet, sur la base des valeurs moyennes de α extraites de la littérature pour l'andalousite pure [114] et de la courbe dilatométrique du quartz [115], la figure 3-12 donne la courbe dilatométrique attendue d'une andalousite contenant 10% de quartz.

La confrontation de ces résultats de modélisation à ceux obtenus sur la Kerphalite KB montre une expansion exagérée par rapport à la teneur réelle en quartz. Nos résultats sur les chiastolites iranienne (cf. Fig. 3-11b) montrent, par ailleurs, que les courbes dilatométriques selon les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ ne sont pas réversibles.

Ceci pourrait être lié à la localisation et à l'orientation relative de cristaux de quartz dans le grain d'andalousite. En effet, l'expansion thermique des cristaux de quartz étant fortement anisotrope, cette dernière peut alors se superposer à celle de l'andalousite et induire un endommagement conduisant au non retour à zéro de la courbe dilatométrique en fin de cycle.

3.3.2 Evolution de l'andalousite en fonction de la température

3.3.2.1 Généralités sur la mullitisation

Lors d'une montée en température, les silicates d'alumine Al_2SiO_5 se transforment donc en mullite et silice selon la réaction suivante [109]:

$$3(Al_2O_3.SiO_2) \xrightarrow{T°C} 3Al_2O_3.2SiO_2+SiO_2 \qquad \text{(Equation 3-1)}$$

Silicate d'alumine Mullite 3:2 - Silice amorphe.

La mullite est le seul composé stable du système thermodynamique binaire alumine-silice. Cette phase est réputée dans le domaine des matériaux réfractaires pour l'obtention d'une bonne réfractarité et de hautes résistances au fluage et aux chocs thermiques. L'andalousite se transforme à partir de 1280°C en mullite et en verre riche en silice. La répartition massique des phases est d'environ 83 % de mullite et 17 % de verre [116]. Pour la cyanite, cette transformation commence lentement vers 1310°C. La silimanite ne se transforme en mullite qu'à partir de 1545°C. Ces réactions de mullitisation peuvent engendrer une augmentation volumique pouvant aller jusqu' à 18% dans le cas de la cyanite. Cependant, les valeurs de ce paramètre sont nettement inférieures pour la silimanite et l'andalousite avec 8% et 4% d'expansion volumique respectivement. Pour l'andalousite, la transformation en mullite et silice se termine vers 1600°C. La figure 3-13 présente le comportement dilatométrique de l'andalousite pendant la mullitisation. Une expansion linéaire d'environ 1%, correspondant à la mullitisation, est observée suivant l'axe $\vec{a}$ de l'andalousite iranienne.

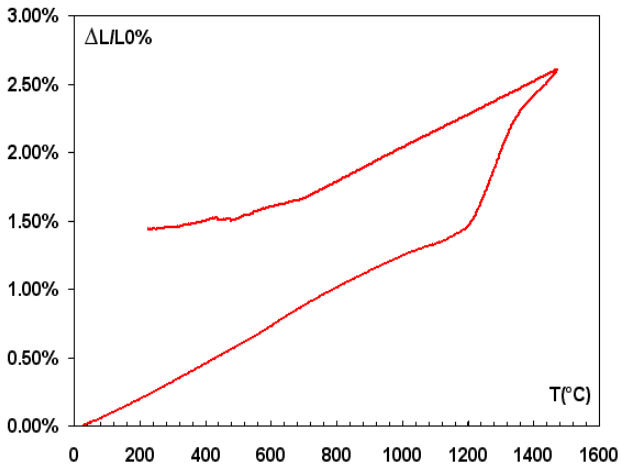


Figure 3-13 : Comportement dilatométrique du monocristal d'andalousite suivant l'axe $\vec{a}$.

3.3.2.2 Mécanismes de mullitisation

Schneider et Majdic [117] ont rapporté qu'à basse température (<1400°C), la réaction est essentiellement réduite à la nucléation et à la croissance des germes sur les sites énergiquement favorables (ex : joints de grains). A plus haute température, la nucléation et la croissance de la mullite et de la silice peuvent avoir lieu dans tout le volume des cristaux d'andalousite [118].

La décomposition thermique de l'andalousite en mullite et silice est un mécanisme complexe avec préservation des octaèdres, décomposition et réarrangement des autres entités structurales. La transformation de l'andalousite en mullite le long de la direction $[001]_A$ est liée à la mobilité des atomes, tandis que pour les directions perpendiculaires, elle correspond à un mécanisme de dissolution-précipitation.

La transformation le long de la direction $[100]_A$ se produit deux fois plus rapidement que celle intervenant le long de la direction$[010]_A$. Ceci s'explique par la plus grande stabilité de la face $(010)_A$ en regard du processus de dissolution. Cette transformation par dissolution-précipitation est environ dix fois plus lente que celle intervenant par mobilité des atomes le long de $[001]_A$.

3.3.2.3 Relation structurale entre la mullite formée et l'andalousite initiale.

L'andalousite et la mullite sont structurellement très voisines et la transformation de l'une en l'autre se fait essentiellement par un réarrangement des atomes de silicium et d'aluminium [119]. Les deux composés ont des structures orthorhombiques et ce réarrangement permet de conserver l'axe $\vec{c}$, mais induit par ailleurs, une permutation des axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ [120]. Cette transformation présente donc un caractère topotactique [119]. Les cristaux de mullite formés ont des directions cristallographiques légèrement différentes de celles de l'andalousite initiale : $[100]_A$ // $[010]_M$, $[010]_A$ // $[100]_M$, et $[001]_A$ // $[001]_M$ [121].

3.3.2.4 Cinétique de mullitisation

La figure 3-14 montre l'évolution de la transformation de l'andalousite en mullite, dans le domaine de température allant de 1250°C à 1600°C [118]. A 1300°C, de faibles réactions de transformation se font à partir de la surface des grains d'andalousite, mais également à partir des fissures et des défauts cristallins tels que les zones inclusionnaires.

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de réaction augmente, et, à 1400°C, plus de 90% de l'andalousite initiale a été transformée en mullite.

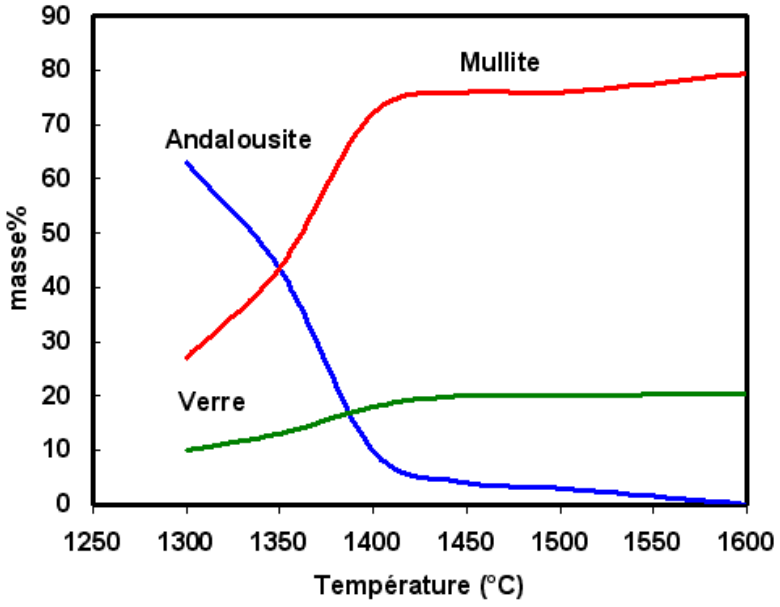


Figure 3-14 : Evolution de la transformation de l'andalousite en mullite en fonction de la température [120].

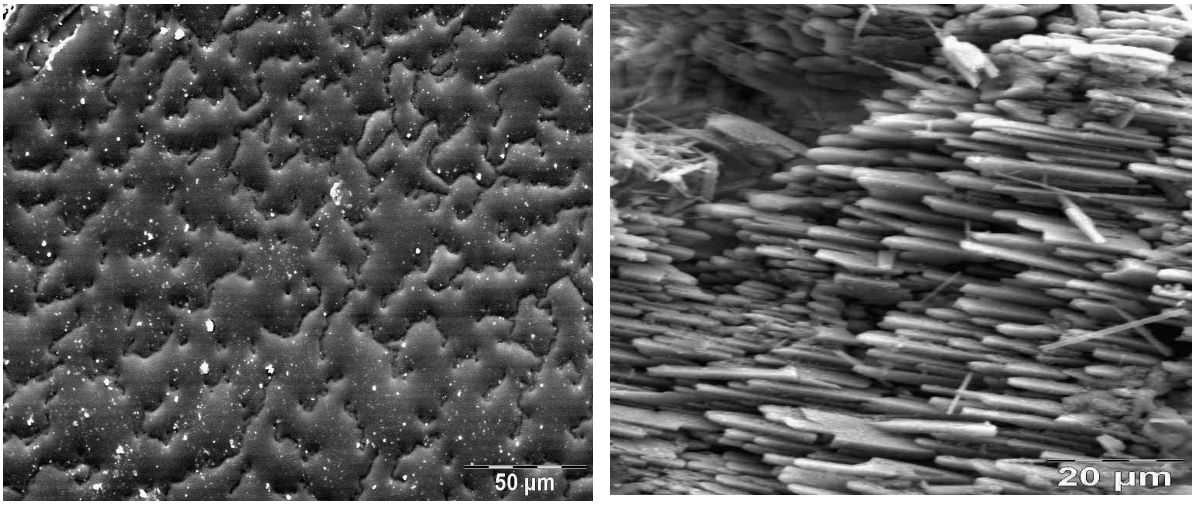
Schneider et Majdic [118] ont également montré que la mullitisation des poudres d'andalousite devient effective vers 1280° C, mais avec un taux de réaction lent, ce taux augmentant significativement au-dessus de 1380°C.

Une étude menée par Bouchetou [116] a révélé que cette mullitisation peut intervenir à des températures plus basses (48 h à 1100°C) pour des grains de faible dimension (5µm). La cinétique de transformation dépend de la température, de la taille de grain et de l'origine de l'andalousite [116]. Elle est donc plus rapide pour les plus petits grains d'andalousite.

3.3.2.5 Microstructure des grains d'andalousite mullitisés

Les grains d'andalousite mullitisés possèdent des caractéristiques microstructurales spécifiques. Ils présentent une morphologie continue à la fois pour la mullite et pour la silice. A l'issue de la transformation, les deux phases forment un composite constitué de cristaux de mullite, tous d'orientations similaires et vraisemblablement interconnectés. La silice, sous forme vitreuse, remplit les interstices du réseau de mullite. La figure 3-15b illustre l'exsudation de la silice qui intervient lors de mullitisation sur la face d'un grain d'andalousite. Une attaque à l'acide fluorhydrique permet d'observer le réseau sous-jacent de

mullite (cf. Fig. 3-15b). Cette microstructure est favorable à l'obtention de bons comportements mécaniques [122].



a b

Figure 3-15 : Micrographies d'un grain d'andalousite mullitisé à 1500°C pendant 30min : a) silice exsudée à la surface, (b) réseau de mullite formée au sein du grain révélé par attaque à l'acide fluorhydrique (HF).

Si de l'alumine est disponible par ailleurs dans l'environnement immédiat des grains d'andalousite, la silice exsudée peut se combiner avec celle-ci pour former de la mullite secondaire qui se présente alors sous forme d'aiguilles d'orientation aléatoire (cf. Fig. 3-16).

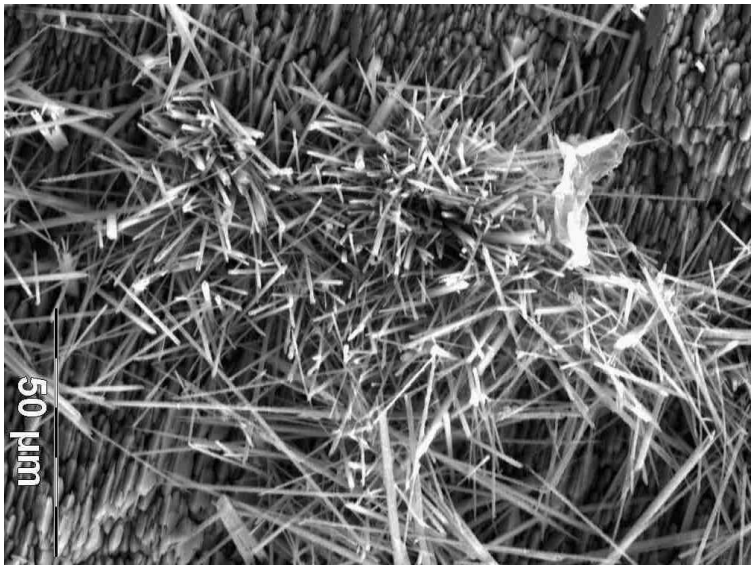


Figure 3-16 : Aiguilles de mullite secondaire situées près d'un grain d'andalousite mullitisé à 1500°C pendant 30min (Attaque HF)

3.3.2.6 Comportement dilatométrique du monocristal d'andalousite après mullitisation

Une étude du comportement en dilatation thermique a été réalisée sur les agrégats d'andalousite mullitisés. Les résultats montrent également le comportement anisotrope en dilatation après mullitisation (cf. Fig. 3-17).

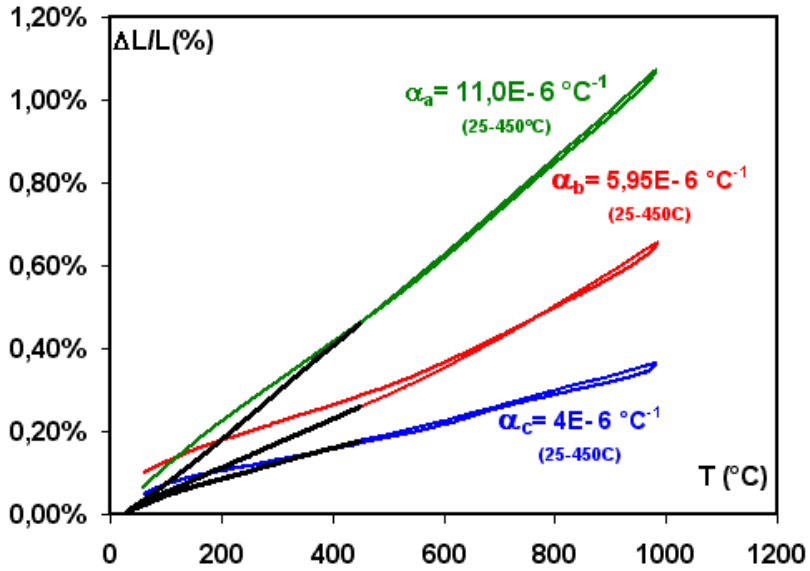


Figure 3-17 : Courbes dilatométriques de l'andalousite mullitisée suivant les différentes directions cristallographiques. NB : a, b et c font référence aux axes cristallographiques de l'andalousite initiale.

3.4 Contribution des agrégats à l'endommagement par différentiel de dilatation

Un béton est un produit multiphasé ou chacune des phases présente des changements de volume différents au cours du traitement thermique. Ces changements de volume peuvent être une source de contraintes internes.

Ils peuvent résulter des transformations physico-chimiques telle que la déshydratation des phases cimentaires ou la mullitisation, mais ces effets ont été déjà largement détaillés dans d'autres études [56, 104, 123].

Ils peuvent aussi résulter de la dilatation différentielle susceptible d'exister entre les agrégats et la matrice. Ici, nous nous intéresserons plus particulièrement à ce dernier effet en comparant, de ce point de vue, le comportement du béton à base d'andalousite avec celui du béton à base de bauxite.

3.4.1 Généralités sur l'endommagement par différentiel de dilatation dans un système polyphasé

Dans le cas de matériaux élaborés à haute température, des contraintes internes provenant des différentiels de dilatation entre les différentes phases apparaissent lors du refroidissement et peuvent induire des fissurations dans la microstructure. Le niveau de ces contraintes est d'autant plus élevé que l'on s'éloigne de la température d'élaboration.

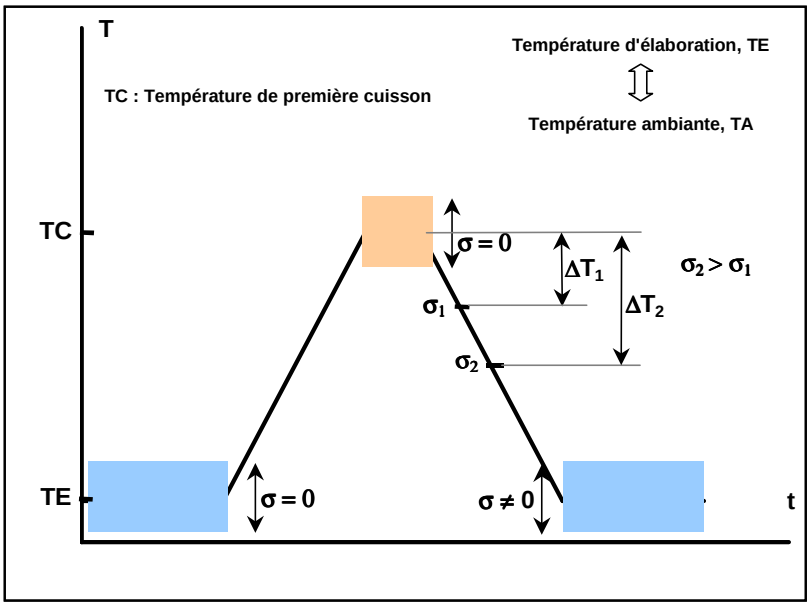


Figure 3-18 : Représentation schématique des cycles thermiques à l'origine des contraintes internes qui induisent un endommagement dans un béton [104].

Les matériaux élaborés à température ambiante tels que les bétons peuvent être initialement considérés comme dépourvus de contraintes internes. Par la suite, des contraintes internes peuvent se développer au cours de la première montée en température sous l'effet des transformations microstructurales et des désaccords dilatométriques. A haute température, une relaxation de ces contraintes est favorisée par la présence de phases vitreuses, mais lors du refroidissement des contraintes internes peuvent de nouveau apparaître et augmenter la microfissuration (cf. Fig. 3-18). Par conséquent, il est pratiquement impossible d'élaborer un matériau réfractaire, par essence hétérogène, exempt d'endommagement.

Si l'on considère de façon caricaturale un matériau biphasé, constitué d'inclusions sphériques dans une matrice homogène isotrope et dont le coefficient de dilatation thermique (α_m) est différent de celui des inclusions (α_p), le type de contraintes susceptibles de se

développer autour des particules ainsi que le type d'endommagement qui pourrait en découler sont représentés sur la figure 3-19 ($\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$).

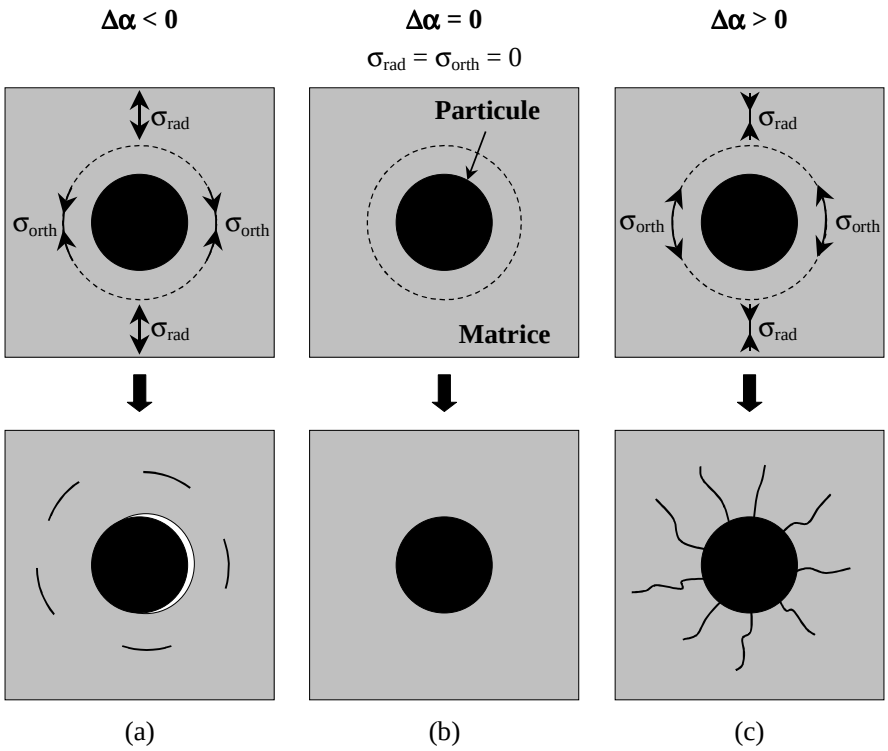


Figure 3-19 : Etat de contrainte autour d'une particule sphérique noyée dans une matrice sous l'effet de désaccords dilatométriques au cours d'un refroidissement : a) $\Delta\alpha<0$, b) $\Delta\alpha=0$, c) $\Delta\alpha>0$ [104].

Lorsque le coefficient de dilatation de la matrice est inférieur à celui de la particule (cf. Fig. 3-19a), le refroidissement engendre des contraintes de traction radiale (σ_{rad}) et de compression orthoradiale (σ_{orth}). Il en résulte, le plus souvent, des fissurations interfaciales (décohésions).

En l'absence de désaccord dilatométrique, aucun endommagement ne devrait être observé (cf. Fig. 3-19 b). Si la particule possède un coefficient de dilatation plus faible (cf. Fig. 3-19 c), le refroidissement impose cette fois des contraintes de compression radiale et de traction orthoradiale, et il en résulte une fissuration radiale.

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

3.4.2 Cas du béton Bau-UBTC

Les résultats du comportement en dilatation thermique du béton Bau-UBTC montrent que la valeur du coefficient de dilatation obtenue pour les agrégats de bauxite est identique à la montée et à la descente en température et correspond à celle de l'alumine. Du fait de la pré-calcination des agrégats de bauxite, on n'observe pas de modification importante sur la courbe dilatométrique de ce matériau. Un retrait à partir de 900°C est cependant marqué, en raison de la formation de phase vitreuse. Au refroidissement, la courbe présente un comportement très linéaire qui permet de calculer un coefficient de dilatation de l'ordre de $9{,}0.10^{-6}$ °C^{-1} (cf. Fig.3-20).

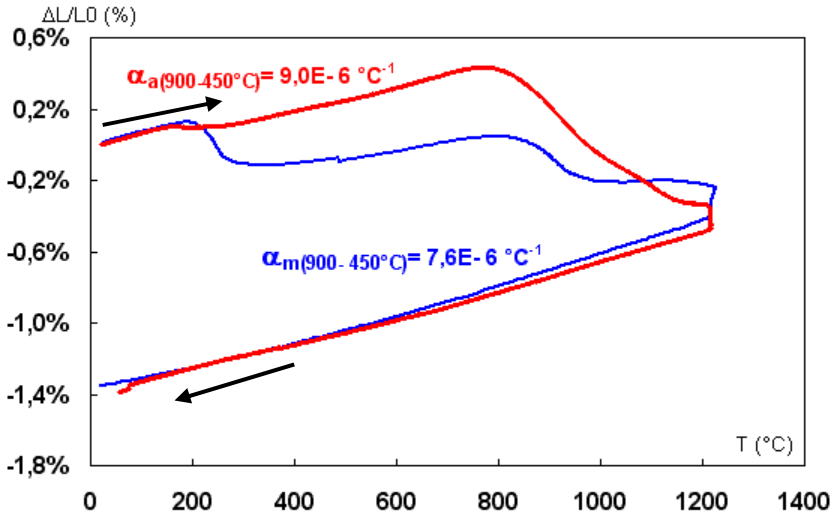


Figure 3-20 : Comparaison du comportement dilatométrique des agrégats de bauxite avec la matrice du béton Bau-UBTC.

Au cours d'un cycle thermique jusqu'à 1200°C, la matrice du béton Bau-UBTC subit plusieurs transformations correspondant aux phases cimentaires.

Le retour à température ambiante est linéaire et permet de calculer un coefficient de dilatation de l'ordre de $7{,}6.10^{-6}$°C^{-1}. Le schéma précédemment exposé (cf. Fig. 3-19), relatif aux contraintes et à l'endommagement résultant, peut être généralisé à tout matériau hétérogène contenant des inclusions isotropes.

Dans le cas, par exemple, d'agrégats de bauxite (considérés comme isotropes) dans la matrice du béton Bau-UBTC, le schéma de la figure 3-19a devrait s'appliquer, si l'on considère les valeurs des coefficients de dilatation des constituants ($9{,}0.10^{-6}$ °C^{-1} pour les agrégats de bauxite et $7{,}6.10^{-6}$°C^{-1} pour la matrice).

Finalement, on observe une différence entre les valeurs des coefficients de la matrice Bau-UBTC et des agrégats de bauxite. Ce résultat laisse penser que l'origine de l'endommagement observé dans le béton Bau-UBTC résulte d'un différentiel de dilatation entre ces deux phases.

3.4.3 Cas du béton And-BTC

Comme vu dans le paragraphe 3.2.2.2, le béton And-BTC présente une diminution très importante du module d'élasticité lors du refroidissement pendant les cycles thermiques. Les premiers résultats, obtenus sur les échantillons polycristallins d'agrégats d'andalousite, montrent une très faible différence entre les valeurs des coefficients de dilatation thermique de la matrice And-BTC 7,6 10^{-6} °C^{-1} et des agrégats d'andalousite 7,8 10^{-6} °C^{-1} (**cf. annexe 3**).

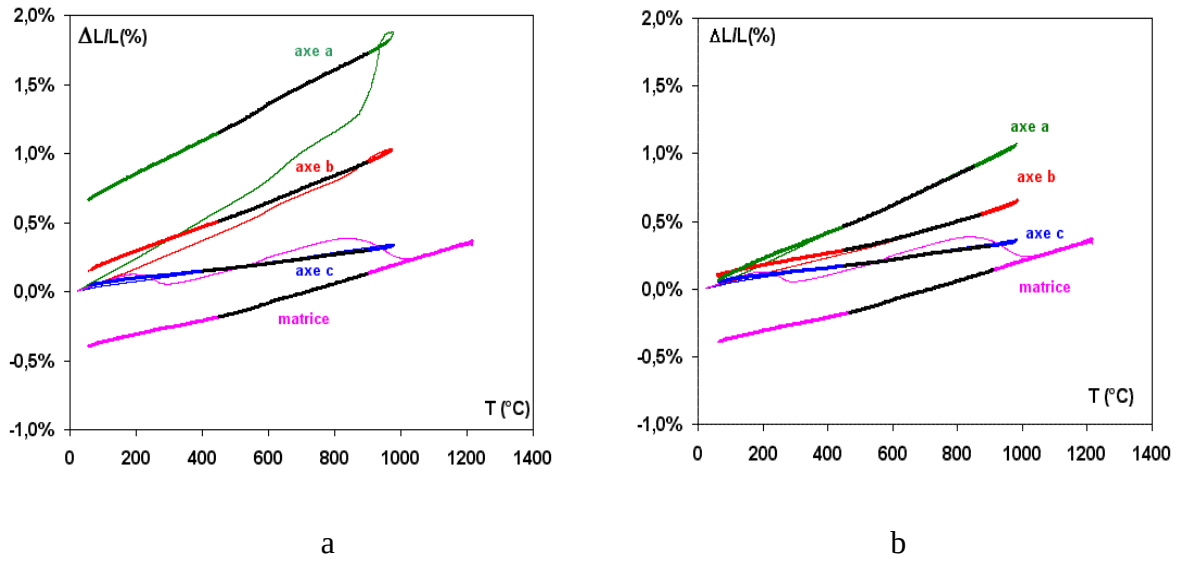


Figure 3-21 : Comparaison du comportement dilatométrique de l'andalousite dans les trois directions avec la matrice du béton And-BTC : a) avant mullitisation, b) après mullitisation.

Ce résultat surprenant, obtenu dans un premier temps, sur des agrégats d'andalousite polycristallins, laissait penser que l'origine de l'endommagement observé dans le béton And-BTC ne provenait pas d'un différentiel de dilatation entre ces deux phases. Ces résultats nous ont conduits à engager l'étude spécifique présentée précédemment sur les monocristaux d'andalousite. Nous avons réalisé nos propres mesures dilatométriques sur des échantillons prélevés dans différentes directions d'une chiastollite iranienne, présentant une très forte anisotropie de dilatation. L'ensemble de ces résultats comparés avec les valeurs obtenues pour la matrice est rassemblé dans le tableau 3-2.

Coefficient de dilatation thermique mesuré entre 900°C et 450°C (10^{-6}°C^{-1})			
Matrice	**Monocristal d'andalousite avant mullitisation**		
	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
7.6	12,9	9,6	3,1
	Monocristal d'andalousite après mullitisation		
7.6	11,2	6,4	3,4

Tableau 3-2 : Coefficients de dilatation sur agrégats d'andalousite monocristallin et sur la matrice

Ces valeurs mettent en évidence de très fortes différences entre les coefficients de dilatation thermique de la matrice et ceux mesurés dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$ des cristaux pris individuellement. Dans le cas de matériaux hétérogènes contenant des inclusions présentant une anisotropie de dilatation (par exemple des particules d'andalousite plus ou moins mullitisées), une autre hypothèse sur le mécanisme de fissuration est nécessaire. Le type de contraintes développées autour d'une particule se rapprocherait des cas exposés en figure 3-19, avec des effets amplifiés suivant les directions où le différentiel de dilatation entre la matrice et la particule est plus élevé. Dans le cas particulier où le coefficient de dilatation de la matrice serait compris entre ceux de la particule suivant deux directions données (dans une configuration bidimensionnelle), les contraintes induites au refroidissement créeraient le type d'endommagement schématisé sur la figure 3-22, c'est-à-dire des décohésions et des fissures dans la matrice. La figure 3-22 en présente une illustration dans le béton à base d'andalousite. Si l'on considère plusieurs particules anisotropes de même type dans une matrice, leur proximité induirait, en outre, des contraintes de cisaillement au niveau des interfaces, ce qui justifie la présence de contournements de grains par les fissures ou les décohésions.

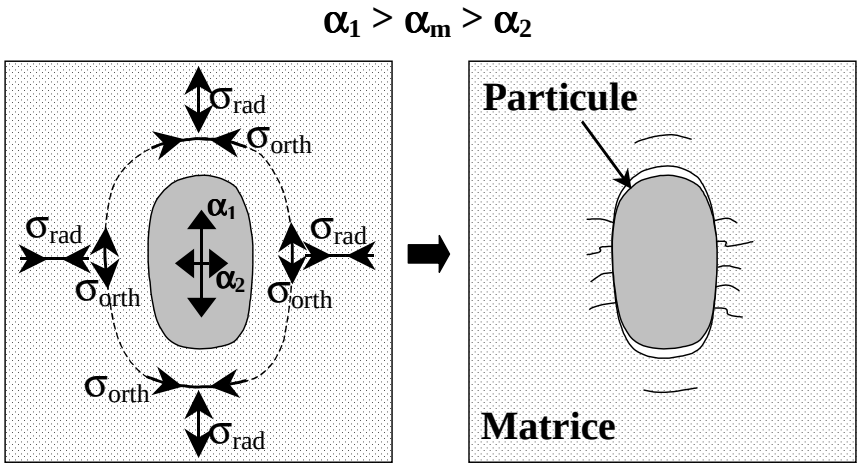


Figure 3-22: Etat de contrainte autour d'une particule anisotrope noyée dans une matrice sous l'effet de désaccords dilatométriques au cours d'un refroidissement [104].

Les fissurations observées au sein des grains d'andalousite dans le béton And-BTC proviennent probablement d'une propagation des fissures ou des décohésions amorcées aux interfaces matrice/agrégats à travers les fissures déjà existantes dans les grains bruts d'andalousite.

3.5 Conclusion

Les bétons réfractaires à base d'agrégats d'andalousite sont unanimement reconnus au niveau industriel pour avoir une très bonne tenue aux chocs thermiques. Les études menées précédemment dans le cadre du programme PROMETHEREF [104, 55, 61] ont mis en évidence que ce type de béton présentait un comportement spécifique lors de cycles thermiques. D'importants effets de module ont été relevés et associés à un différentiel de dilatation entre phases, engendrant une microfissuration au refroidissement des cycles, sans pour autant que celle-ci ait été clairement identifiée. En effet, les échantillons polycristallins étudiés alors, et mentionnés ici, présentaient un coefficient de dilatation très proche de celui des autres constituants du matériau, en particulier, de la matrice.

La mise à disposition de monocristaux de taille importante nous a ici permis de préciser le comportement dilatométrique, avant et après mullitisation, selon les différents axes cristallographiques des agrégats d'andalousite. Un fort différentiel de dilatation a pu ainsi être identifié dans ces agrégats sous leur forme native mais aussi sous leur forme mullitisée, compte tenu du caractère topotactique de cette transformation.

Par conséquent, cette forte anisotropie de dilatation est vraisemblablement à l'origine de l'endommagement très marqué lors des cycles thermiques imposés à ce type de béton. L'affaiblissement des propriétés d'élasticité, résultant de ces mécanismes microstructuraux, constitue un avantage indéniable pour la tenue aux chocs thermiques. Le chapitre suivant va nous permettre de caractériser le comportement mécanique en traction associé à l'endommagement, de toute évidence différent, dans ces deux matériaux.

Chapitre 4

Comportement mécanique à température ambiante

4.1 Introduction

Les matériaux réfractaires sont soumis à différentes sollicitations dont il faut tenir compte afin de prévenir l'usure en service. La connaissance du comportement de ces matériaux sous de telles sollicitations est nécessaire pour une meilleure compréhension des mécanismes susceptibles de provoquer la ruine prématurée des structures.

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement mécanique en traction à température ambiante des deux bétons réfractaires traités à différentes températures, couvrant l'étendue du gradient thermique établi au sein du réfractaire en service. Les résultats précédents ont mis en évidence le fait que les propriétés d'élasticité, mesurées à température ambiante, pouvaient être fortement influencées par un traitement thermique préalable des matériaux. L'intérêt des essais de traction est de pouvoir compléter ces données par l'obtention des lois de comportement intégrant le caractère non linéaire du comportement mécanique du matériau.

L'objectif de ce chapitre est de présenter le comportement endommageable de ces matériaux, ainsi que la méthodologie d'analyse des résultats de traction. On s'attachera particulièrement à comparer les valeurs numériques du module d'Young obtenues en traction avec celles déterminées par E.Yeugo-Fogaing [104] grâce à l'échographie ultrasonore.

4.2 Caractérisation des matériaux après stabilisation à 110°C

En début de chargement, les deux matériaux, dans leur état stabilisé à 110°C, présentent un comportement linéaire élastique. Afin de s'affranchir de l'endommagement pouvant intervenir pour des faibles niveaux de contrainte, les modules d'élasticité seront estimés à partir de la pente initiale de la courbe contrainte-déformation, calculée par régression linéaire (sur une quarantaine de points) entre 0 et 0,6MPa, correspondant à un déplacement vrai de l'ordre de 0,2µm. Ils seront noté E_0.

Cette mesure en pied de courbe permet de garantir, autant que faire se peut, la fiabilité des valeurs obtenues. La figure 4-1 illustre un exemple type de détermination du module d'Young lors d'un essai réalisé sur un béton And-BTC traité à 110°C, en configuration charge/décharge. Pendant le premier cycle de charge/décharge, le comportement est élastique linéaire. Lorsque la charge augmente, un domaine non linéaire apparaît. Cette partie est due au processus d'endommagement du matériau par microfissuration.

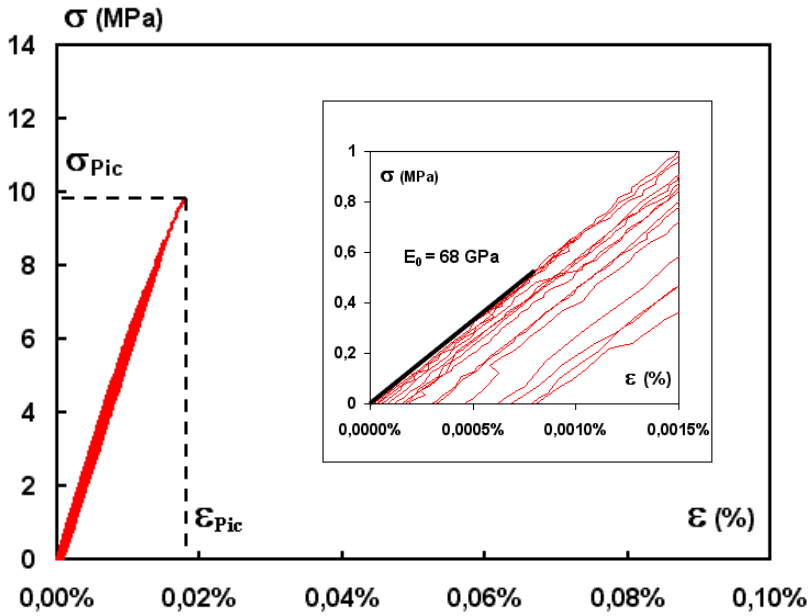


Figure 4-1 : Exemple de détermination du module d'Young en pied de courbe contrainte-déformation (E_0).Essai de traction à température ambiante dans le cas du béton And-BTC stabilisé à 110°C.

La figure 4-2 présente la différence de comportement mécanique notée, de ce point de vue, entre les deux bétons. On observe notamment une rigidité plus grande pour le béton à base de bauxite (Bau-UBTC). Cette valeur supérieure est attribuée aux propriétés des agrégats et à la masse volumique plus élevée de ce béton.

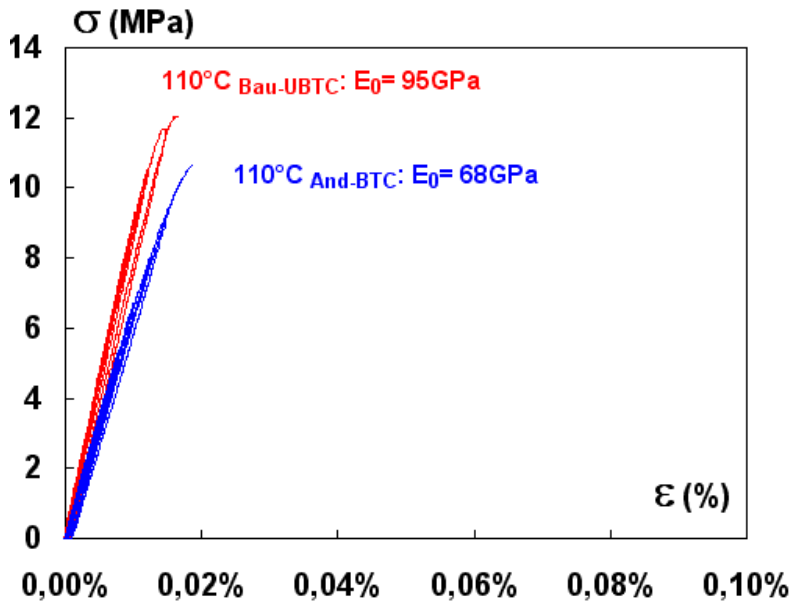


Figure 4-2 : Comparaison des résultats des essais de traction réalisés à température ambiante pour les deux bétons (And-BTC et Bau-UBTC) après stabilisation à 110°C.

Le tableau 4-1 présente les valeurs du module d'élasticité des deux bétons déterminées à température ambiante par traction et par échographie ultrasonore [104]. Pour chaque méthode, au moins cinq éprouvettes ont été testées. Pour un même béton, les deux techniques

donnent des résultats très voisins. Ce tableau rassemble également la contrainte et la déformation au pic, correspondant aux valeurs prises au sommet de la courbe contrainte-déformation de l'essai de traction.

Béton étudié	E_0 (GPa)		σ_{Pic} (MPa)	ε_{Pic} (%)
	Traction	Echographie ultrasonore	Traction	Traction
And-BTC	70 ± 5	66 ± 4	9,6 ± 1,.5	0,018 ± 0,0002
Bau-UBTC	95,5 ± 4.5	97,5 ± 2,5	10,4 ± 1,5	0,011 ± 0,0002

Tableau 4-1 : Propriétés mécaniques des deux bétons étudiés obtenues à température ambiante par les deux méthodes d'essai différentes (traction et échographie ultrasonore).

4.3 Influence du traitement thermique préalable

Les essais de traction à température ambiante ont donc été effectués sur des éprouvettes ayant été traitées 5h à différentes températures (110°C, 250°C, 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C). Pour chaque température, au moins trois essais ont été réalisés afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

4.3.1 Cas du béton à base de bauxite (Bau-UBTC)

La figure 4-3 illustre le comportement mécanique du béton Bau-UBTC après traitement thermique et présente les valeurs du module d'Young obtenues après calcul de la pente en pied de courbe contrainte-déformation.

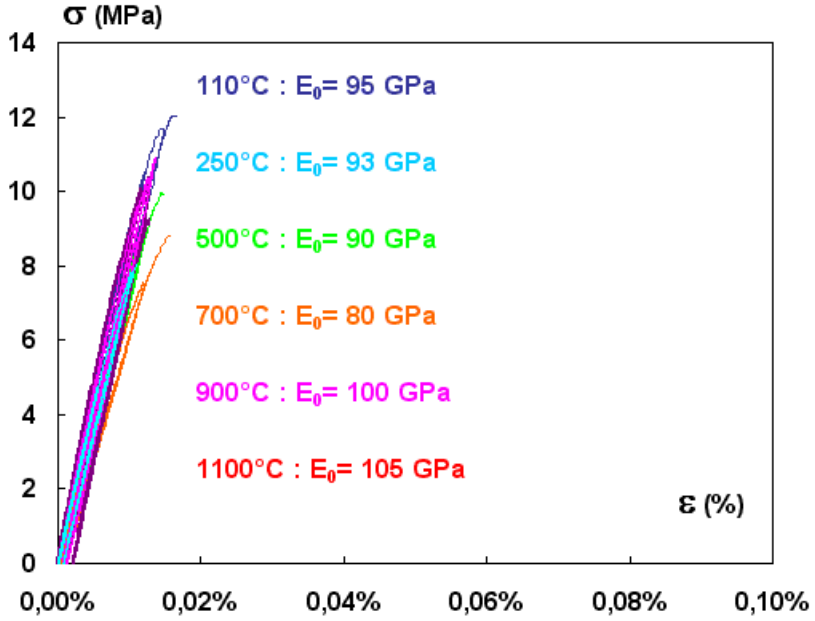


Figure 4-3 : Comportement du béton Bau-UBTC en traction à température ambiante après traitement thermique à différentes températures.

Si l'on observe ces courbes dans leur globalité, on constate que, dans le cas de ce béton, le comportement non-linéaire est peu développé. Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux valeurs de E extraites de ces courbes, une décroissance significative de ce paramètre est observée jusqu'à 700°C (chute d'environ 17%, cf. Fig. 4-5). Cette perte de rigidité est associée à une légère non-linéarité du comportement (cf. Fig. 4-3) et à une augmentation de la déformation au pic : 0,016% après traitement à 700°C contre 0,011% après traitement à 110°C (cf. Tab. 4-2 et Fig. 4-5).

Pour des traitements supérieurs à 700°C, les propriétés d'élasticité ont tendance à augmenter nettement, passant de 80GPa après cuisson à 700°C, à 105GPa après cuisson à 1100°C (gain d'environ 30%).

Cette augmentation du module peut être attribuée à la formation à haute température d'une phase vitreuse de faible viscosité facilitant le frittage (cf. Fig. 4-4).

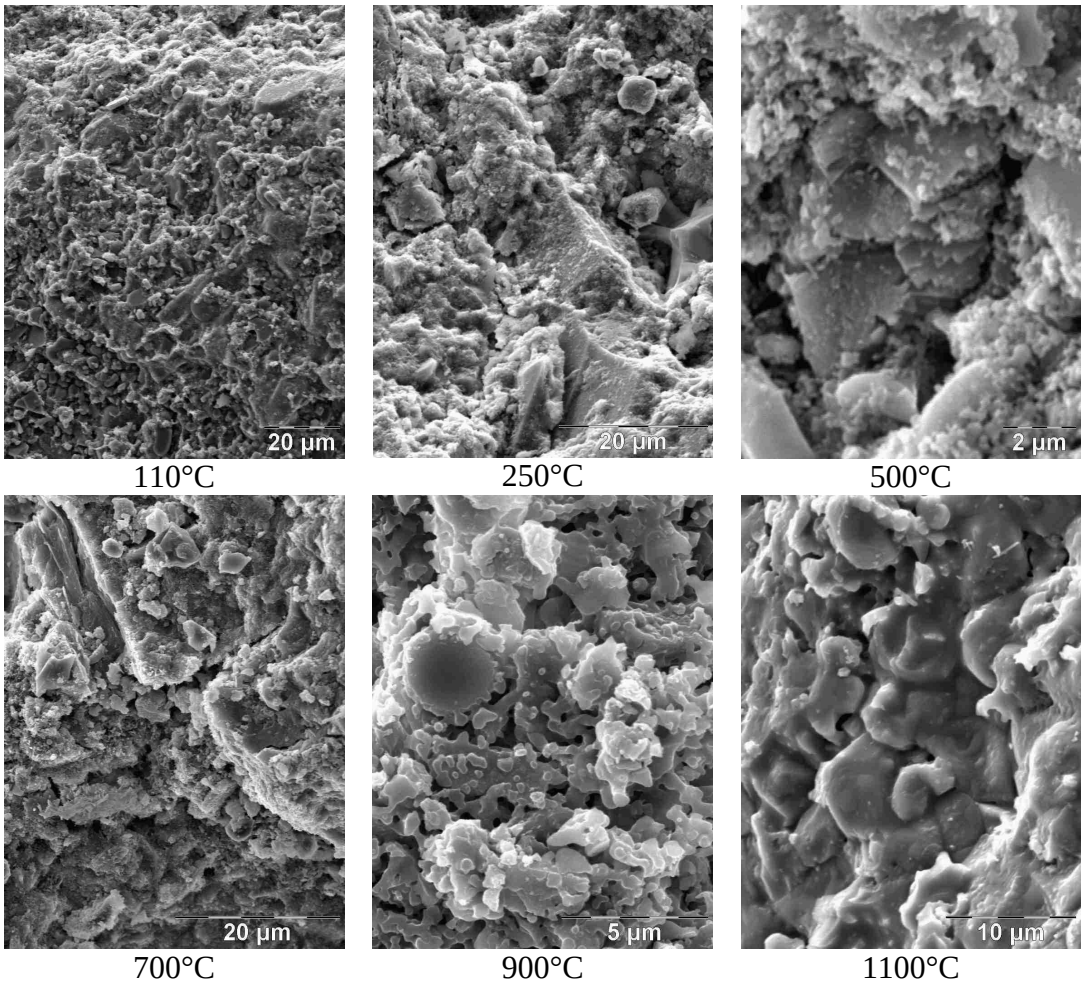


Figure 4-4 : Micrographies du béton Bau-UBTC réalisées après traitement préalable à différentes températures montrant l'apparition d'une phase vitreuse dans la microstructure à partir de 900°C.

Le tableau 4-2 résume les résultats obtenus sur le béton Bau-UBTC en fonction de la température de cuisson. Les résultats de module d'Young, obtenus par la technique ultrasonore et par l'essai de traction, sont lien corrélés pour les différentes températures de traitement thermique.

Température	E_0 (GPa)		σ_{Pic} (MPa)	ε_{Pic} (%)
	Traction	Echographie ultrasonore	Traction	Traction
110°C	95 ± 5	97,5 ± 2,5	10,4 ± 1,5	0,011 ± 0,002
250°C	93 ± 2,5	-	8,85 ± 0,8	0,012 ± 0,0014
500°C	90 ± 2,5	-	9,43 ± 2,5	0,013 ± 0,0025
700°C	80 ± 8	74 ± 1	8,5 ± 0,5	0,016± 0,0003
900°C	100 ± 8	95 ± 1	10,9 ± 2,5	0,015 ± 0,007
1100°C	105 ± 11	112 ± 2,5	11,3 ±1	0,014 ± 0,002

Tableau 4-2 : Evolution des propriétés mécaniques du béton Bau-UBTC obtenues par les deux techniques (traction et échographie ultrasonore) en fonction de la température de traitement thermique.

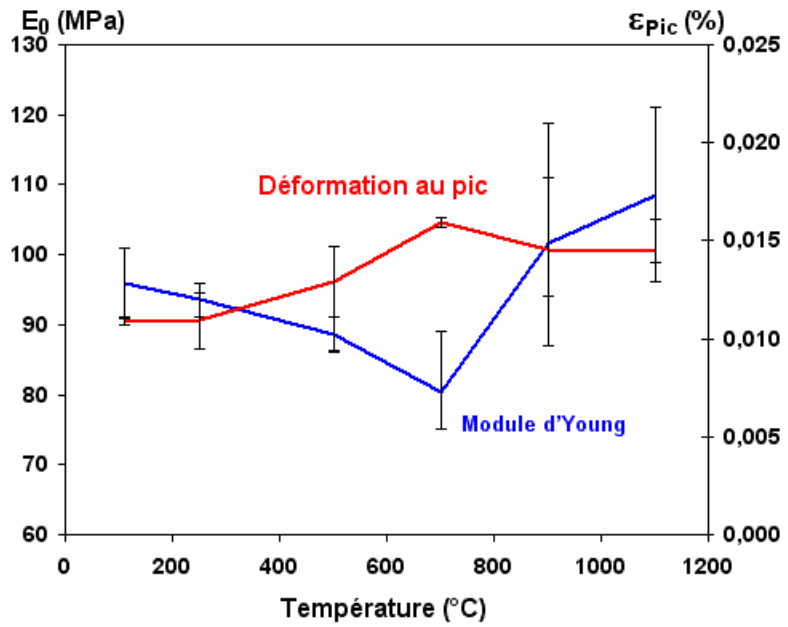


Figure 4-5 : Evolution du module d'élasticité initial (E_0) et de la déformation au pic (ε_{Pic}) en fonction de la température de traitement préalable pour le béton Bau-UBTC.

4.3.2 Cas du béton à base d'andalousite (And-BTC)

La figure 4-6 présente les courbes de traction obtenues à température ambiante pour le béton And-BTC traité aux mêmes températures que le béton Bau-UBTC.

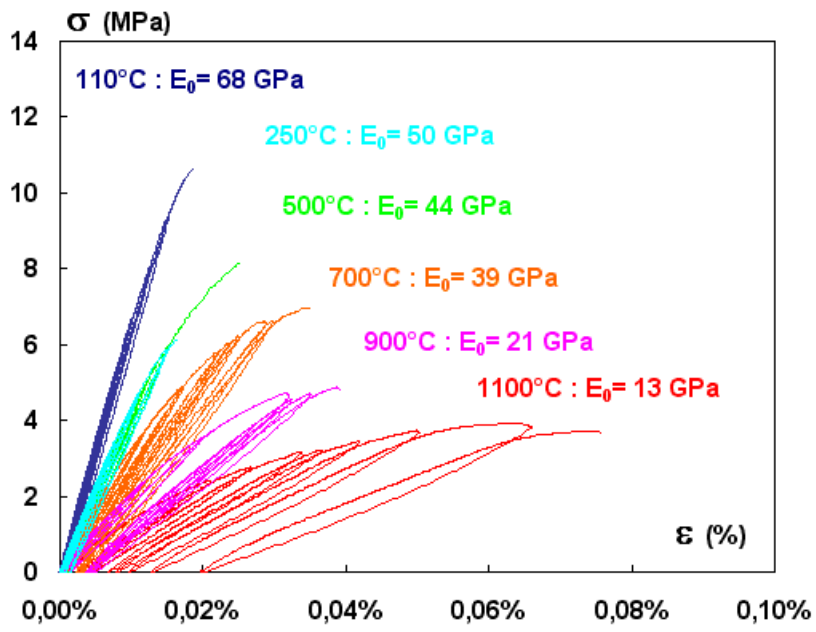


Figure 4-6: Comportement du béton And-BTC en traction à température ambiante après traitement thermique à différentes températures.

L'ensemble de ces courbes montre que le béton And-BTC présente un comportement élastique endommageable qui évolue en fonction de la température de traitement thermique. On remarque également que le module d'Young initial (E_0) diminue avec la température de traitement préalable (de 68GPa après traitement à 110°C à 13GPa après traitement à 1100°C). Dans le même temps, la déformation au pic (ε_{Pic}) est multipliée par 4 (de 0,018% à 0,074% cf. Fig. 4-7).

Ces résultats montrent la capacité de ce matériau à développer un endommagement significatif avant rupture. Le comportement du béton And-BTC devient donc plus endommageable lorsqu'il a été traité à haute température.

Ce béton présente donc à la fois une diminution très importante du module d'élasticité et un comportement non-linéaire très développé en traction en fonction de la température de traitement thermique. La comparaison du comportement mécanique du béton And-BTC traité à deux températures très différentes (110°C et 1100°C) révèle bien l'évolution des propriétés mécaniques de ce matériau.

Pour les hautes températures, les cycles charge/décharge montrent un comportement endommageable, avec un module d'élasticité décroissant et des déformations résiduelles croissantes. Dans le cas du béton And-BTC, le développement du comportement non linéaire est dû aux mécanismes de microfissuration intervenus précédemment (cf. chapitre 3) pendant

le refroidissement. La comparaison de ces courbes met en évidence les évolutions du comportement de ce matériau en fonction de la température de traitement thermique.

Ces résultats, rassemblés dans le tableau 4-3, présentent les évolutions du module d'élasticité et des déformations au pic obtenues en traction pour le béton And-BTC en fonction de la température de cuisson. Il révéle la décroissance du module d'Young initial (E_0) et l'accroissement progressif de la déformation au pic (ε_{Pic}).

Température	E_0 (GPa)		σ_{Pic} (MPa)	ε_{Pic} (%)
	Traction	Echographie ultrasonore	Traction	Traction
110°C	68 ± 3	66 ± 4	9,5 ± 2	0,018 ± 0,003
250°C	50 ± 1,5	-	6,7 ± 0,6	0,02 ± 0,0034
500°C	44 ± 2	-	7,5 ± 0,9	0,027 ± 0,0055
700°C	39 ± 3,5	22,5 ± 2,5	6,6 ± 0,2	0,034 ± 0,007
900°C	21 ± 3	15,5 ± 1,5	4,6 ± 0,2	0,051 ± 0,011
1100°C	13 ± 4	12,5 ± 2,5	3,5 ± 0,4	0,074 ± 0,008

Tableau 4-3 : Evolution des propriétés mécaniques du béton And-BTC obtenues par les deux techniques (traction et échographie ultrasonore) en fonction de la température de traitement thermique.

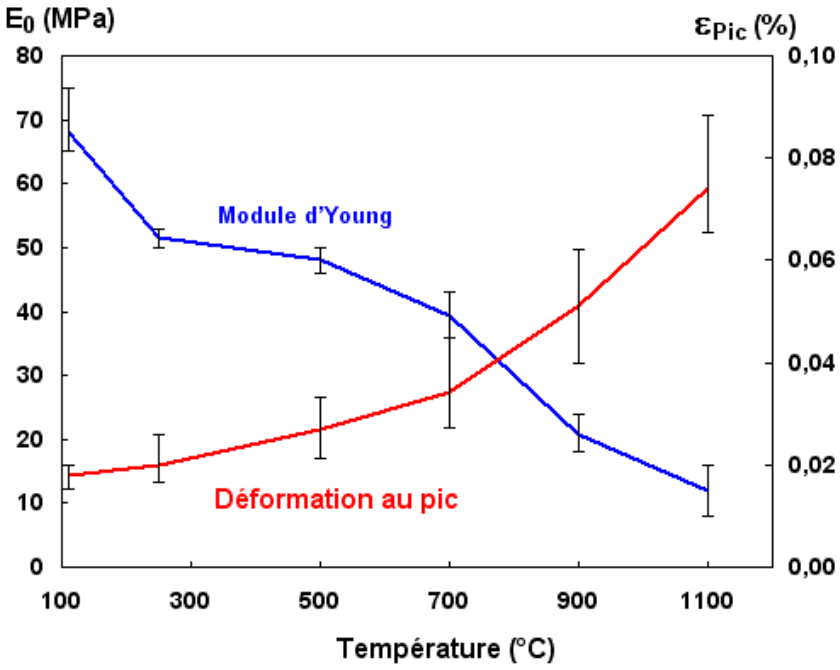


Figure 4-7 : Evolution du module d'élasticité initial (E_0) et de la déformation au pic (ε_{Pic}) en fonction de la température de traitement préalable pour le béton And-BTC.

4.3.3 Faciès de rupture

Les observations au microscope optique des faciès de ruptures montrent (cf. Fig. 4-8) que les zones de faible résistance sont situées d'une part, dans la matrice et, d'autre part, à

l'interface matrice-agrégats, ces deux zones ayant une résistance mécanique inférieure à celle des agrégats [123].

Pendant la phase de chargement mécanique en traction, les fissures s'amorcent vraisemblablement à l'interface matrice-agrégat, puis se propagent dans la matrice et mènent finalement à la rupture macroscopique de l'échantillon.

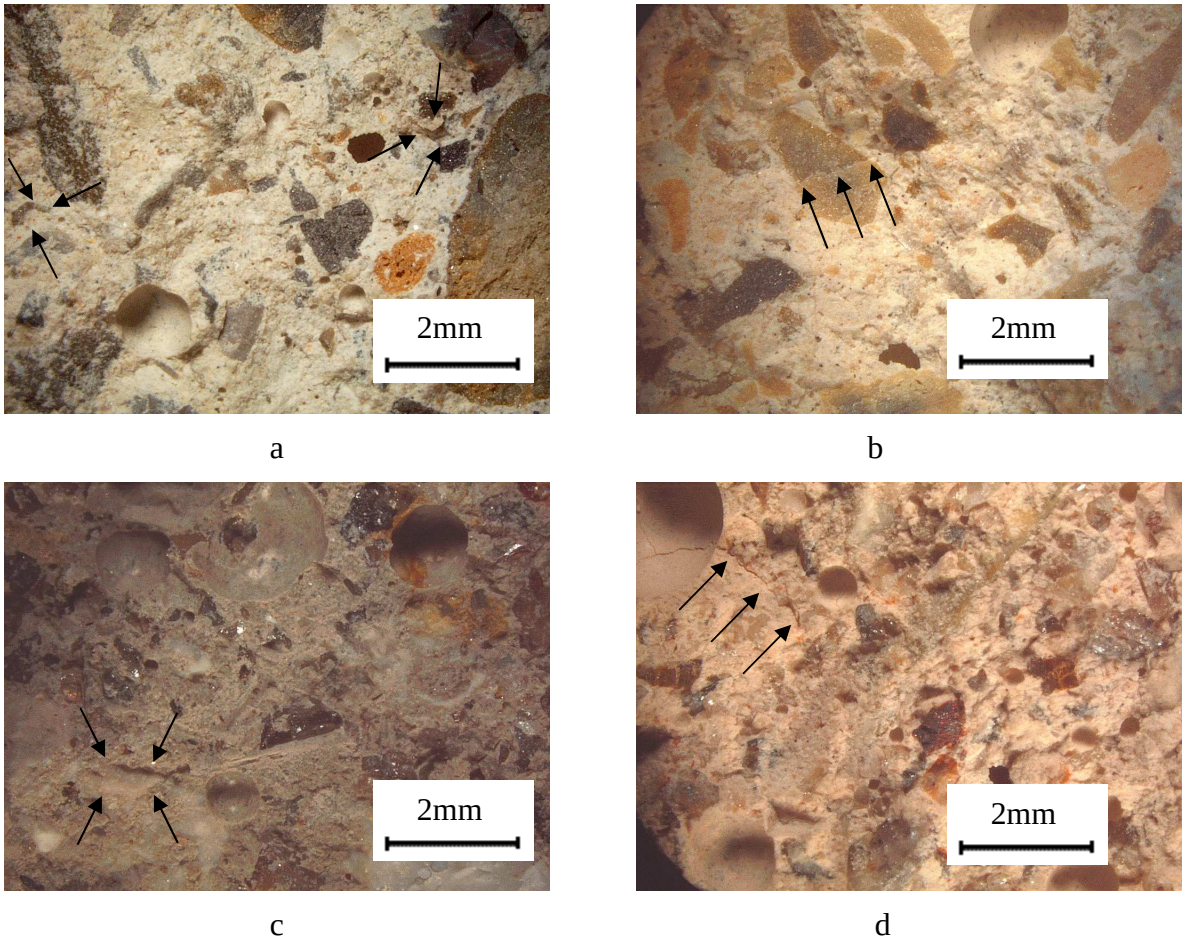


Figure 4-8 : Faciès de rupture après essai à température ambiante pour des deux bétons étudiés et pour différentes températures de traitement thermique préalable: a) Bau-UBTC 500°C, b) Bau-UBTC 1100°C, c) And-BTC 500°C, d) And-BTC 1100°C

L'observation des faciès de rupture du béton Bau-UBTC révèle que les ruptures interviennent de façon intergranulaire après traitement à basse température, et de façon transgranulaire pour les échantillons traités préalablement à haute température (cf. Fig. 4-8a et b). Ceci confirme, qu'au delà 800°C, la présence de phase vitreuse de faible viscosité génère par frittage une meilleure cohésion de matériau, se traduisant par un mode de rupture plus fragile après retour à l'ambiante [61, 124]. L'arrachement des grains est illustré sur la figure 4-8a et la rupture transgranulaire des grains sur la figure 4-8b.

L'observation des faciès de rupture du béton And-BTC montre que la rupture est de type intergranulaire pour toutes les températures de traitement préalable (cf. Fig. 4-8c et d). L'arrachement des grains est révélé par la figure 4-8c. La figure 4-8d fait apparaître des microfissures au sein de la matrice.

Il aurait été intéressant de mettre en oeuvre une analyse quantitative des surfaces de rupture par stéréographie, mais ceci n'a pas être fait dans le cadre de ce travail.

4.4 Analyse quantitative des résultats de traction

Les paragraphes précédents nous ont essentiellement permis de décrire séparément les comportements mécaniques des deux bétons au travers de paramètres comme E_0, σ_{Pic} et ε_{Pic}. Nous allons maintenant établir une comparaison plus quantitative de ces paramètres et nous allons nous attacher à exploiter, de manière plus précise, les lois de comportement au travers de nouveaux paramètres. La figure 4-9 présente ainsi une loi de comportement type à partir de laquelle on peut définir :

- σ^i_{max} : contrainte maximum atteinte lors du $i^{ème}$ cycle.
- ε^i_{res} : déformation résiduelle à l'issue du $i^{ème}$ cycle.
- E^i_d : module d'élasticité (mesuré sur une plage de 0,5MPa) au début de décharge du i^{eme} cycle.
- E^i_c : module d'élasticité (mesuré sur une plage de 0,5MPa) au début du rechargement à l'issue du $i^{ème}$ cycle.
- W^i_h : énergie dissipée au sein de matériau entre la décharge de cycle « i » et la charge de cycle « i+1 ».
- σ_{Ult} : contrainte au moment de la rupture (différent de σ_{Pic} dans le cas d'un comportement adoucissant).
- ε_{Ult} : déformation au moment de la rupture (différent de ε_{Pic} dans le cas d'un comportement adoucissant).
- W_F : énergie consommée par la rupture complète de l'éprouvette.

Les paramètres énergétiques (W^i_h et W_F) peuvent, soit être normalisés au volume de la zone utile de l'éprouvette délimité par les tiges des extensomètres, soit normalisés à la

surface de rupture de l'éprouvette. Dans le cas de la rupture de matériaux fragiles, l'énergie est traditionnellement ramenée à la surface de rupture créée.

Cependant, l'existence d'un endommagement diffus, dans le cas de bétons réfractaires, peut conduire à une surestimation du rapport W_F / surface rupture, alors fortement dépendant du volume de l'éprouvette. Néanmoins, par souci de cohérence avec les données déjà existantes dans la littérature, les valeurs de W_F ont ici été normalisées à la surface de rupture. L'énergie d'hystérésis W^i_h sera elle normalisée au volume de la zone utile.

Selon la présence, ou non, d'un comportement post-pic, les valeurs de l'énergie de rupture W_F, peuvent largement varier typiquement dans un rapport de 1 à 10 d'un essai à l'autre. Pour les essais réalisés à température ambiante, ce comportement post-pic n'ayant été que marginalement observé, W_F sera calculée pour tous les essays, en considérant que la rupture est intervenue au maximum de contrainte (σ_{Pic}).

Pour les essais réalisés à haute température (présentés dans le chapitre suivant), ce comportement post-pic ayant été systématiquement observé, W_F sera alors calculée en considérant les contraintes jusqu'à σ_{Ult}.

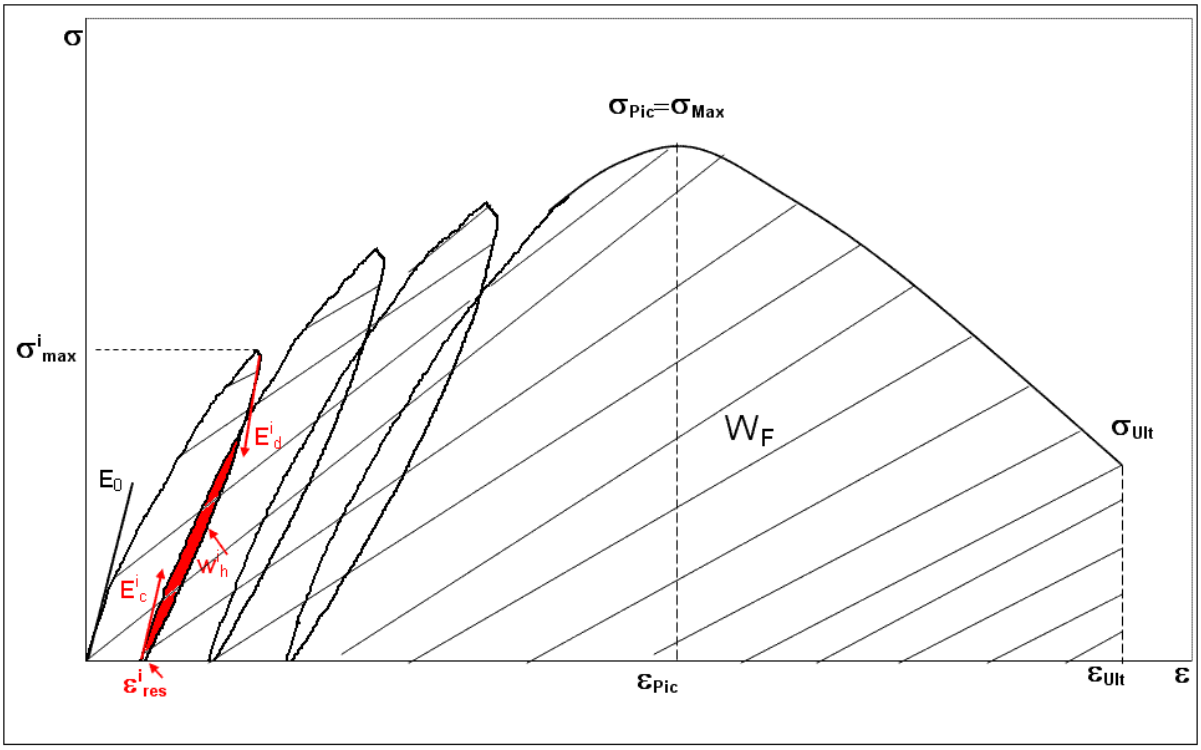


Figure 4-9 : Les différents paramètres extraits des courbes de traction.

4.4.1 Module d'élasticité initial (E_0)

L'évolution du module d'Young, en fonction de la température de traitement préalable, est présentée dans la figure 4-10 pour les deux bétons. Il a déjà été dit que, après traitement à 110°C, le matériau à base de bauxite (Bau-UBTC) est beaucoup plus rigide (96GPa) que celui à base d'andalousite (And-BTC) (68GPa), du fait des propriétés différentes des agrégats et d'une masse volumique plus importante.

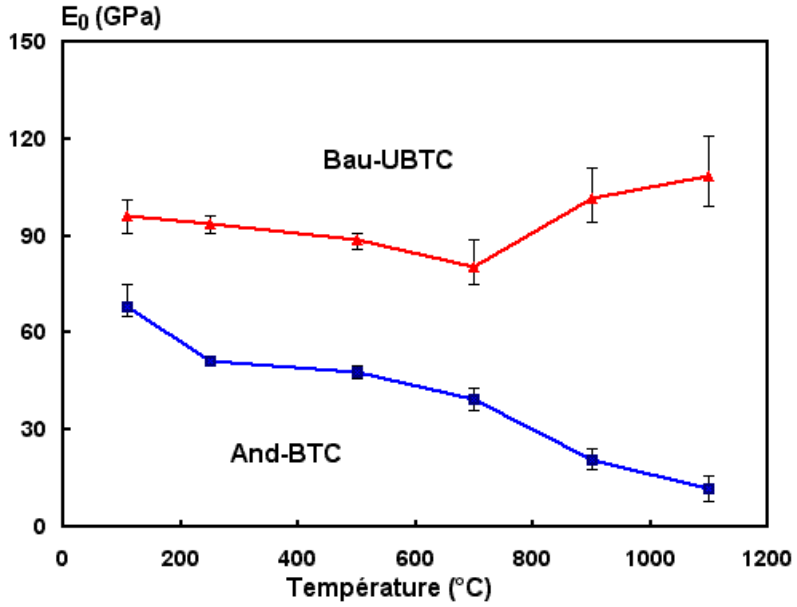


Figure 4-10 : Evolution du module d'élasticité initial (E_0) en fonction de la température de traitement préalable pour les deux bétons étudiés.

Lors du premier cycle thermique, des transformations microstructurales importantes ont lieu dans la matrice cimentaire des bétons réfractaires. La déshydratation du ciment entraîne une chute importante du module d'élasticité (accroissement de la porosité) des bétons. Cette chute du module d'Young, observée entre 110°C et 300°C, peut atteindre 25% dans le cas de And-BTC et se limite à 5% dans le cas de Bau-UBTC.

Les deux produits présentent une évolution physico-chimique des phases cimentaires assez similaire entre 350°C et 700°C. Ceci se traduit par une décroissance progressive du module d'Young relevée de manière identique pour les deux bétons.

Au delà de 700°C, bien que l'évolution physico-chimique reste semblable pour les deux matériaux, leurs modules d'Young, après retour à l'ambiante, suivent une tendance opposée. Dans le cas du béton Bau-UBTC, l'augmentation de E_0 traduit le frittage résultant du passage à haute température. Dans le cas du béton And-BTC, cette augmentation est

contrebalancée par les phénomènes d'endommagement au refroidissement issus du différentiel de dilatation existant entre les agrégats et la matrice (cf. chapitre 3).

4.4.2 Contrainte au pic (σ_{Pic})

En cohérence avec les variations de E_0, une chute de σ_{Pic} est observée à basse température avec un effet plus marqué (30%) pour And-BTC, que pour Bau-UBTC (14%).

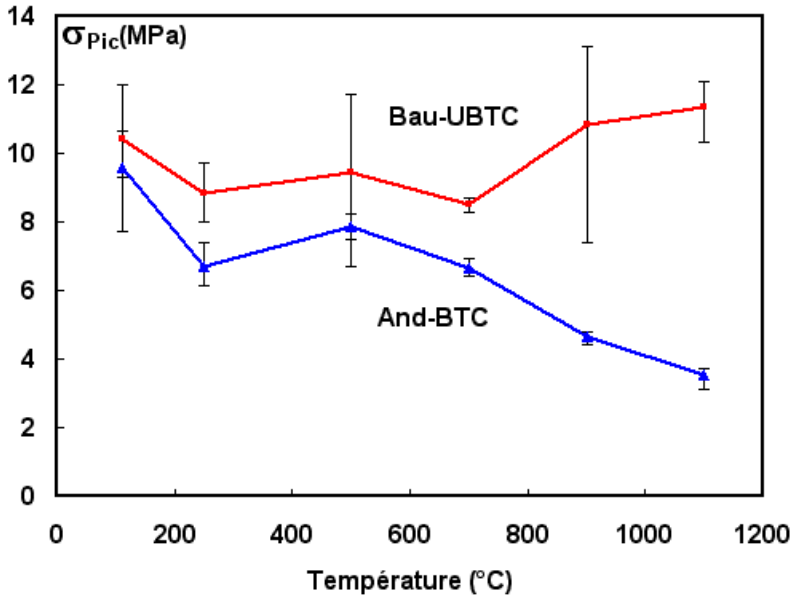


Figure 4-11 : Evolution de la contrainte au pic (σ_{Pic}) en fonction de la température de traitement préalable pour les deux bétons étudiés.

De la même façon, une augmentation de σ_{Pic} est observée après traitement à haute température pour Bau-UBTC, en lien avec le frittage. Cet effet est cependant contrebalancé dans le cas de And-BTC par l'endommagement au refroidissement, qui induit une diminution de σ_{Pic} pour ce matériau (cf. Fig. 4-11).

4.4.3 Déformation au pic (ε_{Pic})

La figure 4-12 présente l'évolution de ε_{Pic} en fonction de la température de traitement préalable. La forte rigidité du béton Bau-UBTC conduit à de faibles valeurs de ε_{Pic}, comparées à celles de And-BTC. En outre, ces valeurs sont très peu affectées par le traitement thermique préalable. Par contre, pour le béton And-BTC, on observe une évolution très importante de la déformation au pic (ε_{Pic}) en fonction de la température de traitement.

Ces résultats montrent que l'endommagement initial, généré au sein de ce béton par le traitement thermique préalable, augmente sa capacité à supporter des niveaux élevés de déformations avant la rupture.

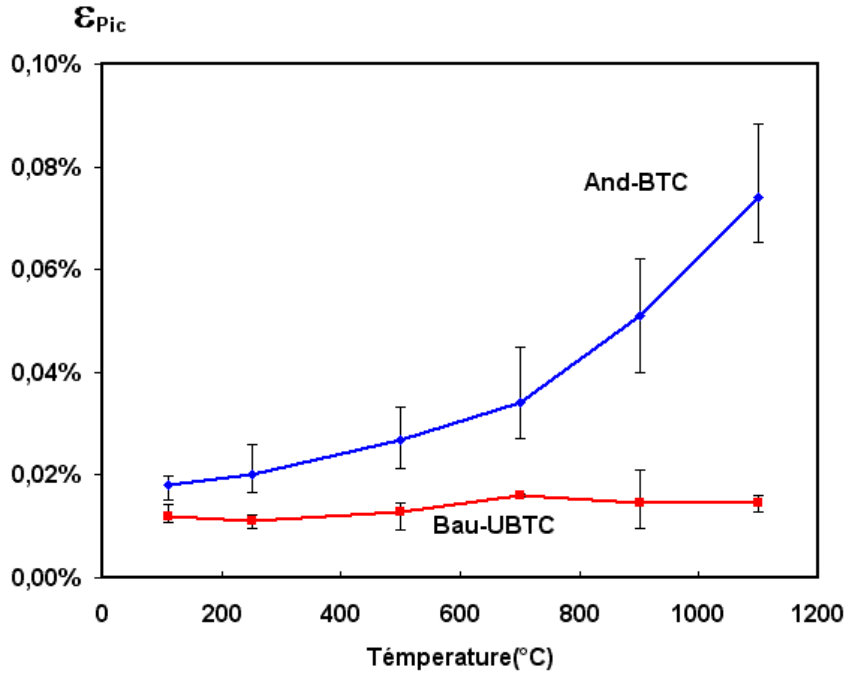


Figure 4-12 : Evolution de la déformation au pic (ε_{Pic}) en fonction de la température de traitement préalable, pour les deux bétons.

4.4.4 Caractère endommageable

Le chapitre précédent a permis de voir que, lors d'une cuisson, les deux bétons considérés sont caractérisés par des comportements différents concernant l'endommagement d'origine thermique, notamment en raison de fortes différences de comportement entre matrice et agrégats. Les résultats obtenus grâce à l'essai de traction permettent de mieux appréhender la capacité de déformation que peuvent avoir de tels bétons après traitement thermique, du fait du développement d'un endommagement diffus qui vient se cumuler au réseau de décohésions et de microfissures déjà présent avant l'essai mécanique.

En plus de la non-linéarité de la courbe enveloppe contrainte-déformation, les évolutions des caractéristiques des cycles charge-décharge confirment le développement d'un tel endommagement diffus, à la fois par la décroissance des valeurs du module d'élasticité en fin de décharge (E^i_d), par l'évolution des cycles en boucles d'hystérésis mais aussi par l'augmentation progressive de l'ouverture de ces boucles.

Afin de mieux comprendre le comportement endommageable des matériaux étudiés, nous allons analyser et présenter l'évolution de différents paramètres en relation avec leur

caractère endommageable. Ces paramètres sont : le module d'élasticité de déchargement E^i_d, la déformation résiduelle ε^i_{res} et l'énergie d'hystérésis W^i_h.

4.4.4.1 Evolution du module d'élasticité de déchargement (E^i_d)

Afin de comparer l'endommagement à l'issue de chaque charge σ^i_{max}, la figure 4-13 présente l'évolution du module d'élasticité de déchargement (E^i_d) pour chacun des deux bétons étudiés.

On notera que les valeurs présentées sur l'axe des ordonnées correspondent aux modules initiaux (au départ de chargement) mesurés à température ambiante après traitement thermique préalable à différente températures (notées par la suite ${}^TE_0$). A l'issue de chaque chargement mécanique, la rigidité de matériau évolue pour prendre une nouvelle valeur quantifiée en début de déchargement ${}^TE^i_d$ (T caractérise la température de traitement préalable et i, le numéro de cycle de chargement mécanique considéré).

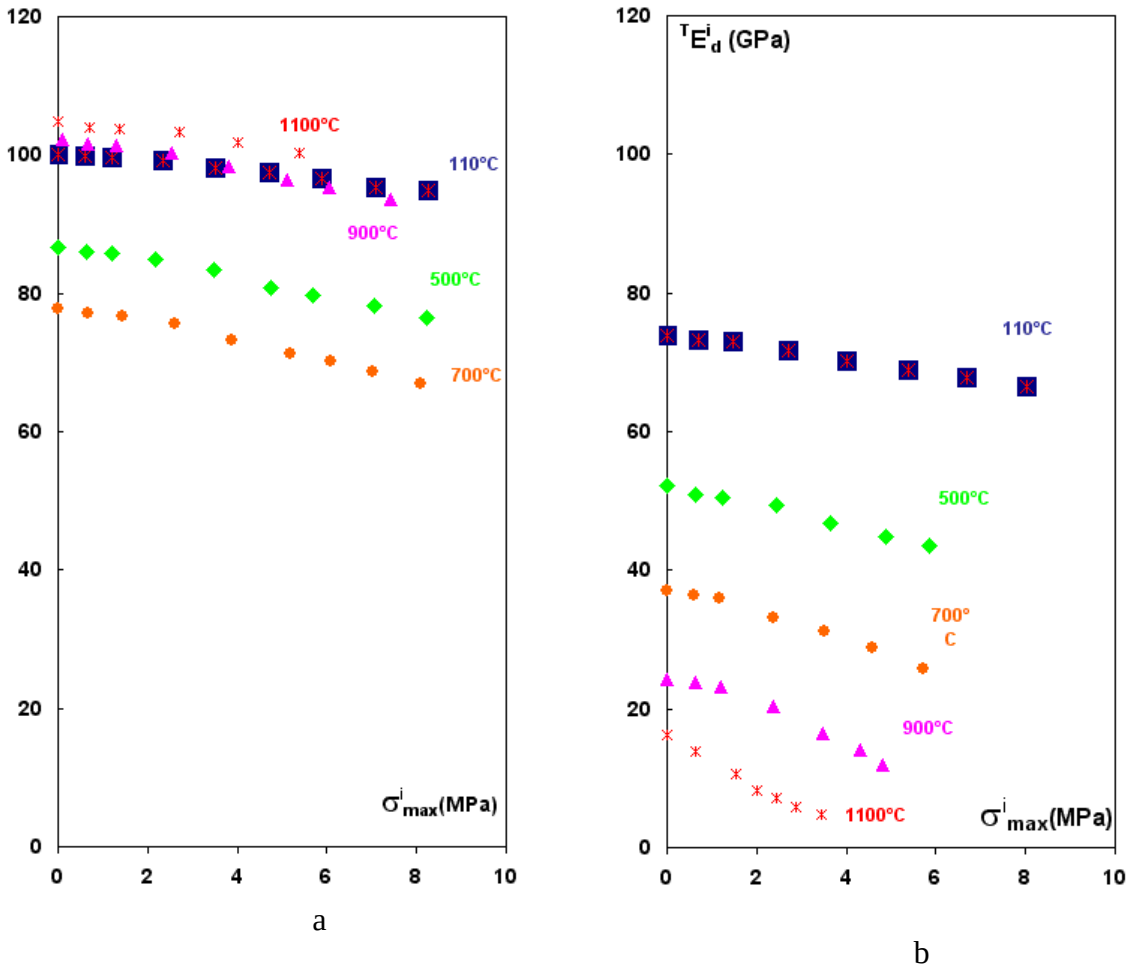


Figure 4-13 : Evolution du module d'élasticité de déchargement (${}^TE^i_d$), à différentes températures de traitement préalable, pour les deux bétons étudiés : a) Bau-UBTC, b) And-BTC

C'est pour la température de traitement la plus basse (110°C) que l'on observe, pour les deux bétons, la plus faible diminution de ${}^{T}E^{i}_{d}$ au cours des cycles charge/décharge.

La plus forte évolution de ce paramètre est observée pour l'andalousite prétraitée à 1100°C.

L'évolution de ${}^{T}E^{i}_{d}$ au cours des cycles de chargement mécanique semble ici reliée à la diminution de la valeurs de ${}^{T}E_{0}$ résultant du prétraitement thermique.

En considérant la valeur de ${}^{110}E_{0}$ comme valeur de référence (matériau supposé exempt d'endommagement), l'ensemble des valeurs présentées sur la figure 4-13 permet de calculer plusieurs paramètres d'endommagement sur la base d'un formalisme de type Kachanov.

Un paramètre d'endommagement relatif au traitement thermique peut ainsi être défini par l'équation suivante :

$$\mathbf{D_{Th} = 1 - {}^{T}E_{0} / {}^{110}E_{0}} \qquad \textbf{Equation 4-1}$$

A l'issue du traitement thermique, le chargement mécanique génère un endommagement supplémentaire qui conduit à définir un paramètre d'endommagement cumulé D_{Th+M} de la forme :

$$\mathbf{D_{Th+M} = 1 - {}^{T}E^{i}_{d} / {}^{110}E_{0}} \qquad \textbf{Equation 4-2}$$

Pour faciliter l'analyse de nos résultats, ces valeurs seront calculées pour un niveau de contrainte commun à tous les essais et égal à 4MPa. La figure 4-14 présente, pour les deux matériaux, l'évolution du paramètre D_{Th+M} (endommagement d'origine thermique et mécanique) en fonction de D_{Th} (endommagement uniquement d'origine thermique). Malgré la différence de nature des agrégats, les points correspondant aux deux matériaux suivent une même tendance. La zone hachurée matérialise la contribution de l'endommagement d'origine mécanique à l'endommagement total. De manière globale, la contribution de l'endommagement d'origine mécanique s'accroît avec le niveau d'endommagement d'origine thermique, mais reste faible, en proportion. En d'autres termes, l'endommagement des bétons étudiés sollicités mécaniquement après traitement thermique est majoritairement d'origine thermique.

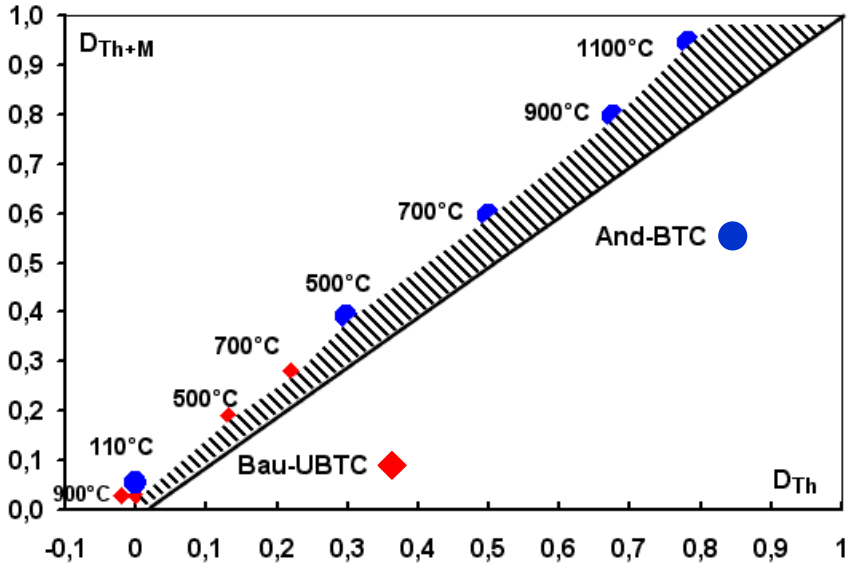


Figure 4-14 : Evolution du paramètre D_{Th+M} (endommagement d'origine thermique et mécanique) en fonction de D_{Th} (endommagement uniquement d'origine thermique) pour les deux bétons traités préalablement à différentes températures.

Dans le cas du béton à base d'andalousite (And-BTC), les valeurs des paramètres d'endommagement augmentent avec la température de traitement préalable. La même tendance s'exprime pour le béton à base bauxite (Bau-UBTC), ceci jusqu'à 700°C. Au delà de cette température, la tendance s'inverse en raison des phénomènes de frittage.

4.4.4.2 Déformation résiduelle (ε^i_{res})

L'étude de l'évolution de ${}^{T}E^i_d$ a permis de mettre en évidence le développement de l'endommagement au cours des cycles charge-décharge. Les fissures créées lors de la charge peuvent générer une déformation résiduelle en fin de déchargement du fait de leur non fermeture.

Cette non fermeture peut résulter de mécanismes différents, d'une part, la présence de débris s'opposant à la remise en contact des lèvres des fissures et, d'autre part, la relaxation de contraintes internes issues des différentiels de dilatation entre les phases au voisinage des fissures.

La figure. 4-15 illustre l'évolution de cette déformation résiduelle (ε^i_{res}) en fonction de σ^i_{max} pour les deux bétons après traitement à différentes températures. D'une façon générale, ces résultats montrent que la déformation résiduelle ε^i_{res} est beaucoup plus importante dans le cas du béton à base d'andalousite (And-BTC).

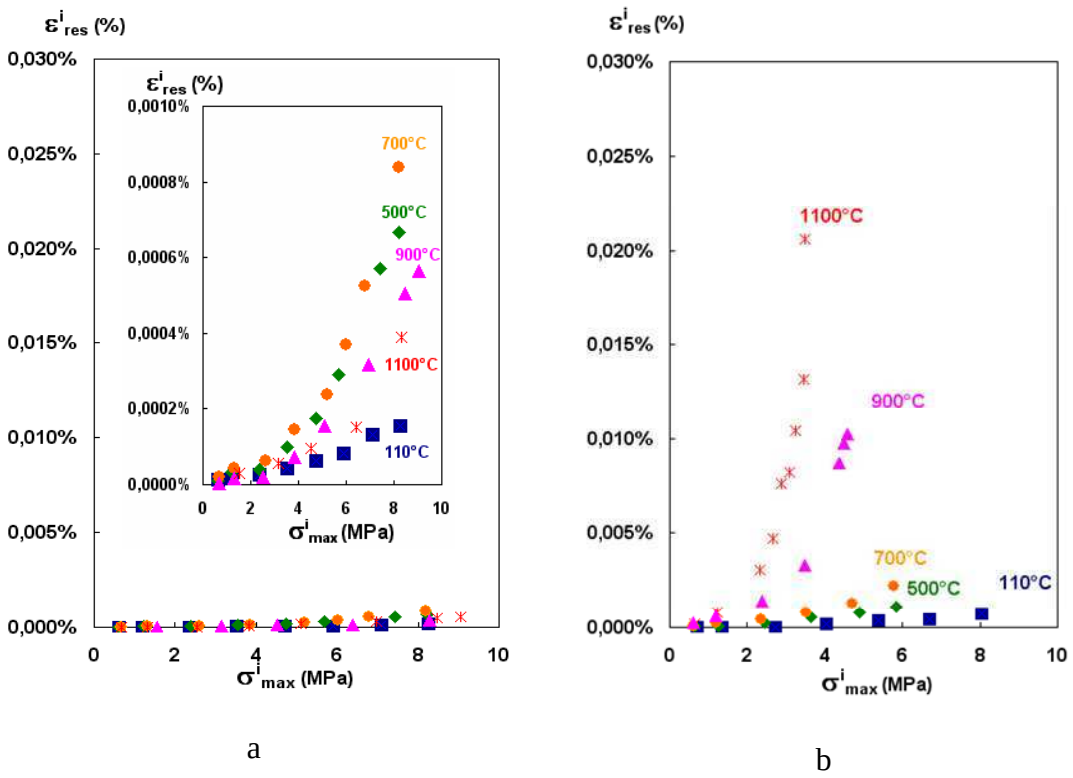


Figure 4-15 : Evolution de la déformation résiduelle (ε^i_{res}) en fonction de la contrainte maximum de chaque cycle (σ^i_{max}) pour les deux bétons après traitement à différentes températures : a) Bau-UBTC, b) And-BTC.

Les valeurs de déformation résiduelle étant vraisemblablement corrélées à la fissuration au sein des matériaux, la figure 4-16 présente les variations de $\varepsilon^i_{res}{}^{(4MPa)}$ en fonction du paramètre d'endommagement cumulé D_{Th+M}.

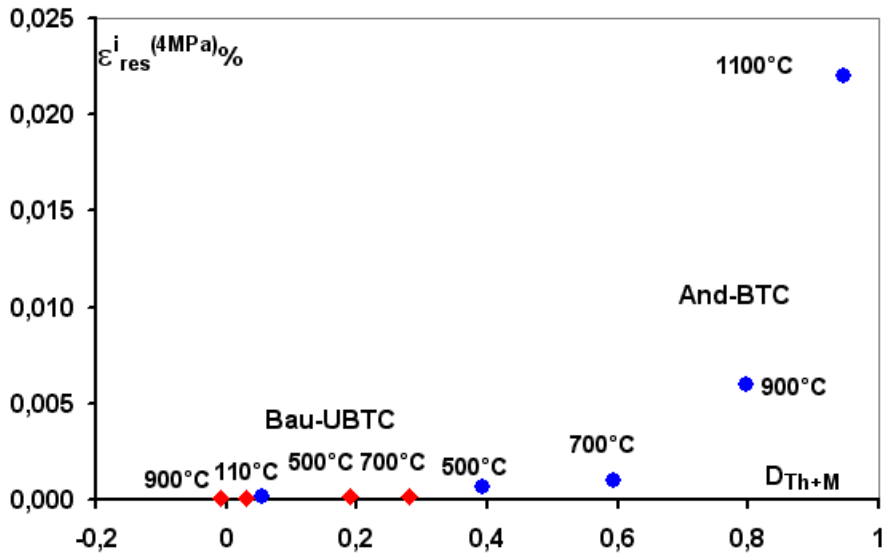


Figure 4-16: Evolution de la déformation résiduelle ($\varepsilon^i_{res}{}^{(4MPa)}$) en fonction du paramètre d'endommagement D_{Th+M} pour les deux bétons après traitement à différentes températures.

De nouveaux, les points correspondants aux deux matériaux s'inscrivent dans une même courbe. Par contre, dans le cas du béton And-BTC traité à haute température (900°C et 1100°C), $\varepsilon^{i}_{res}{}^{(4MPa)}$ augmente de façon importante.

Le niveau élevé d'endommagement potentiellement admissible par ce béton traité à haute température conduit vraisemblablement à de larges ouvertures de fissures lors du chargement mécanique facilitant ainsi la chute de débris qui ensuite, s'opposent à leur refermeture lors du déchargement mécanique, et donne ainsi lieu à de plus grandes déformations résiduelles.

4.4.4.3 Energie d'hystérésis (W^{i}_{h})

Les cycles décharge-charge des figures 4-3 et 4-6 font apparaître un phénomène d'hystérésis, lié à des mécanismes dissipatifs d'énergie. Cette énergie a été quantifiée pour chaque cycle par le terme W^{i}_{h} et normalisée par rapport au volume de la zone utile de l'éprouvette. La figure 4-17 présente l'évolution de W^{i}_{h} en fonction σ^{i}_{max} pour les deux matériaux traités à différentes températures.

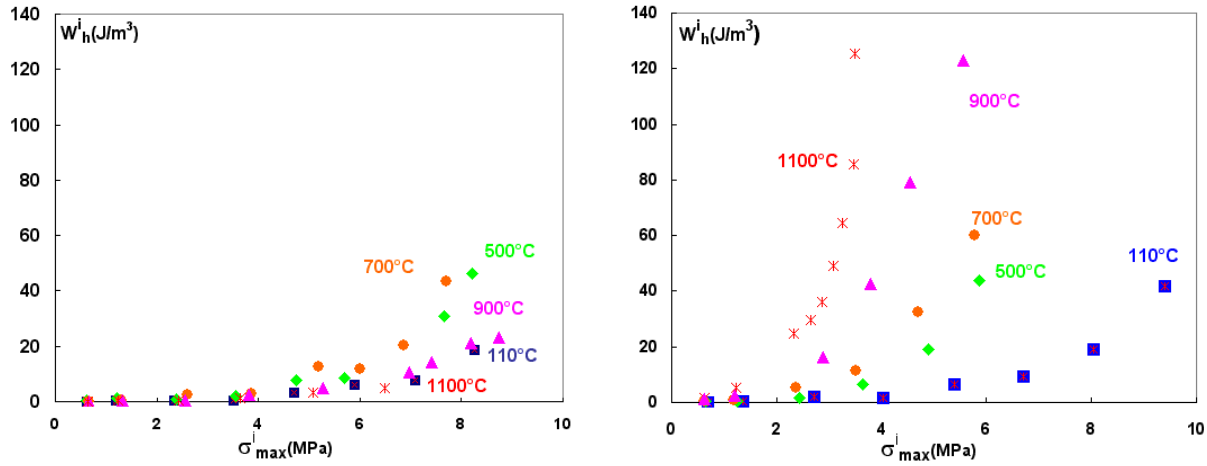


Figure 4-17 : Evolution de l'énergie d'hystéresis (W^{i}_{h}) en fonction de la contrainte maximum de chaque cycle (σ^{i}_{max}) pour les deux bétons après traitement à différentes températures : a) Bau-UBTC, b) And-BTC.

Les valeurs de W^{i}_{h} sont globalement plus grandes dans le cas du béton And-BTC. L'énergie dissipée au cours des cycles décharge-charge étant vraisemblablement liée à la surface de microfissures présentes dans les matériaux, W^{i}_{h} a été représentée sur la figure 4-18, pour des niveaux de σ^{i}_{max} égaux à 4MPa, en fonction du paramètre d'endommagement cumulé D_{Th+M}. De nouveau, les points correspondant aux deux matériaux s'inscrivent dans

une même tendance. Une très forte corrélation existe donc entre l'énergie dissipée au cours des cycles décharge-charge et le taux d'endommagement présent dans le matériau. Cette énergie dissipée traduit vraisemblablement des mécanismes de frottement entre les lèvres des fissures. Il est donc parfaitement logique que W^i_h soit directement liée à la surface de défauts présents dans le matériau.

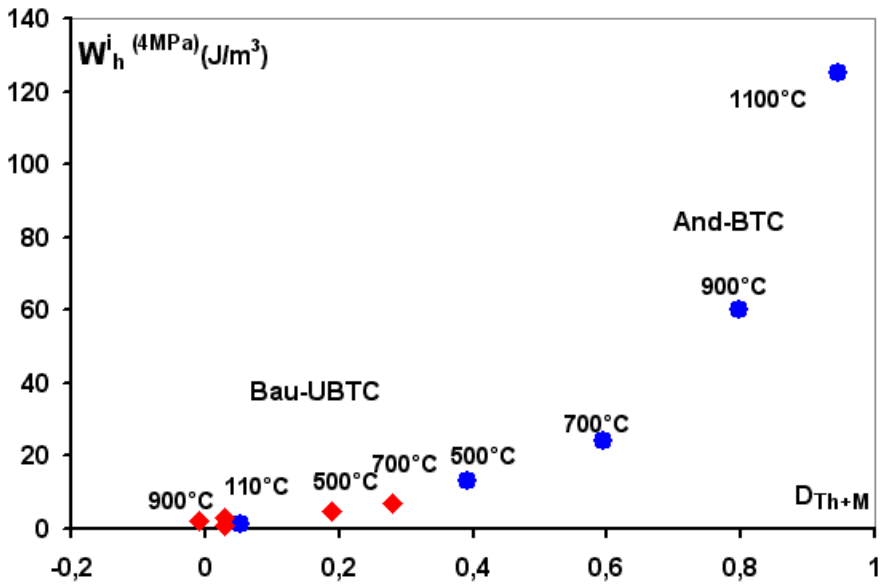


Figure 4-18: Evolution de l'énergie d'hystéresis ($W^i_h{}^{(4MPa)}$) en fonction du paramètre d'endommagement cumulé D_{Th+M} pour les deux bétons après traitement à différentes températures.

4.4.5 Energie de rupture (W_F)

Dans le cas de la mécanique de la rupture des matériaux fragiles, la propagation de fissures pré-existantes intervient lorsque l'énergie associée à la création de nouvelles surfaces (augmentation de la taille de la fissure) est plus faible que l'énergie élastique restituée au voisinage de la fissure lors de sa propagation [91]. Lors d'un essai mécanique, l'énergie globalement fournie à une éprouvette pour atteindre la rupture est généralement normalisée par la surface de rupture associée.

La figure 4-19 présente l'énergie de rupture W_F obtenue sur les deux bétons pour des essais réalisés après traitement à différentes températures.

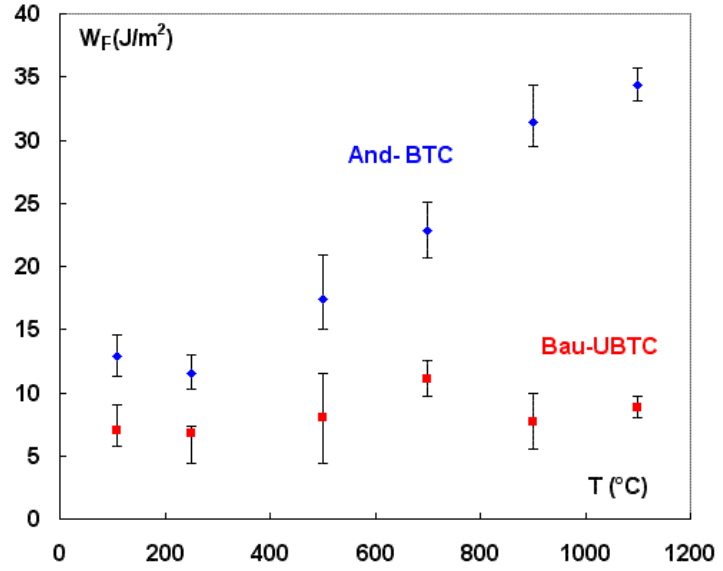


Figure 4-19 : Evolution de l'énergie de rupture (W_F) en fonction de la température de traitement préalable pour les deux bétons étudiés.

Globalement les niveaux d'énergie de rupture observés pour And-BTC sont systématiquement supérieurs à ceux de Bau-UBTC. Cette tendance s'accentue avec la température de traitement. De nouveau, il apparaît intéressant de corréler les valeurs de W_F avec celles du paramètre d'endommagement thermique D_{Th} (cf. Fig.4-20). Cette figure met en évidence, pour les deux matériaux, une relation quasi proportionnelle entre D_{Th} (représentatif de l'endommagement issu du traitement thermique), et W_F (représentatif de l'énergie à fournir pour rompre le matériau).

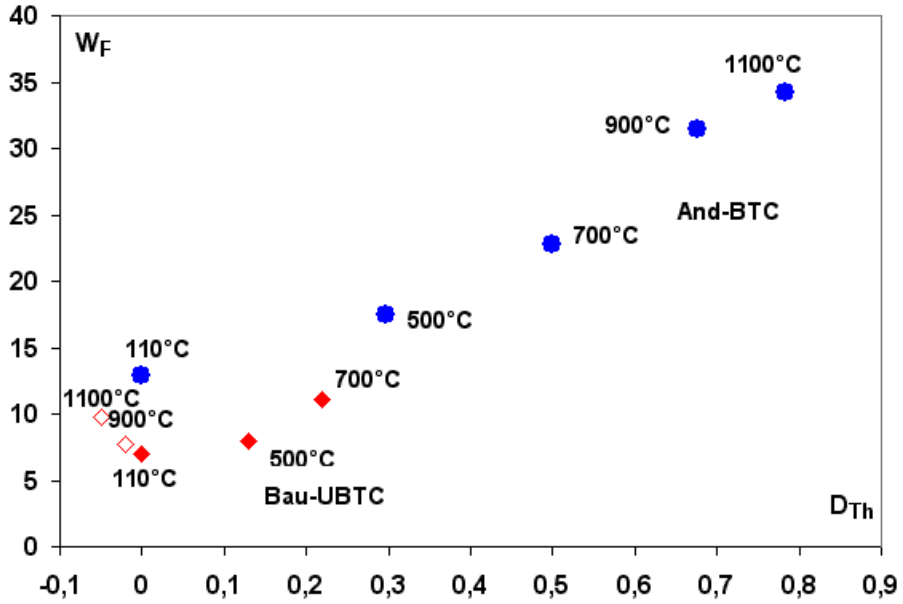


Figure 4-20: Evolution de W_F (énergie à fournir pour rompre le matériau) et D_{Th}, (endommagement issu de traitement thermique) pour les deux bétons étudiés, après traitement à différentes températures.

Dans la mesure où les microfissures issues du traitement thermique préalable sont autant de sites privilégiés pour la propagation d'une microfissuration diffuse lors du chargement mécanique, il n'est pas anormal de constater une forte relation entre les deux paramètres précités.

4.5 Conclusion

L'obtention de résultats réalistes en simulation numérique, à partir des seules évolutions de module d'élasticité, nécessitera d'établir des corrélations avec les lois de comportement. En effet, l'accès à ces lois de comportement complexes requièrt des moyens d'essais sous sollicitation uniaxiale (traction ou compression) difficiles à mettre en œuvre de façon propre et disposant d'une instrumentation très précise pour réaliser les mesures de déformation (extrêmement faibles).

Les matériaux quasi fragiles présentent une déformation à rupture très faible et rendent les essais mécaniques difficiles à effectuer. Dans ce chapitre, nous avons étudié à température ambiante le comportement mécanique en traction des deux bétons réfractaires traités préalablement à différentes températures. Les résultats mettent en évidence le fait que les propriétés d'élasticité mesurées se trouvent être fortement influencées par un traitement thermique préalable. Après stabilisation à 110°C, les deux bétons présentent un comportement endommageable plus ou moins marqué, en fonction du type d'agrégat utilisé.

Les courbes contrainte-déformation en traction se caractérisent par un domaine d'élasticité peu étendu en début de chargement, suivi d'une évolution non-linéaire jusqu'au pic. L'étendue de ce domaine non linéaire est plus importante pour le béton à base d'andalousite (And-BTC) que pour celui à base de bauxite (Bau-UBTC). Dans le cas du béton à base d'andalousite (And-BTC), ce comportement non-linéaire évolue fortement avec la température de traitement préalable.

Il apparaît que les cyclages thermiques réduisent notablement la contrainte à rupture et la rigidité de ce matériau et augmentent fortement sa déformation à rupture. Alors que les agrégats de bauxite (coefficient de dilatation proche de celui de la matrice) conduisent à un faible niveau d'endommagement après traitement thermique induisant un comportement quasi fragile, les agrégats d'andalousite (coefficient de dilatation différent de celui de la matrice) donnent lieu à un endommagement très marqué lors des traitements thermiques. Cette évolution résulte d'effets microstructuraux liés au caractère monocristallin de ce type d'agrégat qui s'accompagne d'une très forte anisotropie de dilatation, accentuant le désaccord

dilatométrique avec la matrice cimentaire. L'incidence de cet effet microstructural sur la souplesse du matériau et sur la déformation à rupture pourrait expliquer la bonne tenue aux chocs thermiques reconnue des bétons à base d'andalousite.

Une analyse poussée, basée sur des paramètres extraits des courbes de traction ($E^{i}_{d,}$ ε^{i}_{res} $^{(4MPa)}$, W^{i}_{h} $^{(4MPa)}$ et W_F), a permis de faire apparaître des analogies intéressantes entre les deux matériaux. En particulier, il semble que le paramètre D_{Th} (quantifiant l'endommagement issu du traitement thermique préalable) gouverne le comportement mécanique à rupture de façon similaire pour les deux bétons. Il apparaît que l’endommagement des deux bétons étudiés sollicités mécaniquement après traitement thermique est majoritairement d’origine thermique.

Chapitre 5

Comportement mécanique en température

5.1 Introduction

Le chapitre précédent a permis d'obtenir les lois de comportement en traction à température ambiante après un traitement thermique préalable. Toutefois, une meilleure compréhension du comportement thermomécanique de ces matériaux nécessite également une caractérisation à haute température correspondant plus à leurs conditions réelles d'utilisation.

Ce chapitre présente les lois de comportement en traction des deux bétons pour différentes températures d'essais. Les résultats seront, dans un premier temps, corrélés aux évolutions du module d'Young obtenues par la technique d'échographie ultrasonore [104] à haute température et déjà présentées au chapitre 3. Dans un deuxième temps, une analyse détaillée de ces résultats, au travers des différents paramètres introduits dans le chapitre précédent, sera présentée. Enfin, d'autres essais, traitant notamment de l'influence de l'histoire thermique sur le comportement de ces matériaux, seront commentés.

5.2 Influence de la température sur le comportement mécanique

Les essais de traction en température ont été effectués dans les mêmes conditions de chargement que les essais à température ambiante. Différentes températures d'essai ont été considérées. On rappelle que la vitesse de montée en température est de 5°C/min et qu'un palier de 30 minutes a systématiquement été respecté pour assurer la stabilisation thermique avant l'essai. Pour chaque température, au moins deux essais ont été réalisés.

5.2.1Cas du béton Bau-UBTC

5.2.1.1 Résultats de traction

La figure 5-1 illustre le comportement mécanique du béton Bau-UBTC à différentes températures et présente les valeurs obtenues du module d'Young. On observe globalement, dans le cas de ce béton, et pour les températures d'essai allant jusqu'à 800°C, que le comportement non-linéaire peu marqué est finalement proche de celui relevé à température ambiante. Les cycles charge-décharge révèlent un comportement endommageable, avec un module d'Young décroissant jusqu'à 800°C (chute d'environ 42% à 800°C par rapport à la valeur à 20°C). Cette perte de rigidité est associée à une augmentation de la déformation au pic 0,011% à 20°C contre 0,057% à 800°C.

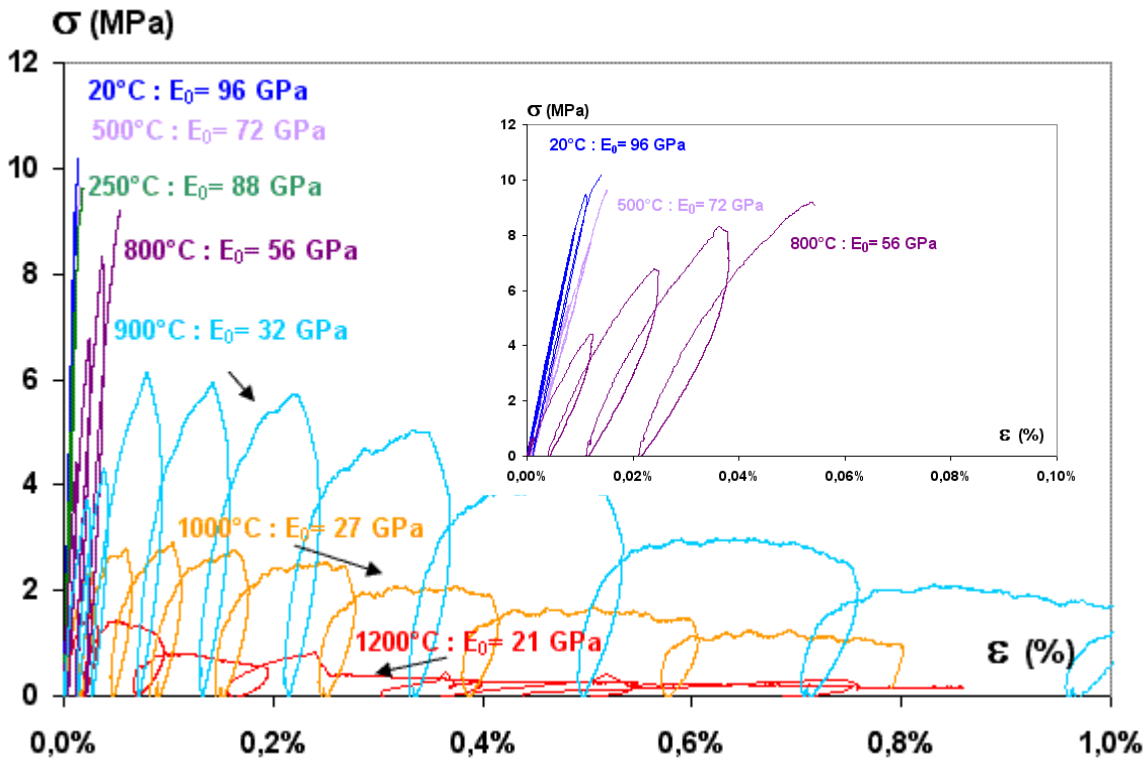


Figure 5-1 : Courbes contrainte-déformation illustrant le comportement mécanique du béton Bau-UBTC lors d'essais de traction en température.

Au delà de 800°C, les lois contrainte-déformation évoluent vers un comportement de type élasto-visco-plastique. Le module d'Young initial continue à diminuer de 56GPa à 800°C à 21GPa à 1200°C. Des résultats, non présentés ici, indiquent, par ailleurs, une sensibilité croissante à la vitesse de sollicitation (3kN/min correspondant 0.04mm/min) dans ce domaine de température. Le fait le plus marquant est cependant la croissance très importante de la déformation, traduisant une contribution de plus en plus marquée d'un comportement plastique. A 900°C, la déformation atteint les limites de nos extensomètres (1,5%).

5.2.1.2 Corrélation avec les mesures à haute température issues de l'échographie ultrasonore

La figure 5-2 compare les évolutions du module d'Young en fonction de la température (à la montée) obtenues, soit de manière continue par la technique ultrasonore, soit de manière discrète grâce aux essais de traction. Comme déjà vue au chapitre précédent, les valeurs issues de deux techniques sont en parfaite correspondance à basse température (20°C et 250°C).

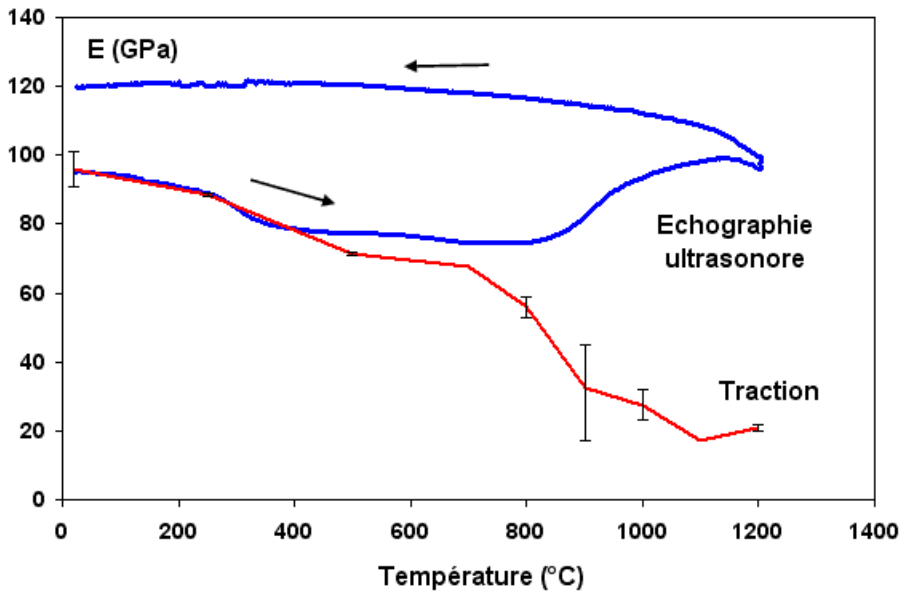


Figure 5-2 : Comparaison de l'évolution du module d'Young en fonction de la température pour le béton Bau-UBTC obtenue par échographie ultrasonore et par essai de traction.

A partir de 800°C, une divergence importante est constatée. La forte sensibilité à la vitesse de sollicitation, évoquée précédemment, traduit l'existence d'une contribution croissante de la viscosité dans le comportement du matériau, rendant la mesure de E dépendante de la vitesse de sollicitation. En d'autres termes, la vitesse de sollicitation élevée, correspondant aux mesures ultrasonores, induit naturellement des valeurs de E plus importantes qu'en traction. Même si une légère différence entre les résultats issus des deux techniques est déjà observable entre 400°C et 800°C, cette différence s'accroît très nettement à 900°C. C'est d'ailleurs pour cette température de 900°C que l'apparition d'une phase vitreuse a été observée (cf. Fig. 4-4, chapitre 4).

5.2.1.3 Confrontation aux mesures issues des essais de traction réalisées à température ambiante après traitement thermique préalable

Bien que des essais réalisés en température ne donnent évidemment par la même information sur le matériau que les essais effectués à 20°C après traitement thermique, il est cependant toujours intéressant de confronter ces deux approches. La figure 5-3 présente l'évolution de module d'élasticité en fonction de la température d'essai et en fonction de la température de traitement thermique préalable pour l'essai réalisé à température ambiante. Si les résultats sont très proches à basse température (<500°C), un écart important est observé à partir de 800°C. En effet, le développement d'une phase vitreuse à faible viscosité à partir de 900°C (cf. Fig. 4-4, chapitre 4) affaiblit les propriétés mécaniques du matériau à haute température, mais par ailleurs, favorise le frittage qui accroît la rigidité à froid après retour à l'ambiante.

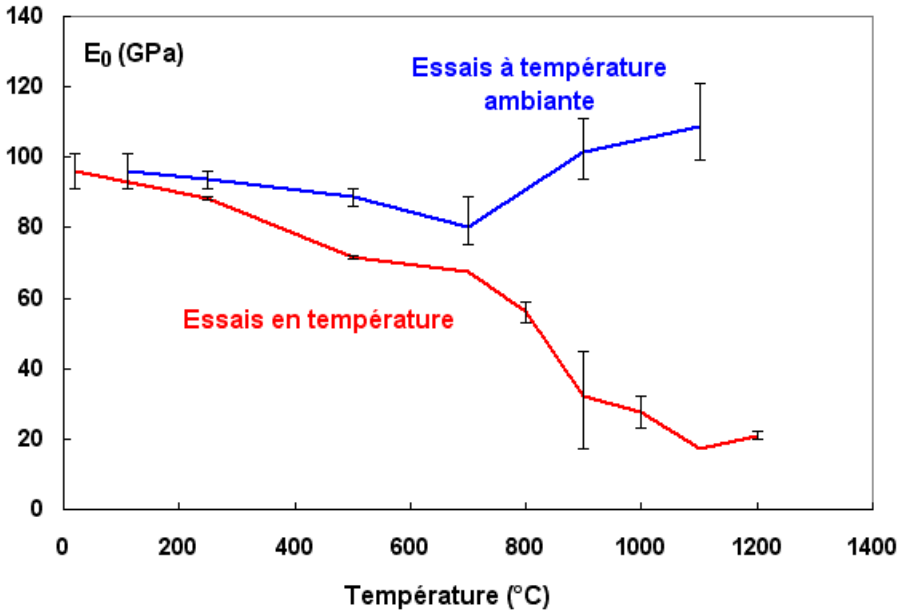
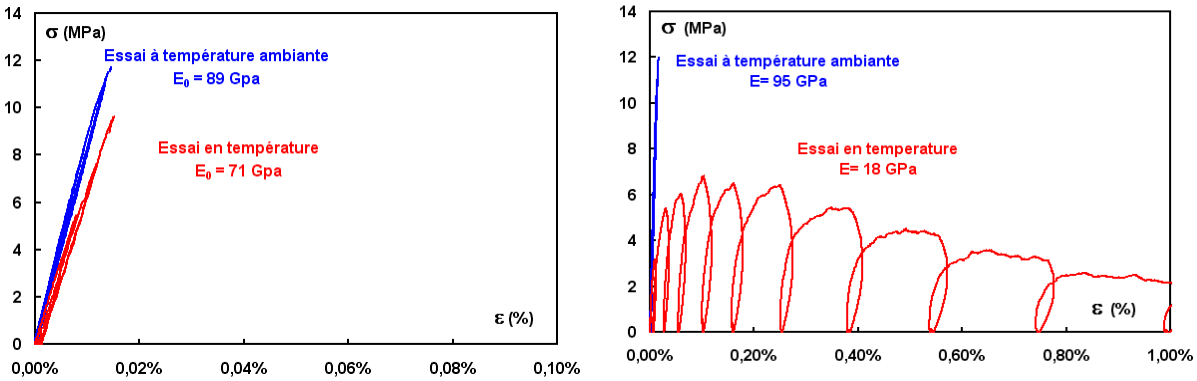


Figure 5-3 : Comparaison entre l'évolution du module d'Young initial (E_0) en fonction de la température d'essai et en fonction de la température de traitement préalable, pour les essais réalisés à température ambiante sur Bau-UBTC.

Ceci est parfaitement illustré par la figure 5-4 présentant des lois de comportement de type élastique endommageable très analogues à basse température et une plasticité associée dans le cas des essais réalisés à haute température (ici 900°C).



a b

Figure 5-4 : Différence de comportement mécanique en traction du béton Bau-UBTC pour les deux conditions d'essai : a) 500°C, b) 900°C.

Cette plasticité se traduit d'ailleurs par une très forte augmentation de la déformation au pic (ε_{Pic}) à partir de 800°C sur la figure 5-5.

La diminution de ε_{Pic} à 1200°C résulte en réalité d'une chute importante de la contrainte au pic σ_{Pic} (cf. Fig. 5-1).

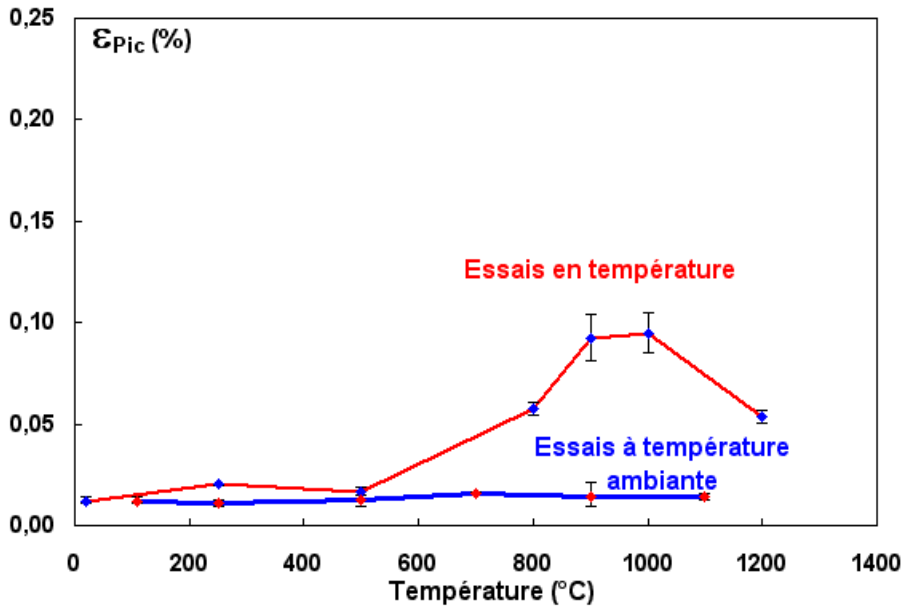


Figure 5-5 : Comparaison entre l'évolution de la déformation au pic (ε_{Pic}) en fonction de la température d'essai et en fonction de la température de traitement préalable, pour les essais réalisés à température ambiante sur Bau-UBTC.

5.2.2 Cas du béton And-BTC

5.2.2.1 Résultats de traction

De la même façon que pour le béton Bau-UBTC, la figure 5-6 présente l'ensemble des courbes contrainte-déformation du béton And-BTC en fonction de la température d'essai. Jusqu'à 800°C, le matériau présente, comme à température ambiante, un comportement élastique endommageable. Le module d'élasticité initial (E_0) décroît avec la température d'essai (de 68GPa à 110°C à 31GPa à 800°C). Dans le même temps, la déformation au pic (ε_{Pic}) passe de 0,018% à 0,061%.

Comme pour Bau-UBTC, les courbes contrainte-déformation du béton And-BTC évoluent, à partir de 800°C, vers un comportement de type élasto-visco-plastique, ce qui entraîne une chute du module d'Young (de 31GPa à 800°C à 11GPa à 1200°C) associée à une forte augmentation des déformations ε_{res} et $\varepsilon_{Pic.}$

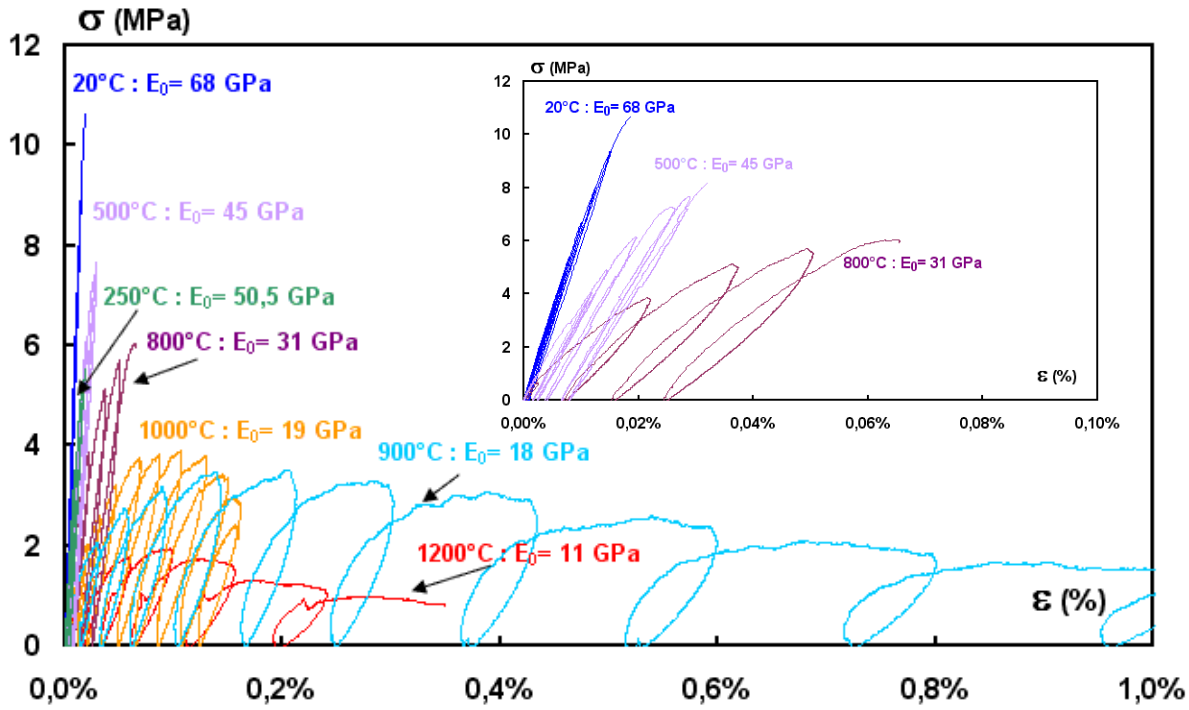


Figure 5-6 : Courbes contrainte-déformation illustrant le comportement mécanique du béton And-BTC lors d'essais de traction en température.

5.2.2.2 Corrélation avec les mesures à haute température issues de l'échographie ultrasonore

D'une manière analogue à la figure 5-2 relative à Bau-UBTC, la figure 5-7 compare les résultats du module d'Young du béton And-BTC issus de l'échographie ultrasonore et des essais de traction.

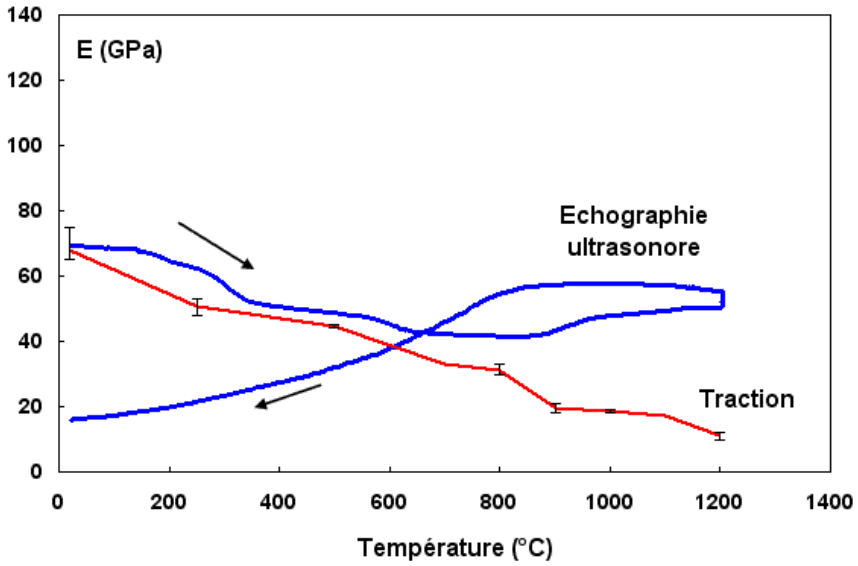


Figure 5-7 : Comparaison de l'évolution du module d'Young en fonction de la température pour le béton And-BTC obtenue par échographie ultrasonore et par essai de traction.

Encore une fois, les résultats sont très voisins à basse température (jusqu'à 500°C) et divergent de façon importante à partir de 800°C pour la raison déjà évoquée précédemment (différence de vitesse de sollicitation), dès lors que le matériau présente une plasticité développée.

5.2.2.3 Confrontation aux mesures issues des essais de traction réalisés à température ambiante après traitement thermique préalable

La figure 5-8 présente l'évolution de module d'élasticité initial (E_0) en fonction de la température d'essai et de la température de traitement thermique pour les essais réalisés à température ambiante. Comme pour le béton à base de bauxite, les résultats sont très voisins à basse température, mais, de façon surprenante, cette similitude reste ici valide pour les hautes températures.

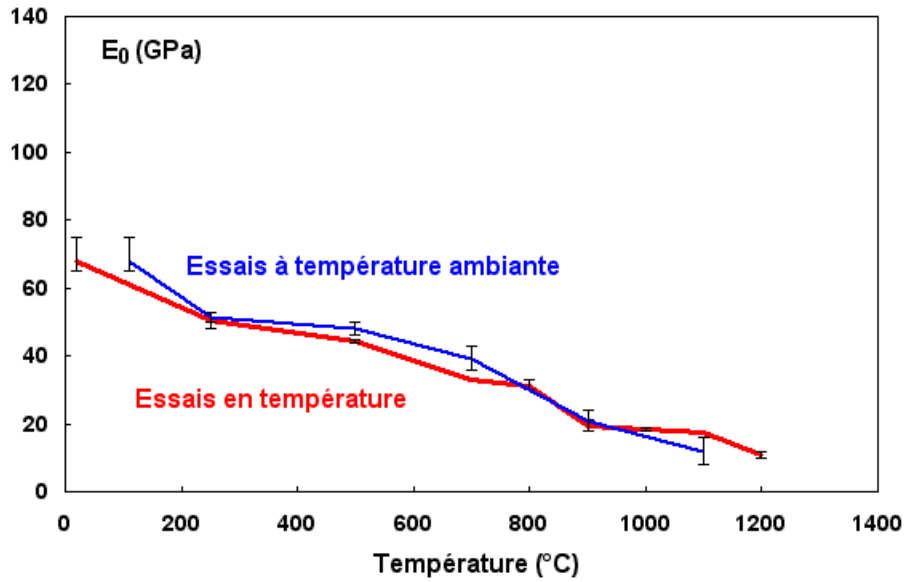


Figure 5-8 : Comparaison entre l'évolution du module d'Young initial (E_0) en fonction de la température d'essai et en fonction de la température de traitement préalable pour les essais réalisés à température ambiante sur And-BTC.

Bien que les valeurs du module d'Young obtenues entre 800°C et 1200°C soient effectivement très proches, la décroissance des valeurs mesurées à température ambiante résulte de l'endommagement induit par le traitement thermique préalable, alors que la décroissance des valeurs mesurées à haute température résulte plutôt d'une sensibilité accrue à la vitesse de sollicitation en lien avec l'émergence de la plasticité.

Ce parallèle entre les effets de l'endommagement du cycle thermique préalable pour les essais à l'ambiante et de la plasticité pour les essais à haute température, donne lieu à une même tendance pour ε_{Pic} sur la figure 5-9. Toutefois, la valeur de ε_{Pic} mesurée à 900°C est

particulièrement élevée et déconnectée de l'allure globale de la courbe. Il semble que cette température donne effectivement lieu à un comportement spécifique (que l'on retrouvera par la suite cf. § 5.3.4), lié à l'apparition d'une phase vitreuse, sans doute en périphérie des agrégats d'andalousite (en lien avec les impuretés de cette matière première). Le retour à une valeur plus faible de ε_{Pic} pour 1000°C et 1200°C pourrait s'expliquer par l'hypothèse de mécanismes de recristallisation intervenant dans cette plage de température.

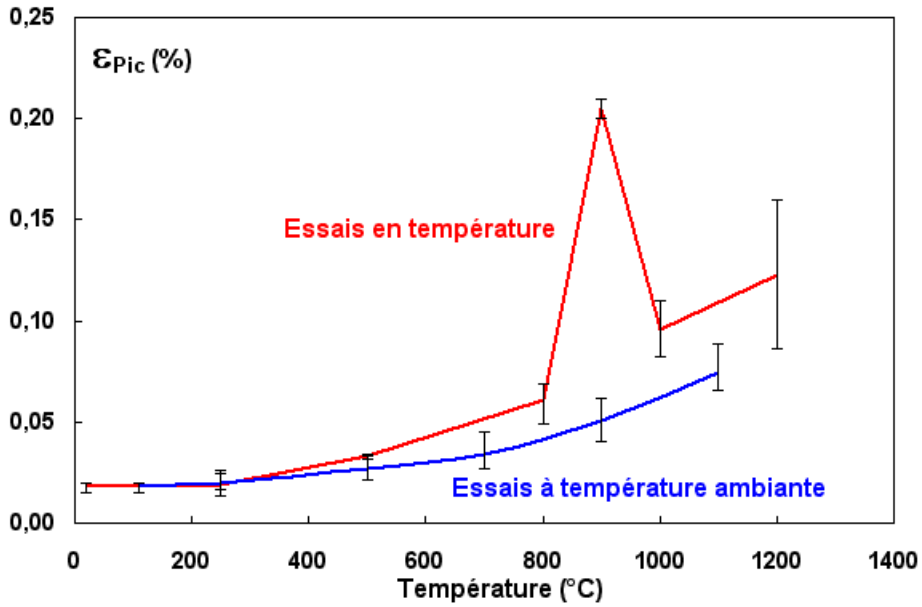


Figure 5-9 : Comparaison entre l'évolution de la déformation au pic (ε_{Pic}) en fonction de la température d'essai et en fonction de la température de traitement préalable pour les essais réalisés à température ambiante sur And-BTC.

5.3 Analyse comparative des résultats de traction des deux bétons

Lors d'un cycle thermique, la microstructure des bétons subit d'importantes modifications physico-chimiques qui influencent leur comportement mécanique. Il apparaît que ces modifications ont un comportement irréversible en raison du caractère irrémédiable des réactions chimiques (ex : déshydratation) et des évolutions microstructurales (recristallisation, frittage et endommagement) qui se produisent. L'objectif de cette partie est de comparer l'évolution des propriétés mécaniques des bétons, en lien avec l'évolution de leur microstructure[1].

[1] **NDLR** : Cette analyse globale comparant les bétons entre eux pourrait ici faire apparaître des interprétations déjà formulées pour chaque béton pris séparément.

5.3.1 Module d'élasticité initial (E_0)

La figure 5-10 présente l'évolution du module d'élasticité initial (E_0) des deux bétons étudiés en fonction de la température d'essai. Comme déjà évoqué au chapitre 4, le béton Bau-UBTC est beaucoup plus rigide que le béton And-BTC (96GPa contre 68GPa à 20°C). Les deux bétons présentent la même évolution décroissante avec la température, en lien avec la déshydratation des phases cimentaires à 250°C d'une part, et l'émergence de la plasticité au delà de 800°C d'autre part.

La chute plus importante observée à 250°C pour le béton And-BTC est parfaitement en accord avec la teneur en ciment plus élevée dans ce béton. Un resserrement des propriétés d'élasticité est également constaté au delà de 800°C, probablement en relation avec le développement de la plasticité.

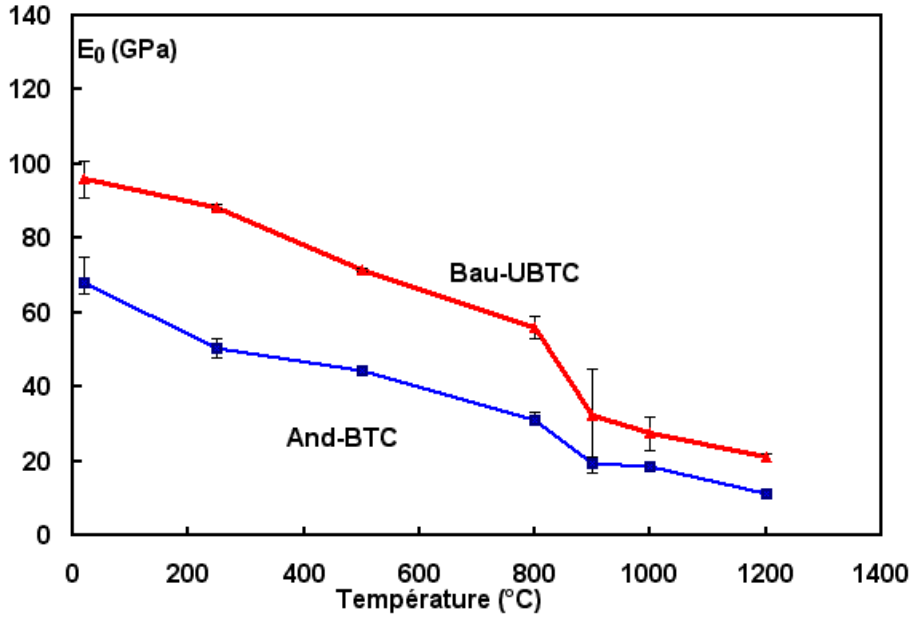


Figure 5-10 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la température d'essai pour les deux bétons étudiés.

5.3.2 Déformation résiduelle (ε^i_{res})

La figure 5-11 présente l'évolution de la déformation résiduelle des bétons (ε^i_{res}) avec la température par rapport à la contrainte maximum appliquée des cycles (σ^i_{max}).

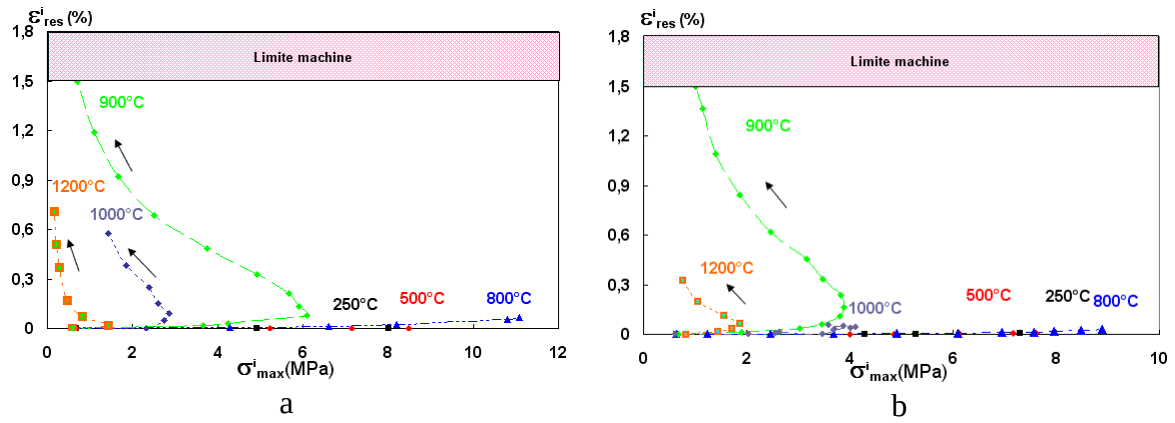


Figure 5-11 : Evolution de la déformation résiduelle (ε^i_{res}) des bétons avec la température en fonction de la contrainte maximum de cyclage (σ^i_{max}) pour différentes températures d'essai : a) Bau-UBTC b) And-BTC.

Jusqu'à 800°C, les valeurs de ε^i_{res} sont très faibles, associées au caractère quasi fragile du comportement mécanique à basse température de ces bétons. A 900°C, une augmentation très importante de ε^i_{res} est observée pour les deux bétons, en lien avec le développement de la plasticité. A cette température, la déformation des deux bétons est telle que la capacité de mesure des extensomètres est dépassée. A plus haute température, les valeurs de ε^i_{res} décroissent de façon importante pour And-BTC et dans une moindre mesure pour Bau-UBTC.

5.3.3 Contrainte au pic (σ_{Pic})

La figure 5-12 présente l'évolution de la contrainte au pic (σ_{Pic}) en fonction de la température d'essai.

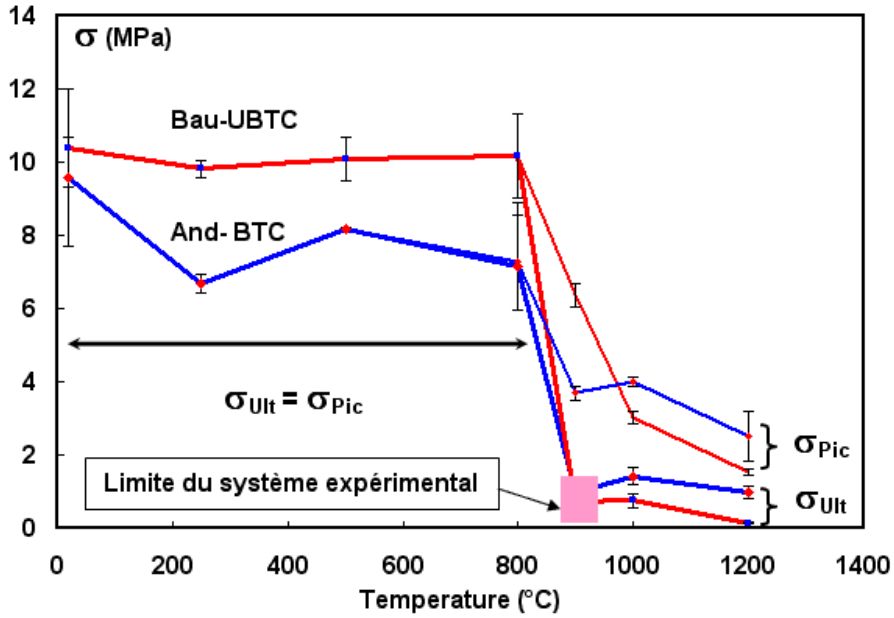


Figure 5-12 : Evolutions des contraintes au pic (σ_{Pic}) et ultime (σ_{Ult}) en fonction de la température d'essai pour les deux bétons étudiés.

Dans le domaine 20°C-800°C, l'absence de comportement post-pic pour les deux matériaux nous a amené à considérer σ_{Pic} égale à σ_{Ult}. A plus haute température, la différenciation de ces deux caractéristiques devient possible, compte tenu de l'émergence d'un comportement post-pic. Au dessous de 800°C, les valeurs de σ_{Pic} sont plus élevées pour le béton Bau-UBTC. Avec une teneur plus élevée en ciment, le béton And-BTC présente une chute plus importante de σ_{Pic} au moment de la déshydratation. Pour les deux bétons, une chute très marquée de σ_{Pic} est observée à 900°C. A cette température, les essais ayant dû être interrompus pour ne pas endommager les extensomètres, la rupture effective n'a alors pas pu être atteinte et les valeurs de σ_{Ult} ne sont donc pas présentées. Cependant, les dernières données de ces essais suggèrent des valeurs inférieures à 1MPa. De 900°C à 1200°C, les valeurs de σ_{Pic} tendent à se stabiliser sur des niveaux relativement modestes (de 2 à 3MPa). Les déformations, beaucoup plus faibles dans ce domaine de température, ont par ailleurs autorisé la mesure des valeurs de σ_{Ult}.

5.3.4 Déformation au pic (ε_{Pic})

La figure 5-13 montre l'évolution de la déformation au pic (ε_{Pic}) en fonction de la température d'essai pour les deux bétons.

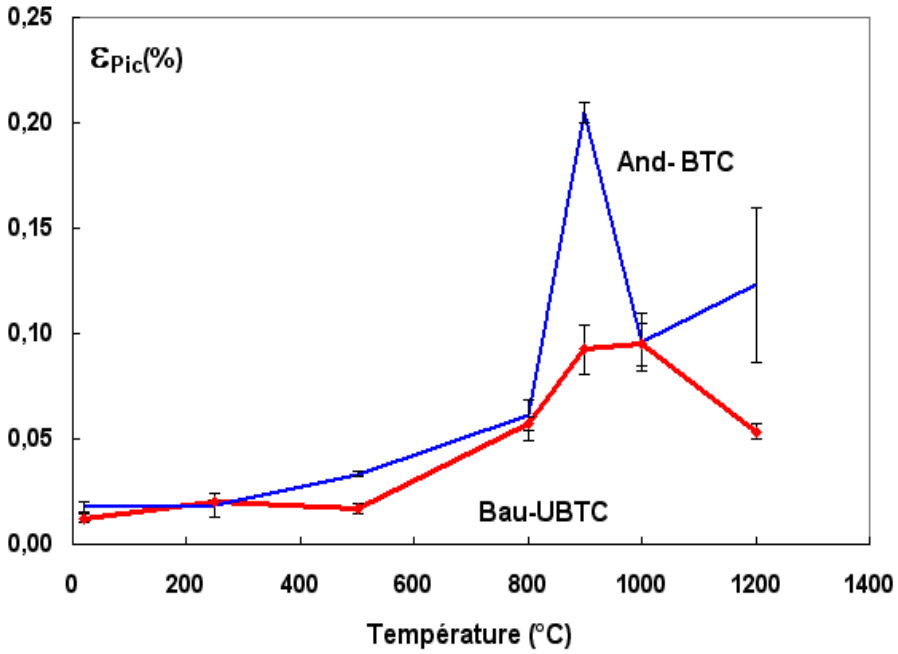


Figure 5-13 : Evolution de la déformation au pic (ε_{Pic}) en fonction de la température d'essai pour les deux bétons étudiés.

Jusqu'à 800°C, les valeurs de ε_{Pic} suivent une même tendance pour les deux bétons. De nouveau, 900°C apparaît comme un point de transition marqué pour lequel ε_{Pic} augmente de façon extrêmement importante, notamment dans le cas de And-BTC. Au delà de 900°C, la tendance s'inverse, même si les deux bétons ne suivent pas exactement la même évolution.

5.3.5 Evolution de l'énergie à rupture (W_F) en fonction de la température

La figure 5-14 présente l'évolution de l'énergie de rupture (W_F : travail à la rupture) en fonction de la température d'essai pour deux bétons étudiés. Comme définies au chapitre 4, nous rappelons que ces valeurs de W_F correspondent à l'aire sous les courbes contrainte déplacement (sur la longueur de jauge de extensomètres) relevée jusqu'à σ_{Ult} et normalisée par la surface de rupture de l'éprouvette (aire d'une section dans la zone utile).

Une nouvelle fois, les valeurs obtenues pour la température de 900°C sont beaucoup plus élevées et ne s'inscrivent pas dans la tendance générale décrite pour les deux matériaux. Aux vues des différents résultats exposés précédemment, il semble que la température de 900°C soit une température singulière pour laquelle les deux bétons présentent un comportement spécifique.

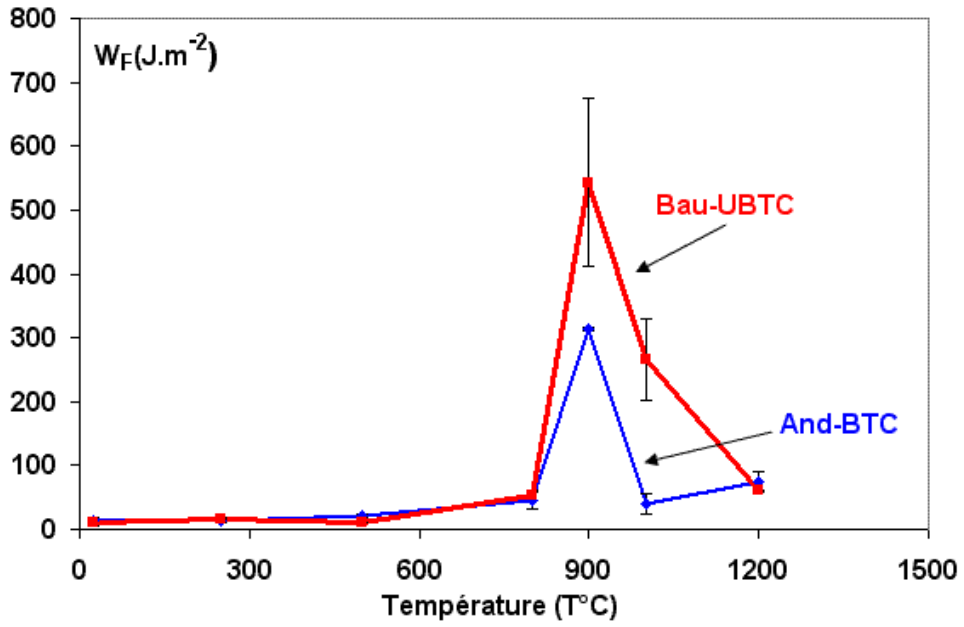


Figure 5-14 : Evolution du travail de rupture (W_F) en fonction de la température d'essai pour les deux bétons étudiés.

5.3.6 Analyse en relation avec la microstructure

Les différents résultats précédents sont synthétisés sur la figure 5-15 et peuvent être commentés par rapport aux évolutions microstructurales intervenant dans chaque domaine de température. L'analyse présentée ici se base essentiellement sur des données microstructurales issues des études réalisés par Hicham Marzagui [61] et Edwige Yeugo-Fogaing [104] dans le cadre de ce même programme de recherche (PROMETHEREF).

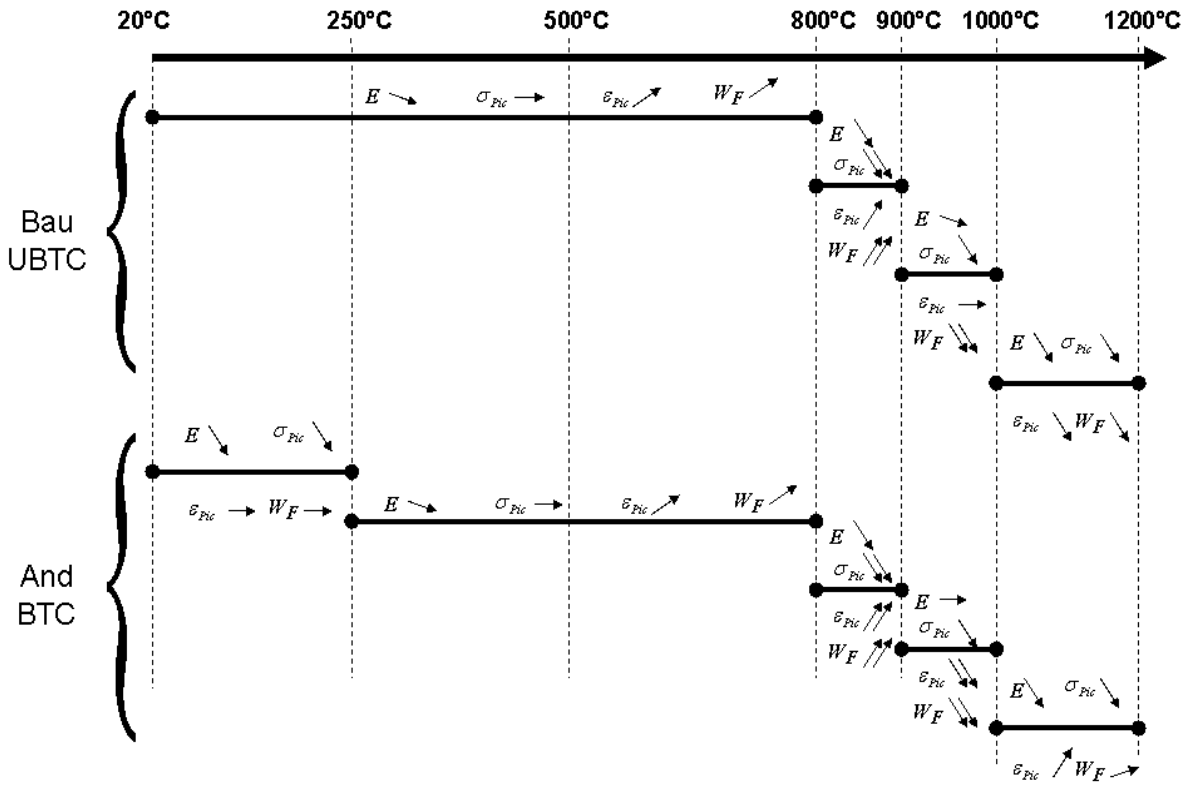


Figure 5-15 : Synthèse des caractéristiques issues des essais de traction en fonction de la température, pour les deux bétons étudiés.

<u>Domaine 20°C-800°C :</u>

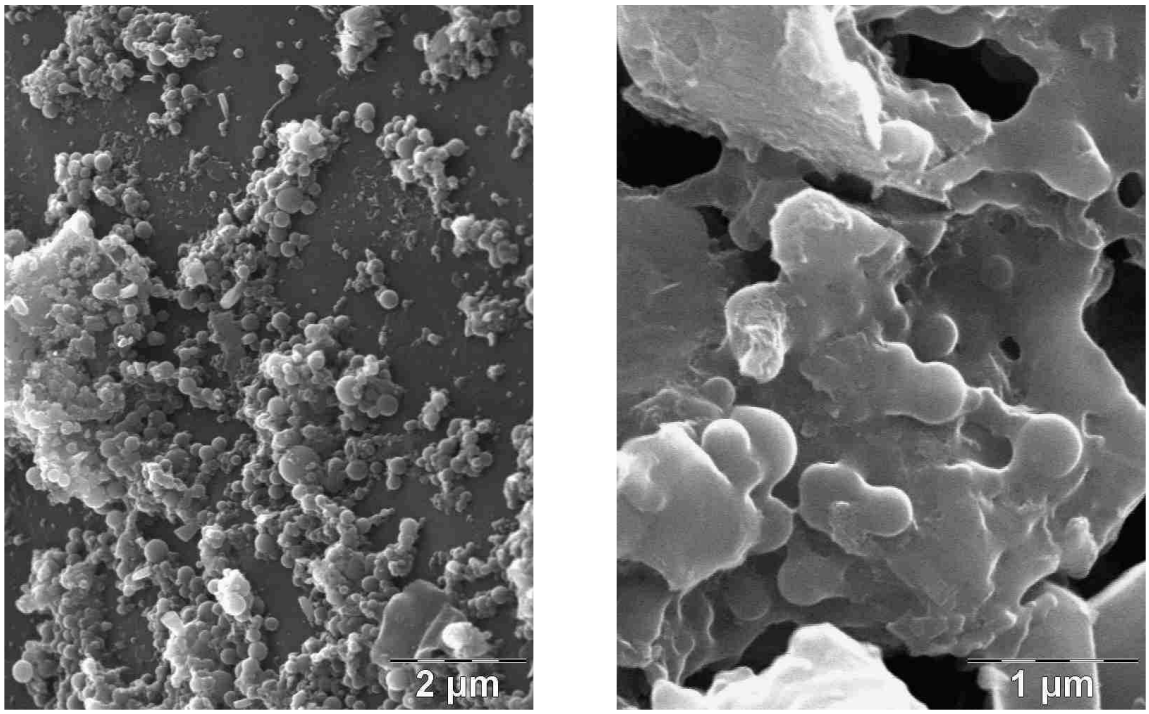
Hormis la déshydratation des phases cimentaires, peu d'évolutions de la microstructure sont constatées dans cette plage de température. Le module décroît de façon importante et la contrainte à rupture σ_{Pic} est quasi stable.

Toutefois, pour le béton And-BTC, contenant plus de ciment que le béton Bau-UBTC (7% de ciment contre 3% respectivement), une chute plus importante de E_0 est observée au moment de la déshydratation se traduisant par une valeur plus faible de σ_{Pic} à 250°C.

Domaine 800°C-900°C :

Dans cette plage très restreinte de température, de très fortes évolutions interviennent pour les deux bétons : très forte diminution de σ_{Pic} et très fortes augmentations de ε_{Pic} et W_F.

L'observation de l'ensemble de ces propriétés met en évidence l'apparition d'un comportement élasto-visco-plastique très marqué à 900°C. Ce comportement est très vraisemblablement lié à la présence de phase vitreuse de faible viscosité résultant de l'association de la silice submicronique avec la chaux du ciment et d'autres oxydes présents en tant qu'impuretés (TiO_2, Na_2O, Fe_2O_3) [125, 126].



a b

Figure 5-16 : Présence de phases vitreuses locales observées au sein de la matrice du béton And-BTC après un traitement thermique de 5h : a) 700°C, b) 900°C [104].

Des observations précédemment effectuées [104], sur des matrices traitées 5h à 700°C et 900°C (cf. Fig. 5-16), montrent, en effet, l'occurrence à 900°C de phases vitreuses très localisées, résultant clairement de la silice submicronique utilisée dans la partie fine de l'empilement granulaire. Même si cet effet existe pour les deux bétons, il se manifeste par une augmentation beaucoup plus marquée de ε_{Pic} dans le cas de And-BTC, en lien avec une teneur plus importante en microsilice (12,5% contre 10% pour Bau-BTC).

Domaine 900°C-1000°C :

Dans ce domaine, les valeurs élevées de ε_{Pic}, associées au comportement élasto-visco-plastique, et devant logiquement croître avec la température, décroissent en réalité de façon surprenante dans le cas de And-BTC. Pour Bau-UBTC, les valeurs de ε_{Pic} restent stables. Cette évolution du comportement est probablement reliée à des mécanismes de cristallisation des phases vitreuses [59].

Une autre étude [127] a montré, pour des traitements thermiques de longue durée (150h et 250h), effectués à plus basse température (900°C) sur des bétons du même type, que leur comportement élasto-visco-plastique pouvait être fortement réduit en raison de la cristallisation de la silice submicronique en cristobalite. Par ailleurs, une étude précédemment réalisée au laboratoire [104] sur les mêmes matériaux que les nôtres, a également montré que la cristobalite pouvait être présente (cf. Tab.5-1) dans le béton And-BTC, après un traitement de 5h à une température légèrement plus élevée (1000°C).

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

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

Tableau 5-1 : Phases identifiées à température ambiante dans la matrice du béton And-BTC après traitements thermiques de 5h à différentes température [104].

Pour Bau-UBTC, la présence de cristobalite n'est, par contre, pas constatée (cf. Tab. 5-2). Même si cela n'apparaît pas dans les tableaux 5-1 et 5-2, la cristallisation de la phase CA, (à partir de $C_{12}A_7$), au sein des matrices des deux bétons aux environ de 900°C, est également susceptible de modifier le comportement mécanique.

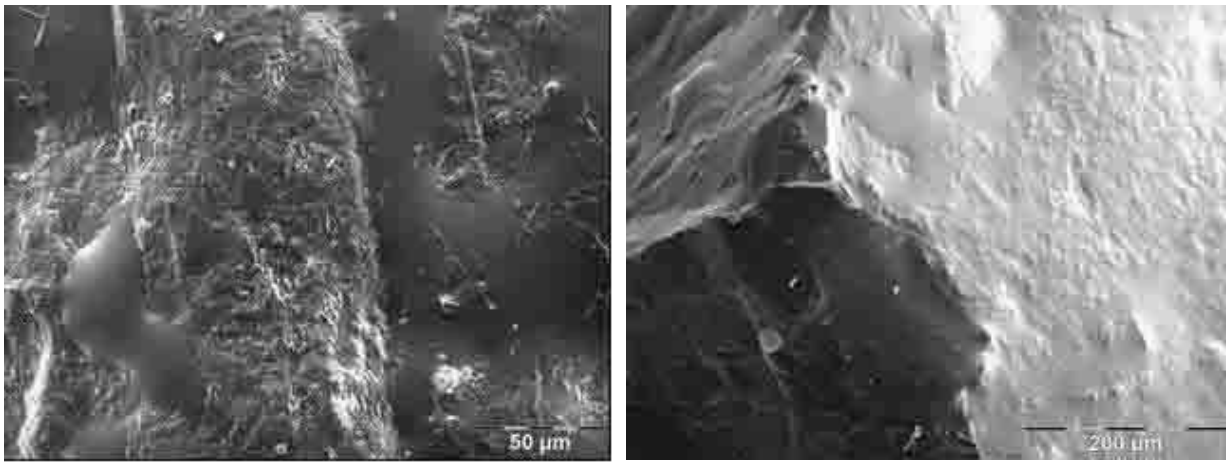
Phases	110°C	300°C	500°C	800°C	1000°C	1200°C	1300°C	1500°C
Alumine	×	×	×	×	×	×	×	×
Quartz	×	×	×	×	×	×	×	×
C_3AH_6	(1)							
AH_3	(1)							
CA	×	×	×	×				
CA_2	×	×	×	×	**×**	**×**		
Anorthite						×	×	×
Mullite							×	×

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

Tableau 5-2 : Phases identifiées à température ambiante dans la matrice du béton Bau-UBTC après traitements thermiques de 5h à différentes température [104].

Domaine 1000°C-1200°C :

Dans ce domaine de température, les variations antagonistes de ε_{Pic} observées pour les deux bétons (pour And-BTC ε_{Pic} ↗ et pour Bau-UBTC ε_{Pic} ↘) peuvent s'expliquer par un comportement différent des agrégats. En effet, le début de la mullitisation des agrégats d'andalousite génère l'exsudation d'une quantité importante de phase vitreuse. Cette dernière, localisée en périphérique des agrégats (cf. Fig. 5-17) contribue vraisemblablement à une plasticité accrue. Ceci n'est pas observé pour les agrégats de bauxite.



a b

Figure 5-17 : Etat de surface des agrégats d'andalousite après un traitement thermique de 5h : a) 1000°C, b) 1200°C [104].

En outre, alors que la morphologie des agrégats d'andalousite, avec une surface initialement très lisse, peut faciliter le glissement, la surface très rugueuse des agrégats de bauxite rend ce glissement sans doute plus difficile.

5.4 Résultats complémentaires

5.4.1 Comportement sous chargement cyclique

L'ensemble des résultats précédents montre que les deux bétons étudiés présentent un comportement endommageable à basse température qui évolue vers un comportement élasto-visco-plastique à haute température. Dans l'objectif, d'une part de mieux décrire cette évolution de comportement avec la température (pour un même échantillon) et, d'autre part, de se rapprocher le plus possible de sollicitations imposées au matériau lors des mesures ultrasonores à haute température, un protocole d'essai spécifique a été ici utilisé. Il consiste à imposer une contrainte alternée symétrique avec un niveau de sollicitation maximum le plus faible possible. Ce maximum de contrainte a été fixé à 0,6MPa pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant sur les réponses des extensomètres. L'analogie avec les mesures ultrasonores aurait du nous conduire à choisir des cycles de chargement sinusoïdaux. Cependant, la limitation des capacités de pilotage de notre moyen expérimental nous a finalement amené à appliquer des cycles de chargement triangulaire (cf. Fig. 5-18).

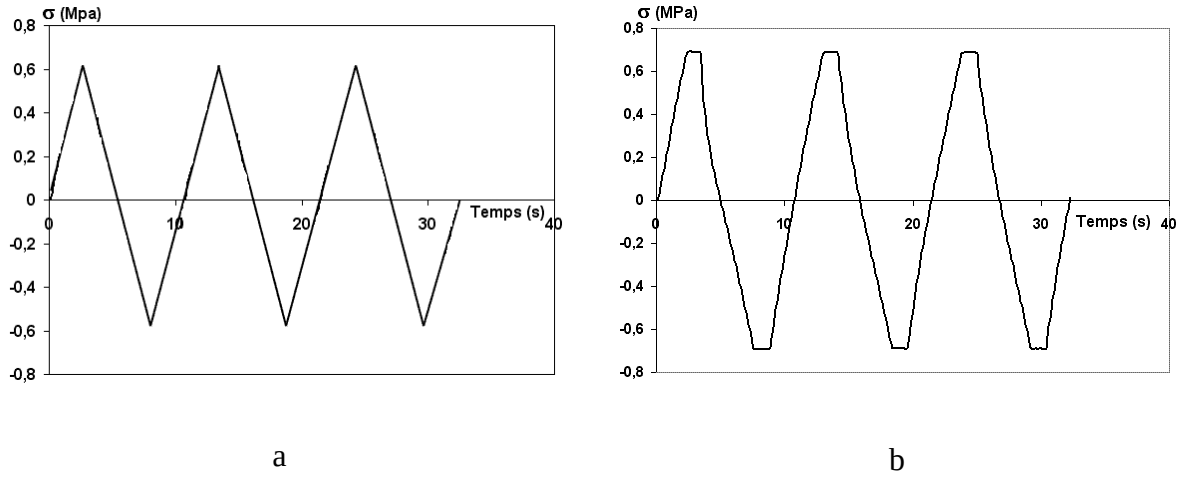


Figure 5-18 : Cycles de pilotage utilisés pour les chargements alternés symétriques : a) cycles programmés, b) cycles réels obtenus.

Il aurait également été intéressant d'étudier l'influence de la vitesse de sollicitation mais une seule valeur a pu être considérée dans le temps imparti à ce travail.

La même vitesse de sollicitation que pour les essais statiques a été choisie et le nombre de cycles a été fixé à trois. Bien qu'aucun palier de charge n'ait été programmé, le temps de réponse du vérin induit néanmoins un palier sur les courbes réelles (cf. Fig. 5-18b). Par

ailleurs, ces cycles sont imposés après 30 minutes de palier à la température d'essai afin d'assurer l'équilibre thermique de l'échantillon. Le même échantillon est utilisé pour tous les essais. Les figures 5-19 et 5-20 présentent les résultats σ = f (ε) obtenus pour les deux bétons.

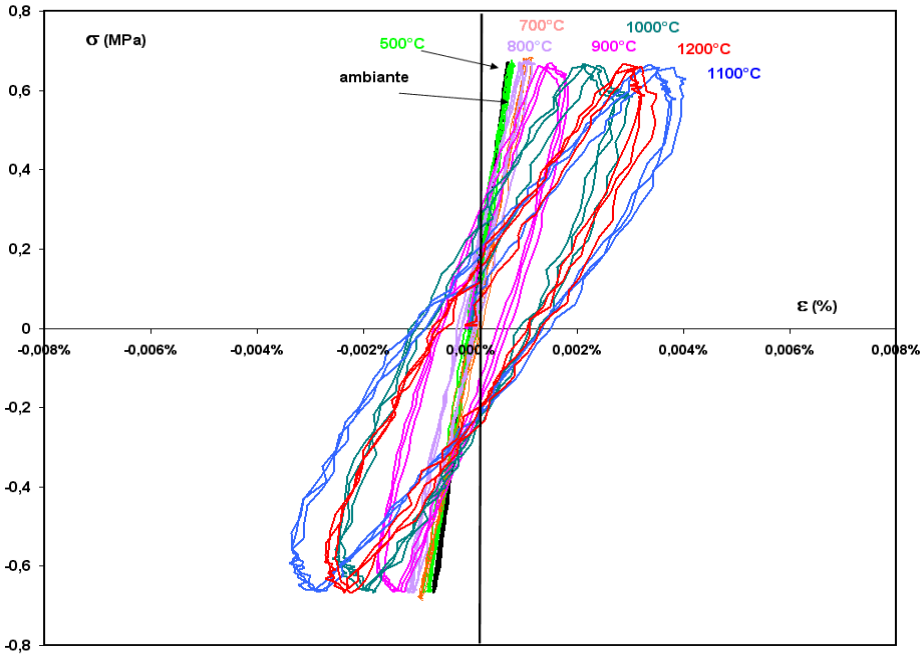


Figure 5-19 : Courbes σ = f (ε) obtenues pour le béton Bau-UBTC sous chargement alterné symétrique à différentes températures.

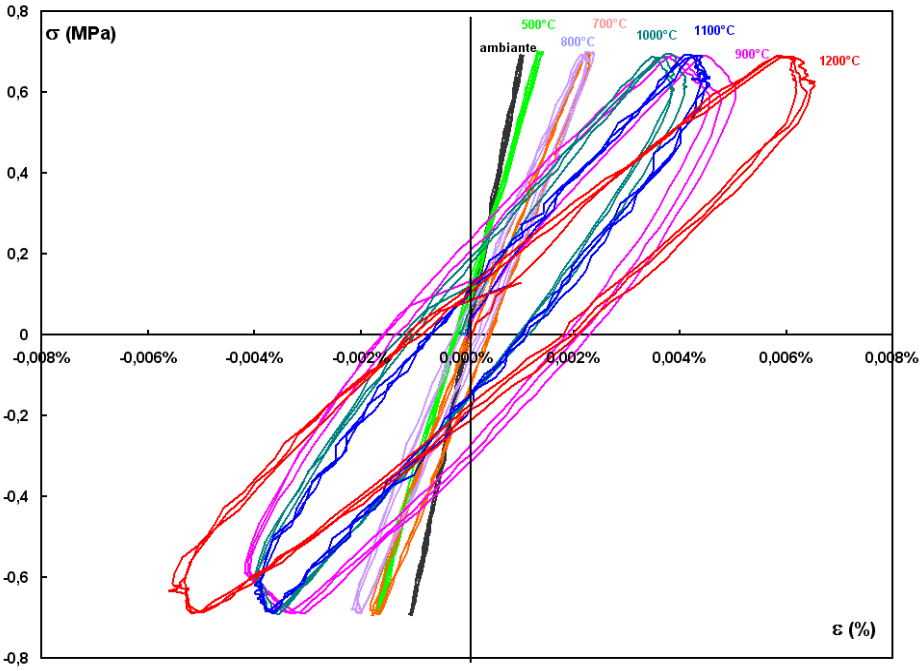


Figure 5-20 : Courbes σ = f (ε) obtenues pour le béton And-BTC sous chargement alterné symétrique à différentes températures.

Pour les deux cas, des boucles d'hystérésis sont observées avec une inclinaison et une ouverture de cycle variables avec la température d'essai. Alors que la pente traduit la rigidité du matériau, l'ouverture des cycles caractérise plutôt sa capacité à se déformer plastiquement. Concernant la pente de cycles, la figure 5-21 présente la comparaison, pour les deux bétons, de l'évolution du module d'Young issu des mesures ultrasonores avec celui déterminé lors des essais mécaniques sous chargement cyclique (pente du 1er chargement). Ces résultats confirment ceux déjà observés et commentés précédemment sur les figures 5-3 et 5-7. L'ouverture des cycles d'hystérésis a été quantifiée au travers du paramètre énergétique W_h (mesurée sur le 1er cycle), analogue au paramètre W^i_h défini précédemment au chapitre 4.

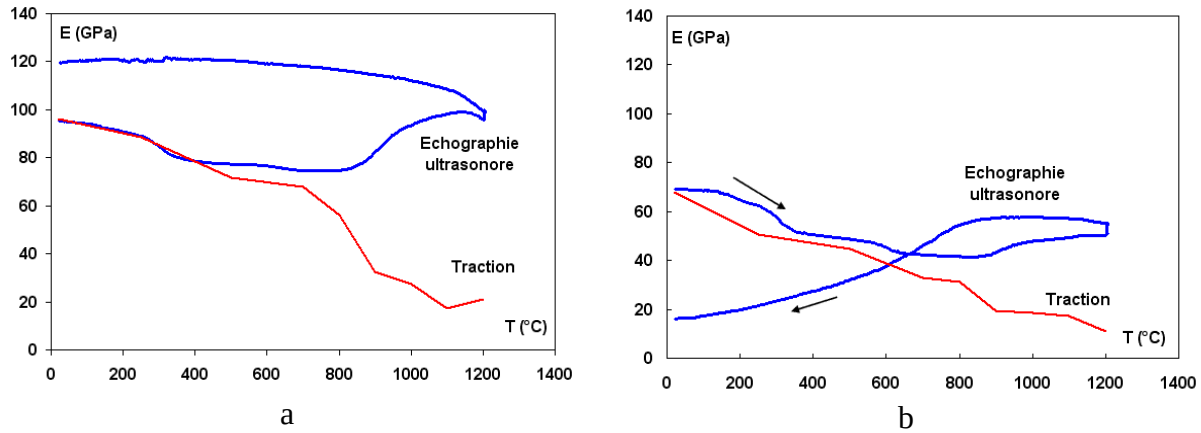


Figure 5-21 : Comparaison de l'évolution du module d'Young en fonction de la température pour les deux bétons obtenue par échographie ultrasonore et essais de traction: a) Bau-UBTC, b) And-BTC.

L'évolution de ce paramètre en fonction de la température d'essai (cf. Fig. 5-22) montre une nouvelle fois une singularité de comportement aux environs de 900°C. W_h augmente significativement à cette température pour les deux bétons, et ce de façon très importante pour And-BTC.

L'allure des courbes de la figure 5-22 est très corrélée avec les variations de ε_{Pic} présentées en figure 5-13 du paragraphe 5.3.4. En conséquence, les interprétations sur l'évolution de W_h sont tout à fait similaires à celles déjà formulées au paragraphe 5.3.6.

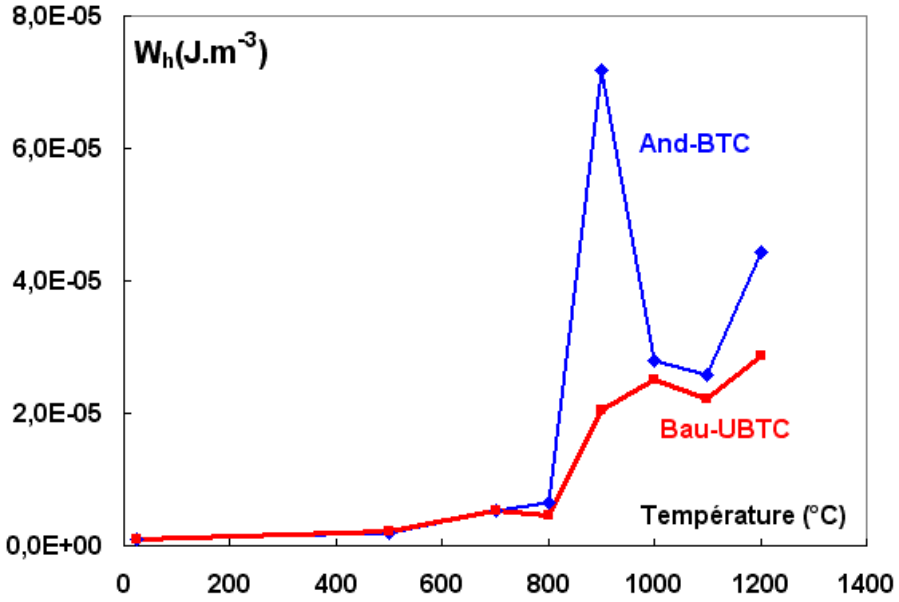


Figure 5-22 : Evolution de l'énergie d'hystérésis (W_h) en fonction de la température d'essai pour les deux bétons étudiés.

5.4.2 Influence de l'histoire thermique

Un produit réfractaire non-façonné, étant par définition un produit non cuit, la microstructure, et par conséquent les propriétés mécaniques, évoluent donc beaucoup lors de la première utilisation en température. En outre, l'endommagement par différentiel de dilatation est également susceptible d'influer sur ces propriétés.

Les lois de comportement en traction ont ici été déterminées pour une température intermédiaire de 800°C correspondant à différentes phases d'un traitement thermique comportant deux cycles jusqu'à 1200°C (palier de 5h). Ces différents essais sont matérialisés sur la figure 5-23 par les points A, B, C et D (●). Ces quatre points ont été définis sur la base de l'évolution du module d'élasticité obtenu en échographie ultrasonore lors d'une étude antérieure [109].

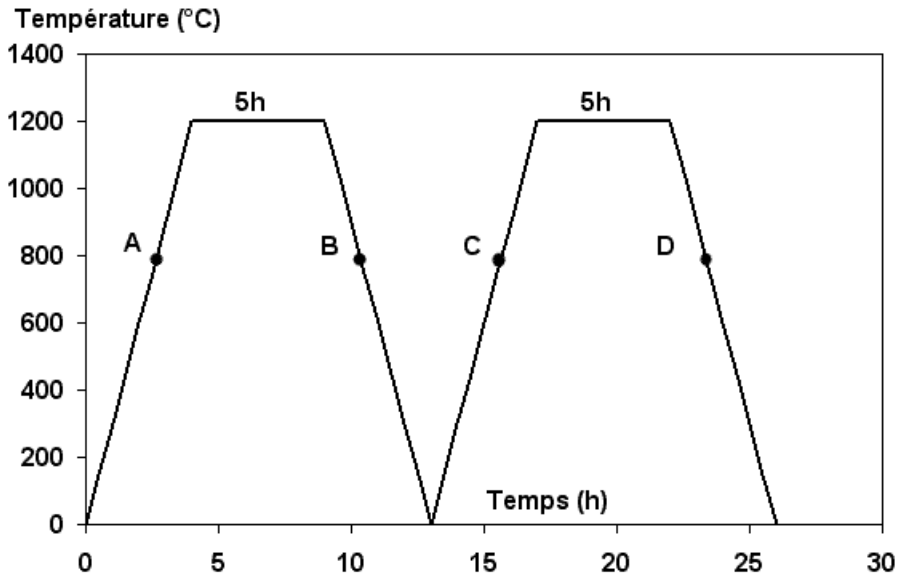
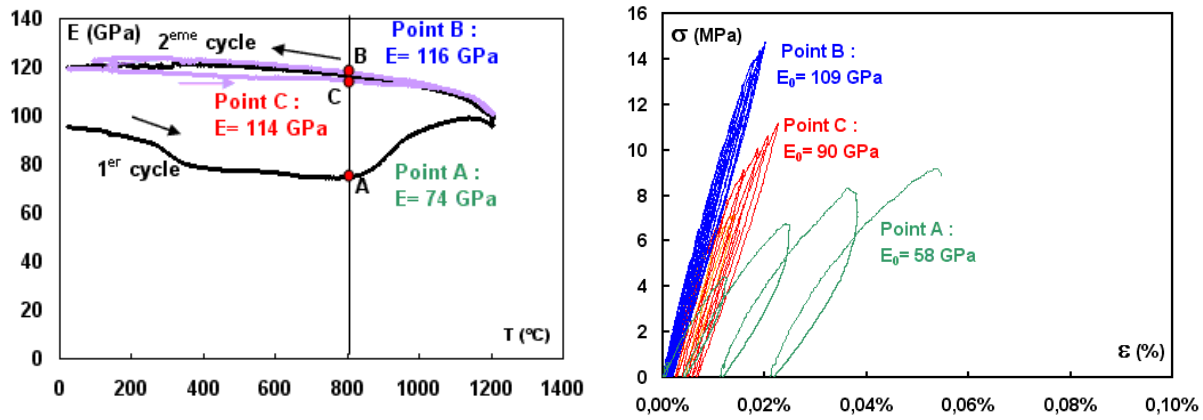


Figure 5-23 : Points d'intérêt A, B, C et D choisi pour l'essai mécanique correspondant à différentes phases d'un traitement thermique comportant deux cycles jusqu'à 1200°C.

Les deux matériaux ayant un module d'Young similaire à 800°C au refroidissement pour deux cycles, un seul des deux points a été considéré (point B). Les résultats de traction pour les points A, B et C sont ici confrontés aux valeurs du module E à 800°C issues des mesures ultrasonores en relation avec l'histoire thermique subie par l'échantillon.

1.1.1.1 Cas du béton Bau-UBTC

Comme déjà évoqué dans les chapitres 3 et 4, le premier cycle thermique engendre une forte rigidification de ce béton par frittage (cf. Fig. 5-24a). Le matériau passe d'un comportement élastique endommageable (avec une petite contribution plastique) au point A à un comportement beaucoup plus fragile au point B. Même si l'endommagement par différentiel de dilatation est peu marqué au sein de ce matériau, le deuxième cycle thermique (cf. Fig. 5-24a) laisse cependant apparaître une petite boucle d'hystérésis. L'essai de traction réalisé au point C se traduit d'ailleurs par un comportement sensiblement moins fragile avec une contrainte à rupture (σ_{Pic}) plus faible. La légère divergence des valeurs du module d'élasticité relevée entre les deux techniques, précédemment observée sur la figure 5-2 à partir de cette température de 800°C, n'empêche pas de noter une très bonne corrélation des évolutions de ce paramètre entre les points A, B, et C.



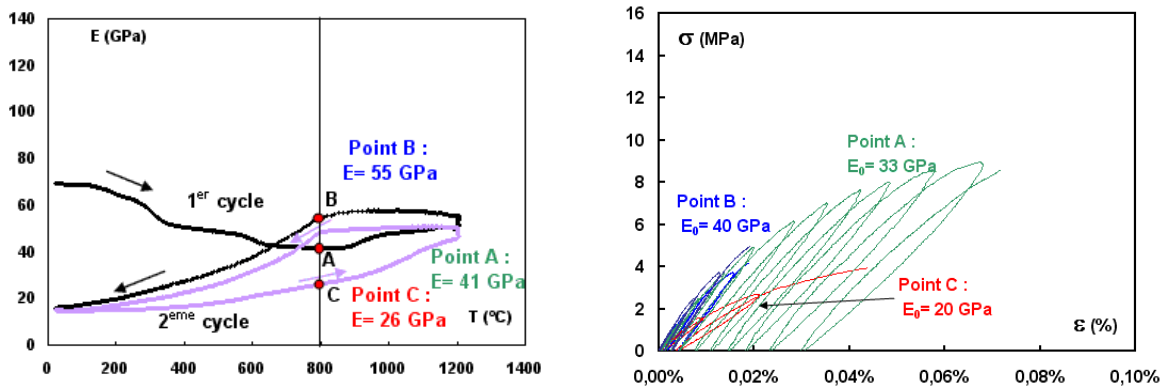
a b

Figure 5-24 : a) Variation du module d'Young d'un échantillon du béton Bau-UBTC au cours de deux cycles thermiques successifs jusqu'à 1200°C (palier 5 h), b) Comportement mécanique en traction de trois échantillons du béton Bau-UBTC possédant des histoires thermiques différentes.

5.4.2.2 Cas du béton And-BTC

A l'inverse du béton Bau-UBTC, le premier cycle thermique se traduit, dans le cas de And-BTC, par une très forte baisse de rigidité (cf. Fig. 5-25a). Malgré le début du frittage (très faible ici) observé à 1200°C, l'endommagement par différentiel de dilatation est ici très marqué, mais n'intervient majoritairement qu'en dessous de 800°C lors du refroidissement.

Ainsi, comme pour le béton Bau-UBTC, And-BTC passe d'un comportement élastique endommageable (avec une petite contribution plastique) au point A à un comportement plus fragile au point B. Cette évolution est toutefois ici beaucoup moins marquée (E_0 passe de 33GPa à 40GPa) et se matérialise surtout par une diminution importante de ε_{Pic} et de σ_{Pic}. Le niveau important d'endommagement cumulé à l'issue du premier cycle thermique génère une boucle d'hystérésis très marquée lors de second cycle (cf. Fig. 5-25a).



a b

Figure 5-25 : a) : a) Variation du module d'Young d'un échantillon du béton Bau-UBTC au cours de deux cycles thermiques successifs jusqu'à 1200°C (palier 5 h), b) Comportement mécanique en traction de trois échantillons du béton And-BTC possédant des histoires thermiques différentes.

Le comportement en traction observé au point C (cf. Fig. 5-25b) révèle ainsi une rigidité inférieure (20GPa) et une recouvrance du caractère élastique endommageable avec un ε_{Pic} atteignant une valeur plus importante (0,04%). Ces derniers résultats sur And-BTC viennent confirmer d'autres résultats obtenus en flexion dans les mêmes conditions [61, 128].

5.5 Conclusion

Une modélisation fiable par éléments finis de la tenue en service de pièces réfractaires requiert la connaissance précise des lois de comportement à haute température des matériaux constitutifs. Sur le plan expérimental, pour des essais réalisés à température intermédiaire (typiquement dans le domaine 20°C-800°C), les difficultés rencontrées lors des essais à l'ambiante subsistent et sont, en outre, amplifiées par les effets potentiels de dérive thermique des moyens de mesure de la déformation. Ce problème a été résolu, d'une part, grâce à une bonne maîtrise de l'environnement thermique immédiat des extensomètres, et d'autre part, à l'aide d'une correction basée sur des mesures de température de cet environnement. A plus haute température (au delà de 800°C), les mesures de déformation deviennent progressivement plus faciles avec le développement de la plasticité.

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement mécanique en traction des deux bétons réfractaires en fonction de la température d'essai, dans le domaine 20°C-1200°C. A basse température (en dessous de 800°C), les deux matériaux conservent un comportement élastique endommageable avec un module initial (E_0) décroissant restant proche des valeurs issues des mesures ultrasonores. A plus haute température, une contribution plus importante d'un comportement viscoplastique engendre une dépendance significative des valeurs du module d'élasticité à la vitesse de sollicitation, entraînant une divergence de ces valeurs mesurées par les deux techniques. Il apparaît que les deux bétons présentent un comportement spécifique à 900°C avec des valeurs particulièrement élevées de ε_{Pic}. Ceci a été relié à la présence d'une phase vitreuse de faible viscosité qui, à plus haute température, devient moins visqueuse par cristallisation en cristobalite.

Les derniers résultats présentés dans ce chapitre montrent, par ailleurs, que le comportement de ces matériaux, pour une température donnée (ici 800°C), peut être fortement dépendant de l'histoire thermique vécue. De ce point de vue, des essais préalables par échographie ultrasonore à haute température s'avèrent particulièrement pertinents pour définir les domaines de température à investiguer en traction.

Conclusion et perspectives

En parallèle au programme national de recherche PROMETHEREF, visant à caractériser les propriétés thermomécaniques de matériaux réfractaires, l'objectif principal de ce travail a consisté, dans un premier temps, à développer un dispositif expérimental de traction à haute température puis, dans un deuxième temps, à mettre en oeuvre ce moyen d'essai pour caractériser les lois de comportement mécanique de deux bétons réfractaires.

Concernant la mise au point de l'ensemble expérimental de traction, une attention particulière a été portée sur la relative simplicité de réalisation de éprouvettes (cylindriques), sur la maîtrise de l'alignement de la ligne de chargement et sur la précision des mesures extensométriques (minimisation des effets de dérive thermique). Des essais de validation, conduits sur des matériaux possédant des caractéristiques proches de celles des bétons étudiés, ont confirmé la bonne qualité des résultats obtenus grâce à ce nouveau dispositif, à la fois à l'ambiante et à haute température. Le caractère très hétérogène des matériaux réfractaires, associé à des liaisons matricielles relativement faibles, donne souvent lieu, même à basse température, à un comportement mécanique fortement non linéaire et souvent négligé, dans la modélisation par éléments finis du comportement thermomécanique des pièces industrielles. Par une détermination plus précise de ces lois de comportement, ce nouveau moyen d'essai de traction va, dans l'avenir, nous permettre de disposer de données plus pertinentes sur les matériaux soumis à une sollicitation uniaxiale (traction, voire compression). Par exemple, les valeurs de module d'Young obtenues ici à la fois en traction (pente en début de chargement) et en échographie ultrasonore montrent que ces deux techniques donnent des résultats très voisins, tant que les matériaux considérés restent peu sensibles à la vitesse de sollicitation.

Ce moyen d'essai a ensuite été mis en oeuvre pour caractériser les lois de comportement mécanique de deux bétons réfractaires : un béton à basse teneur en ciment et à base d'andalousite (And-BTC) et un béton à ultra basse teneur en ciment et à base de bauxite (Bau-UBTC). Ces lois de comportement ont été corrélées avec les évolutions microstructurales de ces matériaux en fonction de la température, déjà en grande partie caractérisées par échographie ultrasonore dans une étude antérieure.

En premier lieu, le comportement mécanique en traction des deux bétons réfractaires traités préalablement à différentes températures a été caractérisé à température ambiante. Après stabilisation à 110°C, les deux bétons présentent un comportement endommageable plus ou moins marqué en fonction du type d'agrégat utilisé. Les courbes contrainte-

déformation se caractérisent par un domaine d'élasticité peu étendu en début de chargement, suivi d'une évolution non-linéaire jusqu'au pic. L'étendue de ce domaine non linéaire est plus importante pour le béton à base d'andalousite (And-BTC) que pour celui à base de bauxite (Bau-UBTC). Dans le cas du béton à base d'andalousite (And-BTC), ce comportement non-linéaire évolue fortement avec la température de traitement préalable. Cette forte non-linéarité, dans le cas de And-BTC, a pu être associée à l'existence d'un important différentiel de dilatation entre phases, engendrant une microfissuration notable lors du refroidissement des cycles. En effet, la mise à notre disposition de monocristaux d'andalousite de grande taille a permis ici de préciser le comportement dilatométrique de ces agrégats, avant et après mullitisation, selon les différents axes cristallographiques, et d'identifier un fort différentiel de dilatation aussi bien sous leur forme native que sous leur forme mullitisée. Cette forte anisotropie de dilatation est vraisemblablement à l'origine de l'endommagement très marqué lors des cycles thermiques imposés à ce type de béton. L'affaiblissement des propriétés d'élasticité et l'augmentation de la déformation à rupture, résultant de ces mécanismes microstructuraux, constituent d'ailleurs un avantage indéniable pour la tenue aux chocs thermiques de ces produits. Par contre, les agrégats de bauxite, avec un coefficient de dilatation proche de celui de la matrice cimentaire, conduisent à un faible niveau d'endommagement après traitement thermique induisant un comportement quasi fragile peu affecté par un traitement thermique préalable.

En second lieu, la caractérisation en température du comportement mécanique en traction des deux bétons a été réalisée. Jusqu'à 800°C, les deux matériaux présentent un comportement non-linéaire peu marqué, finalement proche de celui noté à température ambiante. Au delà de 800°C, de très fortes évolutions interviennent de manière similaire pour les deux bétons, les lois contrainte-déformation évoluent vers un comportement de type élasto-visco-plastique avec le développement d'un comportement post-pic de type adoucissant. Si, de 800 à 900°C, de très fortes augmentations de la déformation au pic (ε_{Pic}) et de l'énergie de rupture (W_F) sont observées, la tendance s'inverse curieusement au delà de 900°C. Ces effets ont pu être attribués au développement, à 900°C, de phases vitreuses de faible viscosité, en lien avec la présence, au sein de la matrice, de silice submicronique susceptible de cristalliser en cristobalite dès 1000°C.

Enfin, l'histoire thermique subie par le matériau réfractaire influence fortement son comportement mécanique. Pour les deux matériaux, les lois de comportement en traction ont

ici été déterminées pour une température intermédiaire de 800°C correspondant à différentes phases d'un traitement thermique comportant deux cycles jusqu'à 1200°C. Si un endommagement important est susceptible d'être généré par différentiel de dilatation au sein du matériau (cas de And-BTC), la loi de comportement, relevée à une température donnée, peut être profondément affectée par l'état de ce réseau de défauts; réseau pouvant être très étendu lors de la montée en température ou, au contraire, très peu développé lors de la descente. Selon la nature du problème à traiter, il devient alors primordial, pour la simulation par éléments finis du comportement thermomécanique de pièces industrielles, de ne plus seulement considérer les lois contrainte-déformation à différentes températures, mais d'intégrer également l'évolution de ces lois en fonction de l'histoire thermique effectivement subie par les matériaux.

D'une façon générale, l'ensemble des résultats présentés dans cette étude montre que, dans un souci d'efficacité, la réalisation d'essais mécaniques pertinents (ici en traction) passe par une caractérisation préalable par échographie ultrasonore à haute température afin de mieux définir les conditions d'expérience (température d'essai à considérer, cycle thermique préalable).

En termes de perspectives et d'un point de vue expérimental, l'expérience récemment acquise au laboratoire concernant la mise en oeuvre de la technique d'émission acoustique à haute température, pourrait être avantageusement mise à profit pour caractériser l'évolution de l'endommagement diffus ou localisé lors des essais de traction.

La non linéarité du comportement mécanique des matériaux réfractaires jouant un rôle majeur dans leur tenue aux chocs thermiques, il serait intéressant de mieux comprendre l'effet de la microstructure sur cette non linéarité. Les résultats de cette étude nous ont permis de montrer le lien direct existant entre la capacité du matériau à développer de l'endommagement diffus lors d'un chargement mécanique avec l'endommagement initialement présent par des effets de microstructure. De ce point de vue, le différentiel de dilatation thermique existant entre les différentes phases constituant le matériau peut jouer un rôle bénéfique. Ainsi, le design (l'optimisation) de la microstructure passe par un choix réfléchi des désaccords dilatométriques entre phases, des anisotropies de dilatation, des orientations relatives et des tailles de grains dans l'objectif de maximiser le réseau de défauts sans pour autant réduire de façon trop importante la contrainte à rupture du matériau. Des études sur des matériaux à

microstructures simplifiées proches de celles de réfractaires industriels constitueraient sans doute une voie intéressante à investiguer.

Références

[1] Norme AFNOR, B40-001, "Classification des produits réfractaires façonnés denses - Partie 1 produits de la série silice-alumine," 1998.

[2] J. Tirlocq, "Vers un cycle de vie complet des produits réfractaires," Euroceram News, numéro 10, pp. 1-9, (www.euroceram.org/fr/news/news10.pdf).

[3] G. Aliprandi, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques", Septima, Paris, (1979) pp. 297-310.

[4] P. Boch, "Propriétés et application des céramiques (Chapitre 3)", Paris, Hermès Science Europe, (2001) pp. 109-140.

[5] P. Lapoujade et Y. Le Mat, "Traité pratique sur l'utilisation des produits réfractaires", H. Vial, (1986) pp. 7-20.

[6] S. Banerjee, "Recent developments in monolithic refractories", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 77, No 10, (1998) pp. 59-63.

[7] S. Banerjee, "Monolithic Refractories A comprehensive handbook", The American Ceramic Society, (1998) pp.1-6.

[8] S. Kamel, "Progress of monolithic refractories for recent 10 years in Japan", Proceeding of Unitecr 89, Vol. 1, (1989) pp. 46-58.

[9] B. Clavaud, P. Menuier, "Les non-façonnés réfractaires à hautes performances en aciérie", L'industrie Céramique, No. 847, (1990) pp. 188-194.

[10] W. E. Lee, "Evolution of in situ refractories in the 20th century", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 81, No. 6, (1998) pp. 1385-1410.

[11] G. Karhut, "Refractories at the turn of the millennium", UNITCER 99, Proc. biennale worldwide conf. on refractories, Germany, (1999) pp. xxv-xxx.

[12] M. Rigaud, "Trends in the steel industry and development of new refractory materials", Proc. Tehran International Conference on Refractories, Tehran, 4-6 may (2004) pp.164-183.

[13] C. E. Semler, "The sleeping giant (china) has awakened", Refractories Application and News, Vol. 11 No. 4, (2006) pp. 6-12.

[14] T. Drnek, "Challenges in magnesia refractories", RHI Refractories News, September, (2005).

[15] M. Rigaud, "Trends in the steel industry and developments of new refractory materials", Refractories Application and News, Vol. 10, (September 2005) pp. 26-32.

[16] F. Thummen, "Propriétés mécaniques et durée de vie de bétons réfractaires", Thèse de Doctorat, Institut National des Science Appliquées de Lyon, (2004).

[17] A.V. Briebach, "A review of refractory hydraulic cements", Trans Brit. Ceram. Soc., Vol. 71, (1972) pp. 153-158.l

[18] A.Capmas, S. Mohmel, "The Behaviour of CA/CA_2 cements during hydration and thermal treatment", Proceeding Unitecr 97, (1997) pp. 1273-1282.

[19] C. Parr, F. Simonin, "The impact of calcium Aluminate cement hydration upon the properties of refractory castable", Journal of the Technical Association of Refractories of Japan, Vol. 25, No. 2, (2005) pp. 78-88.

[20]. J. H. Chester, "Refractories Production and properties", London: The Iron and Steel Institute, (1973), pp.77-80

[21] B. Myhre, "Hot strength and bond-phase reactions in low and ultra low-cement castables", UNITECR 1993 Proc. biennale worldwide conf. on refractories, San Paulo, Brazil, (1993) pp. 583–594.

[22] M. J. Aquino, Zongjin LI and Surendra P. Shah, "Mechanical Properties of the Aggregate and Cement Interface", Advanced Cement based Materials, Vol.2, No.6, (1995) pp. 211-249.

[23] A. Shimpo, H. Tairo, N. Hirai, "Mechanical properties of monolithic refractories with coarse aggregates and reliability of the three- point bending test using a standard brick shape test piece", Journal of the Technical Association of Refractories, Vol. 24, No. 2, (2004) pp. 101-107.

[24] W. E. Lee, H. Sarpoolaky, "Influence of microstructure on refractories corrosion", Ceram. Int., Vol. 28, (2002) pp. 487 – 493.

[25] C C. Furnas, "Grading aggregates, mathematical relations for beds of broken solids of maximum density", Ind. Eng. Chem., Vol. 23, No. 9, (1931) pp.1052-1058.

[26] A. H. M. Andreasen, J. Andersen, "Über die beziehung zwischen kornabstufung und zwischenraum in produkten aus losen körnern (mit einigen experimenten)", Kolloid Z., Vol. 50, (1930) pp. 217-228.

[27] D. R. Dinger, J. E. Funk, "Particle Packing –II : Review of packing of polydisperse particle systems", Interceram, Vol. 41, No. 2, (1992) pp. 95-97.

[28] K. M. Parker and J. H. Sharo, "Refractory calcium aluminate cements", Transactions and Journal of the Brit. Ceramic Society, Vol.81, No. 2, (1982) pp. 35-42.

[29] B. Myhre and B. Sandberg, "The Use of microsilica in refractory castables", Taikabutsu Overseas, Vol. 19 No. 3, (1999) pp.7-13.

[31] ASTM C401, "Standard classification of alumina and alumina-silicate castable refractories", Annual book of ASTM standard Vol.15.01.

[32] M. Ishikawa, "Refractory castables", Taikabutsu Overseas, Vol. 19, No. 3, (1999) pp. 7-13.

[33] M.A. Serry, R.Telle, A.A. Mostafa, "Thermomechanical properties of high-alumina castables", The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 79, No. 11, (2000) pp. 71-75.

[34] S. Maitra, S. Bose, N. Bandyopadhyay, A. Roychoudhury, "Dehydratation kinetics of calcium aluminate cement hydrate under non-isothermal condition", Ceramics International, Vol.31, (2005) pp. 371-374.

[35] S. M. Bushnell, W.J.H. Sharp, "Further studies of the effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cement", Ceram. Concrete Research, No.5, (1990) pp. 623–635.

[36] R. N. Edmonds, A.J. Majumdar, "The hydration of $12CaO.7Al_2O_3$ at different temperatures", Ceramic Concrete Research, Vol.18, No.3, (1988) pp. 473-478.

[37] R. N. Edmonds, A.J. Majumdar, "The hydration of mono-calcium aluminate at different temperatures", Ceramic Concrete Research, Vol. 18, No.2, (1988) pp. 311-320.

[38] E. M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed, "Hydration of portland cement, Spon Press, London, (2002) pp. 57-113.

[39] E. M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed, "Hydration of portland cement", Spon Press, London, (2002) pp. 114– 139.

[40] R. N. Edmonds and A. J. Majumdar, "The hydration of Secar 71 aluminous cement at different temperatures", Cement and Concrete Research, Vol. 19, (1989) pp. 289-294.

[41] C. Parr, R. Roesky and C. Wohrmeyer, "New developments in calcium aluminate cement containing castables for steel making applications", Tehran International Conference on Refractories, 4-6 May, (2004) pp. 121-133.

[42] T. R. Jensena, A. N. Christensen, J. C. Hanson, "Hydrothermal transformation of the calcium aluminum oxide hydrates $CaAl_2O_4$ $10H_2O$ and $Ca_2Al_2O_5.8H_2O$ to $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ investigated by in situ synchrotron X-ray powder diffraction", Cement and Concrete Research, Vol. 35, (2005) pp. 2300-2309.

[43] F. A. Cardoso, "Effect of curing condition on the properties of ultra-low cement refractory castables", Refractory Application and News, Vol.9, No.2, (2004) pp. 12-16.

[44] A. J. Majumdar and R. Roy, "The system $CaO-Al_2O_3-H_2O$", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 93, No. 12, (1956) pp. 434-442.

[45] R. E. Roesel, "Calcium aluminate cements for high strength refractory monolithic", Interceram, No. 5, (1982) pp. 519-523.

[46] J. Gajda, T McGee, "Elastic properties of a calcium aluminate cement base concrete", Amer. Ceram. Bull, Vol.76, NO.4, (1977) pp. 81-85

[47] M. R. Nilforoshan, M. R. Saerie, S. Otroj, "Correlations of anhydrous phases present in calcium aluminate cement with its workability", Refractories Application and News, Vol. 11, No. 1, (2006) pp. 17-21.

[48] W.W. Wright, M.S.J. Gani and D.B. Ellson, "Formation of mullite in the matrix of low and ultra-low-cement castables", Int. Ceram. Monogr., (1994)

[49] M. A. Capmas, A., "Calcium aluminates cement and reactive alumina", UNITECR 2003 Proc., biennale worldwide conf. on refractories, Sao polo Brazil (1993) pp. 672-682.

[50] F. A. Cardoso, "Effect of curing condition on the properties of ultra-low cement refractory castables", Refractory Application and News, Vol. 9 No.2, (2004) pp. 12-16.

[51] B. Myhre, "Strength development of bauxite - based ultra- cement castables", American Ceramic Society Bull., Vol. 73, No.5, (May 1994) pp. 68-75.

[52] Z. Ningsheng, H. Shuhe, Z. Sanhua and L. Jiehua, "Advances in modern refractory castables", Proceeding of Tehran International conference on Refractories, (2004) pp. 141-151.

[53] "Refractories, Carbon and Graphite Products : Activated Carbon", Annual Book of ASTM Standards, 15.01, (1996).

[54] O. Anthoine, L. Daridon, J.C. Grandidier, M. Potier-Ferry, "Essais de compression pure sur matériaux composite a fibres longues", http://www-ipst.u-strasbg.fr/loic/jnc10/jn12_t.htm.

[55] M. Roosefid, "Etude du comportement thermomécanique de deux bétons réfractaires silico-alumineux : application au cas d'une poche d'aciérie", Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2006) pp. 50-80

[56] F. Simonin, Ch. Olagnon, S. Maximilien, and G. Fantozzi, "Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 10, (2000) pp. 2481-90.

[57] J. Poirier, "Thermomechanical simulations of refractory linings... an review", Refractories Applications and News, Vol. 8, No.6, (November 2003) pp. 16-22.

[58] H. Lemaistre "Etude des propriétés thermomécaniques de divers réfractaires", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1998) pp. 90-110.

[59] F. Simonin, "Comportement thermomécanique de béton réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2000) pp. 124-128.

[60] ASTM E 1012- 99, Standard practice for verification of specimen alignment under tensile loading.

[61] H. Marzagui, "Etude de deux bétons réfractaires silico-alumineux : microstructures et comportements thermomécaniques en traction et en flexion", Thèse de Doctorat Université de Toulouse III, (2005).

[62] M. Boussuge, " Study of thermomechanical properties of industrial refractories: the French research program PROMETHEREF",UNITECR 2003 Proc., 8th biennale worldwide conf. on refractories, Osaka , Japan, October 19-22, 2003, pp. 513-516.

[63] R. J. Henderson, H. W. Chandler, "A model for non-linear mechanical behaviour of refractories", British Ceramic Transactions, Vol. 96, No. 3, (1997) pp. 85-91.

[64] C. Ehm U. Schneider, "The high temperature behaviour of concrete under biaxial conditions", Cement and Concrete Research, Vol. 15, (1985) pp. 27-34.

[65] G. A. Khoury, "Compressive strength on concrete at high temperatures", Concrete Research, Vol. 44, (1992) pp. 291-309.

[66] F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, "Room temperature quasi-brittle behaviour of an aluminous refractory concrete after firing", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, (2002) pp. 165-172.

[67] Y. Fu, Y. Wong, "Experimental study of micro/macro crack development and stress-strain relations of cement-based composite materials at elevated temperatures", Cement and Concrete Research, (2004) pp. 789-797.

[68] M. A. Taher, H. W. Chandler, "Factors influencing consistency of strength of high alumina cement", Construction and Building Materials, Vol. 10, No. 7, (1996) pp. 491-500.

[69] P. Acker, V. Poupardin, "Limiter la fissuration: condition indispensable à la durabilité des structures en béton", Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Vol. 238, (2002) pp.13-24.

[70] T. Nishida, "Evalution of thermal and mechanical properties of refractories", Journal of the Technical Association of Refractories of Japan, Vol. 25, No. 3, (2005) pp. 244-248.

[71] W. L. Hedrick, "Thermomechanical properties of non-linear refractories" Rapport de l'Université de Missouri-Rolla, (2000) pp. 60-70.

[72] J. M. Auvray, "Elaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaire à base d'alumine spinelle", Thèse de doctorat de l'Université de limoges, 2003.

[73] S. Wolfgang, T. Frantisek, "Evalution of the modulus of Elasticity of refractories", UNITECR 99, biennale worldwide conf. on refractories, Berline, Germany (1999) pp. 410-413.

[74] M. Ishikawa, "Evaluation pf thermal and mechanical properties of refractories", Journal of the Technical Association of Refractories of Japan, Vol. 25, No. 3, (2005) pp. 249-254.

[75]. R. C. Bradt, "Elastic moduli, strength and fracture characteristics of refractories", Key Engineering Materials, Vol. 88, (1993) pp. 165-192.

[76]. F. Nazaret, H. Marzagui and T. Cutard, " Influence of the mechanical behaviour specificities of damaged refractory castables on the Young's modulus determination", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, No. 8 (2006) pp. 1429-1438.

[77] N. Schmitt, Y. Berthaud, J. Poirier, "Tensile behavior of magnesia carbon refractories", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20, (2000) pp. 2239-2248.

[78] L. M. Powers, Vassilis P. Panoskaltsis, "A non-linear viscoelastic model for ceramics at high temperatures", International Journal of Non-linear Mechanics, Vol. 41, (2006) pp. 200-212.

[79] S. Vaudez, "Etude des propriétés thermomécaniques de matériaux réfractaires oxyde-carbone", D.R.T. de l' Université de Limoges, (1999) pp. 36.46.

[80] N. Schmitt, J.-F. Hernandez, V. Larmour, Y. Berthaud, P. Meunier and J. Poirier, "Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable", Cement and Concrete Research, Vol. 30, (2000) pp. 1597-1607.

[81] C. A. Schacht, "Thermomechanical behavior of refractories", Key Engineering Materials, Vol. 88, (1993) pp. 193-218.

[82] W. Schulle and F. Tomsu, "Evaluation of the modulus of elasticity of refractories", Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, Berlin (1999) pp. 410-412.

[83] J. M. Robin, "Comportement thermomécanique des céramiques réfractaires", Thèse, Université Paris 6, (1995) pp. 173.

[84] G. C. Padgett, Trans. Brit. Ceram. Soc., Vol. 68, (1969) pp. 63-72.

[85] N. Tessier-Doyen, J.C. Glandus and M. Huger , "Untypical Young's modulus evolution of model refractories at high temperature", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, No. 3, (2006) pp. 289-295

[86] Y. F. Fu a, Y. L. Wong , C. A. Tang , C.S. Poon, "Thermal induced stress and associated cracking in cement-based composite at elevated temperatures - Part I: Thermal cracking around single inclusion", Cement & Concrete Composites, Vol.26, (2004) pp. 99-111.

[87] J. Lemaitre and J. L. Chaboche, Mécanique des matériaux Solides, Dunod, Paris, (1996) pp. 345-355.

[88] L. M. Kachanov, "Time of the rupture process under creep conditions", Izv. Akad. Nauk. SSR. Otd. Tech. Nauk, Vol. 8, (1958) pp. 26-31.

[89] J.L. Lemaître, J. P. Cordebois, J. Dufailly, "Mécanique des solides. Sur le couplage endommagement-élasticité", Compte-rendu de l'Académie des Sciences, Paris, (1979) pp. 391-394.

[90] A. A. Griffith, "The phenomena of rupture and flow in solids" Philosophical Transaction of the Royal Society, London, A 221, (1920) pp. 163-198

[91] A. Hillerborg, M. Modéer, "Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements", Cement and Concrete Research, Vol. 6, (1976) pp. 773-782.

[92] Richard C. Bradt, "Fracture measurements of refractories: past, present, and future", Ceramic Bulletin, Vol. 67, No. 7, (1988) pp. 1176-1178.

[93] Richard C. Bradt, "Elastic moduli, strength and fracture characteristics of refractories", Key Engineering Materials, Vol. 88, (1993) pp. 165-192

[94] D. Lorgeril J., Masse F., Puillet M., "Optimisation of monolithic refractory steel ladle lining", Unitecr 95, Tokyo, Japan, Nov. (1995).

[95] Emmanuel Nonnet, "Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques", Thèse de Université Paris VI, (1999) pp. 72-100

[96] C. Pascoal, V. C. Pandolfelli, "Refractory bauxites: chemical composition, phases and properties - Part II", CERÂMICA, Vol.49, (2000) pp. 131-138.

[97] W. Mc Cracken, "Bauxite- a refractory workhorse", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.77, No.11, (1998) pp. 57-61.

[98] J. T. Kloprogge, L. V. Duong, Barry J. Wood, Ray L. Frost, "XPS study of the major minerals in bauxite: gibbsite, bayerite and (pseudo) boehmite", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 296, (2006) pp. 572–576.

[99] J. Poirier, F. Qafssaoui, J.P. Ildefonse, P. Hubert, "Corrosion mechanisms of high alumina refractories in steel ladles", Proceedings of the fourth international symposium on advances in refractories for the metallurgical industries, Hamilton, Canada, (2004) pp. 25-37.

[100] H. Morishima, Z. Kato, K. Uematsu, "Development of aluminium titanate - mullite composite having high thermal shock resistance", J. Am. Ceram. *Soc.*, Vol.10 No.11, (1986) pp. 226-227.

[101] A. Myhre, "Strength development of bauxite based ultra low cement castables", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 73, No. 5, (1994) pp. 68-73.

[102] Damrec, Document TSDB-AN001-Version 2 (Andalusite a reactive mineral for refractories), (2003).

[103] Rapport de Société TRB dans le programme PROMETHEREF.

[104] E.Yeugo-Fogaing, "Caractérisation à haute température des matériaux réfractaires", Thèse de Université de Limoges, 2006

[105] M. Huger, "Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC non protégés", Thèse de Doctorat Université de Limoges, (1992).

[106] M. Huger, D. Fargeot and C. Gault, "High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials", High Temperature - High Pressure, Vol. 34, (2002) pp. 193-201.

[107] www.instron.com

[108] J. Mazars, "Application de la mécanique de l'endommagement du comportement non linéaire et à la rupture du béton de structure", Thèse de Université Pierre et Marie Curie, (1984), pp. 10-20.

[109] F. Singer, "Industrial ceramics", London: Chapman and Hall, (1971) pp.110-130

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

[111] http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/mineral_stability.htm

[112] R. Fischesser, " Données des principales espèces minérales", J. & R. Sennac Editeurs, (1955) pp. 89-96.

[113] P. Dubreuil, E. Filari, V. M. Sobolev, "Use of andalusite refractories in ferrous metallurgy", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 40 No. 6, (1999) pp. 252-259.

[114] J. K. Winter, S. Ghose, "Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs", American Mineralogist Vol. 64, (1979) pp. 573-586.

[115] J. H. Chesters, "Refractories : production and properties", The Iron and Steel Institute, (1973) pp. 66-70.

[116] M. L. Bouchetou, J. P. Ildefonse, "Production of a high mullite content material from natural andalusite: influence of grain size," Refractories Applications and News, September, (2005) pp. 21-25.

[117] H. Schneider, A. Majdic, "Kinetics and mechanism of the solid-state high -temperature transformation of andalosite into mullite and silica", Ceramuriga International, Vol. 5, (1979) pp. 31-36.

[118] F. Golestani Fard, T. Ebadzadeh, "The effect of additives on mullitization of Iranian Andalusite", 42th conqullum of refractories, Aachen, (1999) pp.126-130.

[119] R. Sadanaga, M. Tokonami, "The structure of mullite, $2Al_2O_3.SiO_2$, and relationship with the structures of silimanite and andalusite", *Acta Crystalography*, Vol.15, (1962) pp. 65-68.

[120] J. P. Ildefonse, V.Gabis, F. Cesbron, "Mullitization of andalusite in refractory bricks", Key Engineering Materials, Vol. 132-136, (1997) pp. 1798-1801.

[121] A. Hulsmans, M. Schmuker, "The transformation of andalusite to mullite and silica: Part1, transformation mechanisms in [001]A direction", American Mineralogist, Vol. 85, (2000) pp. 980-986.

[122] J. P. Ildefonse, M. Rigaud, "Mullitization of andalusite in bricks and castables", UNITECR 97, biennale worldwide conf. on refractories, New Orleans, (1997) pp. 899-908.

[123] N. Schmitt, A. Bur, Y. Berthaud, J. Poirier, "Micromechanics applied to the thermal shock behaviour of refractory ceramics", Mechanics of Materials, Vol. 34, (2002) pp. 725–747.

[124] T.Cutard, H. Marzagui, E. Yeugo-Fogaing, M. Huger, C. Gault, M. Roosefid, E. Ouedraogo, N. Prompt, C. Deteuf, "Comportement thermomécanique de deux bétons réfractaires jusqu'à 1200°C. Caractérisations et liens avec les évolutions microstructurales", Matériaux 2006, Dijon, Nov.(2006).

[125]. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, "Phase diagrams for ceramists", The American Ceramic Society, (1969).

[126] F. Simonin, "Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium" l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2000) pp.132-137.

[127] H. Lemaistre, "Etude des propriétés thermomécanique de divers réfractaires" Thèse de Doctorat, Institut National des Science Appliquées de Lyon, (1998) pp.80-110.

Annexes

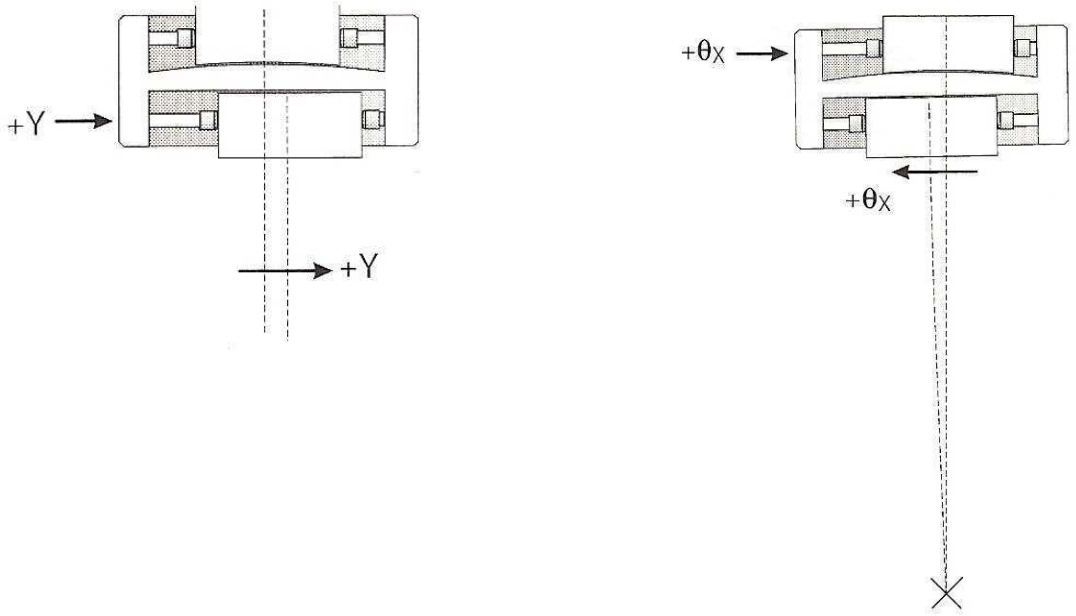
Annexe 1

Alignement de la ligne de chargement
Principe et procédure de réglage (d'après le document INSTRON)

1. Description du problème

L'obtention d'une sollicitation purement uniaxiale est liée à la nécessité d'un alignement parfait de l'éprouvette avec l'effort appliqué et d'un chargement uniforme et maximal dans la partie utile de l'éprouvette.

Il y a deux sources de désalignement et de défaut de positionnement entre l'éprouvette et les mors, les défauts de concentricité et d'angularité (cf. Fig. 1). Ces problèmes induisent des contraintes parasites, principalement de flexion, dans l'éprouvette.



a b

Figure 1 : Schéma des défauts possibles de positionnement des mors :
a) défaut de concentricité, b) défaut d'angularité.

2. Description du dispositif d'alignement

Dans notre étude, ces problèmes ont été résolus grâce à un dispositif spécifique permettant l'alignement précis et rapide de la cellule de charge et des mors. La figure 2 présente le positionnement du système d'alignement qui est situé entre la cellule de charge et la traverse supérieure. Le montage se compose de trois parties principales. Un anneau

supérieur pour le réglage de l'angularité, une partie centrale (central housing) et un anneau inférieur pour le réglage de la concentricité.

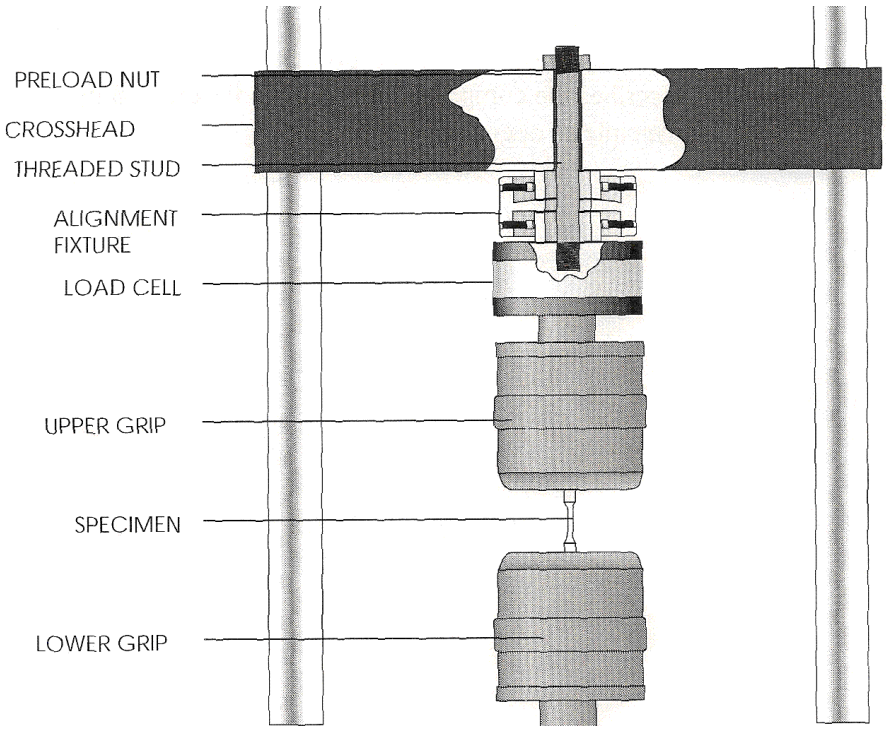


Figure 2: Installation typique du montage d'alignement.

Le schéma 3 montre une vue en coupe de ce montage. Huit vis, quatre agissant sur chaque anneau, sont disposées à intervalles réguliers de 90° autour de la circonférence de la partie centrale. L'alignement est obtenu en changeant la position relative des anneaux par rapport à la partie centrale, grâce aux vis de réglage.

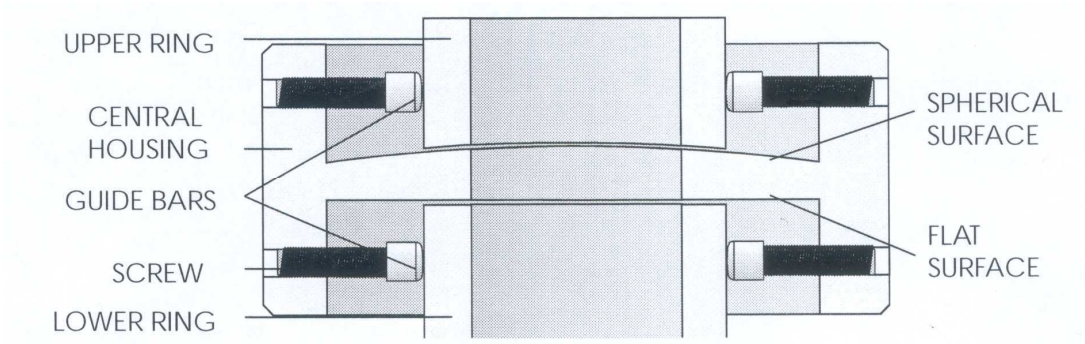


Figure 3 : Vue en coupe de montage d'alignement.

3. Procédure de réglage

Pour vérifier l'alignement de la ligne de charge de la machine, nous avons utilisé une éprouvette instrumentée de jauges extensométriques permettant également de contrôler les déformations de flexion sur l'éprouvette.

Il existe différentes manières de positionner les jauges sur l'éprouvette. INSTRON préconise, comme configuration minimum, d'utiliser huit jauges réparties en deux groupes de quatre disposées selon deux plans (supérieur et inférieur) symétriques par rapport au plan médian de l'éprouvette (cf. Fig. 4).

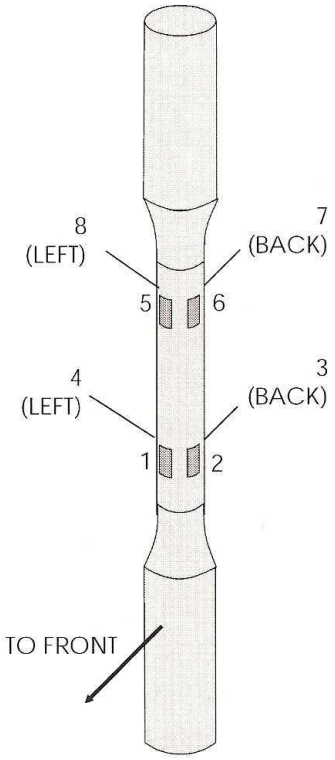


Figure 4 : Position des jauges extensométriques sur l'éprouvette

Le calcul de la déformation de flexion est détaillé dans la norme ASTM E 1012-99. Toutefois, un résumé succinct présenté ci-après, permet de mieux appréhender ce calcul. Dans le cas d'une éprouvette cylindrique, la déformation relative de flexion (pourcentage de flexion : PB) est déterminée de la manière suivante :

En considérant les mesures issues des quatre jauges situées dans un même plan et prisent rigoureusement dans l'ordre de leur numérotation, on obtient pour la déformation axiale :

Déformation axiale, $a = (e_1 + e_2 + e_3 + e_4)/4$ Equation 1

Où e_1, e_2, e_3 et e_4 sont les déformations mesurées sur les quatre jauges d'un même plan.

Les déformations locales de flexion sont alors définies par :

$$b_1 = e_1 - a$$

$$b_2 = e_2 - a$$

$$b_3 = e_3 - a$$

$$b_4 = e_4 - a$$

et la déformation maximale de flexion est :

$$B = \frac{1}{2}\sqrt{(b_1 - b_3)^2 + (b_2 - b_4)^2} \qquad \textbf{Equation 2}$$

On déduit ensuite le pourcentage de flexion :

$$PB = (B/a) \times 100. \qquad \textbf{Equation 3}$$

Pour notre cas, le réglage de l'alignement s'est effectuée sur la machine grâce à un dispositif dédié et fourni par la société INSTRON et comprenant :

- une éprouvette instrumentée avec 12 jauges, fournie par nos soins (un groupe supplémentaire de quatre jauges a été positionné sur le plan médian de l'éprouvette afin d'optimiser le réglage avec Align-Pro)
- Un système d'acquisition de mesure et d'interface avec la partie informatique.
- Un ordinateur équipé du logiciel Align-Pro permettant le calcul.

L'échantillon instrumenté (cf. Fig. 5) est été serré dans les mors, puis mis en charge jusqu'à 1 kN.

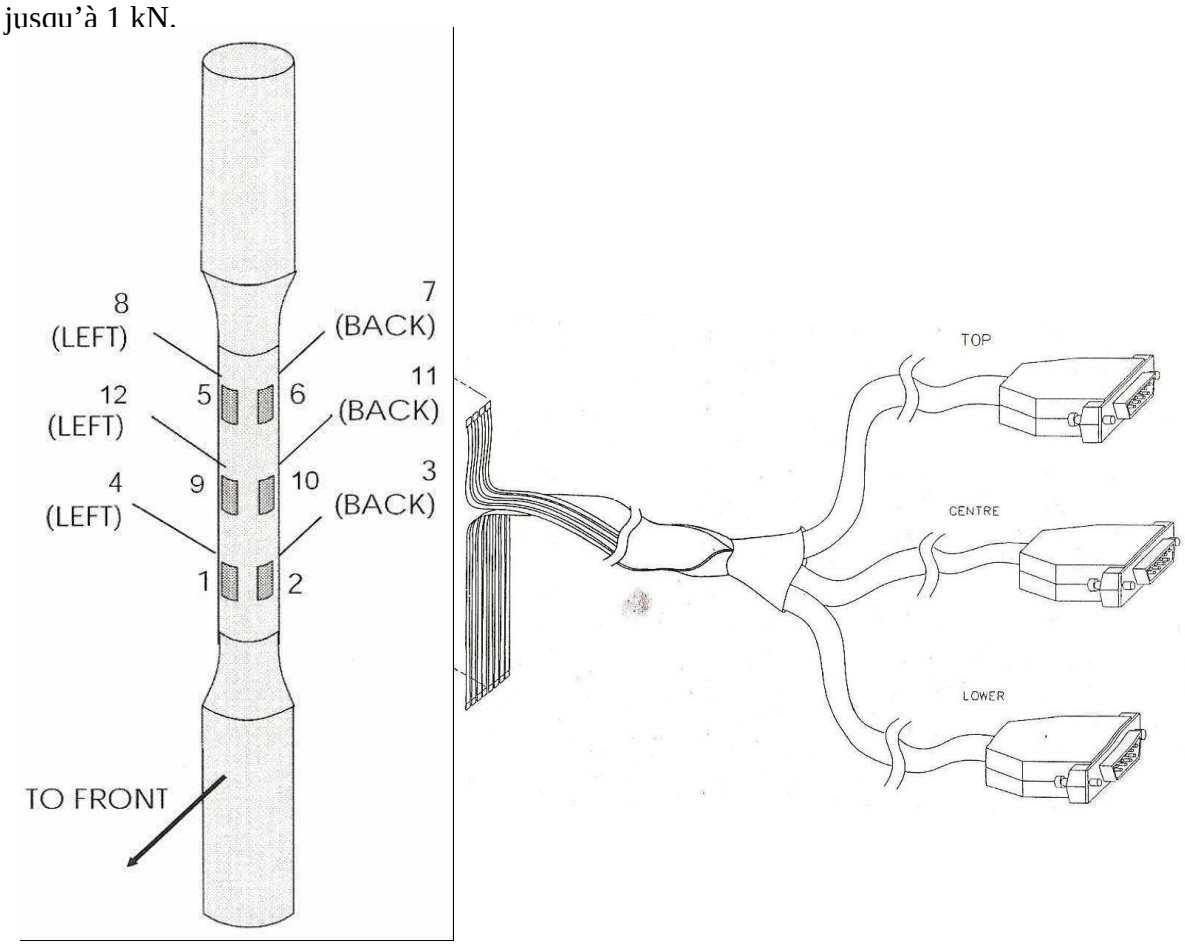


Figure 5 : Eprouvette instrumentée à 12 jauges (échantillon avec liaison vers interface).

Après calcul, le logiciel permet la visualisation des défauts (concentricité et angularité) sur une interface graphique spécifique (Fig.6)

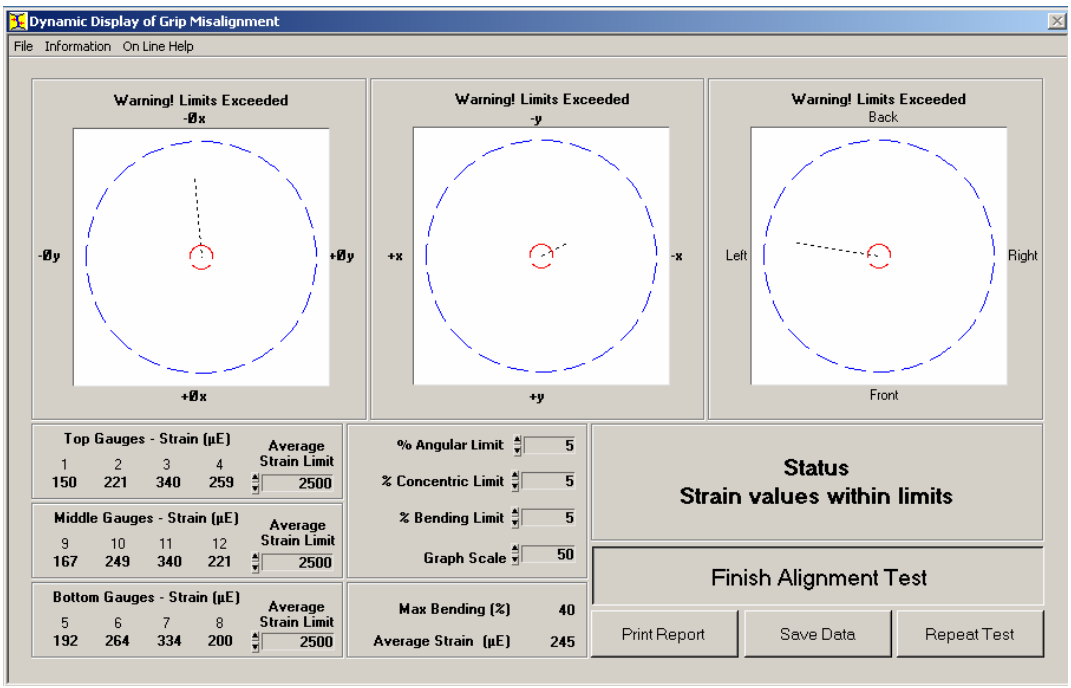


Figure 6 : Interface graphique (Align-Pro) pour la visualisation des défauts de concentricité et d'angularité

Sur cette figure, les défauts d'angularité et de concentricité sont importants et nécessité un réglage du dispositif mécanique (Fig. 7).

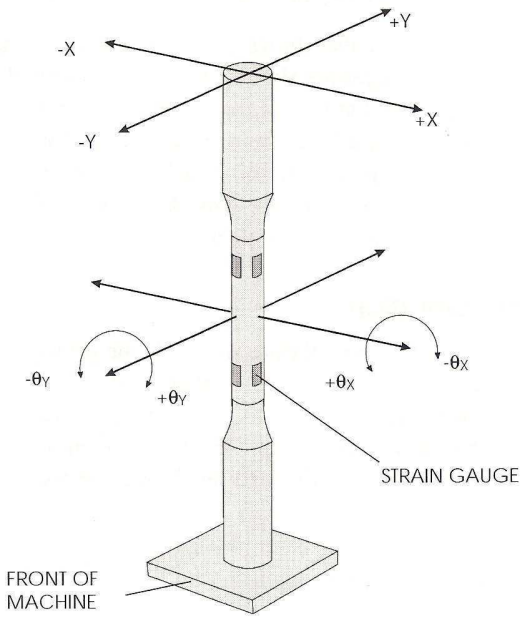


Figure 7 : Réglages possibles en fonction des défauts constatés.

Pour un réajustement de l'angularité, on agit sur les quatre vis situées en périphérie de l'anneau supérieur et, pour une correction de la concentricité, on manœuvre les quatre vis

situées en périphérie de l'anneau inférieur. Une fois ces réglages effectués, on obtient un alignement précis (Fig. 8)

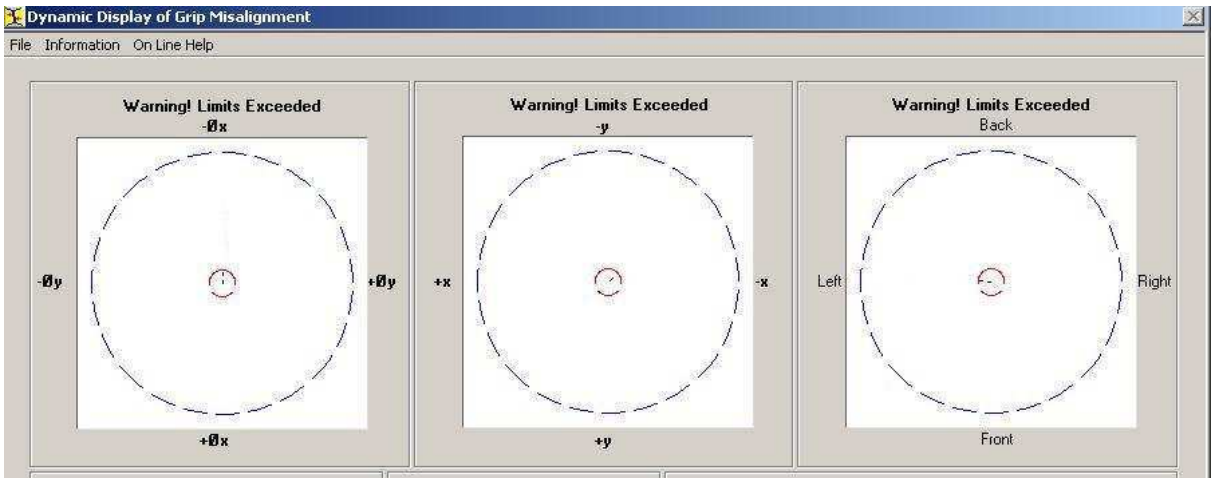


Figure 8 : Interface graphique présentant un faible niveau de désalignement.

Annexe 2

Dérive thermique des extensomètres

Présentation du problème et démarche corrective

1. Principe des extensomètres

Pendant l'essai de traction, les variations de la déformation sont mesurées par deux extensomètres équipés pour chacun, d'un capteur capacitif.

L'extensomètre est en contact en deux points de la génératrice de la partie centrale du spécimen, et mesure continuellement la longueur de ce segment à l'aide d'un système électronique à capteur capacitif (ADE technologies). Les extensomètres également équipés de deux tiges en carbure de silicium (SiC) pour les essais à haute température. Ces tiges, plaquées sur la génératrice de l'éprouvette, permettent, grâce à un système mécanique basée sur le principe de bras de levier, de transmette le déplacement au capteur capacitif (cf. Fig.1).

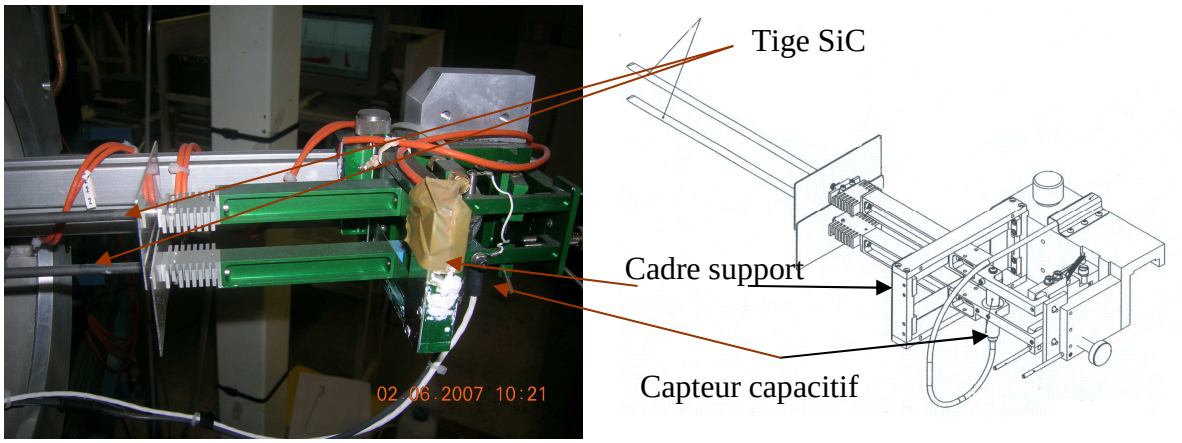


Figure 1 : Schéma d'un des deux extensomètres utilisés.

2. Illustration des effets de la dérive thermique

Les variations de température sur l'environnement immédiat des extensomètres influence de manière significative les résultats obtenus en déformation. Ceci résulte d'une différence de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux utilisés dans la fabrication des différentes pièces de l'extensomètre. Il est donc essentiel de limiter la dérive thermique des extensomètres afin de fiabiliser les résultats. La figure 2 présente l'effet de la dérive thermique sur les résultats obtenus lors d'essais mécanique en traction.

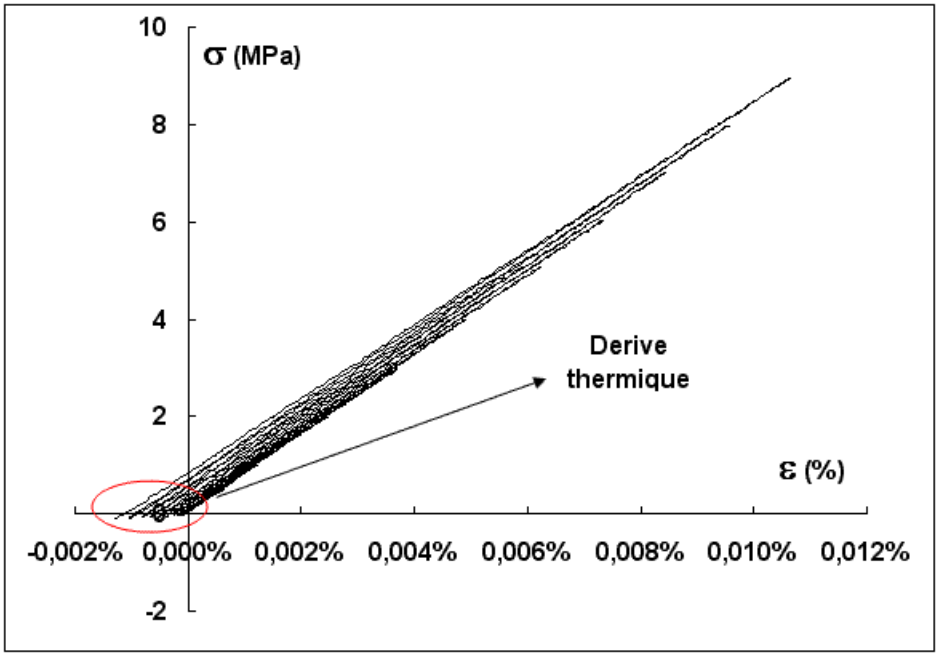


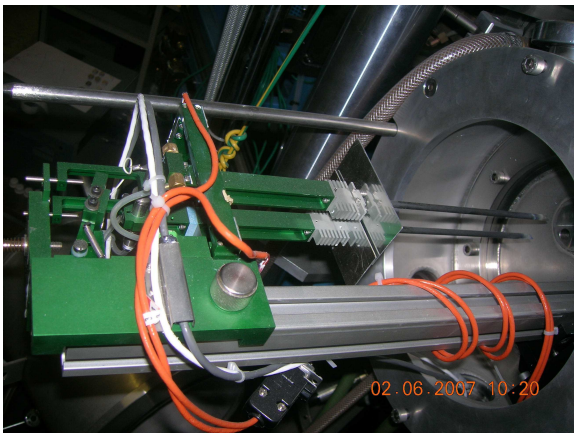
Figure 2 : Illustration de la dérive thermique constatée sur un extensomètre.

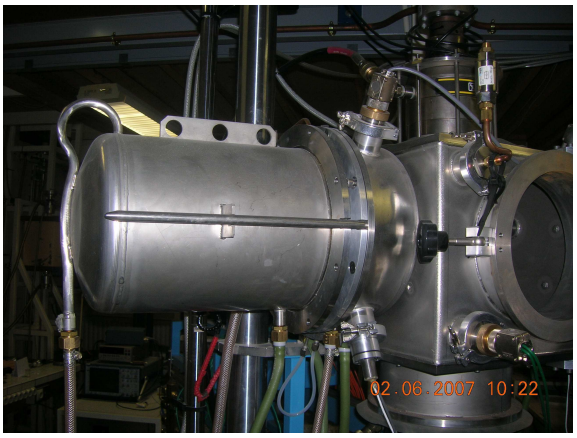
En outre, conscient d'un tel problème, le fournisseur du capteur capacitif a intégré dans le conditionneur électronique une correction basée sur une mesure de température proche du capteur, mais ce dispositif qui nécessite l'ajustement d'une résistance en fonction de la dérive thermique constatée, a été très mal réglé par Epsilon. Ce mauvais réglage donnant d'ailleurs lieu à une réponse différente des 2 extensomètres, nous a conduit à débrancher ce dispositif de correction, afin d'avoir des résultats plus « maîtrisables » et surtout plus cohérents.

3. Démarche corrective

Compte tenu de la différence de coefficients de dilatation entre les matériaux constitutif du système extensométrique, la solution idéale serait de concevoir les pièces impliquées dans la mesure dans le même matériau. Cependant, afin de limiter les effets de la dérive thermique sur les résultats obtenus, la meilleure solution consisterait à conserver toutes les pièces constitutives du système extensométrique à température uniforme et constante.

Pour l'instant, une régulation thermique (stabilisation par bain thermostaté) du dispositif a été effectuée et est présentée en figure 3.





a b

Figure 3 : Extensomètre et son système de régulation thermique :
a) cloche ouverte, b) cloche fermée.

Les données de la température sont mesurées par des sondes platine (Pt) qui ont été fixées en deux points différents sur chaque cadre des extensomètres. La figure 4 présente l'évolution de la température sur les cadres de ces extensomètre pendant un essai mécanique à 900°C.

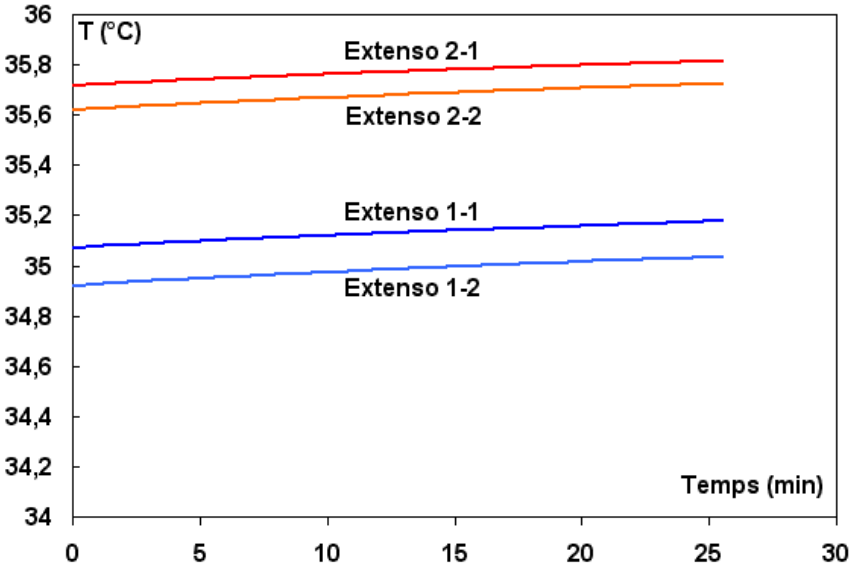
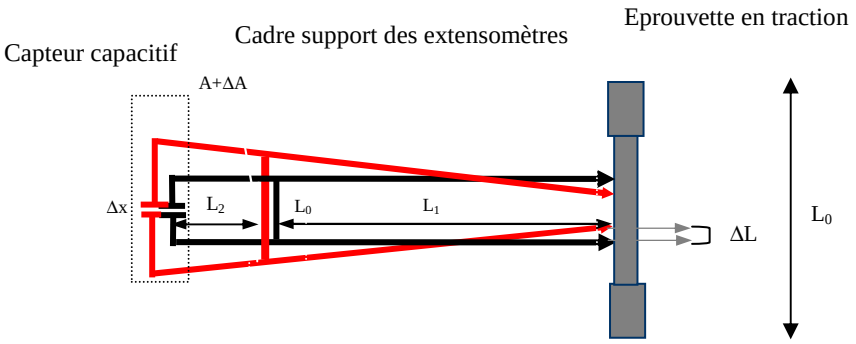


Figure 4 : Variation de la température des cadre des extensomètres (1 et 2) lors d'un essai mécanique à 900°C.

En outre, une correction de courbe basée sur la température des extensomètres après chaque expérience est indispensable. Les données extensométriques sont corrigées, après essai, sur la base de mesures précises de l'évolution de la température des extensomètres au cours de temps. Des calculs basés sur des lois de bras de levier (cf. formules ci-dessous),

permettant de prendre en compte les coefficients de dilatation respectifs des différentes pièces constitutives du système ainsi que leur géométrie, ont vite mis en évidence et même permis de prédire la déviation observée.



$$\Delta L_{échant} = [L_0 * \alpha_{échant} * (T_{échant} - T_{échant\ (t=0)})] * 1000$$

$$\Delta L_{sim} = \Delta L_{éch} - \left\{ L_0 * \alpha_{ext} * \left[\frac{(T_{ext} - T_{ext(t=0)}) * \frac{L1 + L2}{L1}}{L2 / L1} \right] * 1000 \right\} + \left\{ L_0 * \alpha_{capteur} * \left[\frac{T_{ext} - T_{ext(t=0)}}{L2 / L1} \right] * 1000 \right\}$$

relatif à l'échantillon **relatif au cadre extensométrique** **relatif au capteur capacitif**

Annexe 3

Comportement dilatométrique du béton And-BTC

Le béton And-BTC présente à la fois une diminution très importante du module d'élasticité lors du refroidissement et un comportement non-linéaire très développé en traction après traitement thermique. Dans les matériaux hétérogènes, ces deux points trouvent souvent leur origine dans l'existence d'un différentiel de dilatation entre les phases en présence. Une étude a été menée sur les propriétés dilatométriques des agrégats d'andalousite comparées à celles de la matrice du béton seule (granulométrie inférieure à 200µm). Dans cette perspective, des échantillons de matrice ont été élaborés par coulage et des échantillons d'andalousite ont été élaborés par pressage. Les résultats dilatométriques obtenus sont présentés sur la figure suivante.

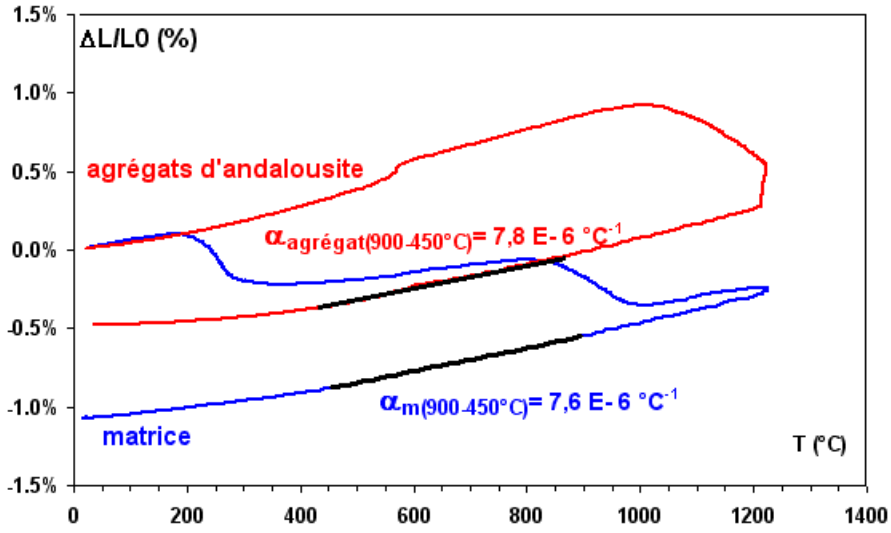


Figure 1 : Courbes dilatométriques obtenues sur les agrégats d'andalousite et la matrice du béton And-BTC

Au cours d'un cycle thermique, la matrice du béton ainsi que les agrégats d'andalousite subissent des transformations qui influencent le comportement dilatométrique. Les phases cimentaires présentes dans la matrice, hydratées initialement, vont, dans un premier temps, se déshydrater (ente 200 et 300°C) puis, dans un second temps, s'enrichir progressivement en alumine à partir 900°C. Ces évolutions, ainsi que le frittage qui commence aussi à partir de 850°C, donnent lieu à un certain nombre d'effets dilatométriques bien connus lors de la première montée en température. Le retour à l'ambiante est, par contre, beaucoup plus linéaire et permet de calculer un coefficient de dilatation de l'ordre de

7,6.10-6°C^{-1} entre 900°C et 450°C. Comme pour la matrice, l'andalousite au retour à l'ambiant est beaucoup plus linéaire et permet de calculer un coefficient de dilatation de l'ordre de 7,8.10-6°C^{-1} entre 900°C et 450°C. Ces valeurs sont ici calculées au-dessus de 450°C pour ne pas intégrer l'inflexion de la courbe en fin de refroidissement qui résulte vraisemblablement du développement d'un endommagement au sein des échantillons. Finalement, on observe une très faible différence entre les valeurs des coefficients de la matrice And-BTC et des agrégats d'andalousite. Ce résultat surprenant (obtenus ici sur des agrégats d'andalousite polycristallins) laisse penser que l'origine de l'endommagement observé dans le béton And-BTC ne provient pas d'un différentiel de dilatation entre ces deux phases. Origine de l'endommagement par cyclage thermiques dans le béton And-BTC nécessité de comprendre le comportement du granulat d'andalousite à l'échelle locale dans le béton.