POLYPUBLIE
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Mise en valeur de l'andalousite dans des bétons à haute teneur en alumine
Auteur: Author:	Lionel Rebouillat
Date:	1999
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Rebouillat, L. (1999). Mise en valeur de l'andalousite dans des bétons à haute teneur en alumine [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/8656/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/8656/
Directeurs de recherche: Advisors:	Michel Rigaud
Programme: Program:	Non spécifié

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MISE EN VALEUR DE L'ANDALOUSITE
DANS
DES BÉTONS À HAUTE TENEUR EN ALUMINE

LIONEL REBOUILLAT
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (PH.D.)
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
DÉCEMBRE 1999

© Lionel Rebouillat, 1999.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-53543-6

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

MISE EN VALEUR DE L'ANDALOUSITE
DANS
DES BÉTONS À HAUTE TENEUR EN ALUMINE

présentée par: REBOUILLAT Lionel
en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. ALLAIRE Claude, Ph.D., président
M. RIGAUD Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. CHAPUIS Robert, D.Sc.A., membre
M. BEAUPRÉ Denis, Ph.D., membre

DÉDICACE

1E. 1R
1N. 1P. 1S
1O
1A. 1M. 1U
1O. 1R. 1V
1O. 1R. 1T
2A. 1I
1L. 1N. 1R
1E. 1T
1E. 1S
1O. 1T
1A. 1U
1L
1E. 1T. 1U
1N. 1R
1A. 1E. 1M
1E. 1V
1C. 1E. 1R
1I. 1O. 1R
1N. 1S. 1T
1E. 1F
1D. 2R
1I. 1O
1F. 1L. 1N
1E. 1F. 1T
1A. 1E
2R. 1T
2E. 1I
1O. 1N. 1S
1N. 1P. 1T
1E. 1S
1C. 1D
1E. 1R. 1T
1E
1G. 1N. 1V
2A
1E. 1L. 1R
1D. 1E. 1S

à toutes celles, tous ceux
et tout ce qui m'ont permis
de continuer à faire jouer
cette petite musique qui
vient du fond du cœur.

REMERCIEMENTS

Pour la confiance témoignée, l'écoute permanente, les conseils et l'apprentissage scientifique et technique apportés tout au long de ces années de recherche, je tiens à remercier tout particulièrement M. Michel Rigaud, directeur de recherche.

J'adresse de même mes remerciements à M. Pierre Daniellou, intervenant direct de Damrec, pour son soutien financier et son ouverture envers les avantages et les inconvénients de la recherche scientifique universitaire.

RÉSUMÉ

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 cuisson. 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. La transformation de mullitisation de l'andalousite correspond à une combinaison de différents mécanismes de transformations de phases telles que des séparations de phases et des transitions de phases. L'andalousite se transforme en mullite et silice à partir de températures supérieures à 1250°C. La répartition massique des phases est d'environ 82%pds de mullite et de 18%pds de silice pour les matières premières utilisées (Kerphalite™, Damrec). La mullite obtenue est plus riche en alumine que la mullite stœchiométrique. La cinétique de la transformation dépend de la température, de la taille et de la pureté cristallographique et minéralogique des matières premières. Les néostructures de mullite commencent par apparaître à partir des défauts cristallins des grains d'andalousite. La réaction par ailleurs conserve la géométrie originelle des grains avec une faible expansion volumique (environ 4%). En ce qui concerne la caractérisation de la répartition volumique des phases, il faut tenir compte de la microstructure mullitique finale obtenue en fonction de la taille initiale des grains. Les morphologies après cuisson dépendent effectivement du diamètre initial des particules. La mullitisation de très fines particules fait apparaître des aiguilles de mullite baignant dans un milieu amorphe riche en silice. Les microstructures obtenues à partir de gros grains sont beaucoup plus complexes que de simples enchevêtrements d'aiguilles de mullite. Les grains mullitisés montrent une morphologie en co-continuum de mullite et de silice. Cela correspond à un double réseau de dimension micrométrique composé d'un côté par des plaquettes avec des allures dendritiques connectées les unes aux autres de différentes manières, et de l'autre par des tubulures, complémentaires aux structures précédentes, remplies de silice amorphe ou de phases riches en silice et contenant des

éléments d'impuretés. La morphologie finale dépend des conditions cristallographiques initiales. Une expulsion d'une certaine quantité de silice en surface des grains mullitisés a été observée et quantifiée. Environ 20% du volume de silice totale formée est rejeté hors du double réseau à cause de la faible expansion volumique des phases cristallines. Par conséquent seulement une petite fraction de la silice doit être considérée comme libre après transformation.

Les applications industrielles en développement actuellement dans le domaine des réfractaires concernent les produits monolithiques de type béton. Les avantages pratiques de ce type de produits pour la mise en valeur de l'andalousite par rapport à des produits façonnés tels que les briques, reposent sur l'accessibilité des conditions et des équipements nécessaires pour leur confection. En rapport à ce qui peut initialement paraître comme un inconvénient, l'utilisation de bétons à haute teneur en alumine a permis de récupérer la silice formée lors de la mullitisation primaire pour synthétiser une phase complémentaire de mullite, appelée mullite secondaire.

La confection d'échantillons binaires andalousite – alumine a permis de révéler que cette mullitisation secondaire est d'autant plus forte que les grains sont de petits diamètres et qu'ils sont purs chimiquement et minéralogiquement. Il a ainsi été possible de synthétiser jusqu'à 26%pds de mullite secondaire.

La confection de mélanges préliminaires de bétons a permis de démontrer qu'il était possible de former de la mullite secondaire avec l'utilisation de particules ultrafines d'andalousite. Différents paramètres expérimentaux ont été ajustés relativement à la confection et aux tests mécaniques des compositions de bétons à haute teneur en alumine, tels que le choix de matières premières et additifs chimiques de base, la mise en place d'une distribution granulométrique discontinue, et les conditions d'hydratation et de séchage des mélanges à base d'alumine hydratable.

Afin de pouvoir remplir l'objectif final de la présente étude, quantifier l'influence de la teneur en andalousite sur le comportement des bétons, il a été décidé de corréler les résistances mécaniques à haute température (modules de rupture) avec les teneurs finales en mullite dans les bétons. Afin d'effectuer ces corrélations avec la plus grande confiance, des objectifs mécaniques ont été fixés à partir d'études expérimentales extérieures et d'une référence commerciale testée suivant la procédure mise en place dans la présente étude. Ces seuils thermomécaniques permettent de considérer que les mesures effectuées caractérisent directement les propriétés des matrices des bétons et sont le moins possible perturbées par la méthodologie et la procédure expérimentale.

La mise en place de deux différents plans d'expériences a permis d'atteindre les objectifs thermomécaniques fixés à partir des différentes combinaisons de liants hydrauliques (ciment alumineux, fumée de silice et alumine hydratable) et de liants non hydrauliques (carbure de silicium, aluminium métallique et magnésie) tout en considérant différents niveaux de teneurs massiques en andalousite ultrafine.

Dans le cadre du système sélectionné, les meilleures combinaisons obtenues en terme de mesures de modules de rupture à haute température (à 1200°C et 1500°C) sont celles à base de carbure de silicium, avec ou sans ciment. La magnésie utilisée s'est révélée trop réactive et trop sensible à l'hydratation. L'utilisation directe d'aluminium métallique dégrade les microstructures des bétons avant cuisson par une réaction d'oxydation en présence d'eau avec dégagement gazeux. L'utilisation d'un produit d'aluminium neutralisé n'a pas toutefois permis d'améliorer les propriétés mécaniques à haute température.

Finalement, les compositions de bétons retenues pour établir les corrélations entre les propriétés mécaniques et les teneurs en mullite finale ont été celles sans ciment avec 6%pds de carbure de silicium avec différentes teneurs en andalousite ultrafine.

La quantification chimique et minéralogique de la teneur en mullite sur les échantillons à 0%, 4%, et 8%pds d'andalousite ultrafine a été faite après un traitement chimique de lixiviation. Ce traitement permet de s'affranchir de toutes perturbations dues à la présence de phases mal cristallisées. Des observations microscopiques ont permis de valider les résultats en apportant des arguments pour qualifier l'influence de l'andalousite ultrafine.

Pour des teneurs 0% et 4%pds d'andalousite ultrafine avec une base de 25%pds d'andalousite de fractions granulométriques grossières, le potentiel de mullitisation total des compositions est quasiment atteint, i.e. la silice formée par la mullitisation primaire a été consommée pour former de la mullite secondaire in situ dans la matrice et dans les liaisons granulats – matrice. La différence entre ces deux premiers niveaux correspond à la qualité des liaisons entre la matrice et les granulats. Sans andalousite ultrafine, les liaisons sont très denses et aucune mullite matricielle n'est vraiment observée. Par contre, à 4%pds, les liaisons correspondent à des enchevêtrements de mullite plus ou moins denses, mais très homogènes. Cette deuxième morphologie peut présenter d'énormes avantages en comparaison à la première en ce qui concerne les résistances aux chocs thermiques.

Pour les mélanges avec 8%pds d'andalousite ultrafine, les observations microscopiques ont permis de comprendre qu'une mauvaise dispersion des particules lors de la confection des bétons était à l'origine de la faible formation de mullite secondaire. La silice formée n'était pas suffisamment en contact avec l'excès d'alumine dans la matrice pour réagir.

Toutefois malgré ce problème de dispersion, il n'en reste pas moins que pour l'ensemble des compositions, les résultats mécaniques à haute température sont satisfaisants et comparables à des compositions à base de bauxite. L'andalousite semble par conséquent bien être un matériau propice à des utilisations dans les bétons à haute teneur en alumine.

ABSTRACT

Andalusite is an aluminosilicate mineral from the sillimanite group. It transforms into mullite by firing. Mullite, with a stoechiometric composition of $3Al_2O_3$-$2SiO_2$, is the stable component within the alumina-silica binary phase diagram. Mullite is a well known material in the refractory industry due to its high refractoriness, its high creep resistance and its high thermal shocks resistances.

The mullitization of andalusite is a combination of one phases separation mechanism and different phases transitions mechanisms. Andalusite transforms into mullite and silica at temperatures higher than 1250°C. The weight distribution is about 82wt% of mullite and 18wt% of silica for the used raw materials (Kerphalite™, Damrec). The mullite formed is richer in alumina than the stoechiometric one. The kinetic of the reaction is a function of the temperature of firing, the size of the grains, and the chemical and mineralogical purity of the raw materials. Even the presence of crystal defects is influent on the mechanisms of the mullitization. The neostructures of mullite grow from them. The global reaction is topotactic with a low volume expansion, about 4%. The volume distribution of the phases after mullitization has to be considered according to the size of the grains which affects the final microstructure. Fine particles of andalusite transform into mullite needles in an amorphous silica rich phase. The microstructures resulting from the transformation of big grains are really more complex than a simple needles network. The mullitized grains exhibit a morphology similar to a co-continuum of mullite and silica. It corresponds to a dual network at a micrometric scale composed by some dentritic plates of mullite connected together and by small capillaries filled by the silica rich phase. The final morphology depends on the initial quality conditions of the crystals. Calculations on the volume variations of the solid and glass phases highlight the necessary expulsion of some of the silica rich phase out of the crystal. About 20vol% of the total amount of silica formed has to be expelled on the surfaces on the grains. Some observations of mullitized grains' surfaces show the formation of droplets and channels of amorphous silica. So for the use of andalusite in refractory

castables, only a small quantity of the silica has to be considered as free within the matrix.

The new industrial applications in the refractory field mainly concern the monolithic products. The castables are the best example. In comparison to bricks, castables exhibit practical and economical advantages thanks to their manufacturing processes. The presence of free silica within the matrix of castables could be an inconvenience for refractory applications. But an excess of alumina in the matrix of high alumina castables allows to recover this free silica formed from the first mullitization in order to synthesise a complementary phase of mullite, called secondary mullite.

The determination of the influent factors on the secondary mullitization was made by the manufacturing of binary samples, composed only with andalusite and alumina. The finer and mineralogically and chemically purer the grains, the higher amount of secondary mullite in the samples. It was possible to form up to 26wt% of secondary mullite.

Some preliminary manufacturing of castables exhibit the same behaviour with the formation of secondary mullite by using ultrafine particles of andalusite. In the same time different experimental parameters were selected, such as the raw materials and chemical additives, a discontinuous size distribution, the hydration and drying conditions.

In order to reach the final objective, to quantify the direct influence of the andalusite on the thermomechanical behaviour on castables, hot mechanical properties (modulus of rupture) were correlated with the final mullite content. To be confident in the correlation, some mechanical objectives have been fixed from other experimental external works and one commercial reference. The use of plans of experiments permits to reach these mechanical objectives by combining different hydraulic binders (hydratable alumina, calcium aluminate cement, silica fume, mono aluminum phosphate) and non hydraulic bonding agents (silicon carbide, aluminum powder, fine

magnesia). Among the different factors, the weight amount of ultrafine andalusite was varied from 0% to 8wt% in addition to a 25wt% coarse andalusite grains base in the composition.

Among the different mixes, the best performances for the hot moduli of rupture at 1200°C and 1500°C were obtained by combining hydratable alumina with silicon carbide, with and without calcium aluminate cement. The fine magnesia was too sensible to a hydration mechanism. The use of metallic aluminum was also deleterious for the microstructures of the castables due to an oxidation mechanism. The development of a non reactive aluminum product did not enhance the mechanical properties measured at high temperature. So the castables used for the evaluation of the correlation between the weight amount of ultrafine andalusite and the thermomechanical properties contained 6wt% of silicon carbide without cement.

The chemical and mineralogical quantification of the mullite amount in the castables was done after a chemical treatment of the samples. This treatment avoid any disturbances on the results from amorphous or non well crystallized phases. Some microscopic observations confirm the behaviour of the andalusite, especially the ultrafine particles, deduced form the previous quantification.

For a weight amount of 0% or 4% of ultrafine andalusite, with a 25wt% of coarse andalusite grains base, the theoretical mullitization potential is very nearly reached. It means that the free silica formed with the primary mullite has been totally recovered to synthesize secondary mullite within the matrix and the matrix – aggregate interphase. Without andalusite ultrafine, the matrix – aggregate interface is really dense. Quite no mullite phase was observed in the matrix. The mullite amount comes mainly from the primary reaction. The interface is totally different with 4wt% of ultrafine andalusite. More or less dense bonds are due to a mullite needles network. This network is homogenous all over the surface of observation. This specific microstructure can be advantageous in comparison to the first one according to thermal shocks resistances.

With 8wt% of ultrafine andalusite, microscopic observations highlight a problem of dispersion of the fine particles within the matrix of the castables. Some agglomerates of alumina powder were found far enough from the free silica to avoid the secondary mullitization. The lack of secondary mullite decreased the Mullite/Alumina ratio so the potential ratio was not reached.

But even with this problem of dispersion at high amount of ultrafine andalusite, all the mechanical results, especially at high temperature, are really satisfactory. And the experimental developed castables are comparable to competitor products like bauxitic castables. So, for all its specific behaviour, andalusite exhibit a really high potential for applications in high alumina castables.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iv

REMERCIEMENTS v

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT x

LISTE DES TABLEAUX xviii

LISTE DES FIGURES xx

LISTE DES PHOTOGRAPHIES xxii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xxiii

LISTE DES ANNEXES xxiv

AVANT PROPOS xxv

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 - MISE EN CONTEXTE 3

1.1 PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE 3

1.2 ENVERGURE DE L'ÉTUDE 9

1.3 PRÉSENTATION DU DOCUMENT 12

CHAPITRE 2 - LES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES 15

2.1 GÉNÉRALITÉS 15

2.1.1 Les conditions d'utilisation d'un revêtement réfractaire 16

2.1.2 Le marché des réfractaires 17

2.1.3 Le domaine alumine – silice 21

2.1.4 Les utilisations industrielles 23

2.1.5 Les classes des produits bétons 25

2.2 CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES 27

2.2.1 La fabrication d'un béton réfractaire 27

2.2.2 Les granulats 28

2.2.3 Les fines particules 29

2.2.4 Les propriétés physiques 30

2.2.5 Les propriétés thermiques 31

2.2.6 Les propriétés d'élasticité 32

2.2.7 Les propriétés mécaniques 36

2.2.8 Les résistances mécaniques des matériaux réfractaires 38

2.2.9 Autres propriétés des matériaux réfractaires 44

2.3 CHOIX DES PROPRIÉTÉS POUR CARACTÉRISER UN BÉTON RÉFRACTAIRE 47

CHAPITRE 3 - MISE EN PLACE DES DIFFÉRENTES APPROCHES THÉORIQUES ET PRATIQUES 49

3.1 THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS 49

3.2 LA MULLITE 53

3.2.1 La synthèse par frittage 53

3.2.2 Les silicates d'alumine 54

3.2.3 L'andalousite 55

3.2.4 L'utilisation de poudres d'alumine et de silice 58

3.2.5 Les températures de mullitisation par frittage 58

3.2.6 Les matériaux réfractaires à base de mullite 59

3.3 MATIÈRES PREMIÈRES CHOISIES 60

3.3.1 Les granulats d'alumine 60

3.3.2 Les fines et ultrafines particules 61

3.3.3 Les liants hydrauliques 64

3.3.4 Les liants non hydrauliques 74

3.3.5 Les diagrammes de phases Al_2O_3 – SiO_2 – CaO – MgO 77

3.4 LES PARAMÈTRES PHYSIQUES 79

3.4.1 La teneur en eau 79

3.4.2 La composante rhéologie 80

3.5 LES TRANSFORMATIONS À LA CUISSON **89**
3.5.1 La structure des silicates 89
3.5.2 Les silicates d'alumine 91
3.5.3 La structure de la mullite 94
3.5.4 Les relations structurales et décomposition thermique 96
3.5.5 Les défauts dans les cristaux 99

3.6 PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION: TRANSITIONS DE PHASES STRUCTURALES **99**
3.6.1 Les transitions de phases structurales types 99
3.6.2 L'approche macroscopique 101
3.6.3 Les structures incommensurables 104

3.7 PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION: SÉPARATION DE PHASES OU EXSOLUTION **110**
3.7.1 L'approche thermodynamique 111
3.7.2 La nucléation et les états métastables 112
3.7.3 La décomposition spinodale et les états instables 112
3.7.4 Le spectre des comportements 113
3.7.5 Les cinétiques des processus de transformation minérale 114
3.7.6 La diffusion 118
3.7.7 L'expansion thermique 120

3.8 SYNTHÈSE **120**

CHAPITRE 4 – MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE & ANALYSE DES RÉSULTATS **122**

4.1 MISE EN PLACE DE L'EXPÉRIMENTATION **122**
4.1.1 Les normes 122
4.1.2 Les équipements et autres procédures utilisés 127
4.1.3 Les plans d'expériences 133

4.2 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES **136**
4.2.1 La validation de la méthodologie générale pour la caractérisation de la transformation 138
4.2.2 Le traitement chimique de lixiviation 147

4.3 LA MULLITISATION **150**
4.3.1 La mullitisation primaire 150
4.3.2 L'étude des grains mullitisés 155

4.3.3 L'étape de broyage de l'andalousite 163
4.3.4 La mullitisation secondaire 165

4.4 VALIDATION DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX 179
4.4.1 Description générale 179
4.4.2 Construction de la distribution granulométrique 180
4.4.3 Les premiers essais mécaniques à froid 182
4.4.4 La méthodologie finale adoptée 189
4.4.5 Les objectifs thermomécaniques 191

4.5 LE PREMIER PLAN D'EXPÉRIENCES 194
4.5.1 Construction du premier plan expérimental 195
4.5.2 Étude du plan factoriel réduit 200
4.5.3 Synthèse du premier plan expérimental 205

4.6 LE SECOND PLAN EXPÉRIMENTAL 206
4.6.1 Construction du second plan expérimental 206
4.6.2 Les mélanges avec 4%pds d'andalousite micronisée 209
4.6.3 La seconde partie expérimentale 218
4.6.4 Synthèse de l'analyse des résultats du second plan expérimental 225
4.6.5 L'analyse minéralogique et chimique 227

CHAPITRE 5 - CONCLUSIONS & PERSPECTIVES 236

5.1 CONCLUSION 236

5.2 REVUE DE L'ENSEMBLE DES RÉSULTATS 237

5.3 PERSPECTIVES DE L'ÉTUDE 247

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 250

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Comparaison des températures de transformations (Schneider & al., 1994) 55
Tableau 3.2: Composition chimique des produits de Kerphalite™ 56
Tableau 4.1: Caractéristiques des équipements de diffraction utilisés 142
Tableau 4.2: Composition chimique et minéralogique des grains d'andalousite 151
Tableau 4.3: Répartition massique des phases 161
Tableau 4.4: Répartition volumique des phases 161
Tableau 4.5: Caractéristiques des produits broyés 164
Tableau 4.6: Propriétés des alumines 166
Tableau 4.7: Teneurs minéralogiques des échantillons binaires cuits 167
Tableau 4.8: Compositions minéralogiques selon les hypothèses de réaction 171
Tableau 4.9: Composition synthétique des bétons binaires 174
Tableau 4.10: Composition de béton pour la détermination des conditions d'hydratation 183
Tableau 4.11: Conditions de traitement sélectionnées 183
Tableau 4.12: Résultats des tests en fonction des conditions d'hydratation 184
Tableau 4.13: Teneurs massiques pour les combinaisons de phases hydrauliques 186
Tableau 4.14: Modules de rupture pour les combinaisons de phases hydrauliques 186
Tableau 4.15: Résultats physico-mécaniques de mélanges préliminaires 187
Tableau 4.16: Vérification de la teneur en alumine 189
Tableau 4.17: Propriétés de bétons de comparaison 192
Tableau 4.18: Définition des niveaux des facteurs 195
Tableau 4.19: Matrice des essais 196
Tableau 4.20: Résultats physico-mécaniques avant et après cuisson 196
Tableau 4.21: Condensé des résultats physico-mécaniques avant et après cuisson 197
Tableau 4.22: Résultats pour le plan factoriel réduit 200
Tableau 4.23: Variations massiques des facteurs liants hydrauliques et agents non hydrauliques 209

Tableau 4.24: Résultats physiques des compositions avant et après cuisson 211
Tableau 4.25: Résultats mécaniques après cuisson à 4%pds d'andalousite ultrafine.....217
Tableau 4.26: Récapitulatif des propriétés physico-mécaniques 218
Tableau 4.27: Comparaison des propriétés après traitement de l'aluminium 222
Tableau 4.28: Analyses chimiques des échantillons en fonction de la teneur en andalousite ultrafine (%pds).....228
Tableau 4.29: Analyse minéralogique des échantillons en fonction de la teneur en andalousite ultrafine (%pds).....229

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: Exemple de courbe de fluage pour différents bétons à base de bauxite et d'andalousite à 1400°C avec une charge de 0.2N/mm^2 (Buhr & al., 1996).....45
Figure 3.1: Diagramme de phase Al_2O_3 – SiO_2 (Risbub & al., 1978a).....50
Figure 3.2: Représentation polyédrique d'une colonne d'octaèdres en correspondance avec les colonnes de tétraèdres de silicium et de pentaèdres d'aluminium 93
Figure 3.3: Projection de la structure de la mullite suivant les axes principaux.....95
Figure 3.4: Projections selon l'axe c des structures de la sillimanite, mullite et andalousite.....96
Figure 3.5: Demi-représentation de la structure de la mullite.....97
Figure 3.6: Représentation unidimensionnelle d'une structure incommensurable.....105
Figure 3.7: Cliché d'une structure mullitique avec présence de réflexions satellites (Epicier, 1991).....106
Figure 3.8: Représentation des structures des composés purs 108
Figure 3.9: Représentation du chevauchement des domaines.....109
Figure 3.10: Courbes d'énergie libre et de diagramme de phase.....111
Figure 3.11: Simulation informatique de structure spinodale.....113
Figure 4.1: Évolution minéralogique en fonction de la température 153
Figure 4.2: Corrélation entre la mullite formée et le verre restant.....168
Figure 4.3: Corrélation entre les teneurs de mullite secondaire et de verre restant 172
Figure 4.4: Courbe comparative des profils de frittage d'échantillons binaires.....177
Figure 4.5: Carte de contrôle de la porosité après cuisson.....198
Figure 4.6: Diagramme de Pareto pour la porosité après cuisson.....199
Figure 4.7: Diagrammes d'éboulement pour les propriétés à vert.....201
Figure 4.8: Diagrammes d'éboulement pour les propriétés après cuisson 204
Figure 4.9: Ensemble des surfaces d'études du plan produit.....208
Figure 4.10: Profil de cuisson des échantillons de bétons 210
Figure 4.11: Surfaces de réponse pour les porosités avant cuisson (modèle quadratique) 212

Figure 4.12: Surfaces de réponse pour les porosités après cuisson (modèle cubique spécial) 213
Figure 4.13: Surfaces de réponse pour les modules de rupture avant cuisson (modèle quadratique) 216
Figure 4.14: Modules de rupture à froid après cuisson (MPa) 220
Figure 4.15: Modules de rupture à 1200°C (en MPa) 224
Figure 4.16: Modules de rupture à 1500°C (en MPa) 225

LISTE DES PHOTOGRAPHIES

Photo 4.1: Variation de couleur des échantillons après 1 et 5 cycles. 143
Photo 4.2: Micrographie du début de mullitisation (lumière polarisée) 154
Photo 4.3: Micrographie de l'avancement de la transformation (lumière polarisée) 155
Photo 4.4: Surface d'un grain à orientation parallèle à l'axe c du cristal originel 156
Photo 4.5: Section polie perpendiculaire à l'axe c d'origine après mullitisation 157
Photo 4.6: Terminaison du chemin de propagation d'une fissure 158
Photo 4.7: Surface d'un grain de mullite lixivié 159
Photo 4.8: Zone au cœur du cristal d'andalousite mullitisé lixivié 160
Photo 4.9: Super structure interne de mullite 160
Photo 4.10: Surface d'un grain ⊥ axe c 162
Photo 4.11: Surface d'un grain // axe c 162
Photo 4.12: Section polie d'un échantillon binaire avec apparition de mullite primaire et secondaire 173
Photo 4.13: Formation de mullite secondaire entre grains d'andalousite mullitisés 173
Photo 4.14: Formation de mullite in situ dans la matrice avec dissolution d'un grain d'alumine électrofondue 176
Photo 4.15: Formation d'un interphase riche en mullite entre deux grains d'alumine électrofondue 176
Photo 4.16: Micrographie de la porosité après cuisson d'un échantillon à forte teneur en magnésie 214
Photo 4.17: Vue d'un grain d'alumine fracturé lors de la rupture 231
Photo 4.18: Détail de l'interface grain d'alumine – matrice 231
Photo 4.19: Vue d'ensemble de la couverture mullitique sur la matrice 232
Photo 4.20: Détail de l'interface mullitique entre les grains 232
Photo 4.21: Détail d'un agglomérat de particules d'alumine 233
Photo 4.22: Détail d'une zone baignant dans de la silice amorphe 234

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Al	:	aluminium
BTC	:	basse teneur en ciment
CAC	:	ciment alumineux
CAS	:	calcium-alumine-silice
CMOR	:	module de rupture à froid
HA	:	alumine hydratable
HMOR	:	module de rupture à chaud
MAP	:	mono phosphate d'aluminium
RX	:	rayons X
SC	:	sans ciment
SF	:	fumée de silice
UBTC	:	ultra basse teneur en ciment

LISTE DES ANNEXES

Annexe I: Variations dans les diffractogrammes d'un échantillon d'andalousite.....271
Annexe II: Variations d'intensités d'un échantillon d'andalousite incomplètement mullitisé.....272
Annexe III: Diffractogramme obtenu par le laboratoire Canmet.....273
Annexe IV: Diffractogramme obtenu par le laboratoire de l'UQAM.....274
Annexe V: Variations d'intensités pour le même échantillon (essai 1).....275
Annexe VI: Variations d'intensités pour le même échantillon (essai 2).....276
Annexe VII: Stabilité des pics de mullite et de corindon d'un échantillon traité.....277
Annexe VIII: Influence du traitement chimique sur la hauteur des pics de mullite et d'andalousite.....278
Annexe IX: Identification des pics de deux formes de cristobalite.....279
Annexe X: Visualisation de l'écart à la stœchiométrie de la mullite.....280
Annexe XI: Caractérisations des échantillons binaires.....281
Annexe XII: Récapitulatif des propriétés physico-mécaniques de compositions préliminaires.....282
Annexe XIII: Sélection des matières premières.....283
Annexe XIV: Calcul théorique de l'hydratation de l'alumine hydratable.....285
Annexe XV: Exemple d'une composition de béton.....286
Annexe XVI: Formation de spinelle dans les échantillons à base de magnésie.....287
Annexe XVII: Influence du ZnO sur les spectres de diffraction RX.....288
Annexe XVIII: Profil des diffractogrammes utilisés pour obtenir une semi-quantification des phases présentes.....289
Annexe XIX: Ensemble des calculs pour la détermination des rapports Mullite/Alumine théoriques.....290

AVANT PROPOS

Le vieux modèle linéaire découverte – innovation – utilisation qui apparaissait comme une sorte de rationalité du libéralisme économique des années quatre-vingt semble subir des retouches. Si la recherche peut toujours être accréditée d'un rôle moteur pour l'économie industrielle, en revanche les interrelations entre concepts et procédés nouveaux, ou concepts et produits nouveaux sont loin d'être unilatérales. Si la linéarité existe toujours, elle s'applique de plus en plus à double sens. Un jour c'est la demande d'un produit ou d'un procédé nouveau qui stimule la recherche, un autre c'est la poussée des techniques qui induit le besoin social et la consommation, laquelle sert à son tour d'attracteur.

En fait l'étape de l'innovation est devenue un processus interactif complexe. Le cheminement entre la science et le produit ne répond plus au principe de l'unité de lieu et d'organisation stratégique. Pour aboutir, de nombreux intrants sont nécessaires avec une série de va-et-vient entre l'entreprise pilote et différents centres de recherche incluant les centres universitaires. Ceci doit se faire en veillant sur le respect de la mission de chacun des partenaires. Car aujourd'hui, rien ou presque n'est plus toléré qui ne soit susceptible de rapporter dans l'immédiat. Le fait que la recherche soit devenue un phénomène international, et compétition oblige, la coopération entre les équipes est devenue une règle. Cela n'est pas sans poser parfois d'épineux problèmes en matière de propriété intellectuelle.

À un niveau économique local, la combinaison idéale est, en fin de compte, constituée par l'association d'entreprises innovantes, de laboratoires publics ou privés et d'une capacité de mobilisation auprès des banques ou d'instituts d'investissement. Cela reste toutefois bien utopique au regard des différentes étapes de globalisation actuellement observées dans les domaines industriels.

Toutefois en dehors du contexte économique. le rôle et la place du chercheur dans la société semblent encore assez obscurs. Il est pourtant clair que le rôle social du chercheur et la fonction d'expertise collective des institutions de recherche devraient s'affirmer de façon plus engagées dans le courant de l'actualité. Tout cela permettrait de fonder une nouvelle alliance entre la recherche et la société. De manière symétrique. il devrait être demandé au citoyen et aux acteurs de la sphère politique de faire également mouvement pour s'ouvrir à la science et aux technologies afin d'être à même d'apporter leur jugement au moins sur certaines des grandes options de société. Que chacun participe au replacement de la recherche à travers sa démarche. ses objectifs et sa déontologie dans la dynamique de la société présente. Car pour le moment. incompréhension ou méconnaissance de l'état de la recherche. attitude mitigée à l'égard de la science objet d'espoir et de crainte. hésitation des politiques quant au rôle de la recherche. frilosité des chefs d'entreprise. tout cela légitime une profonde interrogation sur la place du chercheur dans la société.

L'exigence n'est pas que du côté du chercheur. elle est tout autant du côté du citoyen. Certes. on ne saurait demander à chacun de devenir savant. Mais l'éducation et la médiation. en sciences. comme en littérature et dans les arts. jouent un rôle clé. Toutefois la mise en place d'une certaine fonctionnarisation des personnels de recherche avec une stabilité d'emploi. c'est placer le chercheur devant un certain nombre de devoirs de sa charge face aux attentes de la société.

Cependant. en dépit de ces quelques considérations bien générales dans lesquelles baignent la recherche et ses acteurs. il faut souligner l'une des motivations principales des chercheurs surtout dans le contexte d'une thèse de Philosophiae Doctor. Il y a dans toute création originale une phase au moins de l'activité intellectuelle qui n'appartient qu'à l'individu et à lui seul. en retour de ses capacités. de l'histoire de sa formation et de son imaginaire.

INTRODUCTION

Le milieu industriel est sans cesse à la recherche d'innovations afin d'améliorer ses produits ou ses procédés de fabrication. Le domaine des matériaux réfractaires en relation avec leurs utilisations n'échappe pas à la règle.

Les innovations peuvent découler de la mise en place de nouveaux produits ou procédés ou surgir d'améliorations de produits ou procédés. Ainsi l'andalousite est un minéral connu et reconnu par les fabricants de matériaux réfractaires. Grâce à des caractéristiques physiques, chimiques, minéralogiques particulières, de nombreux produits commerciaux sont à base d'andalousite. Toutefois cette utilisation ne semble pas avoir été conduite par la connaissance approfondie du minéral, mais plus par sa réputation. Cela souligne le fait que le potentiel de ce minéral silico-alumineux puisse ne pas être atteint.

Une compréhension approfondie de cette matière première brute et de ses particularités dans un contexte d'application à haute température devrait permettre de définir ses influences. Ses utilisations industrielles actuelles permettent de définir non seulement des conditions d'utilisation en terme d'environnements thermique, mécanique et chimique, mais aussi des indications sur les procédés de fabrications. Cela signifie par exemple que l'utilisation de l'andalousite doit être envisagée dans un contexte suivant les évolutions industrielles en cours. Il devient donc pertinent de concevoir l'ajout d'andalousite dans des matériaux réfractaires monolithiques, tels que des bétons à haute teneur en alumine, cela restant toutefois à justifier.

Une approche globale de recherche décrite en différentes étapes élémentaires inter-reliées devrait permettre de mettre en évidence l'ensemble des facteurs principaux d'influence, aussi bien pour les produits fabriqués que pour les procédés utilisés, ainsi que leurs interactions.

Cela implique d'être capable d'identifier les avantages et inconvénients potentiels de chaque élément du système 'andalousite – béton réfractaire'. Connaître le minéral, mettre en évidence ses avantages ou déjouer ses inconvénients, déterminer le type d'applications propice à une utilisation pertinente afin de tirer parti de ses avantages, telle serait la démarche schématique pour la mise en valeur de l'andalousite dans des bétons à haute teneur en alumine.

L'idéal tout au long de l'étude est de pouvoir considérer l'approche globale comme aussi importante que les étapes élémentaires indépendamment les unes des autres. Car s'il est évident que la confection de bétons réfractaires peut mettre en jeu des procédés et des moyens de caractérisation expérimentale différents des procédés de caractérisation d'un minéral, il faudra s'assurer que la synergie entre les deux entités soit positive. Et, non seulement devra-t-elle être positive dans le contexte d'une mise en valeur, mais il faudra avoir les moyens de la quantifier avec la plus grande confiance.

La définition d'une variable permettant d'identifier l'influence de l'andalousite devra alors permettre de souligner ses facteurs à effet positif à travers des mesures expérimentales reliées aux caractéristiques physico-chimique, minéralogique ou thermomécaniques des combinaisons andalousite – bétons.

CHAPITRE 1 - MISE EN CONTEXTE

Afin de saisir la globalité de l'étude, voici quelques indications sur la démarche générale, l'envergure de la recherche et l'architecture du présent document.

1.1 PRÉSENTATION DE L'ÉTUDE

Dans le contexte des matériaux réfractaires, le développement de nouveaux produits revient essentiellement à identifier les combinaisons "gagnantes" entre différentes matières premières particulières. La valorisation d'une matière première minérale telle que l'andalousite correspond non seulement à identifier ces combinaisons, mais aussi à maximiser les quantités utilisées.

L'andalousite, silicate d'alumine, est un minéral à fort potentiel pour des applications industrielles à haute température. Elle présente entre autres l'avantage de se transformer en mullite par calcination avec une très faible variation volumique comparativement à d'autres matières premières fréquemment utilisées industriellement, telles que la kyanite et la bauxite. Il est très pertinent de concevoir une utilisation de l'andalousite dans le même type d'applications industrielles que ces produits "compétiteurs", c'est-à-dire pour des applications reliées en particulier à la sidérurgie.

Le but ultime de l'étude de la mise en valeur de l'andalousite dans des bétons est de produire des produits réfractaires contenant le plus possible d'andalousite pour des applications sidérurgiques. Tout ceci doit être fait dans un contexte industriel de façon à ce que les propriétés obtenues soient comparables à celles des bétons à haute teneur en alumine (80%pds Al_2O_3), à base de matières premières telles que la bauxite.

L'andalousite est un polymorphe de la famille des silicates d'alumine de formule chimique Al_2O_3-SiO_2. La présence de silice dans un produit réfractaire est inhérente à la

composition de ce minéral jusqu'à hauteur de 40%pds pour un produit entièrement à base d'andalousite. Il est alors évident qu'une partie de la réponse pour trouver les combinaisons gagnantes à base d'andalousite passe par l'utilisation d'un complément alumineux. Ceci définit un seuil maximal pour la quantité d'andalousite utilisable dans le cadre de bétons à haute teneur en alumine.

Par un simple bilan de masse de la composition chimique d'un béton à 85%pds d'alumine à base d'andalousite, on obtient un seuil maximal théorique pour la teneur en andalousite de 35%pds. Cela signifie que des bétons à haute teneur en alumine ne peuvent théoriquement pas contenir plus de 35%pds d'andalousite. Pour resituer l'objectif ultime de l'étude, il faut donc souligner ce premier critère d'évaluation de la qualité de l'étude, portant sur une quantité maximale d'andalousite.

En tenant compte des impuretés dans les matières premières et des différents additifs nécessaires à la confection de bétons à liants hydrauliques, le premier critère d'évaluation de l'étude porte sur la maximisation de la teneur totale en andalousite avec une limite supérieure pratique définie entre 30% et 35%pds.

On pourrait croire que ce seuil de qualité est excessif au regard des utilisations industrielles potentielles. Toutefois, les utilisateurs de réfractaires sont devenus si exigeants en ce qui concerne la qualité de leurs produits finis, tels que les aciers, qu'ils forcent en définitive l'avènement de ces bétons de plus haute qualité. Ainsi, les produits façonnés (briques) d'andalousite ou les bétons à forte teneur en andalousite ne rencontrent actuellement plus les exigences des aciéristes.

La raison essentielle de ce dénigrement repose sur le côté a priori négatif de l'andalousite, qui est la formation de silice par mullitisation. Cette silice, considérée comme complètement libre, présente l'inconvénient de former des phases amorphes plus ou moins visqueuses à haute température dégradant les propriétés thermomécaniques des réfractaires. Trop de silice, et surtout trop de silice libre dans la matrice des bétons, et la

réfractarité devient exécrable. Cela amène une contrariété avec le premier critère. 35%pds d'andalousite engendrera une teneur proche de 10%pds de silice pour 25%pds de mullite. L'impact négatif d'une telle quantité de silice libre est facilement imaginable pour les propriétés à haute température. Il devient alors important de mettre en place une approche expérimentale permettant de vérifier la réelle présence de silice libre dans les compositions et, quelles que soient les quantités, d'y remédier en essayant de les éliminer.

Cela implique de procéder à une étude approfondie de l'andalousite vis-à-vis de son comportement général avec une description minéralogique, chimique et cristalline, avant, pendant, et surtout après la transformation en mullite. Une fois complétée, cette étude doit justifier l'utilisation de l'andalousite à travers différentes granulométrie dans les compositions. Car, même si les mécanismes de transformation doivent être les mêmes quelle que soit la taille des particules, on peut s'attendre à obtenir des morphologies différentes après mullitisation. Il sera plus aisé de s'attaquer au problème de la silice en ayant dans l'idée de maximiser les teneurs en mullite. Il ne faut pas oublier que le procédé de synthèse de mullite le plus courant est la réaction de frittage entre des particules individuelles de silice et d'alumine. On se retrouve à pouvoir doublement profiter de la présence d'un excès d'alumine dans les compositions. Excès d'autant plus profitable qu'il peut se situer au niveau des granulats, et surtout de la matrice des bétons. L'idéal est alors de pouvoir observer la formation d'une teneur en mullite supplémentaire issue de la présence de la silice néoformée et de l'alumine en excès dans les mélanges.

Le second critère d'évaluation de la présente étude est alors la teneur finale en mullite formée après cuisson par un processus réactionnel aussi bien primaire, transformation directe de l'andalousite, que secondaire, réaction in situ de la silice néoformée et de l'alumine présence en excès dans les mélanges.

Cela revient à consommer la silice formée ou présente pour former le maximum de mullite in situ dans les bétons, et donc de profiter de l'ambivalence de l'andalousite avec son côté positif (formation de mullite primaire) et négatif (formation de silice).

Cependant ce second critère ne serait être viable que si, tout d'abord, on est capable de décrire les mécanismes de séparation et de transition de phases lors de la réaction. Il faut en effet être en mesure de quantifier les teneurs respectives de silice et d'alumine susceptibles de réagir afin d'estimer le seuil potentiel de mullite totale, i.e. connaître la morphologie des grains mullitisés et connaître la répartition volumique et massique des phases. Ensuite, une méthodologie appropriée doit être mise en place pour obtenir, avec le plus d'exactitude, les teneurs finales en mullite, ou du moins obtenir une comparaison à un seuil théorique qui peut prendre la forme d'un rapport massique entre l'alumine restante et la mullite totale dans les compositions. En d'autres termes, s'assurer que les mesures quantitatives ne sont pas sujettes à des perturbations par la méthodologie de confection ou par la procédure expérimentale utilisée.

Le second critère portant sur la teneur finale en mullite (matrice – granulats) permet de revenir sur la mise en valeur de l'andalousite dans un contexte de bétons réfractaires. Les bétons d'une manière générale sont des systèmes mettant en jeu des granulats, une matrice et des défauts, principalement sous forme de porosité ou de fissures. Chacune de ces entités peut présenter des côtés négatifs ou positifs selon l'application visée. Il est d'ailleurs bon de souligner que la confection d'un produit réfractaire doit toujours se faire avec un compromis entre ses propriétés générales. Toutefois, la présence de mullite oriente la caractérisation des bétons vers les propriétés mécaniques à haute température. Dans le contexte d'une valorisation de l'andalousite via les propriétés thermomécaniques, l'idéal est de maximiser le potentiel thermomécanique des granulats et de la matrice par un choix chimique et minéralogique judicieux des fractions de particules grossières et fines, tout en minimisant la présence de défauts. Cet idéal implique beaucoup de considérations aux aspects malheureusement contradictoires.

Les propriétés mécaniques à froid et à haute température des bétons réfractaires cuits découlent directement des systèmes de liaisons mis en jeu. Le système le plus courant pour l'obtention de liaisons concerne les liants dits hydrauliques. Ces matières spécifiques, telles que l'alumine hydratable, le ciment alumineux et fumée de silice, ont la particularité de former des hydrates en présence d'eau. Ces hydrates permettent d'obtenir des résistances mécaniques avant cuisson. Les matières permettant d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques avant cuisson sont généralement nuisibles pour les propriétés mécaniques après cuisson testées à haute température. C'est le cas de tout liant hydraulique susceptible de former des phases à bas point de fusion, comme le ciment et la fumée de silice. Effectivement la présence de chaux, même dans les ciments à haute teneur en alumine, est susceptible de dégrader les propriétés à haute température par formation de phases à relativement bas point de fusion. Pour des applications demandant une bonne réfractarité, il faudra limiter l'utilisation de ce type de liants, ou du moins de vérifier que de faibles teneurs ne dégradent pas de façon significative les propriétés mécaniques à haute température des bétons.

Le second système de liaisons permettant d'obtenir de bonnes propriétés thermomécaniques concerne les liaisons dites céramiques. Ces liaisons sont obtenues lors de la cuisson des mélanges via des processus réactionnels à haute température, tels que le frittage et des processus d'oxydation. Les types de produits permettant d'obtenir de bonnes conditions sont des oxydes, tels que des alumines fines ou la magnésie fine, et des additifs, métalliques ou non, tels que l'aluminium métallique et le carbure de silicium. De la même manière que pour les liants hydrauliques, l'utilisation de ces liants non hydrauliques devra se faire judicieusement, surtout en ce qui concerne les quantités et les combinaisons, de façon à obtenir les meilleures propriétés thermomécaniques. On peut ainsi définir un troisième critère.

Le troisième critère d'évaluation de la progression de l'étude concerne la maximisation des propriétés thermomécaniques (modules de rupture mesurés à l'ambiante et à haute

température) de bétons à base d'andalousite par un choix justifié de liants hydrauliques et non hydrauliques.

Cela indique implicitement que l'on soit capable de mesurer de façon viable les modules de rupture. i.e. qu'ils soient le plus représentatif de la qualité de la matrice. sans perturbations dues à une mauvaise méthodologie expérimentale. Ce critère ne remplit toutefois qu'une partie de la combinaison idéale granulats – matrice – défauts en s'adressant essentiellement à la qualité des propriétés liantes de la matrice.

Du point de vue du choix des granulats. les possibilités sont beaucoup plus limitées en regard à la condition initiale de mélanges sur une haute teneur en alumine. Les granulats feront par conséquent partie du complément alumineux. Pour ce qui est des défauts présents dans les microstructures. cela fait plus appel à la méthodologie de confection et à la caractérisation physique des bétons. Essentiellement. la porosité résiduelle après séchage et cuisson des bétons résulte de la quantité d'eau utilisée lors de la confection. Une fraction de cette quantité sert à l'hydratation des liants. Le reste sert à humidifier les granulats et surtout à améliorer la consistance des mélanges. i.e. améliorer leur coulabilité ou maniabilité. Minimiser la porosité passe par la minimisation des quantités d'eau de gâchage. En d'autres termes cela revient à améliorer le comportement rhéologique des bétons lors de leur mise en place. par d'autres moyens que des variations de la quantité d'eau. Les moyens à disposition sont essentiellement la construction d'une distribution granulométrique adéquate. et le choix d'additifs chimiques permettant d'améliorer la dispersion des particules. Ces approches dépendent directement du choix des matières premières. entre autres en raison de leur forme. leur taille. la physico-chimie de leur surface et leur nature.

Finalement. il est utile de définir un quatrième critère de la qualité de l'étude portant sur l'amélioration de la microstructure des compositions. via l'amélioration des comportements rhéologiques mesurée par un indice de coulabilité. et une minimisation des additions d'eau de gâchage.

Pour synthétiser l'importance des quatre critères en regard avec l'objectif ultime de l'étude, il faut établir des connections entre eux et stipuler en quoi ils permettront de mettre en valeur l'utilisation de l'andalousite dans des bétons réfractaires.

Les deux premiers critères sont en définitive des indices directs pour qualifier la mise en valeur de l'andalousite. Les fournisseurs de matières premières seront d'autant plus satisfaits que les quantités utilisées seront importantes, et les utilisateurs seront d'autant plus intéressés que les nouveaux produits montreront un fort potentiel vis-à-vis de leurs procédés de fabrication. La mullite est la phase par excellence dans le domaine des matériaux réfractaires à haute teneur en alumine.

Le troisième critère permet essentiellement d'appuyer la validité du second critère en montrant que la présence de mullite permet d'obtenir des comportements mécaniques satisfaisants.

Le quatrième critère, et de façon sous-jacente le troisième, permettent de renforcer la corrélation entre la teneur en mullite finale et la qualité de la mesure des propriétés thermomécaniques. Atteindre de critère permettra de lire la qualité de la matrice à travers les mesures de modules de rupture et en la corrélant à la teneur en mullite, avec assurance et avec un minimum de perturbations, entre autres dues à la méthodologie expérimentale et à la nature intrinsèque des matériaux monolithiques.

La réalisation de ces quatre critères permettra alors de conclure sur les qualités de l'andalousite pour des applications telles que les bétons réfractaires à haute teneur en alumine.

1.2 ENVERGURE DE L'ÉTUDE

Avant l'initiation de ce projet, peu d'études ont porté sur la caractérisation des matériaux réfractaires à base d'andalousite et sur le minéral d'andalousite même, vis-à-vis de son

comportement microstructural lors de sa mullitisation. La présente recherche a alors été orientée selon deux aspects principaux, un plus fondamental avec la caractérisation du minéral, et un plus pratique permettant de tirer profit des aspects fondamentaux. En partant de la connaissance cristallographique des minéraux de base, l'andalousite et la mullite, un schéma de transformation directe a été confirmé. Pour les besoins de l'étude, une nouvelle terminologie a toutefois été adoptée quant à l'approfondissement de la valorisation de l'andalousite dans des bétons réfractaires à haute teneur en alumine. Tel qu'il a été mentionné lors de l'énumération des critères d'évaluation de l'étude, la combinaison pertinente de différentes matières premières avec des grains d'andalousite met en jeu un processus secondaire de formation de mullite. Cette étape sera nommée mullitisation secondaire, avec formation de mullite secondaire. Jusqu'à présent, aucune référence n'avait identifié cette phase de cristallisation. Son étude permettra de souligner les avantages de la présence de cette mullite secondaire dans un contexte d'amélioration des propriétés des matériaux réfractaires. Pour le reste, très peu de références soulignent l'utilisation systématique de l'andalousite dans des bétons, d'où l'introduction des quatre critères d'évaluation.

La réalisation de l'objectif ultime s'est faite à partir de l'atteinte de ces différents critères. Il a été effectivement possible de produire des bétons avec des teneurs maximales de 33%pds d'andalousite dont les propriétés mécaniques sont comparables à celles de produits concurrents à base de bauxite. Les teneurs finales en mullite atteintes correspondent de façon satisfaisante aux seuils définis en prenant en compte la formation de mullite secondaire. Ces seuils n'ont d'ailleurs pu être fixés qu'à partir d'une meilleure compréhension des mécanismes de transformation de mullitisation primaire et d'une étude approfondie de la morphologie des grains mullitisés. De plus, les teneurs de mullite ont pu être reliées de façon significative aux mesures des modules de ruptures mesurés à froid et à haute température.

L'essentiel de la démarche pour atteindre cet objectif a porté sur une optimisation, toute relative, des propriétés mécaniques des bétons en mesurant principalement les modules

de rupture à froid et à haute température. Selon la perspective finale, d'autres essais mécaniques auraient pu être considérés tels que des essais de fluage et des essais de chocs thermiques, mais auraient été plus délicats et plus longs à réaliser.

L'amélioration des propriétés mécaniques s'est faite par des choix sur les qualités et les quantités des matières premières éclairés par la réalisation de compositions de bétons préliminaires et la construction de plans d'expériences. Les compositions finales retenues n'ont toutefois pas été optimisées au sens propre du terme, du point de vue des distributions granulométriques et de la sélectivité des sources d'alumine fines comme complément alumineux. En effet les critères ont été atteints dans un cadre de base délimité. Par exemple, le seuil de coulabilité retenu a été arbitrairement fixé à une valeur d'étalement du béton de 150mm après un temps de trente minutes après ajout de l'eau de gâchage. L'optimisation de la rhéologie des compositions à travers le choix d'une distribution granulométrique est donc à prendre relativement au système choisi pour l'étude. Il en est de même pour le choix des additifs chimiques favorisant la dispersion des particules. Les faibles porosités obtenues et les teneurs en eau de gâchage entre 4.8% et 5.6%pds permettent toutefois de souligner la qualité relative des paramètres retenus. Les alumines fines ont été choisies dans le même contexte. Les produits alumineux utilisés ne sont par conséquent par les plus pertinents en regard d'une optimisation généralisée.

La sélectivité des liants hydrauliques et non hydrauliques a été plus approfondie. Les produits retenus pour l'ensemble de l'étude sont: l'alumine hydratable, le ciment alumineux, la fumée de silice et le monophosphate d'aluminium comme liants hydrauliques, et l'aluminium métallique, le carbure de silicium et la magnésie comme liants non hydrauliques.

Si les additifs non hydrauliques se sont révélés assez problématiques d'utilisation, de judicieuses combinaisons d'alumine hydratable, de ciment alumineux, de fumée de silice et de carbure de silicium ont permis d'atteindre les objectifs pour les propriétés

thermomécaniques de bétons, avec des teneurs en andalousite de 25 à 33%pds. Pour donner une idée de ces objectifs, voici quelques valeurs: modules de rupture à froid avant cuisson entre 10 et 20MPa, modules de rupture à chaud à 1200°C entre 10 et 15MPa et modules de rupture à chaud à 1500°C entre 3 et 6MPa. Ces valeurs ont même été dans certains cas même largement dépassées.

L'aspect le plus fondamental et original de l'étude a toutefois été de mettre en évidence l'avantage d'utiliser différentes fractions granulométriques d'andalousite. Les granulats et les ultrafines particules apportent en effet des avantages complémentaires pour les applications visées. Ajouter des particules ultrafines d'andalousite s'est d'ailleurs révélé être un choix judicieux afin d'obtenir une mullitisation in situ dans la matrice, lui conférant une microstructure des plus intéressantes. La présente étude n'a pas pris en compte les résistances des bétons à base d'andalousite vis-à-vis des chocs thermiques ou de fluage. Mais le potentiel avec l'utilisation d'andalousite ultrafine est là.

Ainsi, dans le cadre de la présente étude, l'ensemble des résultats obtenus permet de répondre par l'affirmative à l'avenir de l'andalousite dans des applications de bétons à haute teneur en alumine. L'andalousite présente un bon potentiel pour des applications en sidérurgie aussi bien sous forme de grosses que de très fines particules.

1.3 PRÉSENTATION DU DOCUMENT

Une fois explicité l'ensemble des concepts importants afin de répondre au sujet de l'étude, il est plus aisé de souligner la forme donnée au document présent.

Pour le lecteur familier avec l'industrie et la pratique des produits réfractaires, ainsi qu'avec différentes théories appliquées aux matériaux, telles que la thermodynamique et les transformations de phase, il est possible d'attaquer la lecture de ce document à partir du chapitre 4. Cette présentation a été réalisée pour mieux expliciter l'ensemble des

concepts importants qu'il convient de maîtriser avant d'amorcer la partie analytique de la présente étude.

Le second chapitre portent sur la présentation des matériaux réfractaires. En partant de généralités, la première étape (partie 2.1) décrit le développement des bétons réfractaires avec leurs diverses classifications. Cela permet de souligner le contexte industriel des bétons réfractaires et le type d'utilisations pour différentes compositions de bétons dont celles à base d'andalousite.

L'étude détaillée des différentes propriétés des matériaux réfractaires, sans être spécifique aux bétons, mettra en évidence la pertinence du choix de la mesure de propriétés thermomécaniques telles que les modules de rupture à haute température. Une description des théories de la rupture et de leurs facteurs d'influence (défauts, température, etc.) en comparaison aux théories liées à l'étude du fluage, fera ressortir les aspects importants reliés à la composition et la confection des matériaux réfractaires monolithiques. Ce second chapitre contient finalement une rapide synthèse (partie 2.3) sur le choix des propriétés utilisées pour caractériser les matériaux dans le cadre d'une étude reliée directement aux caractéristiques des matrices.

Une fois appréhendés les aspects mécaniques, le début de la troisième partie du document (chapitre 3) reprend la description de l'ensemble des approches théoriques et pratiques reliées à la chimie spécifique du système alumine – silice (partie 3.1), des différents procédés de synthèse de la mullite incluant la calcination de l'andalousite (partie 3.2) et une description de l'ensemble des matières premières d'intérêt pour cette étude (partie 3.3). Une approche rapide (partie 3.4) décrit essentiellement les paramètres reliés à la rhéologie des bétons et l'importance de la teneur en eau de gâchage. Cela permet de souligner les facteurs principaux influençant les caractéristiques de coulabilité des bétons. La suite du chapitre souligne en détail les transformations reliées à la cuisson des échantillons réfractaires. Le paragraphe 3.5 s'adresse directement à la transition entre l'andalousite et la mullite d'un point de vue essentiellement cristallographique. Les deux

sous-parties suivantes présentent les deux principaux procédés de transformation observés dans les matériaux, respectivement les transitions de phase structurales (3.6) et les séparations de phases (3.7).

La quatrième partie du document (chapitre 4) contient l'ensemble de la méthodologie expérimentale et l'analyse des résultats. Après une description des outils utiles à l'expérimentation (partie 4.1), la présentation commence par les résultats concernant la caractérisation de la mullitisation primaire et secondaire (partie 4.2 & 4.3). Par la suite, des mesures préliminaires d'essais mécaniques à froid et à haute température permettent de valider les paramètres expérimentaux (partie 4.4) avant de passer aux plans d'expériences. Le premier plan d'expériences, décrit en partie 4.5, permet de fixer les paramètres expérimentaux concernant les liants hydrauliques utilisés dans les bétons. Le second plan (partie 4.6) permet quant à lui de mettre en évidence de façon globale l'influence de liants hydrauliques, non hydrauliques et surtout l'influence de la teneur en andalousite ultrafine. Toutes les quantifications et les corrélations finales sont contenues dans cette quatrième partie. Les résultats y sont présentés dans l'ordre suivant: aspects mécaniques et physiques, et analyses chimiques, minéralogiques et microscopiques.

L'ultime partie de l'étude (chapitre 5) regroupe les différentes conclusions de l'étude avec une revue de l'ensemble des résultats obtenus. Elle est conclue par la présentation de quelques perspectives d'ouverture du sujet pour de plus amples travaux de recherche.

CHAPITRE 2 - LES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES

Les matériaux réfractaires peuvent avoir différentes formes physiques et différentes compositions chimiques, et être appliqués dans différents contextes industriels. Ils représentent en fait une très vaste famille de matériaux. Et que ce soit dans un contexte industriel ou expérimental, il faut être en mesure d'appréhender le comportement de ces matériaux en fonction de leurs conditions d'applications.

2.1 GÉNÉRALITÉS

Les matériaux réfractaires sont des matériaux capables de résister à des contraintes thermochimiques ou thermomécaniques. Ils doivent supporter des attaques chimiques, des chocs thermiques ou des impacts mécaniques à haute température. Les produits réfractaires au sens large sont des matériaux dont la température de réfractarité est supérieure à un seuil, généralement 1500°C. D'un point de vue industriel, le mot réfractaire s'adresse généralement aux matériaux à base d'oxydes métalliques, tels que l'alumine. Le mot inclut aussi des non oxydes métalliques tels que le carbure de silicium.

Les matériaux réfractaires sont à la base même des industries des métaux, des céramiques, des verres et des ciments. En 1999, la production mondiale de produits réfractaires est estimée à 14-16 millions de tonnes. Les deux tiers sont utilisés dans l'industrie du fer et de l'acier. L'industrie céramique et du ciment utilisent chacune 7%, et les industries des matériaux non-ferreux et du verre entre 3 et 4%.

L'influence du marché de l'acier est par conséquent très forte sur celui des réfractaires. Les aciéristes, à cause de leur recherche pour l'amélioration de la qualité de leurs produits et pour la diminution de leurs coûts d'opération, ont poussé les réfractoristes sur une même lignée: produire des réfractaires de meilleure qualité avec un coût global d'opération le plus faible pour les utilisateurs. Le critère d'évaluation pour la qualité

finale d'un réfractaire est sa durée de vie dans les conditions d'utilisations choisies. Ainsi dans un four, par exemple un four à arc électrique, la durée de vie est définie par le nombre de chauffes durant une campagne. L'optimisation d'un revêtement réfractaire ne dépend pourtant pas seulement du nombre de chauffes mais aussi des conditions d'utilisation en usine. Les conditions et coûts d'entretien, les disponibilités des équipements, les temps de cycles sont, entre autres, aussi importants.

2.1.1 Les conditions d'utilisation d'un revêtement réfractaire

Les matériaux réfractaires sont soumis à différents mécanismes de dégradation par interaction chimique, mécanique ou thermique avec leur environnement. Les performances des matériaux réfractaires sont déterminées par trois facteurs: les produits (propriétés et qualité de fabrication), la mise en place et le travail de construction, et les conditions d'utilisation. La construction d'un revêtement est alors souvent un compromis entre le comportement thermochimique, le comportement thermomécanique (incluant les problèmes de construction), l'influence sur la qualité des produits et le coût des produits réfractaires utilisés. De larges gammes de propriétés mécaniques étant disponibles, les interactions des revêtements avec leur environnement restent une des principales inquiétudes des utilisateurs. Par exemple les interactions des réfractaires avec le métal liquide et/ou le laitier peuvent influer sur la propreté inclusionnaire, la pureté de l'acier et le rendement de certaines opérations métallurgiques.

La composition chimique du métal peut être modifiée par la réaction entre les éléments dissous dans l'acier et les oxydes réfractaires. L'exemple le plus courant est la réaction entre l'aluminium dissous dans l'acier et la silice contenue dans les réfractaires qui peut provoquer une augmentation de la teneur en silicium dans l'acier et la formation d'inclusions d'alumine. Les inclusions peuvent aussi souvent venir directement des grains du réfractaire.

Les interactions entre les réfractaires et le métal doivent être étudiées comme étant fonctions de la composition chimique, minéralogique, et de la distribution de phases afin d'évaluer les réactions potentielles et les cinétiques de ces réactions.

Ainsi la composition d'un revêtement réfractaire dans un répartiteur peut influencer la propreté de l'acier et en particulier une reprise en silicium. Cela est lié au pourcentage de phase liquide pour la composition globale du réfractaire. La cinétique de la reprise dépend de la minéralogie des phases originales (Poirier, 1996). Dans le cas de la présence d'aluminium dans l'acier, les conditions d'opérations révèlent une plus grande oxydation avec l'utilisation d'un revêtement acide ou neutre. Bannenberg (1994) attribue l'inconvénient des revêtements acides à la présence de silice qui joue le rôle de source d'oxygène. D'une manière générale un revêtement acide produit des teneurs en oxygène plus élevées et un plus haut taux de réoxydation. Ceci n'implique toutefois pas nécessairement une plus faible pureté en oxyde des aciers (teneur en oxygène dissous). La présence de silice et d'alumine peut aussi diminuer l'efficacité des procédés de désulfuration qui nécessitent alors des revêtements hautement basiques.

2.1.2 Le marché des réfractaires

Le développement des aciers de plus haute pureté pousse l'évolution des raffinages secondaires dans les procédés métallurgiques. Les conditions d'opérations dans les poches, donc d'opération des revêtements de réfractaires, sont plus sévères. Les poches d'aciers ne sont plus simplement des moyens de transfert, mais aussi des contenants où peuvent être pratiquées des opérations de traitement par agitation, des opérations sous vide, avec des formations de laitiers spéciaux. Ces procédés ont mené au développement des produits carbonés d'alumine, de magnésie ou de spinelle afin d'améliorer les résistances à la corrosion et les durées de vie des matériaux réfractaires. La tendance des recherches actuelles concerne toutefois principalement les produits réfractaires basiques de part leur compatibilité chimique lors des traitements métallurgiques.

Si les briques réfractaires sont les produits utilisés par défaut, l'amélioration des propriétés des matériaux monolithiques intéresse de plus en plus les utilisateurs.

2.1.2.1 Les bétons versus les briques

Les matériaux réfractaires peuvent être classifiés selon divers critères: les résistances mécaniques, la composition chimique, la composition minérale, ou la forme du matériau en relation avec son procédé de fabrication. Principalement utilisé pour les produits alumineux, un des critères de résistances mécaniques est le module de rupture pour une température donnée. Les critères de composition chimique et minérale réfèrent essentiellement à la différenciation matériaux silico-alumineux et matériaux basiques. Le critère de forme physique permet de classer les réfractaires en deux grandes catégories, les produits façonnés (ex: les briques), et les produits non façonnés (ex: les bétons). À l'origine, les réfractaires étaient des matériaux façonnés mis en forme par extrusion ou pression et précuits. Depuis une trentaine d'années, des nouveaux développements technologiques tels que des nouveaux procédés de broyage, ont permis l'avènement des produits monolithiques. Cette classe contient entre autres les matériaux coulables, les bétons à liants hydrauliques et à liants chimiques, les bétons à projeter, et les ciments pour jointement. Aujourd'hui, des sidérurgies utilisent des procédés de mise en place de bétons coulés pour le revêtement complet de poches de coulée (Solak & al., 1995).

D'autre part, de nouvelles méthodes d'installation ont été développées pour l'application de ciment à ultra basse teneur en ciment ou sans ciment dans beaucoup d'applications sidérurgiques. Ces nouvelles techniques permettent d'augmenter les vitesses d'installation et de diminuer la génération de poussières. Elles permettent d'obtenir des propriétés physiques meilleures que dans le cas des méthodes conventionnelles. Les méthodes de mise en place les plus largement utilisées sont par vibration ou par projection pneumatique. La méthode d'installation idéale pour les bétons sans forme particulière à liaisons cimenteuses devrait permettre la mise en place d'un grand volume

de réfractaire très rapidement, avec le minimum d'addition d'eau pour maximiser la densité et les autres propriétés physiques.

La technologie des bétons réfractaires a suffisamment évolué pour qu'ils soient comparables dans une majorité de cas à des briques pressées et précuites lorsque convenablement installés. Cette évolution a été atteinte grâce à l'utilisation de matières premières de haute qualité et au développement de mélange ayant des caractéristiques de mise en place et des propriétés après cuisson optimales.

2.1.2.2 Les avantages des bétons

Même si les briques ont l'avantage d'avoir des densités plus élevées après cuisson avec de bonnes résistances mécaniques et à l'érosion, leurs utilisations présentent de nombreux inconvénients par rapport aux bétons. Elles requièrent une mise en place tenant compte de l'expansion thermique. Elles sont sujettes à la fissuration et à l'écaillage. Les coûts d'installation sont plus élevés avec une demande de main d'œuvre qualifiée et des temps de pose plus importants. Au contraire, les bétons présentent les avantages d'une mise en place rapide réalisable par différentes techniques (ex: coulage, projection). Les coûts d'installation et de maintenance peuvent alors être fortement réduits. Ils peuvent s'adapter à tous les contours, ne nécessitent pas de joints d'expansion. L'utilisation de bétons permet dans certains cas d'obtenir de plus longues durées de vie des revêtements en évitant les joints. Et les produits présentent des résistances mécaniques de plus en plus impressionnantes.

Toutefois les bétons présentent des inconvénients d'utilisation comme des problèmes potentiels au séchage. Ils sont alors sujets à des explosions dues à l'expulsion de l'eau résiduelle lors de la première cuisson. D'autre part, leur mise en place demande à l'origine un investissement important en équipement. Ils nécessitent par ailleurs une plus grande consommation énergétique lors du séchage et de la première chauffe par rapport aux briques.

Aujourd'hui de nombreux exemples d'utilisations industrielles de bétons commencent à être publiés. Des revêtements de poche d'acier de 300t incluent des fonds à base de matériaux réfractaires monolithiques, par exemple Knierim & al. (1996). Les briques des voûtes des fours à arc électrique peuvent aussi être remplacées par des blocs précoulés. De nombreuses recherches tendent à améliorer leur comportement général. Des développements sur la composition tendent à optimiser les teneurs en mullite pour améliorer la résistance à l'écaillage thermique (Kawamoto & al., 1996). Pour des conditions de traitement plus sévères, des temps de traitement plus longs avec de plus hautes températures, la résistance à l'érosion et la réfractarité peuvent être améliorées en ajoutant de la magnésie.

2.1.2.3 Les produits alumineux et magnésiens

Les procédés métallurgiques mettent en jeu des conditions critiques de compatibilité chimique entre les contenants et les contenus. Dans les procédés d'aciérages, le cas le plus connu est la zone dite de laitier dans les poches d'acier. De façon simpliste, cette zone correspond à la partie comprise entre le contact avec l'atmosphère et le contact avec le métal. Tous les procédés métallurgiques mettent en jeu des procédés d'oxydation où des éléments chimiques, tels que C, Si et P, sont transformés en leur oxyde métallique. La majorité de ces éléments oxydés remontent à la surface du métal chaud par différence de densité pour former le laitier. Ce laitier fondu est de nature chimique acide, car fortement siliceux, et visqueux. Il contribue fortement à la présence d'impuretés dans les aciers par la forte activité chimique des éléments tels que Si, P et O. Le degré d'acidité ou de basicité d'un oxyde est essentiellement relié à l'affinité entre les atomes métalliques et les atomes d'oxygène. Afin de neutraliser l'acidité du laitier et d'optimiser sa fluidité, de la chaux (CaO) est ajoutée dans le laitier fondu. Le laitier devenu basique permet entre autres de raffiner la chimie des aciers en améliorant l'efficacité des procédés de désulfuration et de déphosphoration de l'acier fondu. Pour une raison de compatibilité chimique, l'utilisation de produits réfractaires basiques s'en est trouvée

forcée dans la zone de laitier. La compatibilité chimique est alors un des facteurs essentiels de sélection de réfractaires pour le zonage d'un équipement de procédé métallurgique (par exemple: une poche de coulée). En général dans les procédés métallurgiques, la basicité finale du laitier est fixée entre 3 et 4 afin d'obtenir une fluidité convenable et des efficacités de procédés (désulfuration, déphosphoration) élevées. Par rapport au revêtement réfractaire, ceci a pour effet de forcer le développement des produits à base de magnésie, principalement les magnésies à base graphitée.

Dans ce contexte, le développement des produits alumineux pour des applications sidérurgiques, a été ciblé pour des applications secondaires. Il n'en reste pas moins qu'ils représentent un potentiel suffisant pour être utilisés comme revêtement dans des poches de coulée sous la ligne de laitier. De plus, de nouveaux développements confirment l'avènement des produits monolithiques en minimisant l'utilisation de ciment afin de diminuer la présence de phase à bas point de fusion dans le système Al_2O_3-SiO_2-CaO. La description chimique d'un produit réfractaire ne suffit toutefois pas pour décrire son comportement général. La minéralogie est souvent bien plus influente sur la morphologie et la microstructure des matériaux. Elle affecte la cinétique des réactions aussi bien en terme de paramètre température que de temps. En conditions d'utilisation, les propriétés thermomécaniques des bétons sont directement reliées aux changements de phases en fonction de la température et du temps (De Jong & al., 1995).

Donc, même si des produits peuvent appartenir à une famille chimique donnée, la composition minéralogique est plus importante et détermine, entre autres, les propriétés au fluage et les données sur la réfractarité. Le comportement d'un matériau réfractaire dépend d'abord de ses matières premières.

2.1.3 Le domaine alumine – silice

Dans le domaine des matériaux réfractaires aluminosiliceux, les matières premières de base sont des minéraux naturels calcinés comme les argiles, les kaolins bauxitiques, les

bauxites et les silicates d'alumine, et des minéraux de synthèse comme les mullites et alumines électrofondues ou frittées. Les matériaux à base de silicate d'alumine comme l'andalousite ont par conséquent de nombreux produits concurrents. Suivant la teneur en alumine finale dans la composition des produits réfractaires, on peut distinguer deux types de concurrence, les produits à très haute ou à haute teneur en alumine.

2.1.3.1 Les très hautes alumines

L'alumine est l'oxyde d'aluminium Al_2O_3. Il apparaît dans la nature principalement sous forme d'hydroxydes, composants des minerais de bauxite et de latérite. Environ 85% des produits des bauxites extraites sont convertis en aluminium et environ 10% sont utilisés pour des applications non métalliques sous forme d'alumines diverses. Le processus de conversion est connu sous le nom de procédé Bayer. Les produits d'alumine existent sous différentes formes et puretés, tels que les produits hydratés, activés, à faible teneur en soude, réactifs, tabulaires ou électrofondus.

Les matériaux réfractaires à base d'alumine sont utilisés dans de nombreuses industries métallurgiques et céramiques. Pour suivre le développement de produits de qualité, la demande en produit réfractaire s'est orientée vers les produits à haute performance tels que les bétons à haute alumine. Ces bétons sont essentiellement composés d'alumine tabulaire et d'alumine électrofondue ou de mullite. À noter l'existence de deux types d'alumines électrofondues, les alumines blanches et brunes. Les premières sont directement obtenues par fusion d'alumine calcinée. Les secondes proviennent d'une fusion de bauxite séchée mélangée à du coke et des oxydes de fer permettant d'éliminer une partie des impuretés. Les alumines électrofondues blanches ont la plus forte teneur en alumine, de plus faibles teneurs en impuretés et des porosités apparentes supérieures.

Le développement des bétons avancés, incluant les bétons à basse teneur en ciment et les bétons autocoulants, dépend largement de l'utilisation d'alumines réactives, calcinées et

de leur dispersion. Celles-ci permettent d'optimiser les propriétés de coulabilité et les résistances mécaniques des produits.

2.1.3.2 Les hautes teneurs en alumine

La bauxite, composée d'hydroxydes d'aluminium et d'impuretés (silice, oxyde de fer et de titane), est utilisée dans les bétons à haute alumine sous sa forme calcinée. Par cuisson, elle se transforme en alumine plus ou moins pure avec une forte variation volumique. À comparer les propriétés des produits à base de bauxite et d'andalousite, il faut souligner le bien meilleur comportement des briques d'andalousite au fluage et leur plus faible conductivité thermique.

La kyanite, minéral silico-alumineux, peut être utilisée sous deux formes: brute ou calcinée. Les principaux secteurs industriels concernés par ce produit sont l'industrie sidérurgique (source primaire de mullite utilisée comme substitut direct) et celle des céramiques (porcelaines, revêtement de fours, isolateurs de haute tension, fibres, etc.)

2.1.4 Les utilisations industrielles

La sidérurgie est le plus gros consommateur de produits à base de mullite principalement frittée. Sa réfractarité, ses hautes résistances au fluage et aux chocs thermiques sont très élevées. Les produits mullitiques sont essentiellement utilisés dans les poches tonneau, les poches de coulées et les fours de réchauffe. D'une manière générale, ces produits de type monolithique sont de plus en plus convoités au détriment des produits façonnés.

Les industries de l'aluminium et de la pétrochimie sont les secondes plus grandes consommatrices de matériaux à base de mullite. Les propriétés recherchées sont principalement sa résistance à la corrosion et aux chocs thermiques.

Dans l'industrie du verre, les produits à base de mullite frittée ou fondue sont utilisés en fonction de la sévérité de l'environnement, des traditions et des coûts. La résistance aux chocs thermiques, la résistance à la corrosion, les fortes résistances mécaniques à haute température et la résistance au fluage sont les qualités premières recherchées pour les produits utilisés.

En 1998, la consommation mondiale de produits de mullite fondue est estimée à 20 kilotonnes par an. Celle des produits frittés est de 500 à 600 kilotonnes par an. La consommation des produits de silicates d'alumine, minéraux précurseurs de mullite est estimée à 400-500 kilotonnes par an.

La consommation des produits réfractaires a fortement évolué ces deux dernières décennies. Le développement technologique des matériaux non façonnés a forcé l'intérêt commercial. D'une manière générale le marché des réfractaires est en déclin. L'obtention de produits de meilleure qualité permet grandement d'expliquer cette évolution. Pour ne prendre que l'exemple du Japon et de l'Allemagne, l'étude de la consommation des réfractaires (produits façonnés et non façonnés) en kilogrammes par tonne d'acier produit de 1983 à 1993 montre une chute totale de 28%. La variation pour les produits façonnés est de −14% alors que celle des produits façonnés est de −40% (Buhr & al., 1996). La consommation des produits non façonnés au Japon a été pour la première fois supérieure à celle des produits façonnés au tout début des années 90.

En ce qui concerne les produits à base d'andalousite, différentes propriétés la rendent intéressante dans le cadre d'utilisations réfractaires. En général, les matériaux à base d'andalousite sont entre autres reconnus pour leur habilité à former de la mullite par calcination, leur réfractarité, leurs variations volumiques, leur résistance au fluage, leurs résistances aux chocs thermiques et à l'abrasion, leur faible conductivité thermique, et une calcination non requise avant utilisation. Jusqu'alors l'andalousite a été utilisée comme source de granulats dans les produits réfractaires façonnés et non façonnés.

Quelques utilisations typiques d'andalousite comme granulats dans des matériaux réfractaires en sidérurgie sont: des briques à teneur en alumine entre 50% et 65%pds pour des poches de coulées, des revêtements de répartiteurs, des voûtes de fours à arc électrique, des briques d'alumine – graphite pour des fonds de poches, des bétons d'andalousite / carbure de silicium pour les poches tonneau, des bétons d'andalousite / chrome utilisés dans des poches de transfert. Des expériences industrielles concernent le développement de matériaux à base de corindon, andalousite et bauxite pour des lances monolithiques utilisées pour l'injection d'argon et la désulfuration. (Starnawska-Gaweda & al., 1994). Des briques d'andalousite sont aussi utilisées pour le fond de poches d'acier (Knierim & al., 1996). De Jong & al. (1995) et Buhr & al. (1996) soulignent le développement des matériaux réfractaires monolithiques à travers l'utilisation de bétons à base d'andalousite et de bauxite pour des poches de coulées et des poches tonneau. L'utilisation de béton contenant de l'andalousite à base teneur en oxyde de fer est toutefois limitée vis-à-vis de laitiers à forte teneur en CaO comparativement à des bétons à base de spinelle. L'andalousite est de même utilisée dans d'autres types d'industries, comme dans certaines zones des fours des cimenteries, dans certaines parties du revêtement de fours pour les industries de l'aluminium, du cuivre, du verre, de la pétrochimie ou des céramiques.

2.1.5 Les classes des produits bétons

2.1.5.1 La classe à haute teneur en alumine

Il existe différentes classifications reposant sur la composition et la procédure de mise en place des bétons. La classification ASTM sur les matériaux réfractaires établit des normes selon la composition minéralogique et la procédure de mise en place. Ainsi on trouve entre autres la classe des bétons réfractaires (ASTM C401-89), les réfractaires de mullite (ASTM C467-84(1988)). La classification ISO établit une première sélection sur la forme des produits comme le standard ISO 1927-1984 pour les matériaux réfractaires non façonnés (denses ou isolants). Cette norme différentie la composition chimique du

produit en classes, telles que la classe I pour les matériaux dont la teneur en alumine est supérieure ou égale à 45%pds, la classe IV étant pour les matériaux basiques.

2.1.5.2 La teneur en ciment

L'existence de phases à bas point de fusion dans le système Al_2O_3-SiO_2-CaO a poussé à réduire la quantité de ciment depuis une trentaine d'années afin d'améliorer les performances à haute température des bétons. Le développement de bétons à basse teneur en ciment (BTC), à ultra basse teneur en ciment (UBTC), et sans ciment (SC) ont été les étapes logiques pour réduire la formation de phases liquides à partir de 1300°C lorsque des matières premières contenant de la silice comme la bauxite, l'andalousite, les argiles et la mullite sont utilisées. Exemple de phase à faible point de fusion: anorthite $CaAl_2Si_2O_8$ (T_f^o = 1500°C). Les bétons BTC et UBTC se distinguent des produits conventionnels par l'utilisation de fines particules pour remplacer le ciment, telles que des alumines fines (Mathieu & al., 1993; Banerjee & al., 1995). Tous les systèmes sans ciment utilisent des liants hydrauliques tels que l'alumine hydratable et la microsilice. D'une manière générale, après séchage ou après cuisson à températures intermédiaires, les bétons SC possèdent de faibles propriétés mécaniques. La combinaison de ciment avec de la microsilice entraîne la formation de la phase CaO-Al_2O_3-SiO_2 (CAS), ce qui améliore les propriétés à températures intermédiaires (Richter & al., 1996). Sans ciment, une réaction similaire entre la microsilice et l'alumine hydratable peut aussi intervenir mais les liaisons sont plus faibles. D'autre part, l'utilisation de ciment peut permettre de diminuer la quantité d'eau de gâchage et ainsi diminuer la porosité (Richter & al., 1996).

La norme ASTM C401 définit les différentes classes de bétons en fonction de leurs teneurs en chaux. Ainsi, un béton BTC a une teneur en CaO comprise entre 1.0-2.5%pds, et un béton UBTC a une teneur inférieure à 1.0%. Cela correspond pour un ciment à 80%pds d'alumine à des teneurs en ciment entre 5 et 12%pds pour les BTC et inférieures à 5%pds pour les UBTC. Les bétons sans ciment ne doivent pas contenir de ciment et doivent avoir des teneurs totales en CaO inférieures à 0.2%pds.

2.2 CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES

Les propriétés des matériaux réfractaires monolithiques sont directement reliées à différents facteurs physiques et technologiques. Elles sont entre autres dépendantes des conditions de fabrication, du choix des matières premières (caractéristiques physico-chimiques), et des procédures d'évaluation.

2.2.1 La fabrication d'un béton réfractaire

La confection des produits réfractaires monolithiques doit se faire à partir de considérations majeures suivantes: le choix des matières premières, le type d'application, les moyens de fabrication et de tests. Dans la plupart des cas, les objectifs visés doivent être considérés comme un compromis entre différentes propriétés du matériau.

Pour les bétons, lors du séchage, l'eau résiduelle se transforme en vapeur et est évacuée à travers les pores ouverts. Lors de la génération de la vapeur, si le taux d'évaporation est supérieur au taux d'évacuation, la pression de vapeur dans le matériau induit des contraintes. Des fissures en résultent et éventuellement une explosion. Il faut par conséquent réduire la pression de la vapeur dans le matériau. La perméabilité, la résistance avant cuisson et les conditions de séchage et de mûrissement (temps et température) sont importantes. À noter, de façon contradictoire, qu'un béton avec une faible perméabilité est favorable pour une meilleure résistance à l'attaque de l'acier liquide ou du laitier.

Le procédé de fabrication du produit réfractaire est évidemment très influent sur son comportement général. La confection d'un béton réfractaire se présente en quelques étapes successives. Que ce soit à l'échelle de laboratoire ou de l'industrie, chacune d'entre elles doit être réalisée dans le but de minimiser les dégradations des propriétés ultérieures du matériau.

L'évolution des connaissances empiriques et théoriques des matériaux permet de prédire les propriétés finales d'un produit en fonction de différentes caractéristiques initiales. Ainsi, dans le contexte d'une application industrielle d'un béton réfractaire, il est possible d'établir des domaines de sélection pour les différents paramètres de base. Le premier critère concerne la chimie du matériau (composition générale acide ou basique). Par la suite, le choix du mode de mise en place permet d'avoir une idée sur la distribution granulométrique des particules et sur le type de liants. Dans le cas d'un béton réfractaire, cela revient à sélectionner les tailles des matières premières sur l'ensemble de la distribution granulométrique. Le choix du type de liant (chimique, hydraulique ou mixte) est principalement évalué en fonction des propriétés thermomécaniques finales désirées.

Le malaxage des matières premières (granulats, fines particules, liants, additifs) se fait initialement à sec puis avec ajout d'eau de gâchage dans le cas de liants hydrauliques. Une fois obtenue une consistance suffisante, le béton est mis en place par différents procédés avec ou sans vibrations. Les propriétés mécaniques et physiques du béton se développent dès l'ajout de l'eau. La teneur en eau totale est un des facteurs déterminant sur le comportement mécanique du matériau. Avant cuisson, le matériau est conservé sous conditions contrôlées afin de permettre une hydratation et un mûrissement adéquat des phases liantes.

Les performances d'un matériau réfractaire reposent en fait sur cinq éléments principaux, la qualité des matières premières, la distribution granulométrique afin d'assurer un bon empilement des particules, de bonnes techniques de mise en place, un choix judicieux du type de liants et un traitement thermique de cuisson adéquat.

2.2.2 Les granulats

Les granulats sont généralement des matières premières synthétiques ou semi-synthétiques. L'utilisateur sélectionne ses matériaux principalement de par leur chimie. La taille des grains est aussi importante. L'utilisation de gros grains peut, par exemple,

améliorer la résistance à la propagation des fissures. Lors d'applications industrielles, il est aussi important de considérer la méthode de mise en place. La distribution des tailles granulométriques joue un grand rôle dans ce cas. De même, la forme des granulats influence de nombreuses propriétés des bétons réfractaires. La première conséquence du facteur de forme des grains se trouve au niveau de l'efficacité de l'empilement des particules lors de la mise en place. Le comportement rhéologique des bétons est affecté. Ces propriétés physiques des mélanges étant intimement liées aux propriétés mécaniques des matériaux réfractaires, les résistances mécaniques à la rupture ainsi que le comportement au fluage seront différents selon la sphéricité des grains. Tel que le souligne Ishikawa (1993), l'utilisation de particules cylindriques peut améliorer les résistances à la rupture. Mais l'utilisation de particules sphériques permet d'obtenir une meilleure densification avec un meilleur impact sur les propriétés sauf pour l'énergie de rupture.

2.2.3 Les fines particules

Le frittage est une opération de fabrication qui permet de créer un matériau cohérent à partir d'ensemble de particules plus ou moins fines sous l'influence d'une élévation de la température en restant inférieure à la température de fusion. La force motrice du frittage est la minimisation de l'énergie totale du système par l'élimination des interfaces solide - vapeur. Cela revient essentiellement à minimiser l'énergie de surface totale en créant le plus d'interfaces solide – solide. Le frittage s'effectue par transport de matière en phase vapeur, solide ou visqueuse pouvant entraîner des variations de la géométrie et de la taille des particules, et une variation de la configuration de la porosité. Le transport de matière étant régi par les différences de pression et d'énergie libre le long des surfaces courbes, le rayon des particules devient un facteur déterminant dans l'efficacité du procédé. Le frittage permet en fait d'obtenir les liaisons dites céramiques, à différencier des liaisons hydrauliques obtenues à températures ambiantes et des liaisons chimiques et organiques obtenues à température moyenne ($T < 800°C$). Ce processus a un rôle essentiel sur les propriétés physiques des matériaux réfractaires.

2.2.4 Les propriétés physiques

Deux des propriétés physiques importantes pour la caractérisation d'un matériau réfractaire sont sa porosité et sa densité.

2.2.4.1 La porosité

Un solide, surtout un matériau réfractaire, n'est jamais tout à fait dense dans l'intégralité de son volume. Il contient des vides ou pores. La porosité est constituée de différents types de pores, les pores ouverts et les pores fermés. Suivant le type de fluide utilisé pour caractériser la porosité, il peut même arriver de définir des pores semi-ouverts dans le sens où leur accessibilité dépend de la mouillabilité du fluide. La porosité réelle est le rapport du volume de l'ensemble des pores sur le volume total de l'échantillon. La porosité apparente n'inclut que les pores ouverts dans le volume considéré. La porosité est une propriété étroitement reliée au procédé de fabrication utilisé, à la distribution granulométrique et au traitement de cuisson. Dans le cas des bétons réfractaires, elle découle en majeure partie de l'utilisation d'eau de gâchage utilisée pour hydrater les liants et pour améliorer la consistance. Le traitement de cuisson réfère essentiellement à l'étape de frittage et de la génération de fissures due au comportement des matières premières en fonction de la température. La porosité apparente est très significative en regard à l'ensemble des propriétés thermiques, mécaniques et chimiques d'un réfractaire. Les pores doivent être considérés avant tout comme des défauts, des points de faiblesse dans la structure du matériau. Ils affectent négativement, entre autres, les propriétés mécaniques.

2.2.4.2 L'interface matrice – granulats

Une autre propriété reliée à la porosité est la distribution de la taille des pores. Elle peut donner une idée sur la taille des liaisons dans la matrice, et entre la matrice et les plus grosses particules.

Les bétons, pour des applications réfractaires ou en génie civil, sont en fait des matériaux composites. Trop souvent ils sont seulement considérés comme un ensemble matrice – granulats. Pourtant, l'essentiel des propriétés mécaniques repose sur la qualité de l'interface entre les grains et les fines particules constituée par les liaisons hydrauliques avant cuisson ou céramiques après cuisson. De nombreuses liaisons fines entre les grains et la matrice apporteront de meilleures propriétés face à la propagation des fissures. Une microstructure plus dense ralentira la dissolution lors d'attaque corrosive. Par conséquent même si la microstructure d'un matériau réfractaire ne se mesure pas, elle n'en demeure pas moins une indication importante sur son potentiel thermomécanique et thermochimique.

2.2.4.3 La densité

La masse spécifique d'un solide est reliée à ses compositions chimique et minérale, et à sa texture. Il existe différents termes pour la caractériser. Essentiellement la masse spécifique d'un matériau est le rapport de son poids sur son volume. Ce rapport peut être ramené à la densité de l'eau pour une température donnée pour obtenir la densité. Il existe en fait différentes densités suivant le volume pris en compte dans le rapport. Un matériau contient nécessairement des pores qui peuvent être ouverts (accessibles par un fluide) ou fermés (non accessibles). Pour mesurer la densité réelle, l'ensemble des pores est exclu dans le volume du solide. La densité apparente ne prend en compte que la porosité ouverte, alors que la densité en vrac englobe tous les pores. Dans le cas des matériaux réfractaires, les densités apparente et réelle donnent des informations intéressantes pouvant être reliées au comportement thermique et mécanique.

2.2.5 Les propriétés thermiques

De part les fortes variations de température en condition d'utilisation, la réponse d'un matériau réfractaire à une fluctuation de température est importante. Dans une approche globale, l'expansion thermique, la conductivité thermique et les variations

dimensionnelles permanentes sont à déterminer. L'expansion thermique est la mesure de la variation volumique par degré de température. À l'échelle d'un échantillon de béton, la variation concerne l'ensemble de solide pris comme homogène. Elle permet de juger de la dégradation interne par l'évolution de contraintes internes dues à des différences de coefficients de dilatation entre les matières premières.

2.2.6 Les propriétés d'élasticité

Les théories portant sur l'étude des comportements mécaniques des matériaux céramiques réfractaires, qu'ils soient mono ou polycristallins, mono ou polyphasés, n'ont guère été développées de part la complexité des systèmes. La réponse d'un solide à une contrainte appliquée est tout d'abord de se déformer, et si la contrainte est supérieure à la résistance du matériau, de se fracturer. Les catégories de comportements mécaniques sont généralement définies en fonction des modes de déformation et de rupture. Différents types individuels de comportement permettent de décrire approximativement le comportement réel des solides dans une gamme donnée de temps et de température. Cependant un solide réel peut exhiber différents types de comportements mécaniques simultanément.

2.2.6.1 Différents comportements

Dans le cas de matériaux réfractaires, les propriétés mécaniques restent primordiales dans le contexte de structures portantes. L'évaluation du comportement mécanique d'un matériau permet de caractériser la relation entre les déformations et le type de chargement appliqué. Les contraintes peuvent être d'origine thermique ou mécanique. Les déformations peuvent être de nature élastique, inélastique, plastique, réversible ou irréversible, permanente, et être fonction du temps. Les matériaux réfractaires mettent en jeu différents schémas de réponse selon leur état (ex: à vert, cuit) et leurs conditions d'opération (ex: température, temps). Ils peuvent être considérés soit comme des matériaux fragiles, soit comme des matériaux pseudo-ductiles. Avant cuisson, les bétons

sont modélisés par un comportement linéaire non élastique. L'aspect non linéaire provient de la microfissuration dans le matériau. Après cuisson, les produits réfractaires contenant essentiellement des liaisons céramiques, sont considérés comme des matériaux fragiles à basse température. Ils se rompent une fois que la contrainte dépasse la résistance à la rupture. À haute température, le comportement mécanique devient inélastique à cause de transformations de phase, d'affaiblissement des liaisons céramiques, et autres. La rupture s'accompagne fréquemment d'une déformation permanente issue de la présence de phases vitreuses dans la matrice.

Une déformation élastique est définie par un rétablissement complet et instantané de la déformation quand la contrainte est annulée. Un comportement élastique peut être une bonne approximation pour beaucoup de céramiques à température ambiante. Toutefois de nombreuses autres montrent une déformation résiduelle après application d'une contrainte, même à température ambiante.

D'autre part, la déformation élastique peut être une fonction non linéaire de la contrainte. En fait, tous les solides montrent des degrés de non-linéarité dans la courbe contrainte – déformation. Toutefois l'écart à la linéarité est souvent négligé. En général, la rupture de céramiques sous contrainte uniforme et à température ambiante, est soudaine et complète. Cependant pour un même matériau, la contrainte maximale à la rupture peut varier en fonction des échantillons. Ceci est une première preuve de l'importance des défauts comme source de rupture. Différents échantillons possèdent des défauts ayant des influences différentes sur les résistances. Ainsi le domaine de la mécanique de la rupture est en étroite relation avec le comportement des défauts. Cette relation est d'autant plus forte pour des applications aux bétons réfractaires, dont la concentration et les caractéristiques des défauts sont encore plus influentes.

Une autre catégorie de comportement implique des déformations permanentes de plus large amplitude, superposées aux déformations élastiques. Un cas important est la

déformation visqueuse des liquides. Les verres et les céramiques polycristallines à grains fins se comportent à haute température comme des liquides très visqueux.

Un autre type de déformation permanente est la déformation irréversible de type fluage. Ce dernier type de déformation permanente a lieu à une température T, telle que $T \geq 0.6T_a$ avec T_a la température d'apparition d'une phase liquide (au moins 5% de liquide au total). Dans ce cas, la déformation permanente peut s'initier dès l'application de la contrainte. Le taux de déformation diminue dans les premiers temps, puis la déformation continue jusqu'à la rupture.

2.2.6.2 Modélisation de l'élasticité

Pour des températures au moins inférieures de moitié à la température de fusion, les céramiques sous charge sont considérées comme ayant un comportement élastique linéaire. Ceci est généralement pris comme une bonne approximation. Mais de nombreux matériaux, notamment réfractaires, montrent une réponse mécanique non linéaire jusqu'à la rupture. Ces écarts à la linéarité sont considérés comme provenant de contraintes internes résiduelles (Henderson & al., 1997).

Les propriétés élastiques des matériaux permettent de caractériser les forces des liaisons atomiques. L'élasticité d'un matériau s'identifie à la proportionnalité entre une contrainte appliquée et la déformation correspondante. Les modules d'élasticité d'un matériau réfractaire dépendent de sa composition minéralogique et de sa texture incluant les caractéristiques des grains de matières premières et de la porosité. Dans le cas général, il est souvent important de spécifier le caractère isotropique ou anisotropique des matériaux pour parler des propriétés élastiques. L'avantage des matériaux réfractaires est qu'ils peuvent être considérés comme des matériaux isotropes à partir d'une échelle de l'ordre du centimètre. On définit alors deux modules d'élasticité principaux, le module d'Young, et le module de cisaillement.

Avant cuisson, le comportement non élastique des produits réfractaires est évalué par la mesure d'un module moyen. L'effet de la texture se retrouve dans la mesure du module dynamique d'élasticité par la méthode des ultrasons, le plus commun. Le module d'élasticité statique permet d'inclure en plus les effets de non linéarité entre la contrainte et la déformation pour obtenir un comportement plus macroscopique.

2.2.6.3 Variation des constantes élastiques avec la température

Les constantes élastiques diminuent généralement en augmentant la température. Une équation empirique a été proposée (Wachtman & al., 1961) pour différents oxydes permettant de relier le module d'Young à la température. Elle s'écrit:

$$E = E_0 - bT.\exp(-T_0/T) \qquad \text{(Équation 2.1)}$$

avec: E_0: module d'Young à T=0°K, b et T_0: constantes empiriques.
Hillig (1993) apporte d'autres indications sur les valeurs des propriétés mécaniques dont le module d'élasticité à haute température. Il formule une nouvelle équation:

$$\frac{E(T)}{E(T_0)} = \frac{1 - kX^n}{1 - kX_0^n} \qquad \text{(Équation 2.2)}$$

avec: X: température réduite (T/T_{fusion}), T_0: température ambiante, n et k: constantes.
Pour les céramiques polycristallines, la variation avec la température est de la même forme, avec la superposition d'un mécanisme supplémentaire. Il faut en effet tenir compte des particularités mécaniques aux joints de grains. On observe une rapide diminution des modules d'élasticité, due au ramollissement et au glissement le long des joints de grains.

D'autre part, des études (Venkateswaran & al., 1988; Hasselman & al., 1992) ont montré que le module d'Young peut varier en fonction du temps à haute température. En effet, une croissance de microfissures va provoquer une diminution du module d'élasticité provoquant d'ailleurs un écart significatif par rapport au cas de la déformation linéaire. Il

faut de plus souligner que les variation des modules d'élasticité en fonction de la température sont en relation avec la composition minéralogique et les transformations des phases présentes.

2.2.6.4 Variation en fonction de la porosité

Pour un module de Poisson donné, la variation du module d'élasticité par considération de pores fermés dans une matrice continue, peut se représenter par:

$$E = E_0\left(1 - 1.9P + 0.9P^2\right) \qquad \text{(Équation 2.3)}$$

ou $$E = E_0 \exp(-BP) \qquad \text{(Équation 2.4)}$$

avec: P: la porosité, E_0: le module sans porosité, B: constante.

La diminution des propriétés mécaniques des matériaux réfractaires peut découler non seulement de l'apparition de porosité lors de la fabrication par frittage, mais aussi par l'apparition de microfissures. Ces microfissures sont entre autres fonctions de la taille des grains. D'une manière générale, les différents paramètres structuraux d'un matériau influent directement sur l'ensemble des propriétés mécaniques.

2.2.7 Les propriétés mécaniques

L'aspect principal des propriétés mécaniques d'un matériau relève de sa résistance à la rupture. Cela correspond à l'étude du comportement des défauts et de leur influence sur la réponse de ce matériau soumis à une sollicitation mécanique.

2.2.7.1 Approche théorique

L'application d'une contrainte sur un solide va initialement provoquer une déformation réversible élastique qui sera suivie soit par une rupture avec ou sans déformation plastique.

Les équations théoriques sont:

$$\begin{cases} \sigma_{th} = \left(\dfrac{E\gamma}{a_0}\right)^{1/2} \\ \tau_{max} = \dfrac{b\mu}{2\pi h} \end{cases} \qquad \text{(Équation 2.5)}$$

avec: a_0: distance inter atomique. E: module d'Young, γ: énergie de surface. μ: module de cisaillement. b: distance dans le direction de cisaillement. h: distance entre les plans cisaillés.

La présence de défauts dans les solides fragiles perturbe l'approche théorique. Ainsi le niveau réel de contrainte de traction pour lequel un matériau va rompre par destruction des liaisons atomiques est estimée approximativement à $E_{théorique}/10$. Ces écarts aux valeurs théoriques s'expliquent par l'effet local d'amplification du champ de contraintes aux extrémités des défauts présents dans les solides.

Les variations des mesures de résistance peuvent facilement être de ±25% autour de la moyenne dans les matériaux fragiles. Les propriétés mécaniques de tels matériaux sont alors soumises à une grande variabilité. Les défauts, leur forme, et leur propagation deviennent des critères fondamentaux.

2.2.7.2 Modélisation de la rupture

La théorie de Griffith est basée sur des considérations énergétiques. Le traitement de la rupture repose sur la conservation de l'énergie, avec équilibre entre l'énergie consommée pour la création de nouvelles surfaces et de l'énergie élastique libérée par la propagation de la fissure. De manière équivalente, on peut traiter la mécanique de la fracture non plus en faisant appel à une approche basée sur l'énergie, mais plutôt sur l'analyse des contraintes. Il s'agit du modèle d'Irwing. Irwing finalise une écriture avec l'utilisation de facteurs d'intensité de contrainte avec K_{IC}: facteur d'intensité de contrainte critique. K_{IC}

peut dépendre de la longueur de la fissure. On fait alors référence au comportement en courbe en R. D'autre part, il est possible d'observer des propagations lentes des fissures dans les céramiques pour des valeurs de K_I inférieures à K_{IC}.

2.2.7.3 Compression et autres modes de rupture

S'il est bien établi la rupture fragile en tension se propage de façon instable quand l'intensité de la contrainte au front de fissure dépasse une valeur critique, la mécanique de la rupture fragile en compression semble être plus complexe. Les fissures en compression tendent à se propager de façon stable et à changer de direction par rapport à leur orientation initiale pour s'orienter parallèlement à la direction de la contrainte appliquée. La rupture n'est alors pas provoquée par la propagation instable d'une seule fissure comme dans le cas de la tension, mais par la lente extension et le pontage de plusieurs fissures pour former une zone endommagée. Ainsi, ce n'est pas la taille de la plus longue fissure qui est importante, mais la taille de la fissure moyenne, C_{moy}. La contrainte de compression à la rupture est alors donnée par:

$$\sigma_{rupture} \approx Z.\frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi c_{moy}}} \qquad \text{(Équation 2.6)}$$

avec: Z: une constante; K_{IC}: facteur d'intensité de contrainte.

En ce qui concerne les cas de rupture sous contraintes multiaxiales, cela fait intervenir des couplage de mode de chargement. La situation est alors beaucoup plus complexe.

2.2.8 Les résistances mécaniques des matériaux réfractaires

Le module de rupture à froid (CMOR) est la principale propriété mécanique utilisée pour caractériser la résistance en traction des matériaux réfractaires. Il permet en fait de mesurer la charge transversale maximale applicable avant fracture. En fait le champ de contraintes résultant de l'application d'une force en flexion inclut un zone soumise à de la traction et une en compression. La résistance en traction d'un béton est typiquement

plus faible que celle en compression. Cela découle directement du fait qu'une fissure se propage d'autant plus facilement lorsque les bords de la fissure s'écartent. La résistance à la compression est mesurée par la résistance à l'écrasement. Le CMOR permet donc d'avoir une idée sur la nature et la qualité des liaisons internes et par conséquent sur la résistance mécanique d'une structure de revêtement.

2.2.8.1 Effet de la porosité

La plupart des céramiques polycristallines, de part leur mode de fabrication par frittage en phase liquide ou solide contiennent un grand nombre de défauts. Ces défauts peuvent aussi bien être internes ou en surfaces, générés lors de la fabrication, de l'usinage, ou de la mise en service. Dans le domaine des céramiques, les principaux défauts sont les pores. La présence de pores est très néfaste, non seulement parce qu'ils réduisent la surface réelle sur laquelle la charge est appliquée, mais surtout parce qu'ils agissent comme concentrateurs de contraintes. Il a été montré d'une manière empirique que la porosité est reliée aux résistances par la relation:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-BP} \qquad \text{(Équation 2.7)}$$

avec: P: la porosité en fraction volumique, σ_0: la résistance sans porosité, B: la constante fonction de la distribution et de la morphologie des pores.

Habituellement les concentrations de contraintes associées aux pores sont insuffisantes pour provoquer la rupture, le rôle des pores devenant indirect. La rupture est en fait due à la présence d'autres défauts à proximité ou en prolongement des pores, tels que des fissures. Les pores sont alors traités comme des défauts initiateur de rupture avec des fissures annulaires dans un plan diamétrale.

Les mesures de résistances d'une série d'échantillons céramiques nominalement identiques produisent typiquement des dispersions dans les résultats. Qualitativement cette dispersion peut s'expliquer par la variabilité dans la taille et distribution des fissures responsable de la rupture. L'existence de cette dispersion a des conséquences

importantes. La première concerne le fait que la résistance sécuritaire pratique soit bien inférieure à la résistance moyenne mesurée. D'autre part, la probabilité de rupture d'un gros échantillon est plus grande que pour un petit échantillon sous la même contrainte, la probabilité d'avoir une fissure critique étant plus grande.

2.2.8.2 Effet de la taille des grains

La résistance des céramiques montre d'une manière générale une corrélation inverse avec la taille moyenne des grains. Toutefois pour des céramiques à grains très fins, les résistances deviennent relativement insensible à la taille des grains (Barsoum, 1997).

2.2.8.3 Effet de la température sur la résistance

Le module de rupture à haute température (HMOR) permet d'obtenir d'autres renseignements que le CMOR. Sa mesure permet d'inclure les effets des transformations de phase avec apparition d'un état plastique dû, entre autres, au ramollissement des phases vitreuses. Cela permet de connaître les températures maximales d'utilisation d'un matériau. Indirectement par l'influence des phases vitreuses sur le HMOR, il est possible d'avoir une idée sur la résistance à la corrosion à haute température. Les valeurs de module de rupture à haute température indiquent la résistance réelle en condition d'utilisation et corrèlent les informations entre la réfractarité sous charge, la résistance à l'abrasion et la stabilité générale du système. Les résistances à haute température sont particulièrement utiles pour prédire les performances des réfractaires pour des applications comme les zones d'impact dans les poches.

L'effet de la température sur les résistances des céramiques dépend cependant de plusieurs facteurs, tels que l'atmosphère.

Osendi & al. (1996) ont observé les mécanismes de rupture en fonction de la température de matériaux mullitiques denses. Si le comportement à la rupture à

température ambiante dépend de la distribution de la phase vitreuse, le comportement à haute température dépend de la nature de la phase vitreuse devenue plus ou moins visqueuse selon la présence d'impuretés, telles que les alcalins. Osendi & al. notent ainsi une décohésion des grains avec migration du liquide dans les mullites avec de faibles viscosités du liquide, et des glissements aux joints de grains pour des viscosités de liquide plus élevées.

D'un point de vue quantitatif, des traitements statistiques, des essais non-destructifs ou essais probatoires sont utilisables pour estimer la fiabilité d'une structure céramique.

2.2.8.4 Traitements statistiques des résistances

On peut décrire la distribution en résistance d'une céramique par de nombreux formalismes. Le plus largement utilisé est la distribution de Weibull.
L'approche de Weibull est basée sur deux arguments:

① résistance moyenne liée au concept du maillon le plus faible,

② hypothèse d'une forme pour la fonction de distribution.

L'argument du maillon le plus faible correspond à l'idée que la propagation critique de n'importe quel défaut mènera à une rupture totale, et que la distribution des défauts dans tout le volume est homogène. La probabilité de non-rupture d'un échantillon en normalisant le volume, est donnée par:

$$\begin{cases} P_{nr} = \exp\left[-\dfrac{V}{V_0}\left(\dfrac{\sigma-\sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad \text{pour} \quad \sigma > \sigma_u \\ \text{et} \\ P_{nr} = 1 \quad \text{pour} \quad \sigma \leq \sigma_u \end{cases} \qquad \text{(Équation 2.8)}$$

La fonction de distribution a alors trois paramètres empiriques: m, σ_u, σ_0.

σ_u est le seuil sous lequel la probabilité de rupture est nulle. Pour les céramiques, on prend souvent $\sigma_u = 0$ pour une plus grande sécurité. On parle alors d'une distribution de Weibull à deux paramètres. m est le module de Weibull. σ_0 est un paramètre de normalisation. Dans le cas où la contrainte varie en fonction de la position, la distribution de Weibull prend une forme intégrale:

$$P_{nr} = \exp\left[- \int \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \qquad \text{(Équation 2.9)}$$

Cette forme est par exemple adoptée dans le cas de tests en flexion.

D'après la distribution de Weibull, on peut faire ressortir les effets de la taille et de la géométrie des échantillons sur les résistances. En prenant la même probabilité de non-rupture pour deux échantillons de volume V_1 et V_2 sous des contraintes σ_1 et σ_2, on obtient:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/m} \qquad \text{(Équation 2.10)}$$

Le point découlant est que si le volume augmente, ou le module de Weibull diminue, la résistance de rupture probable sera plus faible.

2.2.8.5 Limite de ces approches statistiques

Ces théories basées sur le concept de maillon le plus faible ont toutefois l'inconvénient de reposer sur des hypothèses très restrictives. Elles peuvent perdre rapidement leur validité. C'est le cas quand une microfissure se propage avec une bifurcation, ce qui diminue le facteur d'intensité de contrainte. Une telle fissure peut alors cesser d'être activée. Elle participe néanmoins à un endommagement progressif du matériau, mais l'hypothèse du maillon le plus faible n'est pas utilisable. D'autres théories ont alors été établies permettant de calculer une probabilité d'endommagement en fonction de la répartition des tailles des microfissures, en supposant que leur orientation est aléatoire.

Un autre cas où ces théories sont en échec est celui où les microfissures se propagent, mais s'arrêtent en rencontrant un obstacle qui les stabilisent. C'est ce qui se passe dans les bétons de génie civil, et dans certaines céramiques comme les bétons réfractaires. Toutefois même si les bétons ne se comportent pas exactement comme un matériau strictement fragile, les théories construites pour des matériaux fragiles peuvent quand même être exploitées (Sentler, 1984; Mihashi, 1984; Margetson & al., 1984).

Dans le cas d'études de distributions multiples de défauts, en surface ou en volume, la probabilité de rupture n'est plus décrite par une distribution simple de Weibull, mais par une combinaison de distributions. Danzer (1992) a ainsi établi une nouvelle fonction de distribution de la résistance mécanique pour des matériaux fragiles avec une distribution inhomogène de différents types de défauts. La probabilité de rupture est donnée par:

$$P_{rr} = 1 - \exp\left[-\left\langle N_{c,S} \right\rangle\right] \qquad \text{(Équation 2.11)}$$

avec: $\left\langle N_{c,S} \right\rangle$: le nombre de défauts critiques moyen dans l'échantillon de taille S.

La statistique de Weibull devient alors un cas particulier de cette distribution particulière des défauts.

Pour finir, le traitement statistique assume généralement une non-interaction entre les défauts. Cela convient lorsque leur densité est faible. Dans le cas contraire, des considérations supplémentaires permettent d'obtenir une détermination du champ de contraintes résultant des interactions (Lam & al., 1991).

Ainsi, même si ces approches théoriques basées sur des traitements statistiques sont soumis à de nombreuses simplifications, elles permettent de mettre en évidence les principaux facteurs influant sur les mesures des modules de rupture et leur variabilité. Ces renseignements seront utiles pour le choix des tailles des échantillons lors des tests de modules de rupture à froid et à haute température, et pour leur mode de confection. La mise en place des bétons et le mode d'usinage des échantillons affectent en effet la présence et l'uniformité des défauts en surface et en volume.

2.2.9 Autres propriétés des matériaux réfractaires

Les matériaux réfractaires sont souvent caractérisés par des mesures de propriétés autres que mécaniques, physiques ou élastiques. Il s'agit de mesures, entre autres, de fluage, de résistances à la corrosion et aux chocs thermiques. Même si ces propriétés ne sont pas abordées dans la caractérisation de matériaux développés dans cette étude, un rapide aperçu permet de souligner certaines corrélations avec les propriétés déjà présentées.

2.2.9.1 Le fluage

Le fluage, mode d'endommagement à haute température, intervient via des déformations. Ces déformations dépendent, entre autres, des propriétés des phases vitreuses telles que la viscosité, fonction directe de la température et de la composition. Pour des matériaux réfractaires, l'obtention de hautes résistances passe par l'élimination complète des phases vitreuses, ce qui n'est pas toujours faisable. Une autre approche d'amélioration est de minimiser la mouillabilité et/ou la viscosité de la phase vitreuse par modification de sa composition. Bien souvent la viscosité est une propriété résultante de la composition et non un paramètre contrôlé. Ainsi, une certaine addition de SiO_2 en présence de liant alumineux dans des bétons à faible teneur en ciment ne semble pas provoquer d'augmentation de taux de déformations (Strothmann & al., 1995). Le fluage d'un matériau réfractaire est influencé par sa texture (porosité, taille et forme des grains), la minéralogie et la chimie des phases en fonction de la température. En fait, la taille et la forme des granulats ont une influence sur le comportement mécanique, notamment sur leur comportement à la fracture. Ishikawa (1993) a obtenu une meilleure densification avec l'utilisation de granulats sphériques ou cylindriques dans des bétons BTC, et de meilleures résistances, entre autres à la déformation, à haute température.

D'un point de vue spécifique, les matériaux réfractaires mullitiques sont reconnus comme ayant de bons comportements au fluage. Parmi les différentes sources de mullite, l'andalousite se démarque. Pour des bétons à base de bauxite, d'andalousite et d'une

combinaison des deux. Buhr & al. (1996) ont obtenu les résultats suivants pour la résistance au fluage à 1400°C, 24h, avec une charge de 0.2N/mm^2.

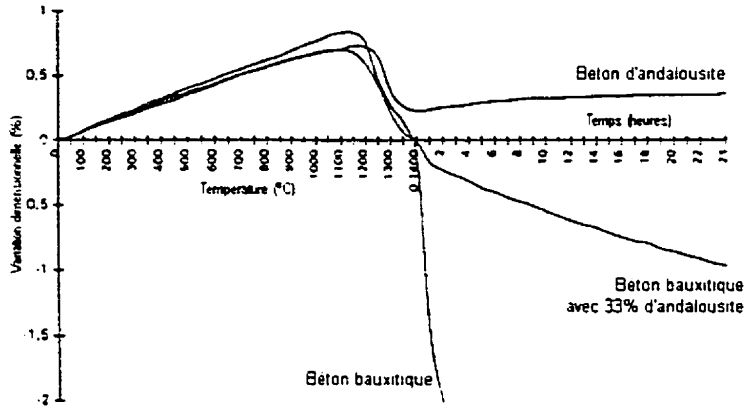


Figure 2.1: Exemple de courbe de fluage pour différents bétons à base de bauxite et d'andalousite à 1400°C avec une charge de 0.2N/mm^2 (Buhr & al., 1996).

Dans certaines conditions, la mullite se développe sous la forme de cristaux formant un réseau procurant d'excellentes résistances, notamment à haute température, par contrôle des déformations. Les cristaux mullitiques à allure d'aiguilles sont considérés comme étant à la base d'un mécanisme de déflexion des fissures (Matsuo & al., 1993) limitant le mécanisme de glissement aux joints de grains (Baudin & al., 1997; Dokko & al., 1977). Les propriétés de telles phases mullitiques sont toutefois sujettes à de sévères conditions expérimentales (Baudin & al., 1992; Osendi, 1992). Ohira & al. (1996) ont entre autres montré l'influence de la température de frittage sur la taille et la forme des grains, et la proportion de phase vitreuse. Ils obtiennent ainsi des résistances au fluage différentes mettant en jeu différents mécanismes de déformation.

2.2.9.2 Les chocs thermiques

De par ses utilisations, un matériau réfractaire est souvent soumis à des gradients de température. Ces gradients génèrent des contraintes internes pouvant provoquer la

fissuration. En relation avec les propriétés thermiques, l'optimisation de la résistance aux chocs thermiques se fait souvent au détriment des autres propriétés.

2.2.9.3 Les propriétés chimiques et thermochimiques

2.2.9.3.1 Les diagrammes de phases

La connaissance des diagrammes d'équilibre de phases est essentielle pour la compréhension du comportement des réfractaires surtout à haute température (présence de phase amorphe, transformation de phase, etc.). L'étude des équilibres de phases est l'étape initiale de caractérisation thermochimique d'un matériau en gardant à l'esprit la composante d'une réaction.

Les diagramme de phases sont une représentation de l'existence des phases à l'équilibre pour un système dans des conditions spécifiques de température, pression et composition. Une phase est définie comme une région du système dans laquelle les propriétés et la composition sont uniformes. En principe un diagramme de phases permet de déterminer:

- les phases présentes à l'équilibre.
- les compositions des phases présentes lors d'une chauffe ou d'un refroidissement.
- la fraction de chaque phase présente.
- la gamme de solubilité solide d'un élément ou d'un composé dans un autre.

2.2.9.3.2 La corrosion

Les produits réfractaires sont soumis à des contraintes thermochimiques et thermomécaniques d'intensités diverses. Il est souvent difficile d'évaluer lequel de ces procédés de dégradation est prédominant. La corrosion est souvent reconnue comme étant le mode de dégradation essentiel. Pour contrôler le phénomène de corrosion des

réfractaires, des outils permettent de prédire le comportement d'équilibre des matériaux avec le laitier, les gaz et l'acier: les diagrammes de phases, les modèles thermodynamiques pour la détermination qualitative et quantitative des phases présentes en fonction de la température. L'approche thermodynamique bien qu'indispensable est incomplète. La réaction entre le réfractaire et l'agent agressif doit être décrite en tenant compte aussi des aspects thermodynamiques (conditions d'équilibre) et des aspects cinétiques (taux de réaction, changement de la microstructure en fonction de la température).

2.3 CHOIX DES PROPRIÉTÉS POUR CARACTÉRISER UN BÉTON RÉFRACTAIRE

Le développement de nouveaux produits dépend de la qualité et de la pertinence des méthodes d'évaluation de leurs propriétés mécaniques. Cela permet d'avoir une idée moins biaisée du comportement des matériaux dans les conditions d'utilisation et de leur durée de vie. Parmi les mécanismes d'usure des matériaux réfractaires, les contraintes mécaniques jouent un rôle des plus importants surtout à haute température. À haute température, les effets des contraintes thermomécaniques peuvent entre autres accélérer les différents mécanismes tels que la corrosion, qui devrait plutôt être perçue comme une conséquence que comme la cause principale de la faible durée de vie des revêtements de matériaux réfractaires. Le comportement mécanique à haute température des bétons BTC et UBTC peut être évalué par des tests de fluage en prolongement d'essais de réfractarité sous charge et par les modules de rupture à haute température. De part la forte dépendance des propriétés mécaniques aussi bien avec la composition que les procédés de fabrication (teneur en eau, conditions de mélanges, conditions d'hydratation, etc.), les essais de fluage et de réfractarité sous charge peuvent paraître comme les plus pertinents pour évaluer les propriétés de la matrice.

Toutefois les modules de rupture à haute température permettent de tenir compte de l'ensemble de la structure des matériaux avec les défauts internes et superficiels (pores et

les fissures) et de tous les autres paramètres telles les compositions chimiques ou les propriétés physiques. Les valeurs mesurées ne représentent par conséquent pas uniquement le potentiel de la matrice des échantillons. Ils permettent d'évaluer la qualité des échantillons réalisés selon une procédure expérimentale donnée. Ainsi la comparaison de résultats de tests de HMOR entre diverses études doit être faite simplement pour obtenir un ordre de grandeur et non des valeurs caractéristiques. La caractérisation mécanique des bétons développés dans cette étude reposera donc essentiellement sur la mesure des modules de rupture à froid et à haute température. Et si des comparaisons avec des produits extérieurs sont nécessaires, elles seront réalisées avec des produits fabriqués selon la même procédure de fabrication que les produits expérimentaux.

CHAPITRE 3 - MISE EN PLACE DES DIFFÉRENTES APPROCHES THÉORIQUES ET PRATIQUES

Obtenir des bonnes propriétés mécaniques à haute température nécessitent la prise en considération de nombreux paramètres physiques, chimiques, techniques, etc. Dans le cas des matériaux réfractaires, les préoccupations principales concernent les aspects chimiques et minéralogiques. En effet, les hautes températures vont non seulement initier des réactions propres aux matières premières, mais aussi des interactions avec leur environnement. Le choix judicieux des produits de base et de leur caractéristiques est alors important.

3.1 THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS

Dans le cadre du développement de produit alumineux, le système de base est le système binaire $SiO_2 - Al_2O_3$.

La littérature portant sur le diagramme d'alumine et de silice mènent à des résultats très différents. Les principales divergences résident dans le comportement de fusion de la mullite et dans la gamme de sa solution solide. D'autres incertitudes portent sur l'existence et la position des courbes de décomposition spinodale et de zones d'ordre, correspondant à des comportements d'évolution métastables. Les seules certitudes concernent l'existence d'un unique composé, la mullite et sur la présence d'un eutectique binaire à forte teneur en silice. De nombreux diagrammes ont ainsi été publiés pour différentes conditions expérimentales. Le plus commun est celui de Risbud & al. (1978a) faisant apparaître des phases stables et métastables calculées à partir de modèles thermodynamiques basés sur des approximations de solutions régulières. Ce diagramme fait apparaître une décomposition stable incongruente de la mullite et une décomposition congruente métastable. Il indique de plus la présence d'une courbe spinodale pour des compositions à plus haute teneur en silice.

D'autres diagrammes font apparaître entre autres des points eutectiques métastables pour les fortes teneurs en silice, ou une deuxième courbe de décomposition spinodale pour des hautes teneurs en alumine.

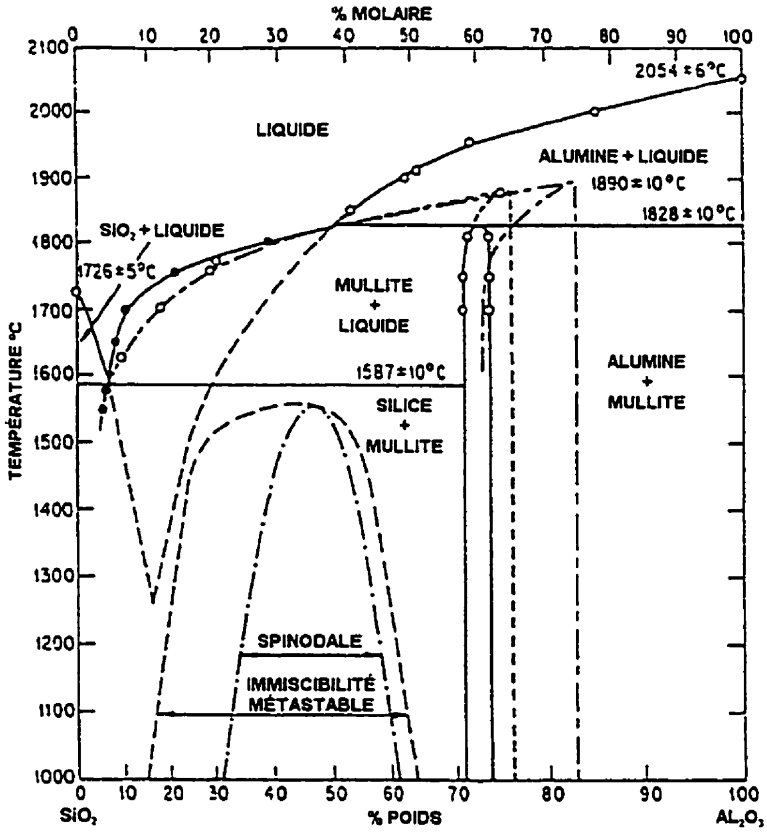


Figure 3.1: Diagramme de phase Al_2O_3 – SiO_2 (Risbub & al., 1978a)

L'imprécision sur l'existence et la position des lacunes d'immiscibilité pour les deux côtés silice – mullite et mullite – alumine relève de la complexité du système, notamment de l'importance de la structure des verres silico-alumineux et de la coordination de l'aluminium dans ces verres. Quantitativement la position de la lacune à forte teneur en silice est calculée entre 11 à 50%mol d'alumine à 1100°C avec une température consolute à 1540°C pour 36%mol d'alumine (Risbud & al., 1977; Risbud, 1990). Ces calculs donnent une fusion incongruente de la mullite à 1828°C. Klug & al. (1987) déterminent un fusion incongruente de la mullite à 1890°C avec un péritectique

entre 76.5 et 77%mol d'alumine. Basée sur cette étude de Klug & al., une optimisation thermodynamique à partir du modèle quasichimique modifié a permis d'obtenir les équations de l'énergie de Gibbs dans le système binaire Al_2O_3-SiO_2 pour toutes les phases en fonction de la température et de la composition (Eriksson & al., 1993; Pelton, 1991). Ce modèle de calcul a l'avantage de considérer les liaisons entre les seconds voisins. Le calcul sur la lacune de miscibilité liquide et la courbe spinodale donnent un point consolute à 1313°C à 61%mol de silice, ce qui correspond globalement aux données calculées sur une base de fusion incongruente de la mullite à 1828°C pour un diagramme thermodynamiquement stable. MacDowell & al. (1969) ont mis en évidence des mécanismes de décomposition par nucléation et croissance pour des compositions de 7 à 20%mol et de 35 à 55%mol. La décomposition spinodale devrait avoir lieu selon eux le plus probablement entre 20 et 35%mol.

La largeur, la forme et la position de la solution solide de la mullite sont d'autres sources de désaccord. Une solution solide n'est relative qu'à des composés ayant la même structure cristalline sur toute la gamme de composition. La variabilité de la gamme de solubilité de la mullite peut être cristallographiquement attribuée au désordre structural en fonction du rapport Al/Si (Pask, 1990). En fait les solutions solides minérales réelles montrent souvent des tendances à l'ordre et à l'immiscibilité dans un même système. D'ailleurs les deux mécanismes ne doivent pas être regardés comme exclusifs.

À travers une révision des principales études (Welch, 1960; Aramaki & al., 1962; Horibe & al., 1967; Aksay & al., 1974; Aksay & al., 1975; Howald & al., 1978; Risbud & al., 1978a; Risbud & al., 1978b; Risbud & al., 1979; Jantzen & al., 1981), certaines remarques permettent d'appréhender les raisons des divergences entre les différents travaux. Tout d'abord lors de l'expérimentation, l'importance de la nature des matières premières et des procédures expérimentales est évidente (Chaudhuri, 1987). Dans le cas de mélanges binaires, le but ultime est de réaliser un mélange homogène à l'échelle atomique ou moléculaire afin d'optimiser la réaction de transformation. Des écarts à cette idéalité font souvent intervenir des problèmes cinétiques perturbant la qualification

et la quantification des phases du mélange. D'autre part, dans le cas SiO_2-Al_2O_3, la force des liaisons, les structures atomiques et les énergies libres des phases en présence sont critiques. Les différences dans la configuration du diagramme de phase seraient principalement contrôlées par la présence ou l'absence d'alumine α-Al_2O_3 pendant les réactions (Pask, 1996). En présence d'α-Al_2O_3, une plus haute température de liquidus du corindon représente une structure atomique thermodynamiquement en équilibre avec des particules d'α-Al_2O_3. En absence d'α-Al_2O_3 comme source de molécules d'Al_2O_3, une plus basse température de liquidus représente une structure atomique saturée en molécules d'Al_2O_3. Au refroidissement, les particules d'α-Al_2O_3 germinent et précipitent à partir du liquide qui devient saturé en molécules d'Al_2O_3. La région entre les deux liquidus représentent des structures liquides qui sont sursaturées en α-Al_2O_3. Ainsi plutôt que de considérer deux diagrammes de phases d'équilibre pour le système Al_2O_3-SiO_2, comme le fait Pask (1996), il est préférable de proposer un diagramme d'équilibre dans le cas de la présence de particules d'α-Al_2O_3 comme matériaux de départ dans une transformation de mullitisation comme thermodynamiquement stable. Et dans le cas d'absence d'α-Al_2O_3, le diagramme est considéré comme thermodynamiquement métastable.

Une autre optique reviendrait à considérer non plus un système chimique Al_2O_3-SiO_2, mais deux systèmes thermodynamiques, dont un avec un composant structurellement défini. De même en ce qui concerne l'étendue de la solution solide de mullite à haute température, on peut prendre en compte l'importance de l'ordre structural sur la stabilité des phases. Roy (1990) propose d'ailleurs de faire apparaître les transitions structurales sur le diagramme de phase en soulignant qu'une mullite ordonnée fusionnerait métastablement sous le point d'équilibre. En extrapolant cette idée, le diagramme ferait apparaître les domaines d'ordre et de désordre en superposition, comme dans le cas des décompositions spinodales conditionnelles. En fait, à travers toutes ces controverses sur la représentation du diagramme Al_2O_3-SiO_2, on retrouve les différentes considérations des processus de transformation de phase.

3.2 LA MULLITE

La mullite est la phase la plus convoitée dans les réfractaires aluminosiliceux. Elle est toujours obtenue par synthèse. Les matières premières sont principalement des aluminosiliceux. des silicates d'alumines. ou des mélanges binaires d'alumine et de silice. La mullite est un matériau présentant un fort potentiel pour des applications à haute température. Ses propriétés les plus intéressantes sont sa résistance aux chocs thermiques. sa stabilité chimique et thermique. et son comportement au fluage.

Les différents procédés de synthèse de mullite mettent en jeu des précurseurs naturels ou synthétiques. Les produits mullitiques obtenus peuvent être de tailles micrométriques à centimétriques. Il est possible d'appliquer ces procédés pour le développement de matériaux réfractaires monolithiques dont les granulats et les phases liantes après frittage sont à base mullitique. Ces procédés sont classés en trois grands modes de préparation: par frittage. par fusion et par voie chimique. Les deux premiers permettent d'obtenir directement de la mullite. La synthèse par voie chimique regroupe des techniques permettant d'obtenir des précurseurs qui se transformeront en mullite par cuisson. Cela inclut la synthèse par précipitation. hydrolyse. pyrolyse avec pulvérisation. ou par déposition chimique en phase vapeur. Les matières premières utilisées peuvent être dans ce cas des mélanges de solides (oxydes. hydroxydes. sels. minéraux argileux. etc.). des mélanges de sols. ou de sols et de sels. des mélanges d'alkoxydes de silicium et d'aluminium. ou de différentes combinaisons entre les groupes. La voie chimique n'est toutefois à considérer que pour des applications à haute pureté et pour obtenir des critères techniques supérieurs. Chaque procédé de synthèse fait ressortir entre autres différents critères de température, d'homogénéité, de degré d'impuretés et de taille.

3.2.1 La synthèse par frittage

La préparation conventionnelle de phases mullitiques. c'est-à-dire par mélange de matières premières pulvérulentes, a été désignée comme le mode par frittage. Des

oxydes, hydroxydes, sels, silicates peuvent être utilisés comme matières premières. La mullitisation se produit par réactions, à l'état solide ou liquide, d'interdiffusions d'atomes de silicium, d'aluminium et d'oxygène. La température de mullitisation peut alors être contrôlée par la taille initiale des grains.

Dans le but de diminuer la température, il est avantageux d'utiliser des systèmes dans lesquels les composés alumineux et siliceux sont mélangés à l'échelle atomique. Les aluminosilicates sont des minéraux connus comme source de mullite. Ils rassemblent les argiles telles que la kaolinite ($2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O$) et la pyrophillite ($4SiO_2.Al_2O_3.H_2O$), et les silicates d'alumine, i.e. la famille des sillimanites (kyanite, andalousite et sillimanite: Al_2SiO_5). Toutefois ce mode de synthèse est plus à assimiler à de la calcination simple. Il existe d'autres sources minérales ayant la particularité de se décomposer en mullite par calcination, comme la topaze $Al_2(F,OH)_2[SiO_4]$.

Des mélanges de phases transitoires d'alumine et de bauxite sont aussi utilisés avec de la silice pour obtenir de la mullite, ainsi que des mélanges de kaolin et d'alumine. Lors de la conversion en mullite de certaines matières premières, la variation volumique est si importante que l'utilisation industrielle nécessite une précalcination. Les contractions volumiques sont ainsi d'environ 20% lors de la transformation de la bauxite et de 15% pour des kaolins bauxitiques (Jain, 1997).

3.2.2 Les silicates d'alumine

Les minéraux polymorphiques de la famille des sillimanites sont au nombre de trois : la kyanite, la sillimanite et l'andalousite. Leur composition chimique correspond à Al_2O_3-SiO_2. Ils se transforment en mullite et silice par calcination sous conditions oxydantes, selon la réaction généralisée:

$$\underset{\text{silicate d'alumine}}{3(Al_2O_3 - SiO_2)} \xrightarrow{T°C} \underset{\text{3/2 - mullite}}{3Al_2O_3 - 2SiO_2} + \underset{\text{silice amorphe ou cristobalite}}{SiO_2}$$

Pour des particules de diamètres inférieurs à 40 microns, les températures de transformation sont de l'ordre de:

Tableau 3.1: Comparaison des températures de transformations (Schneider & al., 1994)

Température	Kyanite	Andalousite	Sillimanite
Début de transformation (°C)	1150	1250	1300
Fin de transformation (°C)	1300	1500	1700

Les trois transformations sont d'ordre topotactique. La croissance des phases mullitiques se réalisent de la même manière. La réaction commence aux joints de grains, plans de clivage et surfaces pour produire des granulats de mullite d'allure fibreuse. Hormis les gammes de température, ces réactions différent essentiellement par les variations volumiques engendrées. L'augmentation volumique dans le cas de la kyanite peut aller jusqu'à 18%. La sillimanite et l'andalousite ne présentent pas ce désavantage avec respectivement 8% et 4 % d'expansion volumique en moyenne.

3.2.3 L'andalousite

3.2.3.1 Généralités

Le nom andalousite vient de la province espagnole d'Andalousie, lieu du premier gisement relevé. Sa composition théorique est de 62.8%pds d'Al_2O_3 et de 37.2%pds de SiO_2. Sa dureté Mohs est de 7 à 7.5 et sa densité de 3 à 3.2. Elle cristallise dans le modèle orthorhombique. La couleur des cristaux varient du brun, rouge, violet, au verdâtre et du rosâtre au blanchâtre. Elle se présente sous forme de baguettes de section carrée de 1 à 4 mm de côté et de quelques centimètres de longueur. L'andalousite est non magnétique, non conductrice, dure et abrasive. Les plus gros gisements exploités se situent en Afrique du Sud et en France (McCracken & al., 1996). L'andalousite est un minéral d'origine métamorphique associé à des schistes comme roche hôte. Elle est le polymorphe du groupe des silicates d'alumine obtenu à basses température et pression.

3.2.3.2 Procédé de production

L'andalousite au même titre que ces polymorphes est exploitée dans des mines à ciel ouvert. Après récupération, le minerai est broyé et libéré de sa gangue. Suivant le gisement et les impuretés rencontrées dans le minerai, les étapes de valorisation diffèrent. On retrouve essentiellement des étapes de séparation électromagnétique pour éliminer les impuretés telles que les micas ou les chlorites, des traitements de séparation densimétrique pour éliminer le quartz libre, et d'autres étapes de broyage et séparation électrostatique pour améliorer l'homogénéité du produit final. Les facteurs importants pour l'utilisation d'un minéral comme matière première sont les tailles et la forme des grains, et les compositions chimique et minéralogique. Les produits de petites tailles et les plus purs sont commercialisés sous les noms de Kerphalite™ KA et KF (DAMREC).

3.2.3.3 Diverses matières premières: KF vs. KA

Succinctement, à travers une première gamme de traitements, un résidu contenant 70 à 80% d'andalousite est obtenu. Par un traitement de gravimétrie par liqueur dense, le produit est purifié à 90% d'andalousite, contenant encore des grains mixtes, du quartz (<1%) et de la pyrite. Une finition est réalisée par une attrition pour détruire les grains mixtes, un séchage, et des opérations de séparation électrostatique et magnétique. Un premier produit final, nommé Kerphalite™ KA, contient 95% d'andalousite. Avec un ultime traitement de flottation, les teneurs en impuretés de fer (Fe_2O_3) et de potassium (K_2O) sont diminuées pour obtenir la Kerphalite™ KF. Le tableau 3.2 résume les compositions chimiques moyennes de ces deux produits commerciaux.

Tableau 3.2: Composition chimique des produits de Kerphalite™

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	L.O.I.
Kerphalite KA	59.00	38.50	0.95	0.24	0.09	0.13	0.09	0.30	0.70
Kerphalite KF	60.00	38.40	0.50	0.15	0.05	0.07	0.07	0.16	0.60

3.2.3.4 Nature de la phase siliceuse

Dans le cas de la sillimanite et de l'andalousite, la transformation de mullitisation se fait avec production de silice généralement amorphe. De faibles taux de formation de cristobalite peuvent être observés. Par contre pour la kyanite, la présence de la phase siliceuse cristallisée est beaucoup plus commune (Schneider & al., 1979; 1980; 1981). Même si la gamme de transformation correspond à celle de formation de la cristobalite, il semble que l'énergie de nucléation soit trop élevée dans les deux premiers cas.

3.2.3.5 Cinétique de transformation

D'un point de vue cinétique, les trois minéraux présentent les mêmes allures de courbes de transformation: pentes initiales relativement élevées pour atteindre un palier de saturation après une longue période. En général, on considère la diffusion à l'état solide comme l'étape limitante de la cinétique de transformation. La vitesse de réaction est fonction de la taille des grains et de la présence d'impuretés.

3.2.3.6 Facteurs influençant la mullitisation

La formation de la mullite peut être influencée par la présence d'impuretés dans les matières premières ou par additions d'éléments modificateurs. Dans le cas de mélanges d'alumine et de silice avec de la kaolinite, Johnson & al. (1982a) ont montré que des additions de CaO, TiO_2, Fe_2O_3 favorisent la croissance des grains de mullite par diminution de la viscosité du liquide, alors que les alcalins l'inhibent. Johnson & al (1982b) ont d'autre part étudié l'influence d'impuretés sur la cristallisation de la cristobalite, des additions de K_2O permettant de l'accélérer.

L'atmosphère de réaction influence aussi la mullitisation. Une atmosphère réductrice, spécialement le monoxyde de carbone, accélère la transformation de la kyanite et sillimanite à haute température. Ce phénomène proviendrait de la réaction en surface du

monoxyde de carbone avec les défauts structuraux du silicate d'alumine. Une atmosphère réductrice va aussi favoriser la diffusion rapide des ions d'oxygène, augmentant ainsi la cinétique de la réaction. D'autre part, le mécanisme de transformation en mullite et silice peut être accéléré par la réduction de la silice pour former des phases gazeuses SiO et O_2.

Enfin, la présence de défauts dans les cristaux portés à haute température diminue la température de réaction. Ils permettent de diminuer les énergies d'activation de nucléation pendant la transformation.

3.2.4 L'utilisation de poudres d'alumine et de silice

L'utilisation de poudres de silice et de particules fines d'alumine-α est fréquente dans le conception de bétons réfractaires ou de matériaux techniques pour obtenir une phase mullitique. La source de silice peut être soit vitreuse soit cristalline sous forme de cristobalite. L'alumine peut être un hydroxyde tel que le diaspore (AlOOH) ou de gibbsite ($Al(OH)_3$), ou directement du corindon. Les mécanismes de la réaction de mullitisation sont fortement influencés par les propriétés des réactifs, moins par composition chimique. Par contre les températures et taux de réactions dépendent des produits utilisés, de leurs puretés chimiques et de leur distribution granulométrique. Pour des températures inférieures à 1500°C, la silice vitreuse provoque un frittage avec un écoulement semi-visqueux alors que sous forme cristalline le frittage se fait à l'état solide avec des taux de réaction beaucoup plus faibles. Pour des températures supérieures à 1600°C, le même mécanisme de frittage en phase liquide mène à la densification et à l'avancement de la mullitisation (Saruhan & al., 1996).

3.2.5 Les températures de mullitisation par frittage

Les températures de mullitisation sont fonctions de mécanismes d'interdiffusion à longue distance. Elles sont donc généralement plus élevées que 1400°C. Un moyen de réduire la

température de cuisson repose sur la diminution de la granulométrie des poudres afin d'optimiser la proximité des composés siliceux et alumineux et d'augmenter leur réactivité. Cela peut quand même présenter un problème de manque d'homogénéité dans un cas de particules sujettes à l'agglomération. Mais les tailles minimales des grains de silicates d'alumine, d'argile ou d'hydroxydes d'alumine, ne descendent pas en dessous du micromètre. La calcination n'apparaît alors que vers 1200°C-1250°C. Et la mullitisation est loin d'être complète dans des temps de cuisson raisonnables. Il faut alors compléter la réaction à plus haute température. Mais même pour des conditions suffisantes en température, il faut veiller à améliorer les conditions d'empilements et de dispersion des particules pour compléter la réaction.

3.2.6 Les matériaux réfractaires à base de mullite

En principe, les matières premières contenant de l'alumine et/ou de la silice sont sujettes à être utilisées pour développer de la mullite. D'un point de vue pratique, ces matières doivent respecter des critères techniques incluant une forte réactivité et une concentration limite en impuretés spécifiques. Évidemment d'un point de vue commercial, le coût et la disponibilité doivent entrer en compte.

Dans le cadre de bétons réfractaires, deux procédés sont envisageables pour obtenir de fortes teneurs en mullite. Le premier revient à utiliser des matériaux déjà transformés en mullite. Le deuxième correspond à la formation de mullite in situ. L'avantage de former de la mullite lors de la cuisson est de s'en servir comme phase liante. Les granulats mullitisés pendant la première cuisson peuvent par contre provoquer des perturbations dans la structure avec apparition de contraintes locales menant à une microfissuration.

Les produits à base mullitique existants mettent en jeu essentiellement les combinaisons de particules fines de silice et d'alumine. De nombreuses études sur les bétons réfractaires mullitiques à basse ou ultra basse teneur en ciment concernent ce système (Myhre, 1993; Banerjee & al., 1995; Ciocea & al., 1997; Myhre & al., 1997; Ciocea &

al., 1999a & 1999b). Le développement des produits utilisant des transformations de mullitisation minérales, comme dans le cas des silicates d'alumine, reste à faire. Myhre (1994) a tenté une utilisation de particules fines d'andalousite sans résultat concluant pour le développement des propriétés mécaniques à haute température. De même Odegard & al. (1998) ont essayé d'utiliser de l'andalousite fine dans des bétons à base de granulats d'andalousite, mais n'ont pas réussi à mettre en évidence son potentiel pour l'optimisation des propriétés mécaniques à chaud. En fait, l'utilisation de minéraux de silicates d'alumine dans les compositions de réfractaires n'est pas récente. Toutefois leur utilisation jusqu'à maintenant s'est limitée essentiellement aux fractions grossières des particules dans les bétons. Peretz & al. (1990) ont utilisé des produits fins de silicates d'alumine, spécifiquement de l'andalousite, dans la composition de matériaux réfractaires. La taille des grains était supérieure à 100 microns. Ils ont quand même noté des particularités intéressantes relatives à ce minéral, notamment pour le comportement à la rupture après mullitisation. Pour ces tailles de grains, il est difficile de considérer que les phases obtenues après cuisson participent directement à la phase liante.

Avec des teneurs en alumine de plus de 60%pds, les silicates d'alumine peuvent produire des concentrations mullitiques plus élevées que les réfractaires à base de kaolin calciné à 50%pds d'alumine. Dans le cas de la bauxite, on peut avoir des teneurs en alumine de 70%pds à 90%pds. D'une manière générale, les propriétés mécaniques à haute température, telles que le fluage, seront influencées par la composition finale de la mullite, par la morphologie des grains, la présence et la composition de la phase vitreuse (Mah & al., 1983; Ohnishi & al., 1990).

3.3 MATIÈRES PREMIÈRES CHOISIES

3.3.1 Les granulats d'alumine

Les granulats dans les bétons jouent un rôle important sur la rigidité, les résistances mécaniques, le fluage, le retrait au séchage et la perméabilité.

Les granulats d'alumine sont soit tabulaires soit électrofondus. Les alumines tabulaires sont obtenues par frittage d'alumines calcinées et présentent plus de porosité ouverte que les produits fondus. Les matériaux électrofondus présentent par conséquent de plus haute densité donnant de meilleures résistances mécaniques et à la déformation sous charge. Parmi les produits électrofondus, on distingue les alumines brunes et blanches. Les alumines blanches sont les produits les plus purs entre les deux. Les alumines électrofondues brunes Duralum RF™ (Washington Mills Electro Minerals Corp.) sont reconnus pour le contrôle de la composition chimique et de la taille cristalline assurant une bonne homogénéité. La teneur en alumine est supérieure à 96%pds. Les impuretés les plus importantes sont l'oxyde de titane (<2.8%pds), de la silice (<0.7%pds) et de l'oxyde de fer (<0.15%pds).

3.3.2 Les fines et ultrafines particules

3.3.2.1 Les alumines

Les alumines calcinées utilisées dans des applications réfractaires sont obtenues à partir du procédé Bayer qui est un procédé de raffinage de la bauxite. Les gisements de bauxite contiennent environ 50%pds d'alumine principalement sous forme de gibbsite (trihydroxyde d'aluminium). Les principales impuretés sont des oxydes de fer, de silicium, de titane. Les principales opérations pour la formation d'alumine calcinées à partir de bauxite sont: la digestion du minerai de bauxite dans une solution de soude caustique chaude, la séparation du silicate non dissout et des résidus d'oxyde de fer (boue rouge) de la liqueur d'aluminate de sodium et précipitation de gibbsite pure à partir de la liqueur sursaturée d'aluminate de sodium avec un filtrage et lavage pour enlever la soude. Le contrôle des conditions de précipitation permet d'agir les puretés et les morphologies des grains de gibbsite. Suit une étape de calcination pour former de l'alumine-α ou corindon à une température supérieure à 1100°C. Le corindon est le produit final de calcination d'une série d'alumine de transition apparaissant à différente température. La taille et la forme des cristaux d'α-Al_2O_3 peuvent être modifiées durant

cette calcination avec l'utilisation d'additifs minéralisateurs tels que le chlore, le fluor ou le bore. Un broyage des granulats d'alumine permet une séparation en cristaux individuels. Le temps et l'intensité du broyage déterminent la distribution de taille des particules du produit fini.

La gamme de produits d'alumine calcinée est très large. Elles sont distinguées par leurs propriétés physiques et chimiques telles que la forme des cristaux, la distribution de taille, leur taux d'absorption d'eau, leur réactivité et pureté. Malgré la facilité de mesurer la distribution granulométrie des poudres, cette mesure reste difficile à corréler directement aux performances des réfractaires. Roy & al. (1994) favorisent l'utilisation d'une mesure de la teneur en eau d'absorption. Cette mesure correspond à la masse d'eau nécessaire pour former une masse cohérente à partir d'une poudre d'alumine sèche. Elle est exprimée en grammes pour 100g d'alumine. Les qualités d'empilement se retrouvent dans cette mesure. Comme la plupart des propriétés des bétons sont reliées à la quantité d'eau utilisée à l'installation, il est avantageux d'utiliser l'alumine calcinée demandant le moins d'eau. Une autre propriété reliée à la distribution granulométrique des alumines calcinées est leur réactivité. En général, plus une particule est fine, plus grande est sa surface spécifique et sa réactivité. La réactivité est d'autant plus importante dans les produits à ultra basse teneur en ciment qu'elle représente une proportion significative de la matrice liante influençant les propriétés après cuisson telle la densité.

Deux types d'alumines calcinées distinctes peuvent être distingués en rapport à leur valeur d'absorption d'eau et leur réactivité. Elles sont référées comme les alumines dites simplement calcinées, et les alumines réactives ou alumines à basse teneur en soude. À côté de ces deux familles, il existe les alumines à très haute pureté.

3.3.2.1.1 Les alumines calcinées

Les alumines calcinées normales ont des teneurs en soude au-delà de 0.1%pds. Elles sont recommandées pour un enrichissement en alumine dans des réfractaires avec de

faibles teneurs en soude tolérées. Les distributions de taille de ces produits sont étroites avec un diamètre moyen entre 3.5 et 5.5 microns. La gamme de valeurs d'absorption d'eau est plus élevée pour des densités après cuisson plus faibles que dans le cas des alumines réactives.

3.3.2.1.2 Les alumines réactives

Les conditions d'opérations dans beaucoup de procédés de raffinage en métallurgie deviennent de plus en plus sévères envers les revêtements de réfractaires. L'augmentation des performances des bétons réfractaires a résulté de l'utilisation d'alumines réactives originellement développées pour des applications céramiques. Les hautes réactivités et faibles valeurs d'absorption d'eau des alumines réactives sont obtenues par un contrôle de l'étape de broyage donnant des distributions de tailles des particules plus larges que celles des alumines calcinées normales. Leur teneur en soude sont inférieures à 0.1%pds.

3.3.2.1.3 Influence du choix des alumines

Pour obtenir la même valeur de coulabilité d'un bétons par vibration, les alumines réactives permettent de diminuer la demande en eau comparativement à une alumine calcinée normale (Scharff, 1999). Les paramètres de largeur de distribution de tailles et de forme des grains entrent en jeu. Les alumines calcinées permettent de jouer sur la porosité après cuisson et les propriétés de frittage (PLC, dilatation). Il existe maintenant d'autres types d'alumines spécifiques, dites alumines dispersives. Elles contiennent des ingrédients organiques permettant d'améliorer la coulabilité des bétons. Afin de maximiser les propriétés physico-mécaniques après cuisson des matériaux réfractaires, des combinaisons des alumines calcinées et réactives permettent de jouer sur la réactivité au frittage.

Parmi les produits commerciaux, les produits A1000 SGD™, XA45-LSB™, C94 LSB™ ou XA134 B™ (Alcan) sont des exemples d'alumines réactives. Le produit RMA 325™ (Alcan) est une alumine réactive constituée de particules sphériques qui peuvent améliorer les caractéristiques de coulabilité. Les produits d'alumines sont en général combinés avec d'autres types de particules fines ou ultrafines, telles que les liants, ou les additifs minéraux.

3.3.3 Les liants hydrauliques

Le choix des liants doit être fait en fonction de la résistance avant cuisson, de la réfractarité désirée, de la compatibilité chimique avec les granulats, et propriétés thermomécaniques visées. Il existe différentes catégories de liants pour des applications réfractaires: les liants chimiques (ex: phosphates), les liants organiques (ex: lignosulfonates) et les liants hydrauliques (ex: ciments).

3.3.3.1 Le ciment

Les ciments alumineux sont un groupe de liants hydrauliques. Ils sont similaires aux ciments Portland avec des propriétés chimiques spécifiques permettant de supporter des environnements beaucoup plus contraignants. Les ciments sont synthétisés à partir de mélanges de chaux, de bauxites ou d'argiles, et d'alumine. Les ciments alumineux sont frittés ou fusionnés essentiellement pour détruire le carbonate et faire réagir la chaux (CaO) libre avec l'alumine, et former des mélanges d'aluminate de calcium.

3.3.3.1.1 Minéralogie

Dans le système chaux – alumine, on retrouve les phases stables suivantes en fonction de la teneur en alumine: CaO (C), $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A), $12CaO.7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$), $CaO.Al_2O_3$ (CA), $CaO.2Al_2O_3$ (CA_2), $CaO.6Al_2O_3$ (CA_6), et Al_2O_3 (A). L'essentiel des résistances mécaniques proviennent de la présence de la phase de monocalcium d'aluminium, CA.

L'hydratation des ciments alumineux produit de petits cristaux d'hydrates d'aluminate de calcium et des gels d'hydroxyde d'aluminium ou de gibbsite (trihydroxyde d'aluminium) AH_3. L'un des premiers hydrates formés, CAH_{10}, est une forme instable hexagonale qui peut se transformer en C_3AH_6, phase cubique. La phase $C_{12}A_7$ s'hydrate très rapidement avec une forte demande en eau, perturbant ainsi les résistances. Elle se retrouve dans les ciments à relativement faibles teneurs en alumine. Pour des teneurs supérieures à 70% d'Al_2O_3, les phases CA_2 et CA_6 sont prédominantes. Ces phases ont un potentiel d'hydratation limité et contribuent peu aux liaisons hydrauliques. Il faut ainsi limiter leur présence pour améliorer les propriétés des bétons avant cuisson. Les ciments à 70% d'Al_2O_3 ou plus, sont considérés comme les ciments à haute pureté. À si haute teneur en alumine, la formation du CA est limitée en faveur du CA_2 et CA_6. À ce niveau pureté, les résistances mécaniques ne sont plus l'objectif visé, même si les produits doivent être manipulables avant cuisson et formation des liaisons céramiques.

3.3.3.1.2 Propriétés générales

Les ciments alumineux ont à peu près les mêmes caractéristiques d'utilisation que les autres ciments hydrauliques. La teneur en eau, ou plus exactement le rapport eau/ciment reste un facteur déterminant pour l'optimisation des propriétés physiques (ex: porosité) et mécaniques des matériaux. L'hydratation du ciment débute dès l'ajout de l'eau (Cottin, 1971a). Les processus d'hydratation des ciments alumineux semblent suivre la théorie de Le Chatelier avec des étapes successives de dissolution – précipitation. La plupart des ciments ont une ouvrabilité d'environ une heure à température ambiante. Ceci dit, ils sont très sensibles aux conditions de températures (Capmas & al., 1989). À des températures inférieures à 20°C, les temps d'hydratation sont beaucoup plus longs. L'hydrate principal formé est le CAH_{10}. Quand la température augmente progressivement, les formes C_2AH_8 et AH_3 apparaissent avec une diminution des teneurs en CAH_{10}. Vers 30°C seules les formes C_2AH_8 et AH_3 précipitent. Au-delà de 35°C surviennent des problèmes de coulabilité et de mûrissement. La formation des hydrates est ralentie provoquant des pertes de résistance. Au-delà de 50°C, les formes C_3AH_6 et

AH_3 précipitent directement. Ainsi pour des variations de températures d'hydratation de 5 à 35°C, les variations de formes d'hydrates ont alors un impact sur les propriétés mécaniques et la porosité des bétons. Kondo & al. (1997) observent une augmentation des propriétés mécaniques et de la porosité de ciment à teneurs en alumine supérieures à 55% par augmentation de la température jusqu'à 35°C. La quantité maximale d'hydrates, de la forme, C_3AH_6, CAH_{10} et C_2AH_8, est obtenue à 20°C (Nozawa & al., 1997; Young, 1971). La forme des cristaux formés varient d'autre part en fonction de la teneur en eau. Trop peu d'eau d'hydratation provoquera une cristallisation sous forme de masses compactes (Cottin, 1971b). D'autre part, l'allongement de la période d'hydratation et de mûrissement augmente la quantité d'hydrates formés et les propriétés mécaniques. Les conditions d'hydratation des ciments alumineux sont aussi sujettes à l'influence des autres particules fines utilisées dans les compositions. Ainsi les alumines fines peuvent perturbées les mécanismes d'hydratation en modifiant la vitesse et le taux de réaction. La présence de fumée de silice peut mener à la formation d'hydrates de silicate de calcium (C-S-H), principaux hydrates présents dans les ciments Portland.

Une fois la prise commencée, le gain en résistance par formation des hydrates est très rapide. La plupart des ciments alumineux développent en 24 heures environ 80% de leur résistance mécanique potentielle, soit quasiment autant que les ciments Portland en 28 jours. Leur réactivité est surtout fonction de la finesse des grains. Les propriétés peuvent être cependant modifiée par l'ajout d'additifs. Des sels de lithium sont communément utilisés comme des agents accélérateurs de prise. L'acide citrique est au contraire connu pour ses fonctions de retardateur. De même, les cinétiques de durcissement peuvent être influencées par les interactions des aluminates de calcium avec les fractions fines et ultra fines présentes dans le béton. La présence de fumée de silice ou d'alumines calcinées provoque une accélération de la prise du béton (Mathieu & al., 1993).

La déshydratation est aussi complexe que l'hydratation. Elle se passe de façon progressive avec évaporation de différentes formes d'eau liées, $(OH)_4^-$, $(H_2O)_2$, H_2O.

Les formes cristallines formées avec élévation de la température sont l'alumine-γ, l'alumine-α, CA, CA_2, $C_{12}A_7$, et CA_6. À 1500°C, les deux seules phases restantes après cuisson d'une pâte cimenteuse sont l'alumine-α et la forme CA_6.

3.3.3.1.3 La conversion des ciments alumineux

Dans une atmosphère humide ou lorsque le béton n'est pas suffisamment sec, il existe de l'eau libre dans la structure. Sa présence peut permettre la conversion d'hydrates suivant une succession complexe de réactions hydrauliques. Lors de l'hydratation, une phase d'hydrate stable et d'autres métastables se forment. Le principal hydrate formé est le CAH_{10} et C_2AH_8. Ces structures métastables peuvent éventuellement se convertir en phase stable C_3AH_6 cubique et en AH_3. Quand cette conversion a lieu, la conversion cristalline avec la variation des compositions en eau provoque une variation de volume et un affaiblissement de la structure. Des bétons ayant subi une conversion de leurs hydrates peuvent perdre jusqu'à 50% de leurs propriétés mécaniques originales. Par conséquent pour optimiser les propriétés mécaniques obtenue par hydratation du ciment, il semble préférable de former les phases hexagonales instables et limiter leur conversion avant la cuisson. Pour des applications réfractaires, l'impact de ce mécanisme est moins important que pour des applications de génie civil, puisque les matériaux réfractaires sont déshydrater par séchage peu de temps après leur confection. Cela ne signifie toutefois pas que la conversion ne peut pas avoir un impact négatif sur les propriétés mécaniques des bétons réfractaires. Par conséquent les conditions optimales pour l'hydratation et le mûrissement des ciments alumineux sont relativement critiques en regard à la température, et dans un moindre impact, aux conditions d'humidité relative. En regard de la sensibilité des produits de ciments alumineux, des auteurs ont souligné que seul le produit commercial Secar 80™ (Lafarge) semble présenter peu voire aucun problème de prise dans le cas de températures d'hydratation élevées (Möhmel & al., 1991). Ceci serait dû à la présence d'un additif organique.

3.3.3.1.4 L'influence du ciment sur les propriétés mécaniques

L'utilisation de ciment permet d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux avant séchage et cuisson, et à moyenne température d'utilisation. La présence de chaux est reconnue comme étant défavorable à haute température par formation de phases à bas points de fusion, telles l'anorthite ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) et la géhlénite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$). En absence de silice, la présence de CA_6 permet toutefois d'améliorer la résistance au fluage. Mais dès la présence de silice, l'apparition de phases liquides peut être nuisible. L'influence du ciment sur le module de rupture à haute température doit être regardée en fonction de la composition minéralogique et chimique du béton.

3.3.3.2 Les alumines hydratables

Afin de réduire l'utilisation de ciment dans la confection de bétons réfractaires, des produits hydrauliques récents ont été développés. Les alumines hydratables (HA) permettent notamment d'obtenir des résistances mécaniques satisfaisantes avant et après cuisson en évitant la formation de phase à bas point de fusion, telle que la géhlénite. Leur utilisation est toutefois soumise à des conditions de préparation et d'hydratation draconiennes. Par exemple, le choix des additifs, notamment du dispersant a un effet significatif sur la rhéologie des mélanges (Azizian, 1996). Depuis 1993, il existe essentiellement deux familles de produits d'HA suivant le fabricant, les produits Actibond™ (Alcan Chemicals Ltd.) et Alphabond™ (Alcoa). Les HA sont en fait des formes plus ou moins amorphes obtenues à partir de la déshydratation incomplète des hydroxydes d'aluminium.

3.3.3.2.1 Les hydroxydes d'aluminium

La bauxite contient 40 à 60% d'alumine sous forme d'hydroxydes ou de silico-alumineux. Les formes cristallines des hydroxydes d'aluminium les mieux définies sont les trois trihydroxydes ($Al(OH)_3$): la gibbsite ou hydrargillite, la bayérite et la

nordstrandite. Il existe en plus deux formes modifiées d'oxydes-hydroxydes d'aluminium (AlOOH): la boehmite et le diaspore. D'autres formes amorphes sont aussi répertoriées.

3.3.3.2.2 Les alumines activées

Les alumines dites activées sont obtenues par déshydratation thermique des différents hydroxydes d'aluminium entre 250 et 800°C. Par évaporation d'une partie de l'eau de constitution, on obtient une structure d'aluminium fortement poreuse avec une forte surface spécifique. On différentie deux classes d'alumine activées selon la température de traitement. Les alumines de basse température (ou alumines "flash") sont les formes obtenues par déshydratation à des températures inférieures à 600°C. Ce groupe de formes inclut les ρ-, χ-, η- et γ-alumines. Elles possèdent une très faible cristallinité. Les alumines de haute température sont quasiment anhydres et sont obtenues à des températures entre 800 et 1000°C. Ce groupe regroupe les κ-, θ- et δ-alumines. Elles sont relativement bien cristallisées. La forme ρ est très amorphe et très réactive. Elle est le constituant principal des alumines dites hydratables. Cette forme est obtenue principalement à partir de la décomposition incomplète de la gibbsite en quelques secondes vers 400°C.

3.3.3.2.3 Processus de transformation

Les alumines hydratables peuvent se réhydrater en présence d'eau de part la forte réactivité de leur structure désordonnée. La formule générale de ces formes est: $Al_2O_3.nH_2O$ avec $0<n<0.6$. La forme réhydratée finale est la bayérite, seule forme stable à basse température dans l'eau pure, quelques soient les formes originales. Les produits d'alumine-ρ obtenus à partir de la gibbsite se réhydrate en pseudo-boehmite puis en bayérite. L'apparition de la pseudo-boehmite est assez rapide, et la transformation s'accélère avec la température. Par exemple, plus de 60% d'une alumine hydratable est convertie en pseudo-boehmite en environ 4 heures à 90°C. La cristallisation de la

bayérite finale est beaucoup plus lente. La gamme de température optimale pour cette transformation se situe entre 45 et 65°C. Les liaisons dans la matrice utilisant ces produits sont principalement dues à l'enchevêtrement des cristaux en forme d'aiguilles en combinaison aux ponts hydroxyles. La réaction d'hydratation est exothermique.

La réaction d'hydratation est fortement influencée par les teneurs en eau, la température et la microstructure des grains des alumines hydratables. Ma & al. (1999) ont étudié la réactivité de différentes HA commerciales dont les produits Alphabond 100™ (Alcoa) et Actibond 101™ (Alcan) par calorimétrie isothermique. Ils ont observé deux étapes. La première correspond au mouillage et à une dissolution initiale, alors que la seconde correspond à l'hydratation. Les produits finaux sont tous de la bayérite avec des réactions incomplètes. En effet, la formation de la bayérite fermerait la porosité des grains inhibant ainsi la continuation de la réaction, d'où l'importance de la morphologie des grains. Parmi les produits testés, l'Alphabond 100™ présente une hydratation plus poussée que les produits Actibond pour une température optimale de 40°C. Par chauffage, les alumines-ρ se transforment par étapes successives en corindon. Le chemin de cristallisation est le passage par la forme η vers 400°C, la forme θ vers 750°C puis la forme α vers 1200°C. Les températures de transformation sont très sensibles à la présence d'impuretés. Saito & al. (1998) ont d'ailleurs noté l'impact d'additifs de silice cristalline et amorphe sur ces transitions de phases de l'alumine. L'ajout de silice amorphe comme la fumée de silice semble monter les températures de transition.

3.3.3.2.4 Utilisation des alumines hydratables dans les bétons réfractaires

Dans le cas d'une utilisation en aciérie, éliminer la présence de chaux dans le bétons réfractaires signifie principalement améliorer les résistances aux chocs thermiques, la résistance à la corrosion et diminuer la contamination potentielle des aciers. Les alumines hydratables constituent alors une nouvelle famille de liants pour les bétons BTC et UBTC. D'après les recommandations techniques des produits, les principales

informations pour la confection des bétons sont les suivantes (Vance & al., 1995a). L'hydratation peut être accélérée par chauffage entre 60 et 90°C. Les additifs chimiques conseillés sont les produits Darvan™ (Vanderbilt Co.) ou le sodium hexamétaphosphate (SHMP), ainsi que l'acide citrique, comme défloculants.

Lors de la confection deux voies d'hydratation sont envisageables. Le fait de maximiser la cristallisation directe de la bayérite peut présenter l'avantage d'une meilleure réactivité au frittage. En effet, la bayérite contient plus de molécules d'eau par mole que la pseudo-boehmite. L'évaporation d'une plus grande quantité d'eau va créer plus de pores dans la structure, et augmenter la surface spécifique des particules. Pour améliorer sa cristallisation, il suffit d'augmenter les températures lors de la confection. Cela peut être fait de différentes manières, condition d'hydratation à haute température, chauffage des matières premières (agrégat et particules fines), ou utilisation d'eau chaude. L'inconvénient de cette plus forte évaporation est la création de plus de défauts potentiels dans la matrice du béton avec des conséquences sur les propriétés physiques et mécaniques.

Lors de la confection de bétons à base de HA, la période de malaxage humide est longue. L'aspect initial collant du béton ne signifie pas un manque d'eau. Sinon la confection doit se faire à des températures supérieures à 18°C pour éviter un retard du développement des résistances, mais inférieures à 38°C pour éviter une prise trop rapide. Contrairement aux ciments alumineux, les produits à base de HA ne nécessitent pas d'humidité ambiante pour développer des résistances, mais le contrôle de l'hydratation est nécessaire pour éviter une fissuration en surface. Un séchage à l'air ambiant (>18°C) pendant une période suffisante suffit à l'obtention de structures rigides manipulables. Une couverture plastique des échantillons peut suffire si aucun équipement de contrôle de l'humidité n'est disponible. Lors de la cuisson, le programme de température doit être ajusté par paliers pour éviter une fissuration voire une explosion des bétons. Les pertes de poids par évaporation principales se situent vers 150°C et autour de 250°C. De plus faibles pertes existent vers 300°C mais ne sont pas reliées aux risques d'explosion.

3.3.3.3 La fumée de silice

La fumée de silice (SF) est une des formes de silice amorphe. Les particules de silice amorphe anhydre telle que la SF, sont formées à haute température en général par condensation d'une phase vapeur de SiO_2. Les poudres obtenues sont extrêmement fines et très réactives. En présence d'eau, la surface des particules s'hydrate en formant des groupes SiOH.

L'utilisation de SF comme fraction ultra fine peut agir sur la coulabilité des bétons, sur la compacité des mélanges en réduisant la quantité d'eau de confection et sur la réactivité et la composition de la matrice à haute température. Dans les bétons UBTC, la fumée de silice est généralement utilisée en combinaison avec des particules fines ou ultrafines d'alumine pour former de la mullite. L'augmentation du rapport des teneurs massiques de fumée de silice/alumines calcinées permet en général de réduire la teneur en eau lors de la confection ou de diminuer la porosité ouverte à volume d'eau constant (Hundere & al., 1997). Ceci dépend toutefois de la taille relative des particules. Des additions de trop fines particules de SF peut affecter la coulabilité des bétons (Odanaka & al., 1990), et augmenter le temps de prise (White & al., 1991). En combinaison avec des défloculants, une petite quantité de SF peut se révéler perturbatrice lors de l'arrangement des particules à cause des forces de répulsions de surface et d'un manque d'ajustement du pH du système. Ainsi Kriechbaum & al. (1996) ont constaté que des additions de moins de 2%pds diminue fortement la coulabilité de bétons alumineux. En outre, de trop grandes teneurs en silice vont affecter les propriétés mécaniques à haute température par formation d'une phase liquide. Dans le but de synthétiser de la mullite en profitant d'une bonne coulabilité, Myhre (1994) indique un minimum requis de 3%pds de SF.

3.3.3.4 Le phosphate de monoaluminium

Certains liants, dits liants chimiques, agissent avec la température. Les plus communs sont des acides tels que l'acide phosphorique ou le monoaluminium de phosphate

(MAP). Le MAP est soluble dans l'eau. Il est généralement utilisé avec des granulats acides ou neutres à cause de son acidité. À basse température, ils réagissent avec les particules fines de la matrice pour former des hydrates de phosphate complexes. Les phosphates peuvent former des polymères de part leur structure chimique et peuvent former des liaisons fortes avec les oxydes de part leur teneur en ions H^+ réactifs. Par chauffage, la liaison phosphate se forme à partir de 300 à 400°C. À plus haute température se forme une phase vitreuse avec évaporation de P_2O_5. Le MAP permet de compenser la perte de résistance par déshydratation des autres liants hydraliques avant que la liaison céramique ne se forme à plus haute température (Nishi & al., 1995). Mais la formation de la phase vitreuse affecte les propriétés à haute température.

D'une manière générale, les réactions ayant lieu dans les matériaux réfractaires à haute teneur en alumine où les phases de MAP et d'hydroxyde de phosphate d'aluminium ($Al(H_2PO_4)_3$) mènent à la cristallisation du métaphosphate d'aluminium $Al(PO_3)_3$ ou du $AlPO_4$ à haute température. La formation du $AlPO_4$ est favorisée en présence suffisante d'aluminium ou d'alumine, alors que le $Al(PO_3)_3$ se forme à faible teneur en aluminium ou alumine (Wong & al., 1991). Ce produit présente toutefois quelques inconvénients. Le plus important résulte de son acidité menant à une forte réactivité en présence d'oxyde de fer par exemple pour former du dihydrogène. La formation de ce gaz va alors considérablement perturber la coulabilité des bétons (Yorita, 1989).

3.3.3.5 Inconvénients des liants hydrauliques

Après les périodes d'hydratation et de mûrissement des liants hydrauliques, les bétons sont séchés avant cuisson afin d'éviter d'importants dégagements de vapeur. La déshydratation des liants perturbe la structure de la matrice par modification des cristaux formés. Le séchage peut alors provoquer l'apparition de contraintes locales menant à la formation de microfissures. Chatterji (1976) souligne ce mécanisme dans les bétons et les pâtes cimenteuses. Un contrôle sur les conditions de séchage (temps de palier et taux de chauffe) peuvent permettre de limiter cette microfissuration.

3.3.4 Les liants non hydrauliques

Certains produits ont une forte affinité avec l'oxygène. Métalliques ou non métalliques, ils peuvent former des liens céramiques à température intermédiaire ou élevées. Ils sont souvent utilisés dans des produits carbonés pour ralentir l'oxydation du carbone ou du graphite, d'où l'appellation de produits anti-oxydants. En plus de leur caractéristique anti-oxydante, ce sont des liants non hydrauliques, car réactifs à haute température.

3.3.4.1 Les liants non hydrauliques métalliques

L'aluminium (Al), le silicium et les alliages d'aluminium sont les plus communs. La distribution granulométrique des particules et le prétraitement des poudres sont fondamentaux pour une utilisation dans les produits réfractaires. Une poudre d'Al est caractérisée par sa composition chimique, sa distribution granulométrique et l'utilisation d'agent de surface. L'affinité de l'aluminium pour l'oxygène est telle qu'il s'oxyde très facilement en présence d'eau provoquant un dégagement gazeux. L'aluminium peut alors être utilisé avec un agent de surface hydrophobe. Ouchi & al. (1998) ont développé un procédé de revêtement de surface des particules d'aluminium avec de la boehmite et un phosphate d'aluminium. L'utilisation de l'aluminium permet d'améliorer la perméabilité des matériaux par oxydation en alumine avec augmentation de volume.

3.3.4.2 Les liants non hydrauliques non métalliques

Le carbure de silicium (SiC), le carbure de bore (B_4C) et le nitrure de silicium (Si_3N_4) sont les plus utilisés. N'étant pas aussi réactif face à l'oxygène, leur utilisation repose sur leur comportement à haute température et leur influence sur la porosité. Le carbure de silicium (SiC), autrement appelé carborindon, fait parti de la famille des céramiques avancées non à base d'oxydes. C'est certainement le matériau céramique non oxyde le plus commercialement utilisé. Ces principales propriétés sont de bonnes résistances spécifiques en fonction de la température, et de bonnes rigidité, résistance à la corrosion

et à l'érosion grâce à une bonne inertie chimique à haute température. Le SiC peut se présenter sous différentes formes cristallines suivant les températures de synthèse. Une basse température de réaction mène à la formation du β-SiC à structure cubique. De plus hautes températures de procédé forment des structures hexagonales différentes notées α-SiC. Les polymorphes les plus courants sont la forme 3C (cubique), 4H, 6H, 15R et 27R. Le SiC naturel se présente sous la forme 6H appelée moissanite. Les phases α sont synthétisées à très hautes températures. Les phases β sont formées à plus basse température et se transforment en structure α par chauffage. Les formes α-SiC permettent d'obtenir des produits céramiques denses de plus haute densité avec des structures plus équiaxiales.

Sous des conditions oxydantes, le SiC forme une surface continue de silice prévenant une oxydation ultérieure (Srinivasan & al., 1997). Ainsi dans des applications de bétons réfractaires, l'analyse des produits gazeux en fonction de la température ont montré le dégagement de dioxyde et de monoxyde de carbone (Ishikawa & al., 1994). Pour chacune des deux espèces, deux pics principaux apparaissent à 700°C et à 1400°C. Le premier pic correspond à l'oxydation du carbone libre dans les grains de SiC, ce qui souligne l'influence de la pureté des particules. Le deuxième pic est dû à l'oxydation du SiC suivant les réactions suivantes:

$$SiC_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{(s)} + CO_{(g)} \qquad \text{(Équation 3.1)}$$

$$SiC_{(s)} + \tfrac{3}{2} O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} + CO_{(g)} \qquad \text{(Équation 3.2)}$$

$$SiC_{(s)} + 2O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} + CO_{2(g)} \qquad \text{(Équation 3.3)}$$

La réaction d'oxydation est fortement influencée par la taille des particules. Par chauffage, la couche d'oxyde peut générer des vapeurs de monoxyde de silicium (SiO):

$$SiC + 2SiO_2 \rightarrow 3SiO + CO \qquad \text{(Équation 3.4)}$$

L'épaisseur de la couche d'oxyde peut atteindre 10nm. La volatilisation du SiO peut former de la silice par recombinaison avec l'oxygène pouvant remplir la porosité dans le matériau (Gruszczynski & al., 1994).

Lors de la fabrication de céramiques denses à base de SiC, des ajouts métalliques permettent d'améliorer la densification. À haute température, l'aluminium et le fer sont parmi les agents les plus efficaces (Rafaniello, 1997). L'aluminium semble diminuer l'énergie de surface des particules. Lors de la synthèse, la présence d'aluminium dans la structure résulte en une coloration bleuâtre à noire à haute teneur.

3.3.4.3 Combinaison des liants non hydrauliques

Durant les dix dernières années, des céramiques mullitiques techniques ont été synthétisées avec la technologie dite RBAO (Reaction-bonded Al_2O_3). La combinaison de poudre d'aluminium métallique, de carbure de silicium et d'alumine permet de fabriquer des produits présentant de faibles variations volumiques après oxydation. L'utilisation du SiC présente deux avantages. Tout d'abord sa forte expansion lors de l'oxydation permet de compenser le retrait au frittage. De plus il permet de former de la mullite in situ. La cinétique de la réaction dépend fortement de la taille des particules d'aluminium (Wu & al., 1993; Holz & al., 1996). Toutefois l'utilisation de ces produits implique des contraintes lors de la cuisson. Un premier palier doit être observé vers 1200°C pour oxyder l'Al et le SiC en Al_2O_3 et SiO_2. Un deuxième palier vers 1500°C doit permettre la formation de la mullite et la densification (Wu & al., 1991).

3.3.4.4 La magnésie

De nombreuses études ont montré l'influence positive d'additions de spinelle dans les compositions de bétons à haute teneur en alumine (Kriechbaum & al., 1996; Vance & al., 1995b; Haling & al., 1998). Les additions de spinelle riche en alumine permettent de fortement améliorer les résistances mécaniques à haute température et à la corrosion par réduction de la porosité et présence d'une phase à point de fusion élevé. D'autres auteurs ont déjà étudié l'impact sur les propriétés mécaniques de leurs produits par formation in situ de spinelle (Hwang & al., 1997). Le mélange de n'importe quelles matières premières à base de magnésie et d'alumine peut mener à la formation du spinelle

d'aluminate de magnésie, $MgAl_2O_4$. La transformation se fait avec une augmentation volumique d'environ 8%vol (Bradt & al., 1999). Cette expansion peut contrebalancer une densification des poudres lors du frittage. L'inconvénient lorsque la variation volumique n'est pas contrôlée, est la formation de fissures (Okada & al., 1998).

Les matières premières sources de magnésie sont la magnésite ou la brucite naturelles, ou la magnésie obtenue par leur calcination. La magnésie cuite (Dead-burned magnesia) est produite à des températures supérieures à 1400°C. Elle est caractérisée par sa faible réactivité chimique avec les laitiers basiques. Les magnésies obtenues par fusion sont traitées au delà de 2750°C. Elles sont supérieures aux magnésies cuites en terme de résistance mécaniques, de résistances à l'abrasion et de réactivité chimique. Dans le cadre de la formulation d'un béton, le choix d'une magnésie repose sur deux critères principaux, la taille des particules et la réactivité à l'hydratation.

3.3.5 Les diagrammes de phases Al_2O_3 – SiO_2 – CaO – MgO

Les bétons à haute teneur en alumine concernent principalement le système binaire alumine – silice. Toutefois l'utilisation d'additifs minéraux ou chimiques, ou la présence d'impuretés dans les matières premières mènent à la formation de phases appartenant à un système au moins ternaire. Dans le cas du système chimique de base alumine – silice appliqué aux bétons réfractaires, les oxydes supplémentaires sont par exemple la chaux (CaO) via l'utilisation de ciment alumineux et la magnésie (MgO) avec la présence de spinelle de magnésie. Pour chaque combinaison, il est intéressant de connaître les phases susceptibles de se former ayant de bas point de fusion. Cela permet d'évaluer les teneurs en phase liquide dans les structures des bétons à haute température ou vitreuse à basse température, et leur origine minéralogique.

Dans le système CaO – SiO_2, quatre composés distincts peuvent se former, la wollastonite $CaO.SiO_2$, la rankinite $3CaO.2SiO_2$, l'orthosilicate $2CaO.SiO_2$ et le silicate de tricalcium $3CaO.SiO_2$. Pour les trois premiers composés, les températures respectives

de réaction avec apparition d'un liquide sont 1436°C, 1460°C et 2050°C. Le dernier composé se décompose en 1900°C en CaO et $2CaO.SiO_2$. Le premier liquide peut donc apparaître vers 1440°C. Les combinaisons d'Al_2O_3 – CaO peuvent faire apparaître cinq composés distincts, le tricalcium d'aluminium $3CaO.Al_2O_3$, le composé $12CaO.7Al_2O_3$, le monoaluminate de calcium $CaO.Al_2O_3$, le $CaO.2Al_2O_3$, et le $CaO.6Al_2O_3$. La plus basse température de décomposition avec apparition de liquide se situe vers 1395°C proche de la composition $12CaO.7Al_2O_3$. Il faut souligner que la stabilité de la phase $C_{12}A_7$ est encore controversée. Il semblerait que ce soit la présence d'humidité ambiante qui permette de la stabiliser (De Aza & al., 1999). Les binaires MgO – Al_2O_3 et MgO – SiO_2 sont plus simples avec dans le premier cas un seul composé, le spinelle de magnésie $MgO.Al_2O_3$, et dans le deuxième la forstérite $2MgO.SiO_2$ et la protoenstatite $MgO.SiO_2$. Les plus basses températures de réaction faisant apparaître un liquide sont de 1543°C dans le combinaison siliceuse et de 1850°C pour celle alumineuse.

En passant aux composés ternaires, l'apparition des premiers liquides se fera à plus basse température. Le système CaO – Al_2O_3 – SiO_2 correspond au système de base de la chimie des ciments et des bétons silico-alumineux. Deux composés peuvent se former à 1553°C pour l'anorthite $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ et à 1593°C pour la géhlénite $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$. La plus basse température d'apparition d'un liquide est de 1170°C. Le système CaO – Al_2O_3 – MgO présente quelques incertitudes sur le nombre de composés. Si un composé ternaire de forme $3CaO.MgO.2Al_2O_3$ est bien déterminé, l'existence de deux autres composés de forme $2CaO.2MgO.14Al_2O_3$ et $CaO.2MgO.8Al_2O_3$ n'est pas définitivement acceptée. Le plus bas point eutectique ternaire se trouve vers 1321°C. Dans le cas CaO – MgO – SiO_2, on dénombre quatre composés ternaires, la merwinite $3CaO.MgO.2SiO_2$ et la monticellite $CaO.MgO.SiO_2$, la diopside $CaO.MgO.2SiO_2$ et l'akermanite $2CaO.MgO.2SiO_2$. Le premier liquide peut se former vers 1320°C. Le système ternaire Al_2O_3 – SiO_2 – MgO présente deux composés, la sapphirine $4MgO.5Al_2O_3.2SiO_2$ et la cordiérite $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$. L'eutectique ternaire le plus bas se trouve à 1355°C.

Lorsque l'on considère la combinaison de l'ensemble des quatre oxydes élémentaires sélectionnés, une phase d'importance apparaît pour l'utilisation des bétons aluminosiliceux à liant cimenteux avec des additifs de magnésie ou de spinelle de magnésie. Le composé quaternaire $6CaO.4Al_2O_3.MgO.SiO_2$ fusionne de façon incongruente en formant un liquide à 1380°C. Sa teneur massique en MgO est de 4.8%pds. Ainsi le chemin de cristallisation des systèmes quaternaires avec une teneur massique d'environ 5% passeront par son champs de cristallisation.

Cette énumération des différents systèmes chimiques avec les oxydes de base Al_2O_3, SiO_2, CaO et MgO permettent d'envisager l'évolution des structures des bétons silico-alumineux. Évidemment cela ne prend pas en compte la présence d'impuretés dans les matières premières telles que les oxydes de fer ou de titane qui peuvent nuire aux propriétés réfractaires des mélanges.

3.4 LES PARAMÈTRES PHYSIQUES

3.4.1 La teneur en eau

La majorité des efforts de développement des bétons concerne l'amélioration de leur comportement rhéologique. Les facteurs principaux sont l'addition d'eau lors de la confection, la morphologie des particules et la distribution granulométrie des particules. Une addition d'eau en excès de 0.5 à 1.0% par rapport à une condition de coulabilité idéale peut réduire les propriétés mécaniques dans certains cas de 50% avec une ségrégation lors de la mise en place du béton. L'eau ajoutée lors de la confection sert avant tout à hydrater les matières premières. Le terme hydratation peut, dans ce cas, aussi bien signifier mouillage des surfaces que formation d'hydrates. En effet, les grains avant même de participer à un écoulement, consomme une certaine en eau relative à l'humidification de leur surface. Si les grains sont de plus poreux, une certaine quantité d'eau va participer à combler cette porosité. Dans le cas de phases hydrauliques, une fraction importante de l'eau ajoutée va participer à la formation d'hydrates responsables

de l'augmentation des résistances mécaniques. La fraction d'eau supplémentaire participe directement à la rhéologie des bétons.

3.4.2 La composante rhéologie

La plupart des études de rhéologie sur les bétons concernent principalement la réduction de la teneur en eau lors de la confection, en prenant avantage du caractère thixotropique des systèmes. Cela revient à étudier la viscosité apparente soit en fonction du taux de cisaillement, soit en fonction du temps pour un taux de cisaillement constant.

Les bétons BTC ont été développés en considérant les effets rhéologiques de divers matériaux ultra fins avec l'utilisation d'agent de dispersion. Bien que ces bétons soient généralement mis en place par vibration, leurs principaux aspects rhéologiques sont le résultat d'un cisaillement durant le mélange humide. Les fines particules ont un rôle essentiel dans les comportements rhéologiques des bétons, d'autant plus pour ceux à basse teneur en ciment, ces bétons ayant des quantités de fines particules supérieures aux bétons conventionnels. Les propriétés rhéologiques des bétons dépendent en fait des types de particules fines et grossières utilisées, et des types de liants. Des études ont montré que les propriétés des pâtes cimenteuses et des bétons frais sont fonction de la composition chimique, de la surface spécifique du ciment, des procédures de mélange, du temps et de la température d'hydratation (Tattersall & al., 1983).

3.4.2.1 Aspects théoriques

Les différents comportements rhéologiques des matériaux sont séparés en deux catégories: indépendants ou dépendants du temps. Les premiers sont essentiellement assimilés aux modèles suivants: newtonien, caractérisé par une viscosité apparente constante, binghamien caractérisé par une viscosité apparente quasiment constante et une contrainte seuil, pseudo-plastique dont la viscosité apparente diminue en augmentant le taux de cisaillement et le modèle dilatant dont la viscosité apparente augmente en

augmentant le taux de cisaillement. Les comportements dont les caractéristiques sont fonction du temps sont la thixotropie dont la viscosité diminue en fonction du temps à taux cisaillement constant, et la rhéopéxie avec l'augmentation de la viscosité à faible taux de cisaillement après une période à haut taux de cisaillement.

3.4.2.2 La relation rhéologie – granulométrie

Les bétons réfractaires sont des ensembles de poudres consolidés par l'utilisation d'un liant. Leurs propriétés finales dépendent fortement de la façon dont ces particules s'agencent lors de la mise en place. Les propriétés de coulabilité d'un béton à l'installation ont une très forte influence sur l'ensemble des propriétés physiques des produits finis telles la densité, la porosité et leurs résistances mécaniques. La distribution granulométrique, la forme des particules, le facteur de forme, la rugosité de surface, la friction interparticulaire, la chimie de surface et le rôle d'additifs sont des exemples de facteurs influençant l'empilement des particules et la rhéologie des bétons.

L'approche granulométrique sert essentiellement à diminuer la teneur en eau nécessaire pour la mise en place, celle-ci se transformant en porosité résiduelle après cuisson. Avec un compactage suffisamment dense, la fraction de vide dans la structure est minimisée, et la teneur en eau pour la confection est réduite. L'amélioration de la compréhension et l'optimisation de l'empilement des particules se fait par la construction de modèles de distribution de tailles. L'objectif de la compacité maximale repose sur une sélection judicieuse de la taille des particules pour pouvoir remplir les vides entre les gros grains par de plus petits grains. La porosité résiduelle est alors composée par des interstices créés par l'absence de plus petites particules dans la distribution complète.

3.4.2.2.1 Les modèles théoriques

De nombreuses approches de modélisation d'empilement de particules ont été proposées. Entre autres, Andreasen a décrit un modèle idéal en utilisant seulement deux paramètres

pour caractériser la distribution granulométrique. L'équation permettant d'évaluer une distribution s'écrit:

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L}\right)^n \qquad \text{(Équation 3.5)}$$

avec CPFT: le pourcentage volumique cumulatif de particules plus fines que le diamètre D, D_L: diamètre de la plus grosse particule, n: module de distribution.

Ce modèle considère une distribution continue avec des particules de diamètre inférieur à D_L sans considérer de taille minimale. Les plus petites particules sont alors implicitement considérées comme infiniment petites. Basé sur cette approche, Funk & Dinger (1997) ont développé un modèle plus réaliste en limitant la taille minimale des particules à un diamètre D_S:

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D^n - D_S^n}{D_L^n - D_S^n}\right) \qquad \text{(Équation 3.6)}$$

Il faut souligner que les CPFT sont exprimées en pourcentage volumique.

3.4.2.2.2 Influence du module de distribution

Les valeurs de module de distribution s'étalent de 0.2 à 0.4 en général. Dans le domaine des matériaux céramiques, Funk & al. (1997) ont établi une valeur optimale de module donnant une compacité maximale de 0.37 pour les deux équations. Cette valeur correspond au cas où la distribution continue correspond en exactes proportions et tailles à la distribution des pores à remplir. Pour des bétons vibrables, les valeurs typiques sont comprises entre 0.23 et 0.3. Pour des bétons auto-coulants, les valeurs ne doivent pas dépasser 0.26 (Myhre & al., 1996).

D'après les hypothèses des modèles, les valeurs de porosité théoriques calculées sont toujours supérieures en réalité. En fait, de nombreux effets perturbateurs ne sont pas pris en compte, tels la forme des particules, la friction interparticulaire, la chimie de surface

des particules. Le volume apparent des empilements est alors toujours plus grand que celui calculé, d'où de plus grandes porosités.

3.4.2.2.3 Influence de la teneur en fractions grossières

Les caractéristiques physiques des granulats sont des facteurs importants pour la coulabilité et la teneur en eau. Watanabe (1989) rapporte diverses études montrant qu'un béton avec une distribution granulométrique discontinue présente une meilleure valeur de coulabilité qu'une distribution continue. Une distribution discontinue est en fait une distribution dont on a enlevé une fraction intermédiaire de particules. L'amélioration de la coulabilité par l'enlèvement d'une fraction intermédiaire ne signifie pas une amélioration de la coulabilité de la matrice. Elle doit être interprétée comme l'augmentation apparente de la teneur en eau dans la matrice.

3.4.2.2.4 Influence de la teneur en particules fines

Les particules fines et ultra fines, correctement dispersées, jouent le rôle de remplissage des vides, minimisant ainsi la porosité résiduelle. Les fines particules peuvent remplir les vides occupés par l'eau avec conservation du volume global. Cependant elles peuvent augmenter le volume global à cause d'une mauvaise dispersion. Lorsqu'on se contente d'observer l'impact de la teneur en fines, l'utilisation de modèles à distribution continue permet d'améliorer la coulabilité. Pour une composition typique, le taux de fines optimal correspond à une valeur de module de distribution de 0.3. À plus haut module, la coulabilité se dégrade, et une plus grande teneur en eau provoque une ségrégation des particules. Pour des modules plus petits, la coulabilité est aussi moins bonne, mais une plus grande teneur en eau permet de l'améliorer. Dans le cas de distribution discontinue, l'utilisation de particules ultrafines peut permettre de diminuer le risque de ségrégations des particules. Les modèles théoriques doivent toutefois être utilisés de façon critique, ayant été construits pour à partir d'un matériau unique, alors que les bétons utilisent différents types de particules ultrafines. Une étude sur des suspensions de fines

particules d'alumine et d'eau permet de mettre en évidence les facteurs les plus influents sur le comportement rhéologique d'un système simple. Des suspensions de poudres d'alumine calcinée de diamètre moyen de 0.5 microns vont avoir un comportement pseudo-plastique et thixotropique. Un diamètre médian de 20 microns va donné un comportement dilatant. Les poudres d'alumines utilisées dans les bétons réfractaires montrent en fait des comportements successifs à partir de pseudo-plastique à dilatant avec souvent une étape intermédiaire newtonienne. D'une manière générale, les matériaux à base de particules ultrafines sont pseudo-plastiques avec une tendance thixotropique, alors que ceux à particules fines sont dilatants (Watanabe & al., 1989). Toutefois la coulabilité des bétons est plus complexe à qualifier qu'un système particule - eau - dispersant. En effet, les propriétés de coulabilité ne sont pas simplement explicitables avec deux constantes obtenues comme dans le cas binghamien. Il faut alors tenir compte des propriétés dynamiques des systèmes, viscosité et élasticité dynamiques, avec des essais de viscoélasticité dynamique.

3.4.2.3 Facteurs influençant le caractère dilatant

Une suspension d'alumine peut être fortement dilatante suivant la taille des particules. Le caractère dilatant à haut taux de cisaillement peut se retrouver pour d'autres types de particules fines. Les bétons BTC avec de telles suspensions sont susceptibles de montrer une forte résistance à haut taux de cisaillement à moins d'augmenter la teneur en eau. Il existe toutefois des critères pour minimiser ce caractère: l'utilisation de particules ultra fines apportant un caractère thixotropique, l'utilisation de dispersant et l'utilisation de particules de forme régulières. L'irrégularité de forme des particules provoque non seulement un caractère dilatant, mais aussi l'augmentation de la viscosité apparente.

3.4.2.4 Facteurs influençant le caractère pseudo-plastique

La teneur en eau peut être diminuée en abaissant la viscosité apparente de la fraction des fines particules. Il suffit d'ajouter des particules ultra fines qui vont remplir les vides

entre les particules plus grosses, en combinaison avec un agent dispersant. Cet agent, souvent appelé défloculant, provoque l'adsorption d'ions en surface des particules augmentant ainsi les forces de répulsion entre elles. Suivant le produit utilisé, une teneur excessive de dispersant peut dégrader la viscosité du système.

3.4.2.5 Influence de la forme des granulats

La forme des granulats a un effet plus ou moins important suivant la quantité relative de fractions de particules fines. Bien que l'utilisation de particules sphériques améliore la coulabilité d'un point de vue viscoélastique, l'influence est plus importante sur les propriétés dynamiques. La sphéricité des particules permet en effet de diminuer la composante d'élasticité dynamique, et de façon moindre, la composante de viscosité dynamique (Kyoden & al., 1985). De plus, elle permet de diminuer la contrainte seuil de cisaillement. Le fait d'utiliser des particules sphériques permet d'obtenir les mêmes effets sur la coulabilité que de plus hautes teneurs en eau sans avoir les défauts d'affecter les propriétés physico-mécaniques des bétons. Des études ont porté sur les caractéristiques d'empilement de particules cylindriques avec une distribution de longueurs donnée. Zou & al. (1997) ont mis en évidence l'effet des deux facteurs taille et forme. L'effet de la forme est d'autant plus dominant sur le manque de compaction des particules que la distribution est large.

3.4.2.6 Influence des liants

Les bétons conventionnels montrent des comportements thixotropiques avec une forte tendance à la dilatation. À une durée et une température d'hydratation fixées, la rhéologie d'une pâte cimenteuse ou d'un béton frais peut être adéquatement décrite par le modèle de Bingham (Johansen & al., 1991). Généralement, les bétons à basse ou ultra basse teneur en ciment montrent en plus une tendance thixotropique. Cette nature thixotropique nécessite une mise en place par vibration.

L'utilisation d'alumine hydratable accentue le caractère dilatant. D'ailleurs, les alumines hydratables sont utilisées en combinaison avec de la fumée de silice. La fumée de silice de part sa nature colloïdale reste fortement chargée négativement en milieu aqueux. D'un autre côté, l'alumine hydratable sous la forme AlO – OH se dissocie en AlO^+ et OH^-. À cause de la charge (+) du AlO^+ et de la charge (-) du SiO_3^{-2}, une attraction se crée avec une réduction de la coulabilité. Cela nécessite un supplément d'eau lors de la confection pour arriver à la valeur de coulabilité sans fumée de silice. L'augmentation de la teneur en fumée de silice va introduire plus de particules chargées négativement en augmentant les forces répulsives. Cette saturation améliore la coulabilité.

3.4.2.7 Influence d'un changement de composition générale

Lors de la mise en place de conditions expérimentales, la modification des fractions granulométriques par variation de la composition des bétons va interférer sur les propriétés rhéologiques. À teneur massique totale en liants hydrauliques constante, les tailles respectives vont influencer la coulabilité et la teneur en eau des mélanges. Les ciments traditionnels ont des distributions granulométriques larges (0.3 à 100 microns) contrairement au liant d'alumine hydratable type Alphabond™ (taille moyenne de particules: 4 microns). Dans un béton SC, une distribution large est remplacée par une distribution étroite réduisant l'efficacité de l'empilement. Cela provoque des teneurs en eau de gâchage supérieures avec un caractère dilatant du béton. Dans ce cas, l'idéal est de pouvoir contrôler précisément les variations de distribution granulométrique afin de pouvoir combiner les produits sans perturbations.

3.4.2.8 Influence des additifs chimiques

Les additifs chimiques peuvent être utilisés pour influencer des propriétés particulières. Les propriétés rhéologiques peuvent ainsi être ajustées pour convenir à des caractéristiques de mise en place désirées. Les additifs chimiques utilisés sont les dispersants. Leur rôle est d'éviter l'agglomération des fines particules en contrôlant les

caractéristiques des surfaces des particules. Les microstructures avant cuisson, les mécanismes de frittage en sont fortement affectés, la seule utilisation de particules fines ne garantissant pas une bonne densification après cuisson.

3.4.2.8.1 Le choix des dispersants

Les dispersants sont essentiellement des sels de sodium. Les plus courants pour la dispersion de particules d'alumine sont le sodium métaphosphate, l'hexamétaphosphate de sodium, et le polyacrylate de sodium type Darvan 811D™. Leur choix et leur quantité sont critiques vis-à-vis du type de liants hydrauliques utilisé. En effet l'action de dispersion peut venir perturber les conditions d'hydratation des liants. Dans le cas du Darvan 811D™ utilisé avec des alumines hydratables, l'efficacité est maximale pour des niveaux inférieurs à 0.05%pds (Azizian, 1996). Dans le contexte de combinaison de liants hydrauliques et de particules fines ou ultrafines, le choix d'un dispersant peut s'avérer difficile. Un type de défloculant peut par exemple agir positivement sur le ciment en dégradant les caractéristiques des particules d'alumines ou de silice.

3.4.2.8.2 Le choix du retardateur

Les agents retardateurs permettent de contrôler le temps de prise des bétons. Les produits les plus courants sont l'acide citrique, le borax et les citrates de sodium. Les retardateurs organiques tels l'acide citrique sont utilisés avec les ciments alumineux. Les cations Ca^{-2} réagissent avec l'acide pour former un sel formant une protection en surface des particules retardant la réaction d'hydratation. Les teneurs recommandées pour l'acide citrique sont de 0.1 à 0.2%pds.

Une étude approfondie sur le choix des dispersants n'a d'intérêt que dans le cadre d'une optimisation des propriétés physiques des bétons. Dans un contexte plus simpliste, l'utilisation d'une teneur conventionnelle peut donner des résultats satisfaisants sans être optimaux. Le critère d'évaluation devient alors la valeur de la coulabilité lors de la

confection en fonction de la teneur en eau de gâchage. Si la coulabilité requise est atteinte avec des additions jugées correctes, une évaluation plus poussée n'est plus pertinente.

3.4.2.9 Impact sur les propriétés mécaniques et physiques

3.4.2.9.1 Le défaut de l'aluminium métallique

L'aluminium sous forme de grains très fins présente une forte réactivité. À température ambiante, la réaction d'hydratation est très favorable:

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3\bar{H}_2 \qquad \text{(Équation 3.7)}$$

Dans un béton réfractaire, le dégagement gazeux de di-hydrogène perturbe la texture du matériau en générant une microporosité, un gonflement voire une explosion des échantillons. Il faut par conséquent limiter le volume de gaz généré en contrôlant la teneur et la taille des grains d'aluminium. Une autre approche est d'inhiber cette réaction par un traitement de la surface des particules.

3.4.2.9.2 Le défaut de la magnésie

La magnésie dans les bétons réfractaires présente le risque de s'hydrater. En présence d'eau, la magnésie se transforme en hydrate à température ambiante selon la réaction:

$$MgO + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2 \qquad \text{(Équation 3.8)}$$

La décomposition complète de la phase de $Mg(OH)_2$ survient à partir de 350°C. Le risque d'utiliser de la magnésie hydratée dans les bétons réfractaires est d'obtenir la formation de vapeur d'eau à des températures où les liaisons d'hydrates sont affaiblis et où les liaisons céramiques sont inexistantes. Cela a pour effet de générer des contraintes internes pouvant provoquer des explosions locales dans la structure du matériau.

3.5 LES TRANSFORMATIONS À LA CUISSON

Les matériaux réfractaires, dédiés à des utilisations à haute température, doivent nécessairement subir une cuisson. Les paramètres importants d'une cuisson sont les températures de paliers, les temps des paliers, les taux de chauffe et les conditions en atmosphère. Les températures de cuisson correspondent en général aux températures d'utilisation. Le temps de palier lors de la cuisson des échantillons est très important en regard des cinétiques des réactions menant à l'état d'équilibre. Myhre & al. (1996) ont démontré l'effet de la période de cuisson sur les mesures de modules de rupture à haute température dans le cas de bétons silico-alumineux. Pour de basses teneurs en microsilice, ils observent une stabilisation des propriétés après 20h, en soulignant de manière formelle des instabilités pour 5 heures de cuisson. Dépendant des cinétiques des réactions, les taux de chauffe doivent être ajustés pour éviter une dégradation de la microstructure des matériaux. Pour les conditions en atmosphère, il s'agit de savoir si les réactions doivent se dérouler sous condition oxydante, réductrice ou neutre. Dans le cas des oxydes silico-alumineux, les cuissons se font à atmosphère ambiante.

Durant la cuisson des réfractaires, l'essentiel des réactions chimiques et minéralogiques observées sont des transformations des matières premières avec de possibles interactions. Dans le cas des matériaux silico-alumineux, la réaction d'intérêt est la formation de la phase mullite, par transformation primaire ou secondaire. La transformation directe de mullitisation concernent les matières premières à base de silice et d'alumine: les silicates d'alumine, de la famille des silicates.

3.5.1 La structure des silicates

Les minéraux silicatés sont les plus abondants d'un point de vue naturel. Leur chimie et structure peuvent être très complexes. On peut toutefois définir des concepts généraux afin de les comprendre.

3.5.1.1 Les tétraèdres de silicium

La liaison Si-O est considérée comme majoritairement covalente. Les structures de base des silicates sont des tétraèdres de silice [SiO_4] dont les propriétés dépendent de la structure dans laquelle ils sont. Ils sont toutefois relativement rigides pour une gamme d'environnement structural. L'expansion et la contraction du squelette du silicate sont reliés à l'aptitude avec laquelle l'angle Si-O-Si peut plier pour suivre des changements chimiques, de température ou de pression.

L'aluminium joue un rôle important dans les structures des silicates. Les cations Al^{3+} peuvent en effet se substituer aux ions Si^{4+} avec compensation de la charge par des cations additionnels. Ils peuvent aussi remplir les sites tétraédriques ou octaédriques dans le réseau silicaté. Dans le cas d'une substitution du cation de silicium par l'aluminium, les tétraèdres sont plus larges. L'énergie potentielle d'une liaison Al-O-Al étant plus grande que celle d'une liaison Al-O-Si, la présence de tétraèdres [AlO_4] adjacents est énergiquement défavorable. L'arrangement des atomes d'aluminium et de silicium n'est donc pas libre le long des sites tétraédriques des silicates.

3.5.1.2 Les structures des silicates

Les silicates forment des familles structurales selon l'assemblage des tétraèdres. Leur classement est similaire à la caractérisation des groupes d'espace, à savoir selon des structures en réseau tridimensionnel, en couches infinies, en chaînes, ou des structures à polyèdres isolés. Curieusement il est même possible d'observer la structure cristallographique spinelle dans le système binaire Al_2O_3-SiO_2. Une forme cristalline quasi alumineuse est en effet dénommée spinelle-γ. Cette phase peut incorporer jusqu'à 18%mol de silice (Schneider & al., 1994).

La silice et ses formes polymorphiques correspondent à des réseaux tridimensionnels complets. Suivant l'arrangement des tétraèdres, on obtient différentes formes, telles que

la cristobalite, le quartz ou la tridymite. S'il y a substitution de Si par Al, il est alors nécessaire d'avoir la présence de cations interstitiels pour balancer les charges avec ouverture des réseaux. On retrouve généralement des cations de différente valence tels Na^{+} ou Ca^{2+}. Leur présence permet d'équilibrer les charges et d'ouvrir les réseaux en diminuant leur rigidité.

On peut mettre en évidence des caractéristiques générales de ces structures en fonction de la température. À haute température, ces structures sont étendues, ouvertes, dites à haute symétrie. À basse température, elles se froissent en diminuant la taille des cavités interstitielles, structures dites à symétrie basse. Toutefois ces variations engendrent généralement des pertes de symétries.

Dans la famille des silicates tridimensionnels, on peut aussi souligner la structure des verres de composition SiO_2-Al_2O_3. Ces verres, tels que la silice amorphe, ne présentent généralement aucun ordre à longue et courte distance. Toutefois les verres de silice à forte teneur en alumine (>20%mol.), possèdent un ordre à courte distance similaire à la structure cristalline de la mullite (Morikawa & al., 1982). D'autre part, ils peuvent cristalliser très rapidement par réchauffement; pour les plus faibles teneurs, seule la forme mullitique cristallise, alors que pour les plus hautes teneurs, la mullite co-précipite avec de l'alumine γ-Al_2O_3 (Takamori & al., 1973). Davis & al. (1972) soulignent la complexité des mécanismes de diffusion dans ces verres. Il indique que la structure du verre liquide et la nature des espèces diffusantes changent pendant la réaction. Ces phénomènes sont à corréler à la coordination des ions d'aluminium à l'intérieur de la structure silicatée du verre à différentes concentrations et températures.

3.5.2 Les silicates d'alumine

Les minéraux Al_2SiO_5 de la famille des sillimanites, appelés silicates d'alumine, sont au nombre de trois : la kyanite (ou disthène, ou cyanite), la sillimanite et l'andalousite.

Les trois structures cristallines ont des points communs:

- chaînes rectilignes d'octaèdres [AlO_6] à côtés partagés le long de l'axe c.
- ces octaèdres contiennent la moitié des atomes d'aluminium de la formule. Les ions d'aluminium restants ont des nombres de coordination différents pour chaque structure:
    - VI : kyanite
    - V : andalousite
    - IV : sillimanite

  Ces polyèdres d'aluminium alternent avec des tétraèdres de silice le long de l'axe c. reliant ensemble les colonnes d'octaèdres.
- la dimension des cellules de ces structures est contrôlée par l'orientation relative des octaèdres. Dans chaque cas. la longueur de répétition est de deux octaèdres.

Minéralogiquement. les silicates d'alumine correspondent à des conditions en pression et température différentes. La zone de chaque structure n'est toutefois pas définie avec certitude sur le diagramme binaire P-T (Richardson & al.. 1969: Griffen. 1992).

3.5.2.1 Structure générale du c ristal d'andalousite

La première structure détaillée de l'andalousite a été déterminée par Taylor (1929). L'andalousite appartient au système orthorhombique. Son groupe d'espace est P_{nnm}. Les rapports entre les vecteurs de la maille pour une andalousite d'origine brésilienne sont:

$$a : b : c = 0.9861 : 1 : 0.7025 \qquad (b>a)$$

La famille des sillimanites est caractérisée par des atomes d'aluminium avec deux nombres de coordination différents. Dans l'andalousite. la moitié des atomes d'aluminium est coordonnée à six atomes d'oxygène dans des groupes octaédriques. Ces octaèdres forment des chaînes parallèles le long de l'axe c par partage d'arêtes. Les atomes d'aluminium restant forment des pentaèdres par coordination à cinq atomes d'oxygène. Les pentaèdres sont regroupés par paires avec partage d'une arête. Ils sont connectés entre eux par des tétraèdres de silice qui sont connectés aux chaînes

octaédriques par partage d'un sommet. Les pentaèdres sont en fait des bi-pyramides tétraédriques déformées. Cette forme structurale particulière, aussi observée lors de la mullitisation de gels polymériques (Yoldas, 1992), est instable thermiquement et se dégrade en sites tétraédriques ou octaédriques.

Figure 3.2: Représentation polyédrique d'une colonne d'octaèdres en correspondance avec les colonnes de tétraèdres de silicium et de pentaèdres d'aluminium

Une neutralité électrique substantielle est obtenue localement par déformation des liaisons entre les différents atomes. (Burnham & al., 1961).

Les relations cristallines entre les différents silicates d'alumine sont assez évidentes. Par exemple la différence entre l'andalousite et la sillimanite réside dans un arrangement différent des atomes d'aluminium hors des chaînes octaédriques. Comme dans l'andalousite, la sillimanite est formée par un sous-réseau liant les octaèdres d'aluminium. La différence est au niveau des tétraèdres de silice qui sont reliés entre eux par des tétraèdres d'aluminium. Les tailles des mailles de ces deux polymorphes sont très voisines. La structure de la kyanite est quant à elle triclinique, et est basée sur un empilement compact des atomes d'oxygène. Chaque aluminium appartient à un octaèdre d'oxygène (Hey & al., 1931).

Dans la même famille de silicates à tétraèdres de silice isolés, on retrouve un minéral de premier ordre dans le domaine des céramiques et réfractaires et qui est le seul composé, et la troisième phase importante, dans le système alumine – silice : la mullite.

3.5.3 La structure de la mullite

Une forte analogie existe entre les structures de la sillimanite et de la mullite. Son groupe d'espace est P_{bam},, alors que la sillimanite appartient au groupe d'espace P_{bnm}.
Dans la sillimanite, les tétraèdres de silicium et d'aluminium sont pontés par les coins pour former une double chaîne parallèle à l'axe cristallographique 'c'. Ces chaînes de tétraèdres alternés apportent les liaisons latérales avec les chaînes octaédriques. Les tétraèdres $[AlO_4]$ et $[SiO_4]$ ont le même rôle : double chaîne ordonnée. Dans la mullite, des atomes d'aluminium supplémentaires remplacent les atomes de silicium dans ces chaînes tétraédriques. Pour la balance électrostatique des charges, une substitution oblige l'exclusion d'atomes d'oxygène.

$$2Al^{3+} + \square \rightarrow 2Si^{4+} + O^{2-} \qquad \text{avec } \square \text{ : lacune d'oxygène}$$

Cela nous permet de mieux appréhender la formule générale chimique de la mullite:

$Al_2^{VI}\left(Al_{2-2x}^{IV}Si_{2-2x}\right)\ O_{10-x}$, avec x la fraction d'atomes d'oxygène manquants.

ou de façon plus complète : $Al_2^{VI}\left(Al_{2-2x}^{IV}Si_{2-2x}\right)\ O_{10-x}\square_x$

La formule généralisée identifie clairement la mullite comme un composé non stœchiométrique avec un certain domaine de solubilité. La valeur de x est généralement comprise entre [0.17; 0.59]. On peut retrouver les différentes formes cristallines connues avec des valeurs spécifiques:

- pour x=0: structure de la sillimanite,
- pour x=0.25: structure 3:2, appelée mullite stœchiométrique avec une teneur en alumine de 72%pds ou 60%mol. Cette forme semble être la plus stable.
- pour x=0.4: structure 2:1, avec une teneur en alumine de 78%pds ou 66%mol.

Ainsi à l'échelle macroscopique, on peut souligner l'importance de l'introduction des lacunes d'oxygène en notant la plus faible densité de la mullite (~3.16g/cm^3) par rapport à la sillimanite (~3.22g/cm^3).

Les lacunes ne peuvent occuper qu'un des sites tétraédriques, notés O(3) sur la figure 3.3. La présence des lacunes provoque des déplacements infimes des sites tétraédriques voisins seulement pontés à trois atomes d'oxygène.

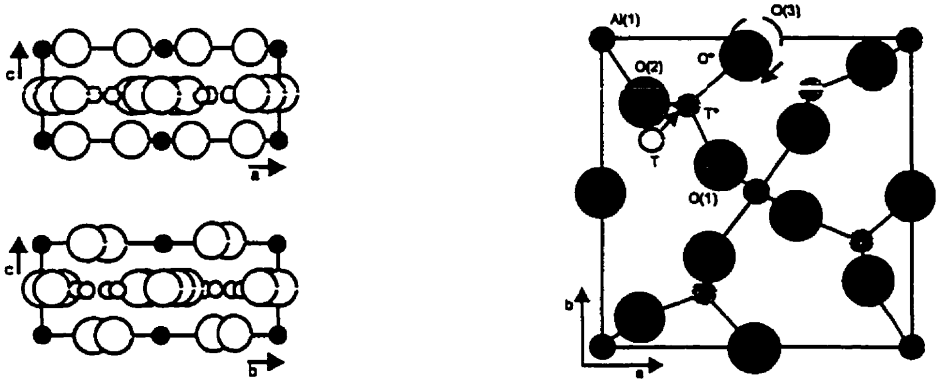


Figure 3.3: Projection de la structure de la mullite suivant les axes principaux

Ces sites tétraédriques, notés T^*, ont été identifiés comme très rarement occupés par des atomes de silicium (Sadanaga & al., 1962; Angel & al., 1986). Cette hypothèse est toutefois en contradiction avec des mesures de longueurs de liaisons et des études sur les positions atomiques. Cette contradiction permet de souligner que la mullite peut être caractérisée par une structure moyenne à partir de laquelle il faut considérer d'autres considérations cristallographiques, telles que le désordre atomique. Une étude tenant compte des longueurs de liaisons et des occupations des différents sites tétraédriques permet de dériver 34 structures différentes à partir de la structure moyenne de la mullite (Rahman & al., 1996).

Les paramètres du réseau, notamment les longueurs élémentaires de la maille, sont des fonctions de la composition. Toutefois si les différentes mullites étaient de simples solutions solides avec de petites variations structurales, les tracés des paramètres de maille versus la teneur en Al_2O_3 devraient montrer une relation linéaire.

De nombreux auteurs (Rüscher & al., 1996; Schneider & al., 1993) ont montré que le paramètre *a* variait linéairement entre x=0.25 et x=0.4. Le paramètre *c* varie de même

linéairement. *b* décroît légèrement et non linéairement avec augmentation de la teneur en alumine. Cela donne une valeur remarquable pour x lorsque $a=b=0.766$nm: $x \cong 0.67$. Cela correspond à une teneur en alumine de 79%mol. Cette phase a été désignée comme une phase quasi quadratique, notée ι-Al_2O_3, bien que cette structure ne soit possible qu'avec un réarrangement complet de la position des atomes. Les phases mullitiques riches en alumine nécessitent l'exclusion de plus d'atomes d'oxygène. Les structures résultantes sont thermiquement instables. Au-delà de 1000°C, leurs paramètres de maille tendent graduellement vers ceux de la mullite conventionnelle (Sales & al., 1996). De même, Fischer & al. (1996) ont mis en évidence des structures mullitiques pour des teneurs en alumine jusqu'à 92%mol, soit une valeur de x d'environ 0.876. Cette structure évolue par calcination vers une mullite plus "standard" avec x = 0.32. Une extrapolation des courbes de variation de a et b à plus faible teneur en alumine révèle les constantes a et b de la sillimanite (a<b). La structure de la mullite toutefois apparaît plus stable que celle de la sillimanite, malgré la forte présence de défauts. En effet, les températures de fusion sont: $T_{fusion\ sillimanite} = 1545°C < T_{fusion\ mullite} = 1850°C$.

3.5.4 Les relations structurales et décomposition thermique

À partir de la description succincte des similitudes structurales entre les minéraux de silicate d'alumine et la mullite, un processus simple permet de décrire la conversion, notamment entre la sillimanite et la mullite, qui sont structurellement très voisines.

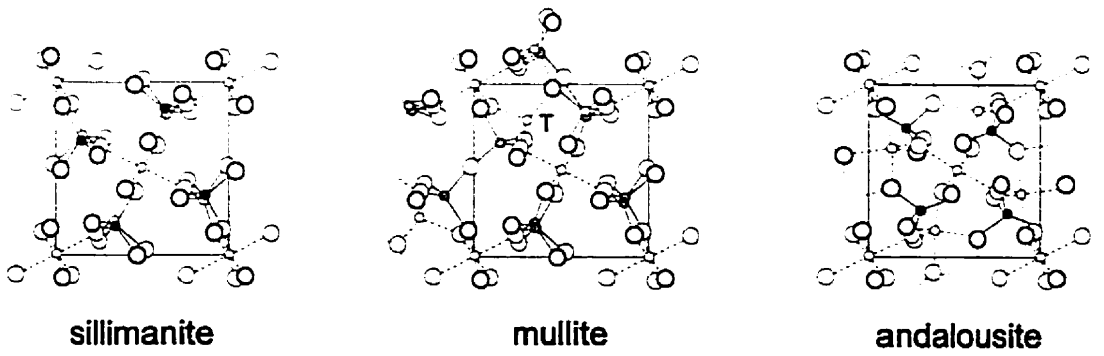


Figure 3.4: Projections selon l'axe c des structures de la sillimanite, mullite et andalousite

Les projections en figure 3.4 permettent d'appréhender les similitudes entres les trois structures, avec les colonnes d'octaèdres reliées aux colonnes de polyèdres de silicium et d'aluminium. Pour obtenir théoriquement la structure de la mullite à partir de la sillimanite, Sadanaga & al. (1962) envisagent premièrement un réarrangement des atomes de silicium et d'aluminium sur les mêmes positions cristallographiques avec une distribution plus ou moins aléatoire. Par la suite, les atomes d'oxygène doivent quitter leur position tétraédrique O_{III} (cf. figure 3.5) dans un rapport de 1 à 5 avec une distribution aléatoire. En même temps, des atomes de silicium doivent être remplacés par des atomes d'aluminium afin de compenser les modifications de valence par soustraction d'atomes d'oxygène. Finalement, il faut déplacer les atomes d'aluminium qui étaient attachés aux atomes d'oxygène avant la modification.

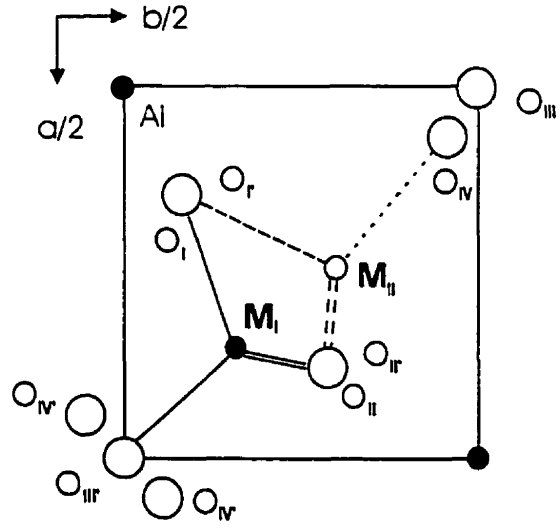


Figure 3.5: Demi-représentation de la structure de la mullite

Les nouvelles positions des atomes sont les sites notés M_{II} dans lesquels ils pourront regagner leur coordination tétraédrique. Des ajustements mineurs dans les positions atomiques permettent d'obtenir la structure finale de la mullite. On peut toutefois relever que si l'on transfère tous les atomes d'aluminium positionnés en M_{II} dans la structure de la sillimanite en gardant les coordonnées en z, on obtient la structure de l'andalousite. Ce modèle simple permet de visualiser la structure de la mullite comme une phase désordonnée intermédiaire entre deux phases ordonnées, la sillimanite et l'andalousite.

Lors de la mullitisation de l'andalousite, les atomes formant les octaèdres peuvent subir de légers mouvements. Les atomes des pentaèdres d'aluminium et des tétraèdres de silicium doivent faire de plus grands déplacements. Les chaînes tétraédriques de la mullite 3:2 sont presque toutes inhérentes à la structure de l'andalousite. Seul un atome d'oxygène sur deux des pentaèdres doit, soit quitter le cristal pour former une lacune, soit se déplacer de ½.c pour compléter la formation de la chaîne tétraédrique. Ces diffusions semblent toutefois complexes puisque après formation de la mullite 3:2, il y a excès d'Al et défaut de Si et d'O par rapport à l'andalousite. Cela suppose qu'une partie de l'andalousite se décompose complètement pour produire les atomes d'aluminium nécessaires. Pannhorst & al. (1978) proposent la destruction d'au moins une maille octaédrique sur 9. Ces cassures fourniront des atomes d'aluminium et d'oxygène. D'un point de vue cristallographique, le plan $(011)_{andalousite}$ se transforme en plan $(20\bar{1})_{mullite}$. Dans ces plans, l'axe $a_{andalousite}$ est parallèle à l'axe $b_{3\ 2\text{-mullite}}$ et la direction $[011]_{andalousite}$ devient $[102]_{3\ 2\text{-mullite}}$.

Malgré une similitude structurale finale entre les deux cristaux, les variations de positions des atomes lors de la transformation sont très importantes en s'éloignant du point de nucléation. Cela va induire des contraintes considérables dans la zone de réaction. Lorsque ces contraintes surpassent les limites élastiques de la structure mullitique, il peut y avoir glissement ou rotation d'entités ou d'atomes pour réduire ces contraintes, ce qui peut laisser place à un ordonnancement de la structure. À noter que la décomposition de la kyanite est accompagnée par une expansion volumique d'environ 16-18%vol. qui pourrait principalement provenir du désordre et de la déformation induite par les contraintes de transformations (Schneider & al., 1980).

Cette présentation de l'évolution cristalline repose toutefois sur des modèles simples de transfert d'atomes dans différentes positions. À ces mouvements atomiques, il faut superposer le mouvement des défauts, dont la présence est essentielle à l'obtention de la structure mullitique généralisée.

3.5.5 Les défauts dans les cristaux

Les modèles théoriques d'empilement des atomes restent une approche idéale. Les cristaux contiennent tous des imperfections provoquant un désordre structural. La présence de ces défauts, de type ponctuel, linéaire ou planaire, affecte les minéraux de diverses façons, même à faible concentration.

Les défauts ponctuels, tels que les défauts de Shottky (lacune anionique et cationique) ou de Frenkel (lacune cationique et cation interstitiel) modifient les propriétés du minéral. Les défauts de Shottky et Frenkel sont des défauts stœchiométriques. Le ratio anions/cations reste constant. Des écarts à la stœchiométrie sont observables à haute température. À plus basse température, les défauts tendent à se regrouper en structure ordonnée: des microdomaines. Des facteurs extérieurs (ex: Po_2) deviennent influents.

3.6 PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION: TRANSITIONS DE PHASES STRUCTURALES

Les matériaux cristallins sont sujets à des réarrangements atomiques en réponse à des changements d'environnement (T, P, etc.). Si ces changements impliquent des modifications topotactiques dans la structure du cristal et/ou un changement de symétrie sans changement de composition chimique, les structures finales sont atteintes par des transitions de phases structurales (TPS). Ces transformations, dites aussi polymorphiques, sont souvent décrites en terme de degré de similitude entre les structures avec une approche cinétique.

3.6.1 Les transitions de phases structurales types

Selon la classification standard introduite par Ehrenfest, une transition de phase est dite de l'énième ordre si au moins une des énièmes dérivées de l'énergie libre est discontinue à la transition, les $(n-1)^{ème}$ dérivées étant continues.

Les mécanismes de transitions de phases structurales les plus communs sont:

- reconstructif: mécanisme lent, à haute énergie d'activation, du premier ordre thermodynamique.
- displacif: mécanisme rapide, qui ne peut être évité même à très fort taux de refroidissement, du premier ou second ordre thermodynamique.

  Les transitions displacives ne mettent pas en jeu des cassures de liaisons, seulement des distorsions. La relation structurale est claire entre l'état final et l'état initial. Ces réactions provoquent de faibles changements d'énergie. Elles peuvent interagir avec d'autres aspects de la structure, tels que la distribution des cations et leur état d'ordre.
- ordre-désordre: thermodynamiquement du premier ou du second ordre, ou tricritique.
  - désordre de substitution: réaction lente. Ex: désordre Al, Si dans les aluminosilicates.
  - désordre d'orientation: réaction rapide. Ex: orientation des groupes carbonate dans la calcite.

Ces TPS, relatives à des changements d'ordre atomique, peuvent provoquer des pertes de symétries dues à un mécanisme impliquant l'arrangement de différents types d'atomes sur diverses positions de la structure cristalline. En effet, l'augmentation du degré d'ordre peut générer des contraintes que de simples distorsions locales ne peuvent plus accommoder. Cela déclenche une changement de symétrie macroscopique.

Tous ces mécanismes peuvent interagir donnant des matériaux à plusieurs TPS interactives. Et plusieurs TPS peuvent avoir lieu dans le même matériau si l'environnement varie beaucoup. Par exemple, presque toutes les transitions incommensurables mènent à des transitions commensurables. D'autres exemples incluent des successions de deux ou trois transitions provoquant chacune la disparition d'un élément de symétrie différent de la phase à symétrie haute.

Une approche théorique permettant de caractériser ces transition de phase est basée sur l'étude des propriétés macroscopiques.

3.6.2 L'approche macroscopique

Cette approche permet d'évaluer les effets des transitions de phase sur l'énergie libre par étude des variations de propriétés macroscopiques, telles que la biréfringence, des mouvements structuraux, etc. Elle est basée sur la théorie de Landau. Les cas d'application des théories basées sur les paramètres d'ordre vont de l'arrangement lacunaire dans les céramiques supraconductrices $YBa_2Cu_3O_7$, à l'arrangement atomique Al, Si dans les feldspaths sodiques (Salje, 1993).

3.6.2.1 Le paramètre d'ordre

Un paramètre a été introduit comme mesure de l'écart de l'état structural d'une phase de symétrie basse ($Q \neq 0$) par rapport à une phase de symétrie haute ($Q=0$). Ce concept est généraliste et n'est pas confiné à une transition spécifique. Dans certains cas, tous les éléments de symétrie sont conservés. Mais souvent des éléments disparaissent pendant la transition. Cela demande alors un paramètre qui doit spécifier l'état thermodynamique de la structure de symétrie basse d'une manière universelle, et représenter l'amplitude de la différence structurales entre les phases. Ce paramètre, appelé paramètre d'ordre, Q, est à la base de la théorie de Landau. Il est relié à la variation d'une propriété macroscopique pendant la transformation de phase. Il est étalonné de 0 pour une structure de référence à haute température, à une valeur finie pour une forme à basse température. La relation entre Q et la propriété macroscopique n'est pas nécessairement linéaire. La signification de Q inclut les changements de volume ou pression, de déplacements cristallins, ou des variations de compositions sous l'influence de la pression, d'une contrainte, etc. Afin de relier Q aux propriétés thermodynamiques, il suffit simplement de noter que les potentiels tels que G, dépendent de (T, P, Q, etc.). Avec $Q=0$ pour la phase de symétrie haute, on peut définir la différence d'énergie libre par:

$$\Delta G = G - G_{(Q=0)} \qquad \text{(Équation 3.9)}$$

Les conditions d'équilibre découlent alors simplement par les dérivées premières et secondes de G en fonction de Q. L'équilibre est atteint pour la phase de transition en minimisant G par rapport à Q, i.e. avec les conditions suivantes:

$$\frac{dG}{dQ} = 0 \qquad et \qquad \frac{\partial^2 G}{\partial Q^2} > 0 \qquad \text{(Équation 3.10)}$$

Si Q est donné par la première dérivée d'un potentiel thermodynamique par rapport à une variable conjuguée, en général l'énergie libre par rapport à la composition, la transition est du premier ordre. Pour une transition du second ordre, Q est une fonction continue, mais ses dérivées sont discontinues ou singulières.

La formulation de G est en fait l'excès qu'aurait la forme haute si la transition de phase n'avait pas lieu lors d'un refroidissement en température. Landau a développé une théorie en écrivant une expression de G par une forme polynomiale de Q, dite 'équation de Landau'. La parité des puissances pour les termes présents correspond au type thermodynamique de la transformation, premier ordre, second ordre ou tricritique.

3.6.2.2 Influence des défauts

Les TPS sont influencées par la présence de défauts structuraux. Les défauts peuvent générer des anomalies dans la phase de haute symétrie, telles que des ramollissements des constantes élastiques ou un ordre à courte distance parasite. Ces anomalies ne sont pas intrinsèques aux transitions de phases. Elles sont plutôt générées par des relaxations du réseau dans le voisinage des défauts. À une température inférieure à la température de transition, le paramètre d'ordre augmente si les défauts stabilisent la phase de symétrie basse. Q diminue, si elle défavorisée. Des exemples de modélisations informatiques ont montré l'influence de la présence de lacunes sur les mécanismes de diffusion dans les mélanges binaires lors de décompositions spinodales (Yaldram & al., 1991).

D'autres types de transformations dont les transitions polymorphiques reconstructives.

3.6.2.3 Transitions polymorphiques dans les minéraux

Les transitions polymorphiques sont des transformations structurales reconstructives. Il s'agit de réorganisations majeures de la structure cristalline avec cassures et reconstructions des liaisons entre les premiers voisins. Les transitions reconstructives entraînent des changements de coordination des cations. Dans certains cas, la coordination des premiers voisins est la même, les changements ne concernant que les seconds voisins. Ces transitions s'accompagnent de grandes variations du volume de la maille cristalline. Il n'y a pas nécessairement de relation de structure ou de symétrie entre les formes initiales et finales, mais par conservation de la composition, des similarités structurales peuvent exister. Un simple paramètre d'ordre ne permet toutedois pas de caractériser la transition. Si les structures extrêmes ont des relations topologiques tridimensionnelles bien définies, la transition est dite topotactique. Ces cas montrent que même les transformations reconstructives exploitent n'importe quelle relation structurale pour réduire l'énergie libre totale. Cela semble correspondre à l'un des mécanismes mis en jeu lors de la mullitisation des silicates d'alumine, notamment de l'andalousite.

3.6.2.4 Limite de la théorie de Landau

Les hypothèses de la théorie limitent son interprétation. Q est défini macroscopiquement. C'est à dire qu'il représente une valeur globale du cristal. Cette hypothèse de corrélation à grande échelle n'est plus valable à la température critique de la transformation. Des fluctuations locales peuvent faire dépasser la valeur moyenne de Q. L'intervalle en température de non-corrélation est connu comme l'intervalle de Ginsburg. Il est très faible, quelques degrés, et n'est toutefois pas une sérieuse limitation de la théorie pour les silicates (Putnis, 1992a).

Un autre cas de non-respect de la corrélation à longue distance concerne les changements de symétrie impliquant une perte de la symétrie de translation, ou une perte de la symétrie de groupe par apparition de structures en domaines (ex: domaines

antiphasiques). Dans ces conditions de non-équilibre. de telles inhomogénéités dans le paramètre d'ordre peuvent se stabiliser et croître en amplitude. Ces gradients locaux de Q mèneront à un paramètre d'ordre macroscopique mesuré différent de celui dans les domaines. C'est le cas lors de couplage entre des transitions de phase structurales provocant l'apparition de superstructures cristallines superposées à une structure moyenne. Les solides incommensurables mettent en jeu ces structures particulières.

3.6.3 Les structures incommensurables

3.6.3.1 Généralités

Quand une structure de haute température se transforme au refroidissement. il devrait y avoir un nombre de modifications structurales diminuant son énergie libre. Ultimement. seulement une de ces possibles structures sera la phase stable à basse température. Mais il peut exister une gamme de température dans laquelle le minimum de l'énergie libre est atteint par une interaction entre deux de ces structures. Cela se produit seulement si certaines conditions sont remplies. Les symétries et les énergies des structures doivent par exemple être compatibles. Le résultat d'une telle interaction est une nouvelle structure avec une périodicité superposée à celle de la forme à haute température. comme un super réseau. excepté qu'il n'est pas commensurable avec la périodicité du réseau primaire. En d'autres termes. la périodicité est une répétition non entière d'une structure sous-jacente. et peut être dans une direction qui n'est pas selon un vecteur principal du réseau primaire. Ainsi. une structure incommensurable est dérivée d'une structure périodique à travers laquelle il existe des modulations de propriétés. Ces modulations résultent souvent d'interactions qui ont une périodicité différente des périodicités basiques du réseau cristallin. Les positions des atomes dans des mailles adjacentes ne sont plus fixées par un simple vecteur de translation. mais par une translation plus un déplacement par rapport à la position moyenne. Ce déplacement est aussi périodique. mais sa période n'est pas un multiple entier de la période du réseau sous-jacent. À l'extrême, la période peut ne pas être un multiple rationnel.

Exemple de structure modulée à une dimension:

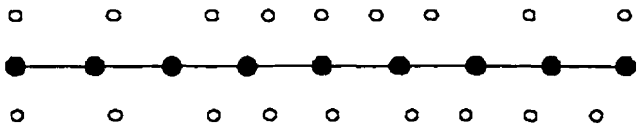


Figure 3.6: Représentation unidimensionnelle d'une structure incommensurable

Les cercles noirs représentent les positions des atomes en l'absence de modulations. Les cercles blancs de la partie haute symbolisent une structure modulée avec un multiple rationnel du réseau initial. Dans la partie basse, la modulation est totalement incommensurable et n'a pas de périodicité en relation apparente avec le réseau initial.

En général, l'incommensurabilité d'une structure est fonction de la température. La gamme de température d'existence de telles structures est, à quelques exceptions près, très restreinte. Elle est en relation avec les fréquences de vibration des atomes. La mullite est une des exceptions notables.

3.6.3.2 Structures inter agissan tes

Une structure incommensurable existe car elle représente un minimum d'énergie libre. D'une manière générale, la modulation structurale des structures incommensurables correspond à l'interaction de deux schémas d'arrangement. Pourtant, l'existence de domaines étroits dans une structure hybride ne devraient pas réduire G, mais l'augmenter par augmentation du désordre. En fait, les deux composés ne sont pas indépendants mais correspondent à deux modulations sinusoïdales inter reliées. La position du maximum pour une structure correspond au zéro de l'autre, soit un déphasage de $\pi/2$ entre les deux. La structure couplée réelle est la superposition de ces deux composés variant continûment. Cette description en terme de fluctuations sinusoïdales explicite l'absence d'inter croissances avec des frontières bien définies.

Un degré considérable de réduction d'énergie est associé avec ce procédé de couplage. L'entropie configurationnelle diminue par formation d'une structure incommensurable

grâce à une perte relative de l'aspect aléatoire de la répartition des atomes. Les structures incommensurables doivent être vues comme des solutions structurellement et thermodynamiquement favorables lorsque différents procédés de transformations sont possibles. De plus, les structures incommensurables n'ont pas besoin d'un domaine de stabilité. Leur nature hybride suggère un compromis qui a lieu lorsque pour des raisons cinétiques, la structure thermodynamiquement stable n'est pas atteinte.

3.6.3.3 Effets des structures incommensurables en diffraction

La superposition d'une périodicité à longue longueur d'onde sur la périodicité de translation des réseau résulte dans l'apparition de maxima de diffraction supplémentaires, comme des réflexions satellites autour des maxima principaux de Bragg. Cela correspond au cas de la création d'un ordre a plus ou moins longue distance par arrangement atomique. Si un ordre à longue distance se développe dans une structure par arrangement atomique, une différentiation des sites provoque une réduction de la symétrie par augmentation de la taille de la maille unitaire ou changement du type de réseau. Des réflexions fines et bien définies d'une superstructure apparaissent sur les clichés de diffraction des rayons X (Figure 3.7).

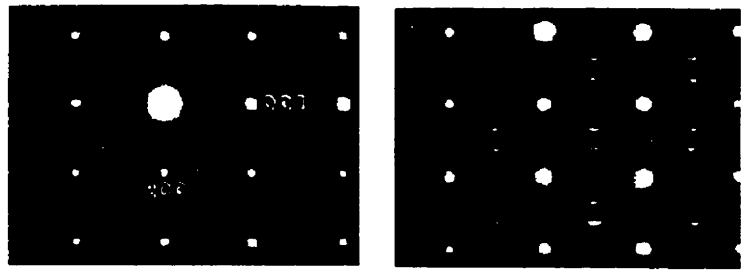


Figure 3.7: Cliché d'une structure mullitique avec présence de réflexions satellites (Epicier, 1991).

Ces nouvelles réflexions sont classées en deux groupes: les réflexions satellites et les lignes diffuses. Les réflexions satellites peuvent de même être subdivisées en deux groupes: réflexions nettes ou diffuses. Des réflexions diffuses suggèrent une périodicité

d'arrangement imparfaite. L'étude de la diffraction diffuse des RX autour des positions du réseau principal permet d'évaluer le degré d'ordre à courte distance. Les structures de mullites sont ainsi classées en S-mullite pour des réflexions satellites nettes ou D-mullite pour des réflexions diffuses (Agrell & al., 1960). La position des réflexions satellites et leur netteté varient en fonction de la teneur en alumine. Plus la teneur est forte, plus les réflexions sont nettes et intenses (Morimoto & al., 1990). Les cas de diffusion diffuse peuvent être simplement décrits comme la somme de trois intensités d'ordre à courte distance (Welberry & al., 1996). Deux de ces composantes impliquent les défauts basiques de chacun des sous-réseaux, et la troisième composante représente des corrélations entre les deux sous-réseaux. Pour la mullite, les chaînes octaédriques ne semblent pas concernées par le désordre cristallin. Seules les distributions des tétraèdres de silicium et d'aluminium, et l'arrangement des lacunes sont responsables de l'apparition de satellites (Saafeld & al., 1990).

3.6.3.4 Schémas élémentaires de la mullite

La mullite a une structure similaire à celle de la sillimanite. Mais elle contient un excès d'atomes d'aluminium électrostatiquement balancé par la présence de lacunes d'oxygène. Bien que la composition de la mullite ne lui permette pas d'atteindre un ordre Al,Si à grande échelle, une comparaison avec la sillimanite montre clairement qu'il y a une forte tendance à l'ordre Al,Si à courte distance. Pourtant la distribution des Al,Si n'est pas indépendante de la distribution des lacunes d'oxygène. Et il est très peu probable que la mullite ne tende pas à réduire son énergie libre par arrangement de lacunes d'une manière ou d'une autre. Il est alors raisonnable de penser qu'elles auront aussi tendance à s'ordonner, notamment pour répondre aux contraintes cristallographiques (nature des liaisons Si-O-Si et Al-O-Al, etc.).

Une analyse des changements de symétrie impliqués dans ces processus d'ordre montre que les deux arrangements devraient résulter en un doublage de l'arête de la mullite selon l'axe cristallographique *c* comme dans le cas de la sillimanite. Pourtant, aucun de

ces schémas d'ordre peut par lui-même produire une structure d'ordre à longue distance, et la stabilisation est atteinte par leur interaction pour former une structure incommensurable (Putnis, 1992b). D'ailleurs, la mullite est stable sur une large gamme de composition, ce qui est très impressionnant pour une structure minérale pleine de défauts. Cela met en évidence l'avantage de telles interactions dans la stabilisation de la structure.

La structure incommensurable de la mullite est considérée comme l'évolution d'un état désordonné. La mullite fusionne avant de se désordonner complètement. Mais on suppose que l'état désordonné imaginaire dans le groupe d'espace P_{bam} équivaut à la structure incommensurable moyennée sur l'ensemble des cellules du réseau. Pour une modulation sinusoïdale juste en dessous de la température de désordre imaginaire, la structure peut être représentée par (McConnell & al., 1985):

$$(\text{structure moyenne}) + C_1 \cos Q.r - C_2 \sin Q.r \qquad \text{(Équation 3.11)}$$

avec C_1 : structure avec arrangement Al, Si; C_2 : structure avec arrangement des lacunes; Q est le vecteur de modulation d'onde et r est le vecteur dans l'espace réel.
C_1 et C_2 représentent les structures des composés pures différentes de la moyenne. Dans le plan z=0, les structures C_1 et C_2 sont représentées de la façon suivante:

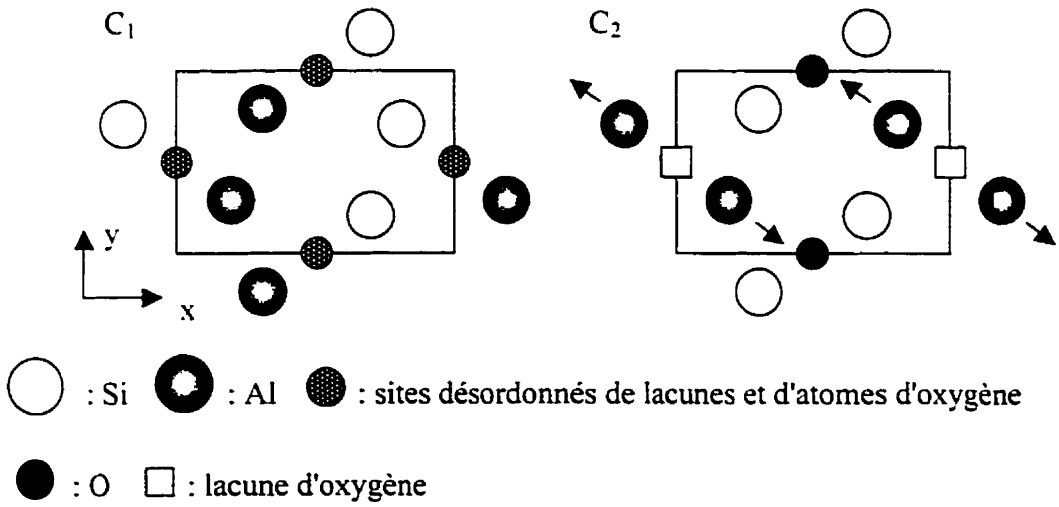


Figure 3.8: Représentation des structures des composés purs

Dans la figure 3.8, les flèches indiquent des déplacements autour des lacunes dans C_2. Dans la couche z=1, les sites des Al-Si et O-□ sont inversés.

L'arrangement très stable Al-Si dans la structure C_1 est celui de la sillimanite. La structure C_2 correspond au composé ι-Al_2O_3 quand x=1 dans la formule de composition chimique. Elle est stabilisée par l'emprisonnement d'une lacune par deux atomes d'Al pour former le complexe Al^{3+}-□ - Al^{3+}, avec le complexe opposé Si^{4+}- O^{2-}- Si^{4+}. Cette structure résultante permet de comprendre simplement en terme d'interactions interatomiques la stabilité de la structure incommensurable. On peut voir que la structure modulée est plus stable que les structures composantes elles-mêmes. Pour des températures bien inférieures à la transition de désordre imaginaire, l'amplitude de l'arrangement croît pour donner les domaines successifs suivants $C_1(-C_2)(-C_1)C_2C_1$...
Et le fait remarquable est que ces domaines se chevauchent:

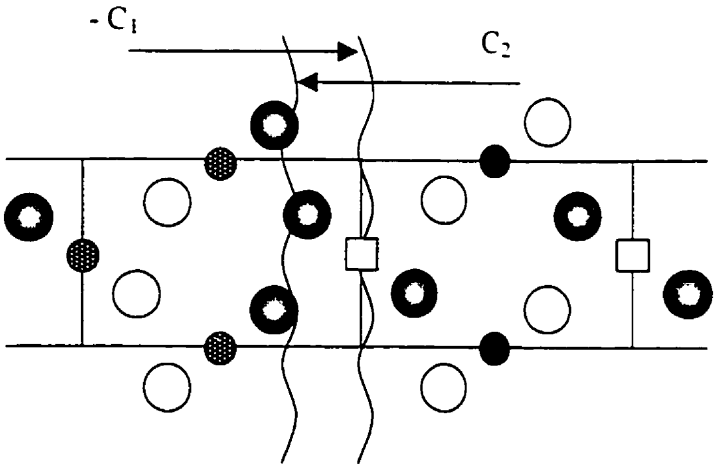


Figure 3.9: Représentation du chevauchement des domaines

Les atomes entre les deux lignes ondulées satisfont les deux schémas d'arrangement (-C_1) à gauche et C_2 à droite. Ces atomes sont donc doublement stabilisés par partage des structures stables d'arrangement des Al-Si et des formes complexes Al-□-Al et Si-O-Si. Cette situation est identique pour tous les joints entre les différentes domaines. Ces joints peuvent d'ailleurs être situés à x=0 ou x=½, donnant ainsi une structure

incommensurable avec des joints masqués. Il en résulte la très grande stabilité de la structure de la mullite pourtant apparemment pleine de défauts.

Ainsi l'étude de ces transitions de phase structurales nous a montré que, par couplage, on pouvait obtenir des structures cristallographiques très particulières, comme dans le cas de la mullite. On peut ainsi avoir superposition d'arrangements atomiques et de lacunes à l'intérieur de la même structure cristalline. Ce ne sont toutefois pas les seuls procédés de transformation des solides. Il existe un deuxième type de procédés de transformations mettant en jeu des variations de composition et/ou de structures. Ce sont les processus de séparation de phase, processus que l'on retrouve dans le système Al_2O_3 – SiO_2 lors de la mullitisation des silicates d'alumine.

3.7 PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION: SÉPARATION DE PHASES OU EXSOLUTION

Lors d'un refroidissement rapide à partir d'un état monophasique à l'équilibre, vers un point du diagramme de phase où deux phases coexistent dans le nouvel équilibre, un système est en premier lieu loin de l'équilibre. La phase de départ est donc métastable thermodynamiquement. Les procédés d'évolution menant à un état thermodynamique de phases coexistantes sont appelés mécanismes de séparation de phase. Les deux principaux mécanismes sont la nucléation – croissance et la décomposition spinodale. Sous certaines conditions, le parcours thermodynamique entre la phase initiale et l'état final passe par un point de transition de phase du premier ordre. La nucléation – croissance est alors observée. Dans ce cas, on peut observer une différence finie de composition entre les deux phases même pour un infinitésimal changement dans le paramètre d'espace. Des cas plus singuliers existent, où la composition du système peut varier continuellement dans l'espace. Dans ce cas, le procédé de séparation de phase, appelé décomposition spinodale, est dit du second ordre. Ainsi un événement de nucléation est une fluctuation en composition très localisée en étendue et grande en amplitude, une fluctuation spinodale étant très large en étendue et petite en amplitude.

3.7.1 L'approche thermodynamique

La plus simple forme de l'énergie libre d'un mélange de deux fluides, A et B, est la somme d'un terme d'entropie qui favorise le désordre ou le mélange des particules, et d'un terme d'enthalpie qui favorise la proximité de particules similaires. La forme de l'énergie libre du mélange est fonction de la température. Si on descend suffisamment la température, la courbe de G possède deux minima et l'état du mélange dépend de sa composition globale. Il existe trois régions thermodynamiques différentes. Le comportement du mélange dépend de la dérivée seconde de l'énergie libre par rapport à la composition. Il en découle l'importance des points d'inflexion de la courbe, définis par $\partial^2 G/\partial x^2 = 0$, et les points séparant les formes métastables et stables, donnés par $(\partial G/\partial x)_{x_1} = (\partial G/\partial x)_{x_2}$. Les régions sont facilement identifiables sur la figure 3.10, diagramme (température / composition).

Elles sont séparées par deux lignes, la courbe de coexistence ou binodale, et la courbe spinodale ou limite de stabilité. N'importe quel chemin de cristallisation pour une phase intersectant ces lignes donnera lieu à un processus de séparation de phase. Le procédé de séparation est fondamentalement différent si le point de refroidissement est dans une région métastable (nucléation et croissance) ou une région instable (décomposition spinodale).

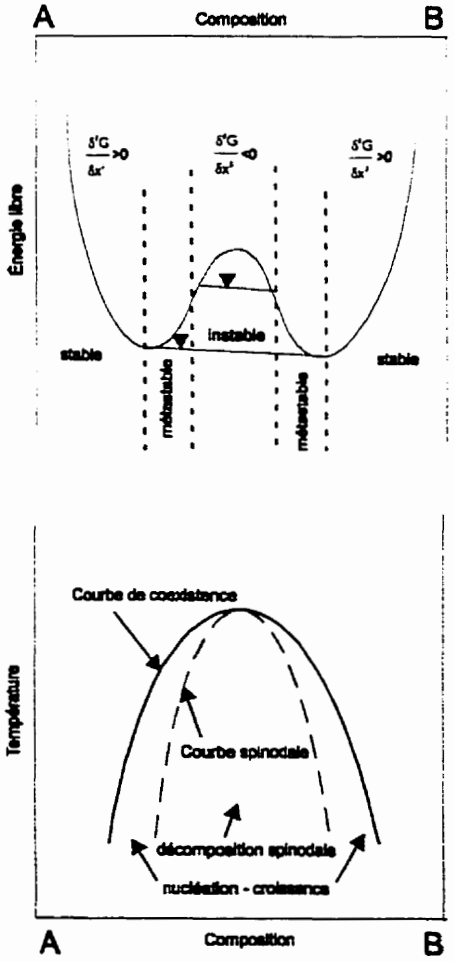


Figure 3.10: Courbes d'énergie libre et de diagramme de phase

3.7.2 La nucléation et les états métastables

Un système refroidi dans une région entre la courbe de coexistence et la courbe spinodale est thermodynamiquement métastable. Pour des taux de refroidissement élevés, . il n'y aura pas démixtion, mais conservation d'un état monophasique. De très faibles variations en composition, telles que celles dues à l'activité thermique, vont être contrebalancées comme si le mélange était à l'équilibre thermodynamique. Dans un tel système sursaturé, un procédé de nucléation est nécessaire pour initier la formation d'une région avec la composition de la phase minoritaire coexistante. Ce procédé peut être homogène ou hétérogène. Seules les fluctuations thermiques provoquent la nucléation homogène. Un mécanisme hétérogène résulte de la présence d'un troisième composant, tel qu'une impureté, un défaut cristallin (ex: fissures, joints de grains). Ce composant étranger réduit localement l'énergie nécessaire aux particules de la phase minoritaire pour s'agréger et former un domaine de composition différente du mélange initial.

La séquence de nucléation – croissance peut être divisée en deux étapes. Après nucléation, les précipités sont entourés de la même composition. Leur croissance est assurée par la diffusion des éléments à travers un gradient de concentration ou couche de déplétion. Si ces couches ne se chevauchent pas, on parle de croissance libre. Dans ces conditions, le rayon des précipités augmente de façon asymptotique comme une fonction du temps. Éventuellement les couches de déplétion se chevauchent. Le diamètre de nucléation critique va alors augmenter provoquant l'évaporation de certains précipités devenus sous-critiques à travers un mécanisme d'évaporation – condensation.

3.7.3 La décomposition spinodale et les états instables

En reprenant la courbe d'énergie libre, la solution devient instable entre les deux points d'inflexion, i.e. entre les points où: $d^2G/dX^2 = 0$. La solution est sujette à des fluctuations en composition qui permettent de diminuer l'énergie libre. On a alors affaire

à un processus continu de démixtion, appelé décomposition spinodale. La courbe spinodale est obtenue en traçant les points où $d^2G/dX^2 = 0$ à différentes températures.

La décomposition spinodale est un processus dont la convergence à l'équilibre a été arrêtée par combinaison de cinétiques lentes et de taux de refroidissement rapides. La décomposition spinodale n'est donc pas un processus d'équilibre. C'est un processus de séparation de phase continu, ne nécessitant pas d'événements discrets de nucléation. Le procédé de transformation peut être décomposé en au moins trois étapes: l'apparition de fluctuations de composition, un régime intermédiaire de croissance de ces fluctuations, et la croissance finale de domaines de compositions constantes.

Les fluctuations spinodales en composition créent des régions avec des paramètres de réseau légèrement différent créant des contraintes locales dans le cristal. Pour minimiser cette énergie de contraintes, l'organisation spatiale des fluctuations est dictée par la symétrie des propriétés élastiques de la structure. Les fluctuations périodiques peuvent être décrites comme des modulations de composition sinusoïdales à très fine échelle. Ces séparations de phases ont un aspect de structures désordonnées, quoique semblant aléatoirement ordonnées.

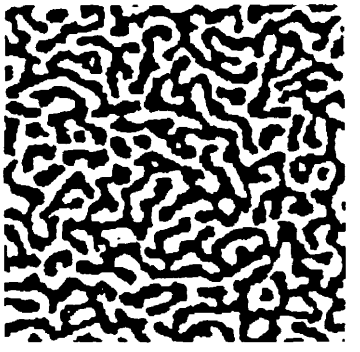


Figure 3.11: Simulation informatique de structure spinodale

3.7.4 Le spectre des comportements

Les descriptions faites précédemment considèrent les modèles de séparation de phases comme étant différents et séparés. Il s'agit de modèles simplistes à différents égards, qui peuvent en fait se combiner selon les conditions locales de transformation. En condition de non-équilibre, le chemin pris par la solution solide pour atteindre l'équilibre est

irréversible et dépend du passé de l'échantillon. La nucléation – croissance est typique des solutions solides juste en dessous de la température d'équilibre. La décomposition spinodale est typique de larges sursaturations, i.e. à température et composition bien à l'intérieur du domaine d'immiscibilité. Il s'agit de deux extrêmes dans un spectre de comportements d'exsolution impliquant le développement de fluctuations de composition variant en amplitude et/ou en superficie, avec des morphologies différentes.

Les observations de structures présentant un désordre métastable ne sont pas rares. Cela repose sur l'avantage cinétique de la nucléation de structures désordonnées à la place de la phase d'ordre d'équilibre. À forte sursaturation, le taux de nucléation est directement relié à l'entropie d'activation, elle-même fonction du nombre de configurations possibles de l'état activé, et du nombre de chemins de cristallisation. Pour produire un noyau ordonné, la configuration atomique doit être spécifique, alors que pour un noyau désordonné, le nombre de structures alternatives possibles est beaucoup plus grand. Ce phénomène est un cas particulier de nucléation successives de phases de transition. Il illustre le principe selon lequel, dans des conditions de non équilibre, les cinétiques plutôt que la thermodynamique contrôlent les procédés minéraux.

L'analyse de ces différents procédés de transformation de phases, structurale ou d'exsolution, permet d'appréhender les mécanismes de formation des phases et de les corréler à la microstructure. Cela permet, de plus, de mieux souligner les difficultés de constructions expérimentales et de modélisation du diagramme de phases $SiO_2 - Al_2O_3$.

3.7.5 Les cinétiques des processus de transformation minérale

La thermodynamique prédit ce qui pourrait se produire, mais les cinétiques des procédés mis en cause décideront de ce qui arrivera. Avec suffisamment de temps, tous les systèmes tendront vers l'état de plus faible énergie libre. Un changement d'énergie libre négatif est une condition nécessaire pour une transformation à l'état solide, telle qu'une transformation minérale, mais non suffisante pour un taux de réaction mesurable. Ce

taux dépend des mécanismes et réactions impliqués, et non de la variation d'énergie libre de la réaction.

En général les cinétiques d'une transformation sont supposées proportionnelles à une force motrice F. $Taux = \beta F$. β est une constante de proportionnalité, par exemple un coefficient de diffusion ou une constante de réaction. Elle représente la vitesse de saut d'un atome ou d'un ion d'une position à une autre. La force motrice est une mesure de l'écart à l'équilibre du système. La thermodynamique est importante pour identifier l'état final et pour quantifier la force motrice. Les quatre principales forces motrices dans la science des matériaux sont relatives à:

- la réduction des énergie libre de formation suite à une réaction chimique ou à des transformations de phase (ex: cristallisation).
- la réduction de l'énergie due à une contrainte appliquée (ex: fluage).
- la réduction de l'énergie de surface ou interfaciale (ex: frittage).
- la réduction de l'énergie de contrainte (ex: fracture).

3.7.5.1 Les bases de la théorie cinétique

Une approche dite de quasi-équilibre permet de caractériser une transformation d'un état initial à un état final via un état activé. Il introduit le concept de barrière d'énergie d'activation. Dans le cas d'une transformation à l'état solide, il faut que suffisamment d'atomes aient atteint un niveau d'énergie suffisant, obtenu par fluctuation thermique, pour passer à l'état de transition. L'approche thermodynamique permet d'écrire la vitesse en fonction de la concentration en réactifs:

$$Vitesse = k.f(C) \text{ avec } k = c.\exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right).\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) = A.\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{(Équation 3.12)}$$

avec k: constante de vitesse, A: facteur de fréquence, E_a: énergie d'activation pour une étape de réaction spécifique.

La nucléation est fortement dépendante de la température. Le taux global de nucléation. I. est le produit du terme thermodynamique contrôlé par la force motrice de la nucléation. et du terme cinétique fonction de la mobilité atomique:

$$I = A\exp\left(\frac{-\Delta G^{*}}{RT}\right)\exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \qquad \text{(Équation 3.13)}$$

avec A: constante fonction du mécanisme. ΔG^{*}: l'énergie d'activation pour la nucléation. D'autre part. la vitesse d'une réaction s'écrit comme une fonction du temps. L'écriture générale d'une réaction hétérogène à variables fixées (température. pression) est:

$$Vitesse = k.f(C) \text{ avec } C = g(t) \qquad \text{(Équation 3.14)}$$

ou $$\frac{dy}{dt} = k.f[y(t)], \text{ y étant la fraction transformée.} \qquad \text{(Équation 3.15)}$$

On mesure en général y et non sa dérivée première. On a alors l'équation de vitesse intégrée: $$g(y) = kt \qquad \text{(Équation 3.16)}$$

3.7.5.2 Équations de vitesse empiriques

La loi empirique des cinétiques isothermiques est de la forme:

$$\frac{dy}{dt} = k^{n}t^{n-1}(1-y) \qquad \text{(Équation 3.17)}$$

avec n: constante fonction du mécanisme de transformation.

Cela mène à la forme générale des équations d'Avrami après intégration et modification:

$$y = 1 - \exp(-kt)^{n} \quad \text{(courbe sigmoïdale)} \qquad \text{(Équation 3.18)}$$

Les cinétiques de formation mullitique à partir de gels diphasiques suivent le modèle d'Avrami (Hong & al., 1997). La mullitisation de fibres aluminosilicates diphasiques peut être aussi décrite par une loi d'Avrami ou plus simplement par une loi exponentielle avec une période d'induction fonction de la température. Ce dernier type d'approximation est caractéristique de réaction chimique du premier ordre, et est souvent

utilisé pour décrire un mécanisme de croissance contrôlé par la diffusion (Hildmann & al., 1996).

3.7.5.3 Cas de la mullitisation des silicates d'alumine

Dans le cas de la famille des sillimanites, différentes études ont porté sur la modélisation des cinétiques de mullitisation. Ainsi pour l'andalousite, la loi cinétique est une forme exponentielle pour une gamme de température de 1250° à 1500°C (Schneider & al., 1979; Pannhorst & al., 1978), du type:

$$y = 1 - \exp\left(-kt + \frac{ct}{t+1}\right) \qquad \text{(Équation 3.19)}$$

La forme de cette loi cinétique indique un mécanisme complexe de décomposition thermique de l'andalousite en mullite et silice avec préservation des octaèdres, décomposition et réarrangement topotactique des autres entités structurales.

Selon les conditions en température, la transformation de mullitisation est différente. À basse température (<1400°C), la réaction est essentiellement réduite à la nucléation et croissance sur les sites énergiquement favorables (ex: joints de grains). À plus haute température, la nucléation et croissance de la mullite et de la silice peuvent avoir lieu dans tout le volume des cristaux d'andalousite. On peut alors avoir superposition d'une nucléation hétérogène et d'une nucléation homogène (Schneider & al., 1979). D'après la forme de la courbe cinétique, la réaction s'initie très rapidement. Aucune période de nucléation ou d'initiation n'est vraiment observée. La similitude des structures cristallines permet de comprendre ce manque apparent.

Les modèles précédents s'appliquent aux réactions hétérogènes avec des structures différentes entre les réactifs et les produits avec un procédé de transformation de nucléation – croissance.

3.7.5.4 Cinétiques de procédés continus

L'augmentation graduelle du degré d'ordre par réorganisation atomique ne fait pas intervenir un hypothétique état activé entre deux états finaux. Les procédés continus sont décrits par une courbe d'énergie libre continue (surface d'énergie) fonction des variables externes (T.P. etc.).

Dans les transitions continues, telles que les TPS displacives, l'équilibre est atteint par des mécanismes impliquant des phonons. Ces réactions sont par conséquent très rapides. Dans le cas de transitions d'ordre – désordre, les procédés sont quelque peu plus lents, puisqu'ils impliquent l'activation de sites atomiques d'échange pour un arrangement local et des diffusions locales à l'échelle atomique avec une compensation des changements d'états locaux. Mais les cinétiques de ces mécanismes restent toutefois dans des échelles de temps beaucoup plus faibles que les réactions de séparation de phases.

3.7.6 La diffusion

Les transformations thermiquement activées nécessitent une diffusion atomique d'un site à un autre. La diffusion d'atomes en volume résulte d'oscillations thermiques dont l'amplitude est suffisante pour provoquer un saut atomique. Toutefois la définition de la diffusion se fait en terme de transport de masse plutôt que de mécanismes atomiques.

3.7.6.1 Flux atomique

La relation entre le flux atomique J et le gradient de concentration $\partial C/\partial x$ est donné par la première loi de Fick:

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{(Équation 3.20)}$$

avec J: flux net d'atomes passant par la surface unité en une unité de temps. Il est relié expérimentalement au gradient de concentration mesurable.

Dans un solide, les réactifs sont réduits du fait de leur faible accessibilité des uns envers les autres. La diffusion d'un ou plusieurs de ces réactifs est nécessaire. Dans l'état solide, on peut aussi avoir diffusion des espèces produits. Les transferts de masse peuvent avoir lieu par exemple dans le volume, ou le long de joints de grains.

Dans le cas de composites de noyaux d'alumine-α revêtus de silice amorphe, la réaction de mullitisation s'initie par un procédé de nucléation et croissance à l'intérieur de la phase siliceuse par dissolution de l'alumine dans la silice. Toutefois la poursuite de la réaction est contrôlée par une interdiffusion chimique à l'intérieur des grains de mullite, le taux de diffusion de l'alumine dans la mullite étant supérieur à celui de la silice (Sacks & al.,1997). La diffusion dans un système est alors perçue comme un ensemble de flux locaux d'atomes ou d'espèces.

3.7.6.2 Mécanismes de diffusion

Dans la grande majorité des solides cristallins où la diffusion a lieu, le mécanisme implique les défauts ponctuels. Un atome diffuse selon trois mécanismes principaux:

- par saut dans une lacune voisine: ce procédé est énergiquement favorable,
- par saut direct dans un site interstitiel voisin,
- par propulsion d'un atome dans un site interstitiel par un atome interstitiel.

La diffusion des atomes dans un solide, non soumis à une force externe, est analogue à un mouvement Brownien, i.e. la direction prise par l'atome est aléatoire lors de son saut.

Les mécanismes de diffusion peuvent toutefois être modifiés. La transformation de mullitisation de précurseurs mullitiques sous forme de gels diphasiques peut être modifiées par l'addition de différents composés. L'ajout de P_2O_5 peut par exemple augmenter la température de transformation par provocation d'une séparation de phase, et formation d'alumine et de cristobalite (Hong & al., 1997). Dans le cas d'addition de TiO_2, la température est diminuée, et le taux de transformation est augmenté. Le titane a un effet réducteur sur l'énergie d'activation pour la nucléation et la croissance dans la

mullitisation de tels gels. Ceci est dû à une diminution de la viscosité du verre et/ou à l'augmentation de la diffusion à l'état solide grâce à la présence de défauts cristallins. Budnikov & al. (1963) ont réalisé une étude systématique de l'effet de différents additifs sur les cinétiques de formation de la mullite à haute température à partir de gels. Les cations de la famille des métaux alcalino-terreux (ex : Ca^{2+}) semblent accélérer considérablement la réaction à 1350°C. Les cations des autres groupes ont peu d'influence, excepté ceux du groupe VIII (ex : Fe^{3+}, Ni^{2+}) qui décélère la réaction.

Ces remarques deviennent importantes lorsque l'on connaît les teneurs en impuretés des minéraux subissant une transformation telle que la mullitisation.

3.7.7 L'expansion thermique

D'une manière générale, l'expansion thermique des réfractaires alumineux est fortement influencée par leur teneur en alumine, leurs conditions de confections et leur histoire thermique. Dans le cas complexe de matériaux multiphasés, l'expansion thermique globale ne peut pas simplement être estimée à partir des coefficients thermiques individuels de composants. Toutefois, Chen & al. (1982) ont mis en évidence une corrélation entre l'expansion thermique de briques aluminosiliceuses avec leur teneur chimique en alumine, et minéralogique en corindon et en mullite. Leurs observations soulignent par ailleurs que les variations volumiques étaient plus faibles dans le cas de réfractaires à base de granulats d'andalousite en comparaison à des produits d'alumine tabulaire ou de kaolin calciné. À noter le cas de la mullite, dont la structure cristalline particulière provoque des non linéarités et discontinuités des coefficients d'expansion thermique par ailleurs faibles (Schneider & al., 1990; Schneider & al., 1993).

3.8 SYNTHÈSE

L'ensemble de ce chapitre souligne les différents concepts mis en œuvre dans l'utilisation de l'andalousite dans des bétons réfractaires.

Ce minéral de la famille des silicates d'alumine a la caractéristique de se transformer en mullite par calcination. La mullite a des particularités thermodynamiques, chimiques, physiques, minéralogiques et cristallographiques, qui en font un minéral propice pour des applications à haute température. Cette revue des caractéristiques de cette phase permet de mieux appréhender son potentiel thermomécanique dans le cadre d'une utilisation dans des bétons réfractaires à haute teneur en alumine.

La mullitisation de l'andalousite se fait avec formation de silice. Cette transformation primaire peut devenir un avantage en présence d'un excès d'alumine. Cela peut effectivement permettre de former une autre forme de mullite synthétique, dite secondaire. De plus, en fonction des matières premières utilisées dans les bétons comme sources de silice, une troisième forme de mullite peut se synthétiser par frittage.

Si l'on peut s'attendre à ce que ces trois types de mullite formée à partir de fines particules soit morphologiquement identiques, il en sera certainement différent en ce qui concerne la granulométrie des grains d'andalousite. Les mécanismes mis en jeu dans les transformations telles que les transitions de phase structurales et les séparations de phases déboucheront sur des morphologies différentes.

L'idéal sera alors de pouvoir profiter de l'ensemble de ces caractéristiques lors de la fabrication de bétons à haute teneur en alumine en utilisant des paramètres judicieux lors de la confection.

Un béton étant un ensemble "pores – matrice – grains", le choix des matières premières devra, entre autres, prendre en compte des critères de granulométrie, de rhéologie et coulabilité, d'hydratation, de frittage et de minéralogie. L'objectif est de synthétiser de la mullite à partir d'un minéral, l'andalousite, dans les meilleures conditions possibles, et où ses spécificités seront le plus utile: dans la matrice.

CHAPITRE 4 – MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE & ANALYSE DES RÉSULTATS

La prise de connaissance des concepts théoriques relatifs aussi bien aux paramètres reliés à la technologie des bétons réfractaires qu'à ceux concernant les transformations minérales permet de cerner les principaux facteurs pouvant agir sur les propriétés à haute température. Toutefois avant d'atteindre la caractérisation de comportements thermomécaniques des matériaux et leurs évaluations, une méthodologie expérimentale doit être mise en place. Cette méthodologie fait appel à divers équipements expérimentaux, divers outils reliés à la démarche expérimentale et diverses procédures normalisées. Une description succincte des principales étapes expérimentales permettra de mieux appréhender la présentation des résultats et leur analyse.

4.1 MISE EN PLACE DE L'EXPÉRIMENTATION

4.1.1 Les normes

Le domaine des matériaux réfractaires est encore en plein développement. De nouveaux procédés de fabrication sont apparus sans avoir vraiment de normes d'utilisation clairement établies. Ainsi certains procédures lors de la confection des échantillons expérimentaux sont sélectionnés arbitrairement.

4.1.1.1 La mesure de coulabilité

Les mesures de coulabilité sont en général réalisées avec l'utilisation d'un cône placé sur une table vibrante selon la méthode décrite dans les normes ASTM C230-97 et C860-91. La valeur de coulabilité est exprimée en millimètre ou en pourcentage. Elle représente l'augmentation du diamètre d'un cône de béton obtenu dans un moule aux dimensions normalisées. Les quantités volumiques de bétons sont donc fixées. La coulabilité peut

être mesurée avec ou sans vibration. La valeur obtenue sans vibration est appelée la coulabilité libre, et celle après une certaine période de vibration (ex: 15 ou 30sec) la coulabilité vibrée. Les caractéristiques de la table vibrante utilisée pour l'étude sont une fréquence de vibration de 60Hz et une amplitude de vibration variant entre 0.3 et 0.7mm.

Le cône de test est rempli de béton aux deux tiers avant une légère vibration pour assurer une bonne mise en place. Après la fin du remplissage, une période de vibration de 15 secondes permet de finaliser la mise en place et de niveler la surface. Après enlèvement du cône, l'échantillon de béton est vibré pendant une période de 15 ou 30sec. Le diamètre d'étalement du béton est mesuré au millimètre près. La valeur de coulabilité correspond à l'étalement du diamètre moyen de base du cône de béton.

4.1.1.2 La caractérisation physique et mécanique

4.1.1.2.1 Mesures de densité et porosité

Différentes méthodes existent pour mesurer les densités et porosités des matériaux. La plus commune est celle par immersion. La norme ASTM C 830 décrit la méthode utilisée sous vide. Les mesures des poids sec, saturé et immergé reposent sur le principe d'Archimède selon lequel tout corps immergé dans un fluide va déplacer son volume équivalent de fluide. En connaissant le poids et la densité du fluide déplacé, le volume du corps immergé est facilement calculé. Le volume de la porosité ouverte est calculé à partir de la mesure du poids d'eau absorbé dans l'échantillon. Le volume combiné du solide et de la porosité ouverte est alors la différence entre le volume total et le volume de pores ouverts.

Pour les mesures expérimentales, les échantillons sont mis à l'étuve à 110°C pendant 24 heures. Après refroidissement, les échantillons sont pesés à sec. Ils sont alors placés dans une cloche à vide, scellée et mis sous vide. Le vide est maintenu pendant 30 minutes avant d'ajouter l'eau, ou un autre fluide en cas de matériaux hydrauliques. Après

immersion totale, le vide est maintenu pendant 30 minutes . Le vide est alors cassé pour passer aux mesures. La seconde mesure est celle de l'échantillon immergé. Après essuyage des surfaces, l'échantillon est pesé pour la mesure saturée. À partir de ces trois mesures, on calcule les valeurs de densité apparente, densité réelle et porosité apparente avec les formules suivantes:

$$D_{apparente} = \left(\frac{M_{sec}}{M_{sec} - M_{immergé}} \right) x \rho_{fluide}$$

$$D_{en\ vrac} = \left(\frac{M_{sec}}{M_{saturé} - M_{immergé}} \right) x \rho_{fluide} \qquad \text{(Équations 4.1)}$$

$$P_{apparente} = \left(\frac{M_{saturé} - M_{sec}}{M_{saturé} - M_{immergé}} \right) x \rho_{fluide}$$

avec M_{sec}, $M_{saturé}$, $M_{immergé}$: les masses à sec, à saturation de fluide, et en immersion de l'échantillon, et ρ_{fluide}: la densité du fluide.

4.1.1.2.2 Mesures de modules d'élasticité

Le module d'élasticité dynamique est mesuré par la détermination de la vitesse de propagation d'une onde ultrasonore transmise. Les méthodes de test par ultrason font parties des méthodes non-destructives. Elles permettent de définir l'anisotropie, l'hétérogénéité et la présence de défauts dans la microstructure en mesurant les constantes élastiques (module d'Young, module de cisaillement et module de Poisson). Elles ne permettent pas de prendre en compte l'influence des comportements non élastiques en relation avec le temps.

Lors de la propagation d'une onde ultrasonore à travers un solide, il existe trois modes de propagation différents caractérisés par la direction de l'oscillation. Le premier est le mode longitudinal avec une oscillation parallèle à la direction de la propagation. Le

second est le mode transverse avec une direction perpendiculaire à la direction de propagation. et le troisième est le mode de Rayleigh. La taille minimum du défaut détecté est généralement considérée comme la moitié de la longueur d'onde propagée. Donc une très courte longueur d'onde, soit une fréquence très élevée. permettra de détecter des plus petits défauts. Les matériaux réfractaires ayant des structures avec de grosses particules. la propagation des ondes très courtes est perturbée par une dispersion. Et l'atténuation des ondes est proportionnelle à la fréquence (Ohta. 1990). Même si la mesure de la vitesse de propagation d'une onde peut permettre de détecter la présence de défauts ponctuels. elle s'applique principalement à la qualité globale du matériau.

Le module d'élasticité dynamique. ou module d'Young. est calculé à température ambiante ou à haute température par la mesure de la fréquence de résonance de l'échantillon. La norme ASTM utilisée est le numéro C1259. L'échantillon subit un impact qui va induire une onde interne dont la fréquence est mesurée par un capteur. Pour la détermination du module d'Young à partir de la fréquence fondamentale en flexion d'une barre rectangulaire. la formule utilisée est la suivante:

$$E = 0.9465\left(\frac{m.f_f^2}{b}\right)\left(\frac{L^3}{t^3}\right)T_1 \qquad \text{(Équation 4.2)}$$

avec les caractéristiques de l'échantillon. E: son module d'Young (Pa). m: sa masse (g). b: sa largeur (mm). L: sa longueur (mm). t: son épaisseur. f_f: sa fréquence de résonance en flexion (Hz) et T_1: un facteur de correction pour le mode en flexion.

Cette méthode permet aussi de calculer le module de Poisson de l'échantillon à partir de la mesure des fréquences de résonance en flexion et en torsion.

Il existe une autre méthode pour mesurer le module d'élasticité longitudinal. reposant sur la mesure du temps de propagation d'une onde de fréquence déterminée. Un inducteur envoie une onde dans l'échantillon. qui est récupérée à la sortie par un récepteur indiquant le temps de parcours.

Connaissant la longueur de l'échantillon, on dispose de la vitesse de l'onde. L'équation permettant de calculer le module d'élasticité longitudinal ou module d'Young est:

$$V = \sqrt{\frac{E(1-\eta)}{\rho(1+\eta)(1-2\eta)}} \qquad \text{(Équation 4.3)}$$

avec V: la vitesse de propagation, E: le module d'Young, η: le module de Poisson et ρ: la densité.

La formule précédente peut être simplifiée sans utilisation du module de Poisson s'il n'a pu être déterminé auparavant.

4.1.1.2.3 Mesures des modules de rupture

Il existe différentes normes pour déterminer les valeurs de module de rupture d'échantillons en fonction de la température. La norme utilisée à température ambiante est la norme ASTM C133. À haute température, il s'agit du numéro ASTM C583. Les deux méthodes sont essentiellement les mêmes. Seule la taille des échantillons varie. À basse température, les échantillons couramment utilisés sont de dimensions 230x64x54mm. Les dimensions 150x25x25mm sont les plus courantes à haute température.

La charge transversale maximale avant rupture peut être mesurée soit par flexion 3 points, soit par flexion 4 points. La plus utilisée est la mesure 3 points. Dans ce cas, le calcul donnant le module de rupture est:

$$MOR = \frac{3PL}{2bd^2} \quad \text{(en MPa)} \qquad \text{(Équation 4.4)}$$

avec P: la charge appliquée avant rupture (N), L: la longueur entre les appuis (178mm pour une longueur d'échantillon de 230mm et 127mm pour une longueur de 150mm), b: la largeur de l'échantillon (mm) et d: sa hauteur (mm).

Le test est réalisé à vitesse de déformation constante fixée à 1.3mm/min.

Les tests à haute température requièrent une mise en température de l'échantillon avant application de la charge afin d'éviter un gradient de température. Une période d'une heure est généralement conseillée.

4.1.2 Les équipements et autres procédures utilisés

4.1.2.1 La diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse pour l'identification et la quantification des formes cristallines présentes dans des cristaux. Cette méthode est dite non destructive et reproductible. Elle fait appel à de faibles quantités de matière.

4.1.2.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde ($0.1<\lambda<10$Å). Les cristaux constituent des réseaux naturels dont les intervalles caractéristiques (intervalles entre les plans réticulaires) sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. Les rayons X peuvent alors être diffractés par les réseaux et créer des phénomènes d'interférence. Les conditions de diffractions d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad \text{(Équation 4.5)}$$

avec n: nombre entier désignant l'ordre de la réflexion. λ: la longueur d'onde du rayonnement X. d_{hkl}: la distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée par les indices de Miller et θ: l'angle de diffraction.

L'intensité des réflexions d'une même famille de plans réticulaires varie avec la constitution de la maille élémentaire et la nature des constituants du cristal. À chaque espèce cristalline correspond un diagramme de diffraction caractéristique, i.e. un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa

structure cristalline. Dans un mélange de substances cristallisées, le diagramme résultant est la somme des diagrammes élémentaires. Les études des minéraux sont le plus souvent réalisées selon la technique dite des poudres de Debye-Scherrer.

4.1.2.1.2 La méthode des poudres

Un échantillon minéral est constitué de très petits cristaux orientés aléatoirement. Bombardés par un faisceau parallèle de rayons X, certains cristaux vont avoir des plans réticulaires orientés selon l'angle satisfaisant la loi de Bragg en correspondance à la longueur d'onde utilisée. Ils émettent un rayon diffracté à un angle de 2θ avec le faisceau incident. La méthode consiste alors à enregistrer pour chaque groupe de rayons diffractés l'angle θ, caractéristique d'une famille de plans réticulaires. Avec un compteur de particules, on obtient un spectre donnant la position et l'intensité des raies de diffraction à partir duquel les distances réticulaires des différents plans du cristal sont calculées.

À partir de cette méthode, il est possible de réaliser des analyses quantitatives avec différentes approches. La plus intéressantes est la méthode de l'étalon interne.

4.1.2.1.3 Appareillage et conditions expérimentales

Le diffractomètre est constitué de trois parties principales: la source de rayons X, le porte-échantillon et le détecteur relié au système de traitement. Pour la source de rayons X, les études minérales font appel essentiellement à deux types d'anode, au cobalt ($\lambda_{K_{\alpha 1}}$=1.789Å) et au cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}}$=1.540Å). Avec une plus grande longueur d'onde, l'anode au cobalt permet de mieux séparer les raies de diffraction des diverses espèces minérales. La source peut être monochromatique ou l'appareil est équipé d'un monochromateur. Le porte-échantillon peut être soit fixe, soit tournant. Dans le premier cas, la source et le détecteur se déplacent sur le cercle goniométrique pour détecter les

particules émises. Si l'échantillon tourne seul le détecteur se déplace. Les paramètres principaux pour une analyse sont les angles initiaux et finaux, le pas angulaire, le temps d'acquisition par pas, la tension et l'intensité de la source.

4.1.2.1.4 Interprétation des spectres

La méthode d'analyse revient à identifier les minéraux par comparaison à des diagrammes standards. Un diffractogramme permet de préciser la nature des phases présentes (position des pics), les concentrations des phases (hauteur des pics), la présence d'une phase amorphe (existence d'un bruit de fond), et la taille des cristallites (largeur des pics).

4.1.2.1.5 Influence de la température sur les raies de diffraction

Le bombardement de cristaux par un faisceau de rayons X peut provoquer une élévation locale de la température. Une telle augmentation provoque une décroissance de l'intensité des rayons diffractés. La finesse des raies de diffraction est toutefois inchangée. L'intensité diffuse pour un oscillateur harmonique, tel un réseau cristallin, est donnée par:

$$I(hkl) = I_{o}.\exp\left[-\frac{k_b T G^2}{M\omega^2}\right] \qquad \text{(Équation 4.6)}$$

avec I_o: l'intensité diffusée par le réseau considéré rigide, G: la variation du vecteur d'onde lors de la réflexion autour de la position d'équilibre, M: la masse d'un atome et ω: la fréquence d'oscillation.

Cette intensité correspond à celle de la diffraction cohérente, ou diffusion élastique dans les directions de Bragg. Les pertes en intensité pour ces directions lors d'une élévation de température donnent naissance à un fond continu assez diffus. Dans le processus de diffusion inélastique, le photon de rayonnement X provoque l'excitation ou la

désexcitation d'une vibration du réseau. Le photon change de direction et d'énergie. La perte d'intensité se retrouve alors dans la diffusion inélastique des photons.

4.1.2.1.6 Les couleurs des minéraux

Un corps peut présenter, en lumière blanche et pour un œil normal, un aspect coloré caractéristique associé à sa nature, à sa composition et à sa structure chimique. En modifiant cette structure, la couleur ou la nuance peut être modifiée. En chimie minérale, le cobalt, le nickel, le chrome ou le cuivre fournissent toujours des sels colorés, alors que d'autres éléments donnent souvent des sels incolores ou blancs.

L'absorption sélective est due à des électrons qui se trouvent à la périphérie des atomes et qui sont plus ou moins liés par un champ électronique à la formation comportant des centres chargés positivement. La couleur d'un corps est conditionnée par ce champ d'une part et par les électrons qui s'y meuvent d'autre part. L'introduction de chromophores dans une structure, atome ou groupe d'atomes non saturés électroniquement, provoque le changement de couleur par présence d'électrons mobiles capables de provoquer l'absorption. On peut citer l'exemple de l'iodure mercurique, molécule neutre avec cation mercurique et anion iodure volumineux. Les électrons se trouvent éloignés du centre positif et dans un champ moins intense. Une énergie moindre permet de leur faire subir des sauts électroniques provoquant l'absorption, avec une coloration rouge intense.

Ces phénomènes électroniques se rallient aux phénomènes d'oxydo-réduction qui dirigent également les transformations colorées. La couleur apparaît en relation directe avec des degrés d'oxydation différents. Ainsi l'hydrate ferreux (fer bivalent) est blanc, et l'hydrate ferrique (fer trivalent) est brun. Les roches sont naturellement de teinte claire car essentiellement composées de silice, d'alumine, de magnésie, de calcite et d'alcalins. Le fer y apparaît toutefois fréquemment. Lorsque des ions ferriques se substituent en partie aux ions alumineux et les ions ferreux aux ions magnésiens, une très forte coloration apparaît (brun, ocre, vert, noir, etc.).

La calcination des sels minéraux peut être une cause de changement de coloration par transformation énanthiotropique. Ces derniers sont utilisés comme indicateurs pyrométriques dont le virage peut être réversible. On peut aussi avoir une coloration par effet hygrométrique, par exposition à la lumière solaire, etc. Diverses indications montrent que les colorations dues à des éléments métalliques, et le plus souvent des oxydes, peuvent être influencées par des radiations qui auraient un rôle réducteur (rayons UV, rayons X, rayonnements radioactifs). Elles détruiraient les oxydes colorants ou modifieraient tout du moins leur structure. Par conséquent une première explication des changements de couleur, parfois réversible, se trouve dans des phénomènes d'oxydation et réduction ionique profonds.

4.1.2.1.7 Diffraction quantitative

La méthode la plus utilisée pour réaliser une analyse quantitative par diffraction est la méthode de l'étalon interne. Il existe une relation entre l'intensité des raies de diffraction d'une espèce minérale et sa concentration dans un mélange:

$$I_i = \frac{K_i X_i}{\rho_i (X_i \mu_i + (1 - X_i)\mu_m)} \qquad \text{(Équation 4.7)}$$

avec I_i: intensité de la raie du constituant à doser, X_i: la concentration du constituant à doser, ρ_i: masse spécifique du constituant, μ_i: coefficient massique d'absorption du constituant et μ_m: coefficient massique d'absorption du mélange.

En combinant cette relation pour deux phases minérales différentes, on obtient:

$$\frac{I_1}{I_2} = k\frac{X_1}{X_2} \qquad \text{(Équation 4.8)}$$

La méthode consiste donc à comparer l'intensité d'une raie du minéral à doser à celle de la raie choisie pour un étalon introduit en quantité connue dans l'échantillon. Par la suite il faut normalement tracer la courbe des variations du facteur analytique R ($=I_{minéral}/I_{étalon}$) en fonction de la concentration du minéral pour des échantillons de concentrations connues.

4.1.2.2 La microscopie optique

Les microscopes optiques utilisent la lumière visible comme outil d'observation pour des échantillons préparés en lame mince ou en section polie. La technique très simple implique l'observation visuelle directe d'échantillons avec divers grossissements. La morphologie, la couleur, l'opacité et les propriétés optiques des minéraux sont généralement identifiées.

4.1.2.3 La microscopie électronique (SEM)

Le microscope électronique à balayage est souvent le premier instrument analytique utilisé lorsque la résolution désirée n'est plus atteignable avec un microscope optique. Dans la technique de microscopie électronique, un faisceau est convergé vers l'échantillon. Par interaction électronique, différents signaux sont produits (électrons secondaires, photons, électrons rétrodifffusés, etc.) et récupérés par différentes sondes. Ces signaux sont très localisés sur la surface bombardée par le faisceau. Les différents signaux tels que les électrons secondaires sont traités et permettent d'obtenir une retranscription sur un écran. L'image obtenue est très grossie (théoriquement jusqu'à x300000) et les profondeurs de champs sont généralement élevées. Avant observation, les échantillons sont recouverts d'une couche d'or – palladium pour éviter les accumulations électroniques en surface. La microscopie électronique est souvent couplée à une analyse spectroscopique des rayons X, permettant d'obtenir une analyse chimique en surface de l'échantillon.

4.1.2.4 La fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence des rayons X met en jeu un faisceau de rayons X pour l'irradiation de l'échantillon. Il émet alors des rayons X fluorescents qui sont analysés par un spectromètre à cristal et un compteur proportionnel ou un scintillateur. La radiation fluorescente est normalement diffractée par un cristal à différents angles pour séparer les

longueurs d'onde et identifier les éléments. Les concentrations des éléments sont déterminées par les intensités. En général les précisions sur les mesures sont de l'ordre de ±1% sur les compositions avec des limites de détection de 0.1%.

4.1.3 Les plans d'expériences

Planifier et construire une méthode expérimentale permet d'obtenir des mesures avec un objectif clairement identifié, et de pouvoir optimiser l'analyse des résultats avec des concepts d'analyse statistique. Le but est de déterminer si un facteur a un effet significatif sur une variable d'intérêt. Lors d'analyse de systèmes complexes où de nombreux facteurs interviennent et interagissent, les plans expérimentaux sont d'un grand secours.

4.1.3.1 Généralités

Les plans expérimentaux sont des protocoles expérimentaux basés sur les essais de facteurs multiples appelés variables d'entrée dans une séquence planifiée de tests. Leur rôle est de pouvoir déterminer les variables d'entrée critiques affectant les variables de réponse, la relation mathématique entre les variables d'entrée et de réponse et la façon de contrôler les variables de réponse en contrôlant les variables d'entrée. L'avantage des plans expérimentaux est d'obtenir ces informations en minimisant le nombre d'essais et de faciliter l'interprétation et la communication des résultats. L'approche générale pour un projet de recherche est de réaliser les essais en deux étapes: une phase de tamisage pour identifier les facteurs critiques, suivie par une phase de modélisation. Pour chaque phase, plusieurs facteurs sont contrôlés et variés, essai après essai, entre différents niveaux. Pour la première phase de tamisage, deux niveaux sont en général attribués aux facteurs. Trois ou cinq niveaux sont utilisés pour les phases de modélisation.

Il existe de nombreux plans d'expériences utilisables dans différentes conditions. Les plans les plus courants dans une phase de tamisage de facteurs sont les plans factoriels

complets et fractionnaires. Les protocoles de modélisations les plus utilisés sont les plans de surfaces de réponse avec des variations de la méthode des plans des mélanges.

4.1.3.2 Les plans factoriels

Les plans factoriels sont faciles à mettre en place. Mais le nombre d'essais croit de façon exponentielle avec le nombre de facteurs. Un plan fractionnaire basé sur un plan factoriel complet de 5 facteurs à deux modalités ($2^5 = 32$ essais) permet, sans perdre trop d'informations, de réduire le nombre d'essais à 16 (2^{4-1}) ou 8 (2^{4-2}). Pour les plans complets, les facteurs sont tous variés simultanément selon un schéma croisé complet. Les niveaux ou modalités des facteurs sont notés (–) et (+) dans la matrice des facteurs. Ces plans permettent d'estimer les effets principaux et les interactions des différents facteurs sur une réponse. Un effet principal correspond au changement de la réponse lorsque le facteur passe du niveau (–) au niveau (+). L'effet d'une interaction double mesure la variation de la réponse quand deux facteurs varient. En fait une interaction correspond à l'effet différentiel d'un facteur lorsqu'un second facteur varie. Les facteurs peuvent être qualitatifs ou quantitatifs. Les niveaux des facteurs doivent être suffisamment différents. L'analyse statistique des réponses peut être faite par exemple par combinaison d'une estimation des effets principaux, des interactions, une analyse de la variance ou une analyse des résidus. Enfin, la planification des essais doit être faite de façon aléatoire afin de balancer les variables non contrôlées.

4.1.3.3 Les plans des mélanges

Comme pour les plans factoriels, l'objectif principal des plans des mélanges est de déterminer les effets de la variation de facteurs sur une réponse. Par extension, les plans des mélanges permettent de construire des cartes empiriques schématisant les valeurs des réponses avec différents modèles mettant en évidence les combinaisons optimales. Les plans des mélanges permettent d'analyser des variables d'entrée correspondant aux pourcentages nécessairement positifs de différents ingrédients d'une composition d'un

matériau. Leur somme doit être égale à 100%. En vertu de ces contraintes, la description géométrique de l'espace des facteurs contenant n composants est l'ensemble des points sur, ou à l'intérieur, des frontières d'un espace régulier à (n-1) dimensions. Pour trois composants, l'espace des facteurs est un triangle équilatéral. Cet espace peut être réduit par l'existence de restrictions sur les possibles valeurs des facteurs. Ces restrictions peuvent prendre la forme de conditions limites inférieures et/ou supérieures. La surface d'analyse devient alors une sous-région de la surface complète.

Les plans standards pour les analyses des mélanges sont de deux types: les plans en treillis et les plans centroïdes. Les deux permettent d'évaluer la surface triangulaire aux sommets (coins des triangles) et aux centroïdes (sur les cotés du triangle). Souvent des points intérieurs sont ajoutés. Pour les plans en treillis, m+1 proportions espacées régulièrement sont testées pour chaque composant: x_i = 0, 1/m, 2/m,..., 1 avec i= 1, 2,..., n. Ces plans sont référencés comme les plans en treillis {n, m}. Dans le cas des plans centroïdes, les points de compositions correspondent aux permutations des proportions entre les mélanges pures (i.e. 1 0 0, 0 1 0, 0 0 1), les mélanges binaires (i.e. ½ ½ 0, ½ 0 ½, 0 ½ ½), les mélanges ternaires, et ainsi de suite.

Les plans des mélanges permettent de prendre en compte des variables externes, appelées variables de procédé. Ces facteurs additionnels ne font pas partie des compositions des mélanges. Ils peuvent avoir un nombre différent de modalités. Cette catégorie de plans d'expériences est regroupée dans la famille des plans produits; ils sont obtenus par la combinaison d'un certain nombre de plans expérimentales de base. Par exemple, la combinaison d'un plan factoriel complet de 2 facteurs à 2 modalités avec un plan des mélanges de 3 facteurs pourrait être modéliser par le modèle suivant:

$$y = \varphi(x_1, x_2, x_3) * \psi(z_1, z_2) \qquad \text{(Équation 4.9)}$$

avec φ et ψ: deux fonctions polynomiales.

La combinaison de (n-1) variables indépendantes du plan des mélanges avec les q variables indépendantes de procédé forme un espace expérimental à (n-1+q) dimensions.

4.1.3.4 Pertinence des plans expérimentaux

Les plans expérimentaux représentent de nombreux avantages tels que la planification des expériences et l'analyse construites des résultats, mais ils possèdent aussi certains inconvénients. Dans le but de prétendre à l'analyse complète des résultats, toutes les combinaisons prévues doivent être réalisées, testées et dans la majorité des cas répliquées. La réplication des essais permet d'estimer l'erreur expérimentale. Dans le but d'améliorer la signification des résultats, des contraintes expérimentales s'ajoutent comme la réalisation aléatoire des essais afin d'assurer l'indépendance des erreurs expérimentales. Si, pour une raison ou pour une autre, la randomisation des essais n'a pas pu être complète, on parle de division du plan en blocs. En conséquence, dans le but de réaliser des tests de signification sur les termes du modèle testé, il faudra obtenir une estimation de l'erreur dans les blocs et une estimation de l'erreur globale. Cela nécessite encore plus de réplications.

Par conséquent, il est clair que, dans un contexte d'une approche expérimentale hors d'un cadre d'optimisation, il peut s'avérer inutile de poursuivre toutes les étapes d'analyses statistiques relatives aux différents plans expérimentaux. Par exemple, des contraintes de coûts (matières premières, outils expérimentaux, etc.) ou de temps, peuvent devenir des facteurs principaux au regard des écarts de premiers résultats expérimentaux vis-à-vis des objectifs fixés. Dans ce cas, les plans d'expériences doivent être vus, plus comme des outils de planification expérimentale, que comme des procédures complètes d'analyses statistiques d'un système.

4.2 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

Il est approprié de rappeler que l'objectif de l'étude est de mettre en évidence l'influence de l'andalousite sur l'ensemble des propriétés physiques, chimiques, minéralogiques et mécaniques de bétons réfractaires. Toutefois, les propriétés et les mesures peuvent être affectées par de nombreux facteurs. Dans le cadre d'une utilisation dans des bétons

soumis à de haute température, les moyens de cerner les effets de l'andalousite sont divers. Chimiquement et minéralogiquement, il serait intéressant de déterminer la teneur finale en mullite formée après cuisson, aussi bien dans les granulats que dans la matrice. Mécaniquement, le plus pertinent est évidemment de mesurer les modules de rupture à haute température afin de contrôler la qualité des microstructures des échantillons.

Pour s'assurer de la qualité des différentes mesures recueillies, l'idéal est de s'affranchir de la méthodologie utilisée pour la confection des bétons. Cela permet de maximiser l'effet direct de la présence de l'andalousite, comme de tout autre additif dans les compositions. La méthode de confection finale retenue sera celle permettant de s'affranchir des effets des paramètres expérimentaux sur les mesures des propriétés des bétons. Le critère d'évaluation sera des comparaisons des propriétés mécaniques avec des études externes et la mise en place d'objectifs pour chaque propriété.

Pour mesurer l'influence de l'andalousite, les mesures finales étant reliées à la composition chimique et minéralogique, les échantillons retenus seront ceux avec les meilleures propriétés mécaniques et la composition de base la plus simple. Par composition de base, il faut entendre la composition dans laquelle la teneur en andalousite micronisée varie.

Les premiers résultats préliminaires concernent la caractérisation de la transformation de mullitisation.

Les phases de caractérisation de la transformation de mullitisation ont été menées en parallèle par deux équipes de recherche. Une première équipe (ESEM, Orléans) s'est chargée de la caractérisation du produit final brut obtenu après mullitisation complète. D'un autre côté, une étude a porté sur la validation de la méthodologie expérimentale en visant la caractérisation de la teneur en mullite finale des échantillons de bétons réfractaires.

La diffraction des rayons X a été choisie comme moyen principal de détermination minéralogique pour caractériser la transformation quel que soit le milieu considéré, grains seuls, systèmes binaires alumine – silice, bétons.

4.2.1 La validation de la méthodologie générale pour la caractérisation de la transformation

Dans le but de pouvoir déterminer les conditions de transformation de l'andalousite dans les compositions de bétons, une méthodologie préliminaire a été mise en place pour essayer de suivre l'évolution minéralogique de grains seuls. Une fois connu le comportement de la matière première, un élargissement des essais devait être fait sur les compositions finales des bétons à base d'andalousite.

La méthode utilisée pour analyser la transformation de mullitisation primaire de façon quantitative (au moins semi-quantitative) est la diffraction des rayons X. Initialement l'intérêt était de mettre en évidence les paramètres (température, taille des grains, pureté, etc.) influençant la transformation de phase. La méthodologie était de comparer l'analyse d'échantillons calcinés à températures intermédiaires avec des échantillons de composition minéralogique extrême, soit un échantillon "pur" d'andalousite et un de mullite, les conditions de mullitisation complète de grains d'andalousite étant connues.
La matière première utilisée est de la Kerphalite KF de granulométrie 0.053-0.350mm. Les conditions de température sont dans le cas extrême de 1450°C pendant 10 heures et de 1350°C pendant 2 heures pour les conditions intermédiaires.

Toutefois les résultats obtenus au début de l'étude ont mis en évidence une instabilité prononcée des échantillons à base d'andalousite calcinés à température intermédiaire. Pour les échantillons totalement transformés en mullite, l'instabilité est beaucoup moins marquée, mais elle existe quand même.

Les instabilités des diffractogrammes concernent principalement les rapports relatifs de l'intensité des pics caractéristiques. Normalement, chaque phase minéralogique est caractérisée par un pic principal avec des pics secondaires. Les intensités relatives de ces pics sont sensées être identiques pour une même phase cristalline. Or, dans le cadre de l'étude, les pics principaux de chaque phase ne peuvent pas être déterminés d'un essai à l'autre. Par contre, les pics présents correspondent toujours aux phases en présence, soit la mullite ou l'andalousite. Aucun nouveau pic n'apparaît au premier abord. Dans certains cas, la variation des intensités est telle que des pics apparemment non visibles devenaient pics principaux, et ceci dans les zones de fortes et de faibles cristallinités. Une série d'expériences a été mise en place pour essayer de déterminer l'origine des variations observées (position et intensité relatives des pics) sur les diffractogrammes. Les étapes ont considéré trois critères expérimentaux fondamentaux suivant une approche matériau, une approche machine et une approche technique.

4.2.1.1 L'approche machine

Le moyen de vérifier qu'une expérience est reproductible est de la réaliser avec différents équipements dans différents laboratoires. Au total, trois laboratoires ont été mis à contribution pour la vérification des hypothèses de travail. Chaque laboratoire possède un équipement dont la configuration est différente. Hormis le centre de caractérisation microscopique des matériaux (École Polytechnique, Montréal), nous avons fait appel au laboratoire de Canmet (Secteur des minéraux et des métaux, Ottawa) et au département des sciences de la terre (UQAM, Montréal). Le premier équipement est à porte-échantillon fixe avec anode de cuivre. Le second et le troisième sont à porte-échantillon tournant, respectivement à anode de cobalt et de cuivre.

4.2.1.2 L'approche technique

Les paramètres techniques reposent principalement sur le choix de la tension et de l'intensité du faisceau. Cela fixe l'énergie des photons incidents.

- Variation de l'énergie du faisceau: l'utilisation des différentes diffractomètres se fera sous différentes conditions en tension et intensité.

- Impact de la granulométrie des poudres: la méthode des poudres repose sur un aspect statistique de présence. Plus le nombre de grains est grand, plus le nombre de photons détectés correspondant à une famille de plans donnée sera important et meilleure sera la résolution. La granulométrie optimale pour une diffraction aux RX est de 50 microns. Dans notre cas, les poudres originales seront tamisées (échantillonnage direct) ou broyées (échantillonnage indirect) pour vérifier l'impact de la granulométrie.

4.2.1.3 L'approche matériau

Différents phénomènes peuvent perturber la cristallographie d'un minéral:

- une transformation de phase: une élévation de la température rend possible une diffusion atomique et une transformation de phase. Il est peu vraisemblable d'avoir une modification à température ambiante. Mais en supposant l'énergie du faisceau électronique trop grande, on pourrait considérer avoir une élévation locale de la température avec transformation de phase locale. Cette transformation de phase serait par contre de nature irréversible. Ainsi, à partir d'une série de tests, on devrait pouvoir observer la convergence de la structure vers une structure thermodynamiquement stable.

  D'autre part, l'élévation de la température agit sur l'ensemble du diffractogramme avec l'apparition d'un bruit de fond et non sur certaines positions de pics.

- une réaction par rapport aux rayons X: il n'a pas encore été rapporté de modification de structure cristallographique minérale par diffraction des rayons X. Une réaction peut être envisageable à courte distance atomique.

L'action d'un faisceau électronique sur une structure cristalline dépend de l'énergie de celui-ci et de la stabilité de la structure. Plus une structure cristalline fait appel à des schémas d'agencement complexes ou plus elle contient de défauts, plus il y a des chances d'observer des évolutions locales. On pourrait envisager une action des rayons X provoquant des transitions reconstructives avec bris de liaisons atomiques dans certains matériaux afin de former un nouveau réseau cristallin. Il est éventuellement plus facile de concevoir des transitions displacives ou d'ordre – désordre.

Des cassures et des créations de liaisons doivent impliquer l'apparition de nouveaux pics sur le diffractogramme. Une transition displacive peut par contre faire varier les intensités de diffraction pour des familles de plans déjà présentes.

- une réaction avec l'atmosphère ambiante: une réaction d'oxydation, de carbonatation ou d'hydratation pourrait expliquer ces variations. Toutefois les produits testés ne sont sensibles ni à l'hydratation ni à l'oxydation. Des analyses thermogravimétriques à 750°C et à 1000°C ne permettent de détecter aucune disparition d'hydrate ou de carbonate.

4.2.1.4 Préparation des échantillons

La matière première d'andalousite se présente sous forme de grains fins. La cuisson est réalisée dans des creusets en alumine. Le cycle de température est le suivant:

- un palier à 110°C pendant 15 minutes pour sécher le four et les produits,
- une montée en température à 2°/min,
- un palier à la température maximale de 1350°C pendant 2 heures ou de 1450°C pendant 10 heures,
- une descente à l'ambiante à 3°/min.

L'atmosphère oxydante du four est l'atmosphère ambiante.

Le prélèvement de l'échantillon à tester s'est fait en éliminant les zones susceptibles à la contamination par l'atmosphère ou par le creuset. Les échantillons ayant partiellement frittés, la sélection est aisée.

4.2.1.5 Les conditions expérimentales des diffractomètres

Les paramètres expérimentaux utilisés sur les équipements sont ceux utilisés communément pour l'étude de minéraux.

Tableau 4.1: Caractéristiques des équipements de diffraction utilisés

Lieu	École Polytechnique	UQAM	CANMET
Marque	Philips XPERT	Siemens D5000	Siemens K-4
Échantillon	fixe	tournant	tournant
Anode	cuivre	cobalt	cuivre
Angle initial	10°	5°	10°
Angle final	120°	120°	120°
Pas angulaire	0.02°	0.02°	0.02°
Temps d'acquisition	1s	2s	12s
Tension	50kV	40kV	40kV
Intensité	50mA	20mA	20mA

4.2.1.6 Résultats principaux

Le résultat le plus significatif est l'observation de l'instabilité dans les diffractogrammes quelles que soient les conditions expérimentales pour les échantillons cuits à température intermédiaire, donc contenant encore de l'andalousite. Cette instabilité concerne les intensités et les rapports des intensités pour une même phase. Une autre observation concerne directement les échantillons après passage sous le faisceau de rayons X. Quelle que soit leur composition minéralogique, tous les échantillons ont changé de couleur après un test.

Les variations des intensités et les variations de couleur ne sont pas les phénomènes les plus perturbants. Une variation d'intensité est possible par une diminution du rendement d'émission de l'anode ou de la cathode. Cela affecte cependant toutes les raies d'un spectre. Les changements de couleur peuvent s'expliquer par la modification d'oxydes colorants présents dans la matière première par ionisation par le faisceau incident. Tous les échantillons brunissent après un essai de diffraction. D'autre part, le changement de couleur est d'autant plus fort que l'échantillon subit de tests de diffraction. Seule la zone soumise à l'exposition des rayons X est passée d'un blanc laiteux à une couleur brune.

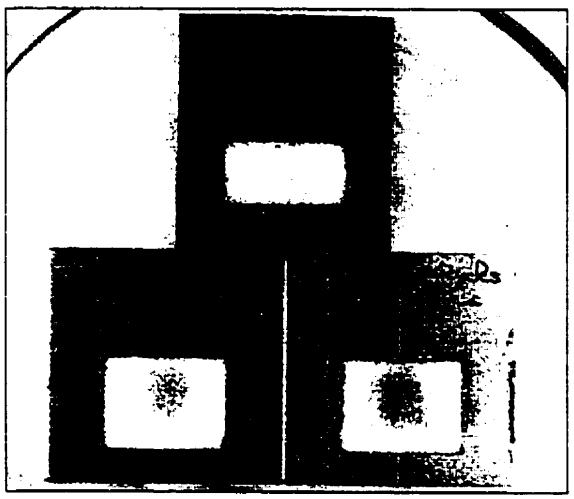


Photo 4.1: Variation de couleur des échantillons après 1 et 5 cycles.

Sur la photo 4.1, l'échantillon de référence est en haut.

Le faisceau semble suffisamment puissant pour modifier la structure d'une fraction de certains oxydes colorants. Il n'est pas assez puissant pour les modifier dans tout le volume de l'échantillon. La coloration relevant d'une interaction avec les rayons X, la puissance du faisceau n'est pas très "excessive". Un essai en diminuant l'énergie du faisceau permet de constater une plus faible coloration. Dans cette logique, l'idéal serait de trouver les conditions minimales pour ne plus constater de changement de couleur, tout en gardant un signal significatif permettant de caractériser les phases en présence.

La variation dans les rapports des intensités des pics est par contre beaucoup moins facile à interpréter. Les diffractogrammes présentés en annexes I et II montrent les variations des rapports des intensités pour un échantillon d'andalousite calciné à 1350°C pendant 2h. Chaque courbe correspond à un essai sur le même équipement et avec les mêmes conditions expérimentales. Les laboratoires consultés n'avaient, jusqu'à présent, jamais observé de telles influences de la méthode de diffraction sur les diffractogrammes.

4.2.1.7 Résultats de l'approche machine

Les résultats expérimentaux (variation de couleur, variations des rapports des intensités des pics) ont été observés dans les trois laboratoires. Les résultats sont donc reproductibles quel que soit l'équipement. Sur l'équipement de l'UQAM, si les variations en intensité sont moins importantes que sur l'équipement de l'École Polytechnique, elles sont toutefois significatives. Les diffractogrammes en annexes III et IV présentent les variations respectives observées dans les laboratoires de Canmet et de l'UQAM.

4.2.1.8 Résultats de l'approche technique

Des différents facteurs (intensité, voltage, source des rayons X, granulométrie, etc.), seule l'influence de la granulométrie des poudres sur la nature des diffractogrammes a été étudiée. À partir d'un même échantillon tamisé à un diamètre inférieur à 100 microns, deux diffractions font apparaître des variations. De même, des variations des rapports d'intensités sont observables à partir d'une poudre broyée très finement (diamètre inférieur à 45 microns). La granulométrie n'a donc a priori pas d'influence significative sur l'évolution des produits. D'autre part, un essai réalisé sur un échantillon fin (diamètre inférieur à 100 microns) entièrement calciné, i.e. entièrement mullitisé, n'a pas permis d'observer de modification. Par conséquent, la granulométrie n'est pas un facteur déterminant.

4.2.1.9 Résultat de l'approche matériau

Les échantillons d'andalousite non entièrement mullitisés évoluent d'un essai de diffraction à l'autre de manière aléatoire. L'évolution des intensités des pics caractéristiques présents ne permet pas de discerner de phases extrêmes vers lesquelles tendent les diffractogrammes. Les pics principaux relevés ne sont jamais les mêmes. Deux analyses thermogravimétriques permettent d'affirmer que s'il y a une réaction avec l'atmosphère ambiante, elle n'est pas détectable. On observe des variations d'intensité sur tous les pics. Ce sont toutefois toujours les mêmes pics qui apparaissent. On ne forme pas de nouvelle phases lors de la diffraction. Il est bon de remarquer que des variations très importantes ont lieu pour des angles importants ($2\theta \sim 100°$). Cela correspond à des distances dans le réseau réciproque très faibles. Cela concerne des plans appartenant à une structure relativement mal cristallisée, dont les distances dans le réseau réel sont grandes. La transformation de l'andalousite provoquent une séparation de phase avec d'un côté la structure cristalline de la mullite, et de l'autre de la silice amorphe. À des températures intermédiaires, il est fort probable que les réactions de transformations aient avancé sans être localement complétées. Cela expliquerait l'existence de zones mal cristallisées, où les entités structurales, telles que les tétraèdres de silice, ne sont pas définitivement en place par rapport à un schéma cristallographique final. De plus, de part la complexité de la structure cristallographique de la mullite, des zones, même déjà cristallisées, peuvent encore subir certains mouvements atomiques afin d'adapter les schémas de la structure incommensurable de la mullite. Les rayons X pourraient apporter suffisamment d'énergie pour provoquer des rotations d'entités structurales menant à des variations de densités atomiques locales. Ces variations se retranscrivent alors dans les variations des intensités sur les diagrammes de diffraction. Pour confirmer cette approche, on peut remarquer que lors d'une séquence de quatre diffractions successives, les diffractogrammes sont restés quasiment identiques. Toutefois, la même poudre reprise quelques jours plus tard montre d'importantes variations. Ainsi, si une transformation a lieu à cause du faisceau incident, elle doit se faire instantanément sous le faisceau. Dans le cas contraire, les premiers pics des diffractogrammes (pour des

angles faibles) devraient évoluer de façon convergente en indiquant la stabilisation d'une structure par le faisceau. D'autre part, cela signifie que si le faisceau implique une transformation, elle n'est pas assez avancée pour être totale, à moins qu'elle ne soit réversible, ce qui est en contrariété avec les transformations de phases données irréversibles entre l'andalousite et la mullite. Par contre, cela peut correspondre à des transitions de phase displacives sans rupture de liaisons. Des modifications structurales peuvent survenir sous l'action du rayonnement, s'annuler ensuite et revenir sous une autre forme lors d'une deuxième exposition.

Une expérience des plus significatives a été de ne pas déplacer la poudre du porte-échantillon pour éviter une variation de la distribution statistique des plans réticulaires. Cette poudre a subit deux diffractions sans aucune modification des paramètres expérimentaux. Les diffractogrammes obtenus ont montré de nettes différences (annexes V et VI). L'intervalle de temps entre les deux expériences était de 18 heures.

4.2.1.10 Références bibliographiques

Il a été intéressant de constater dans la littérature que, si certains laboratoires ont publié de telles instabilités, notamment au niveau de variations des rapports des intensités, ils n'en ont pas souligné l'existence (Balmori-Ramirez & al., 1999) ou identifié les causes.

4.2.1.11 Synthèse sur l'influence de la diffraction

La première constatation relève du fait que les échantillons ne contenant que de la mullite, i.e. après transformation complète de mullitisation semblent stables lors de leur analyse à la diffraction des rayons X. Ainsi les échantillons les plus stables thermodynamiquement ne semblent pas affectés. Leur structure cristalline semble bien établie. Pour les échantillons d'andalousite, phase minérale métastable, et les échantillons calcinés à état intermédiaire, a priori encore plus instables, les variations des rapports d'intensité peuvent avoir pour origines:

- dans la structure même du cristal: la présence de points de faiblesse dans la structure susceptibles de provoquer des changements d'orientation d'entités structurales par des transformations displacives. On peut penser que ces réactions peuvent avoir lieu par différentes actions mécaniques, électroniques ou thermiques. Le rayonnement RX semble être une des méthodes d'excitation possibles provoquant ces transformations.
- dans la technique: la puissance du faisceau peut avoir accéléré ou provoqué ces transformations dans la structure.

Par conséquent, la diffraction des rayons X, méthode d'analyse a priori non destructrice et reproductible, semble être soumise à des restrictions lors de l'étude de matériaux que l'on pourrait qualifier de métastables cristallographiquement parlant. Les analyses subséquentes mettant en jeu des échantillons incomplètement mullitisés seront par conséquent à relativiser d'un point de vue quantitatif. Pour ce qui est des matériaux complètement transformés, des zones mal cristallisées peuvent toujours exister. L'analyse finale des compositions de bétons pour mettre en évidence les teneurs en mullite dans des conditions d'utilisation, devra être complétée après mise en place d'une méthodologie permettant de minimiser leur impact. Cette méthodologie prendra la forme d'un procédé de traitement chimique des échantillons, pour lixivier une partie des phases amorphes à base de silice.

4.2.2 Le traitement chimique de lixiviation

Dans le but d'éliminer les zones très mal cristallisées ou riches en silice amorphe, un traitement de lixiviation a été mis en place.

4.2.2.1 La dissolution de la silice

Le taux de dissolution de la silice dans l'eau dépend de plusieurs facteurs, mais quelles que soient les phases de silice concernées, le procédé de dissolution nécessite la présence d'un catalyseur. Celui-ci est un matériau qui peut être chimisorbé pour

augmenter le nombre de coordination de l'atome de silicium de surface au-delà de quatre, affaiblissant ainsi les liaisons oxygènes avec les atomes de silicium de la couche inférieure. L'ion hydroxyle est l'unique catalyseur en solution alcaline et l'acide fluorhydrique pour les solutions acides. La structure de la silice amorphe présente l'arrangement le plus large comparativement aux phases cristallines. En surface les espaces entre les ions oxygène sont suffisamment larges pour accueillir un ion hydroxyle ou un anion F^-. Cette première étape d'adsorption est suivie par l'entraînement de l'atome de silicium en solution sous forme d'ion silicaté. Les effets catalyseurs des anions F^- ou OH^- ne sont pas identiques. Ainsi, il est possible de dissoudre la silice dans une solution de soude (NaOH), mais pas de flurorure de sodium (NaF). Cela nécessite la présence de cations H^+. D'autre part certaines structures de silice sont insolubles en solution de HF aqueux mais se dissolvent très bien avec des alcalins faibles (Iler, 1979). Pour des solutions aqueuses de HF à forte concentration, 1M, les taux de dissolution des différentes phases de la silice sont à peu près identiques.

4.2.2.2 Influence sur les phases cristallines

L'acide fluorhydrique (HF) est utilisé dans les étapes de purification chimique lors de la synthèse du SiC. Le HF permet d'éliminer la silice résiduelle par dissolution. De même, un alcalin permet de laver le silicium libre et la silice sans affecter le SiC (Nilsen & al., 1997). En ce qui concerne l'influence du HF sur l'alumine et la mullite, le choix de conditions expérimentales peu sévères permet d'éviter toute dissolution. Par conséquent à condition de choisir des conditions en température et concentration peu sévères pour les traitements de lixiviation de matériaux silico-alumineux en utilisant de la soude ou de l'acide fluorhydrique, seules les phases amorphes riches en silice seront attaquées.

4.2.2.3 Mise en place du traitement

Le traitement a été établi en deux étapes, une première attaque sodique puis une seconde fluorhydrique. Des attaques similaires ont été réalisées dans diverses études de

dissolution de phases siliceuses (Jantzen, 1997; Monk & al., 1994a & 1994b). Pour chaque étape, les conditions en température et concentration en réactifs ont été sélectionnées comme peu agressives pour éviter une dissolution de la mullite. Le temps de réaction devient alors le facteur contrôlant l'avancement de la réaction.

La séquence opératoire de dissolution a été mise en place avec des tests sur de gros cristaux d'andalousite d'origine sud-africaine (Randalousite™, SAMREC). La taille des cristaux est de l'ordre du centimètre. À noter que la taille des grains peut avoir une influence sur les temps de traitement en fonction de l'accessibilité des matières à lessiver. Les échantillons grossiers seront traités pendant des périodes de 5 heures. Pour les échantillons broyés, les temps de lixiviation seront réduits à une heure.

L'étape de dissolution en solution basique a été réalisée avec les conditions suivantes.

- Choix de la base: NaOH en pastille
- Temps de traitement: 5h
- Concentration de la solution: 0.1N (4g pour un litre)
- Température: entre 100 et 110°C

Pour la phase de dissolution subséquente par un acide fort, les paramètres retenus sont:

- Choix de l'acide: HF concentré à 70%
- Temps de traitement: 5h
- Concentration de la solution: 0.1%pds en HF
- Température: entre 100 et 110°C

La première étape sodique permet de dissoudre une certaine partie de la silice présente. Elle élimine entre autres les zones où peuvent exister des croissances de cristaux d'impuretés en surface des grains. La seconde étape avec l'acide fluorhydrique sera alors directement réalisée sur les zones siliceuses.

Après les analyses sur les grains d'andalousite, des essais ont été pratiqués sur des compositions de béton. Des analyses par diffraction des rayons X ont confirmé la

stabilité des échantillons. Le diffractogramme en annexe VII permet de visualiser la stabilité de pics de corindon et de mullite, pris comme exemple, après deux essais de diffraction. Les résultats présentés sur les diffractogrammes en annexe VIII montrent la stabilité des pics relatifs aux phases de mullite et d'andalousite présentes dans un échantillon d'andalousite incomplètement mullitisé. Par contre, les pics vers les angles 2θ entre 25 et 26°, identifiés en annexe IX comme deux formes de cristobalite, ont nettement diminué après un traitement préliminaire. Les bruits de fonds après traitement sont aussi moins élevés.

4.3 LA MULLITISATION

Dans les conditions d'une composition de béton réfractaire, trois types de réaction de formation de mullite peuvent être identifiés selon les précurseurs mis en jeu. La réaction primaire concerne la transformation des produits d'andalousite pendant la cuisson des bétons. De part le diagramme thermodynamique, la réaction de transformation provoque la formation de deux phases avec une répartition massique d'environ 80%pds de mullite et 20%pds de silice. Cette transformation soulève diverses questions sur les aspects physico-chimiques et microstructuraux des produits formés et sur les conditions de la transformation.

4.3.1 La mullitisation primaire

4.3.1.1 Caractérisation minérale

Les grains d'andalousite utilisés contiennent des impuretés en forme de phases étrangères. Ce sont principalement du quartz, des micas (biotite et muscovite), de l'ilménite et des feldspaths. Une présence de pyrite peut aussi être détectable. La quantification des compositions minérales est évaluée à partir de leur concentration chimique et par un calcul basé sur un composition estimée des impuretés. Ainsi, les compositions minérales théoriques choisies sont l'andalousite Al_2SiO_5, le quartz SiO_2,

l'ilménite $FeTiO_3$, et une forme commune de feldspaths $(K,Na)_2(Fe_xMg_yAl_{4-2(x-y)/3})[Al_2Si_6O_{20}](OH)_4$. Les résultats sont compilés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2: Composition chimique et minéralogique des grains d'andalousite

(Valeurs en %pds)	Kerphalite KA	Kerphalite KF	Krugérite K57P
Al_2O_3	59.00	60.00	57.50
SiO_2	38.50	38.40	40.30
Fe_2O_3	0.95	0.50	0.85
TiO_2	0.24	0.15	0.25
CaO	0.09	0.05	0.10
MgO	0.13	0.07	0.10
Na_2O	0.09	0.07	0.20
K_2O	0.30	0.16	0.20
Andalousite	91.80	93.88	88.47
Quartz	3.52	3.19	6.92
Mica commun	4.23	2.65	4.62
Ilménite	0.45	0.28	0.47

La présence des impuretés peut jouer un rôle important pour l'apparition de phases liquides à température de fusion plus basse que celle de l'eutectique théorique. Ces phases participent alors à promouvoir la diffusion atomique lors de la formation de la mullite.

4.3.1.2 Composition chimique de la mullite obtenue

Les paramètres du réseau de la mullite formée à partir de l'andalousite utilisée a été déterminée par diffraction des rayons X, en connaissant son système cristallographique. Les valeurs moyennes obtenues sont les suivantes:

$a = 0.7551 \pm 0.0003$nm $\quad b = 0.7693 \pm 0.0003$nm $\quad c = 0.2887 \pm 0.0003$nm

Par comparaison avec une courbe de calibrage de Klug & al. (1987), la mullite correspond à la formule structurale suivante: $Al_{4.59}Si_{1.41}O_{9.70}$. Dans la forme standard,

cela donne la composition $3.06Al_2O_3$-$1.88SiO_2$. Cette composition est proche de la composition stœchiométrique $3Al_2O_3$-$2SiO_2$ ou sous une forme similaire $Al_{4.5}Si_{1.5}O_{9.75}$. Par comparaison, la mullite obtenue est un peu plus riche en alumine que le pôle 3:2. En reprenant la formule généralisée de la mullite avec l'écriture des lacunes d'oxygène, on obtient:

$$Al_2^{VI}\left(Al_{2+2x}^{IV}Si_{2-2x}\right)\ O_{10-x}\square_x \qquad \text{(Équation 4.10)}$$

avec x = 0.296 (au lieu de x = 0.25 pour le pôle 3:2)

Cette formule permet de transcrire une plus grande présence de défauts dans la mullite obtenue. On aura par conséquent une structure cristalline légèrement différente par rapport à des standards utilisés dans les bases de données en diffraction des rayons X. L'écart à la stœchiométrie est identifiable sur le diffractogramme en annexe X. Les courbes étant recalées par rapport à la position des pics d'un étalon interne, les décalages des courbes par rapport aux pics de mullite synthétique représentent l'écart chimique et cristallographique.

Le fait d'obtenir une mullite plus riche en alumine est un avantage pour des compositions de bétons à haute teneur en alumine, et des applications réfractaires sujettes à des attaques chimiques.

4.3.1.3 Suivi de la transformation

Une étude a été menée sur l'utilisation de grains d'andalousite dans des briques industrielles cuites. Les briques sont à base de granulats d'andalousite avec des fines d'alumine, de la fumée de silice et de l'argile. À chaque température, une évaluation semi-quantitative des phases en présence a été obtenue par une étude par diffraction des rayons X.

La courbe en figure 4.1 résume la conversion de phases.

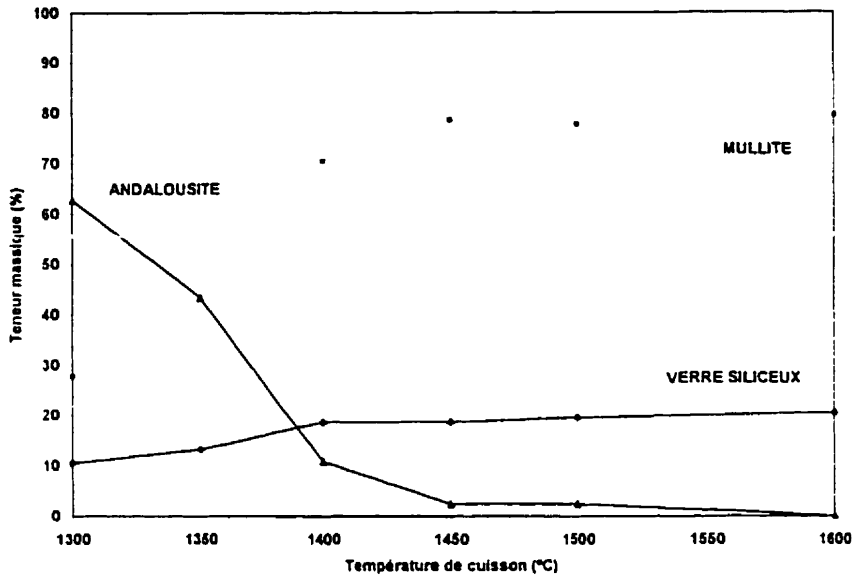


Figure 4.1: Évolution minéralogique en fonction de la température

À 1300°C, de faibles réactions de transformation se font à partir de la surface des grains d'andalousite, des fissures et des défauts des cristaux tels que les zones inclusionnaires. La mullite et la silice se forment au dépend de l'andalousite.

D'un point de vue cinétique, ces résultats concordent avec les modèles proposés (voir paragraphe 3.7.5.3). La courbe de croissance de la mullite est bien de forme sigmoïdale. Des études sur la cinétique de la transformation de mullitisation plus poussées ont été réalisées (Ildefonse & al., 1998). Elles mettent en évidence l'influence de la taille, de la température de cuisson, du temps de cuisson et de la nature minérale des andalousites.

Pour une température et une matière première identique, la transformation est d'autant plus rapide que les grains sont fins. Lorsque les matières sont cuites à 1500°C, la réaction peut être considérée comme totale avant 20 heures de cuisson même pour des grains millimétriques. Par contre, quelles que soient les conditions, la période d'initiation de la réaction est extrêmement courte et n'est pas observable.

4.3.1.4 Observation de la transformation

Des observations en microscopie optique réalisées sur des échantillons mettent en évidence les étapes de la mullitisation en fonction de la température.

La photo 4.2 représente un cristal d'andalousite après un début de cuisson à 1250°C. Les zones plus foncées correspondent à l'andalousite, et les filaments plus claires sont de la mullite. Cela indique une croissance de la mullite à partir des défauts structuraux du cristal.

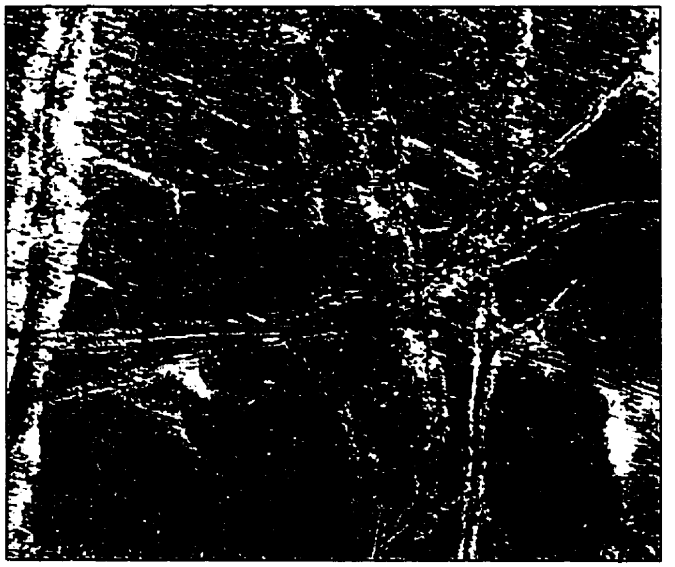


Photo 4.2: Micrographie du début de mullitisation (lumière polarisée)

La croissance de la mullite se fait par dissolution du cristal primaire avec apparition de la phase riche en silice, puis par précipitation des néo-cristaux.

La photo 4.3 présente une cristal d'andalousite dont la mullitisation est plus avancée (température de cuisson de 1450°C).

Photo 4.3: Micrographie de l'avancement de la transformation (lumière polarisée)

Les zones en gris foncé correspondent aux régions composées de mullite et de la phase riche en silice. Les zones claires correspondent aux parties résiduelles d'andalousite.

4.3.2 L'étude des grains mullitisés

Dans l'ensemble des références bibliographiques consultées avant le début de cette étude, les gros cristaux de mullite sont considérés comme des ensembles d'aiguilles collées les unes aux autres par une phase siliceuse. Pour des tailles de l'ordre micrométrique, les amas de mullite apparaissent comme des enchevêtrements d'aiguilles fines baignant dans une phase amorphe siliceuse. La morphologie des gros grains d'andalousite est en fait beaucoup plus complexe qu'un simple amas d'aiguilles.

4.3.2.1 Morphologie

Une première étude a permis d'identifier la transformation pseudomorphique de l'andalousite avec conservation de la forme initiale des grains. La mullite peut sembler alors topotactiquement orientée en relation avec le cristal hôte. Par l'approche

cristallographique, l'orientation de l'axe *c* des aiguilles est parallèle à l'axe *c* de l'andalousite. Toutefois, en partant d'un cristal grossier, la formation des aiguilles évolue à une échelle différente de celle de l'axe c d'origine. Car même si la morphologie du grain mullitisé a gardé une orientation globale selon l'axe c d'origine, les aiguilles peuvent avoir des orientations tout à fait différentes en surface ou au cœur du grain. Lors de la transformation cristallographique, la cassure des chaînes octaédriques peut expliquer la formation des aiguilles et l'interconnexion du réseau mullitique.

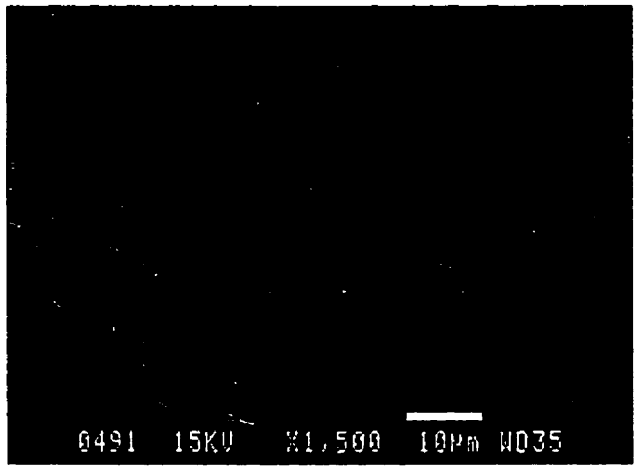


Photo 4.4: Surface d'un grain à orientation parallèle à l'axe c du cristal originel

En surface de grains d'andalousite grossiers entièrement mullitisés, il est possible d'observer des structures ressemblant à des assemblages d'aiguilles entourées par un milieu amorphe (Photo 4.4).

La réalisation de sections polies permet d'observer cet assemblage à l'intérieur des grains mullitisés à fort grossissement (Photo 4.5).

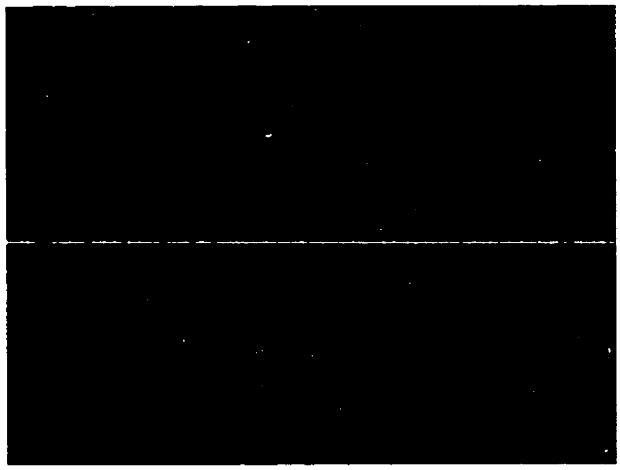


Photo 4.5: Section polie perpendiculaire à l'axe c d'origine après mullitisation

La photo 4.5 fait apparaître en gris un réseau de mullite continu avec des zones remplies essentiellement de verre riche en silice. L'épaisseur des croissances de mullite est de l'ordre du micron.

Après transformation, la structure d'un cristal de mullite apparaît donc comme un co-continuum. Cela correspond à une combinaison très intime de deux phases dont les structures sont continues. La continuité s'exprime par le fait que l'on peut passer d'un point à un autre du cristal en parcourant la même phase. L'échelle de la microstructure est de l'ordre du micromètre. L'observation de cette microstructure est surprenante, car ce sont des microstructures en général en relation avec des mécanismes de décomposition spinodale. Or le mécanisme de décomposition de l'andalousite reconnu est celui de la nucléation – croissance. La photo 4.5 ne doit par conséquent correspondre qu'à une zone de croissance locale. Une étude approfondie permettra d'appréhender cette microstructure dans un contexte plus général.

Toutefois, ces premières observations indique les avantages d'une telle morphologie, et permettent de mieux comprendre les origines du bon général comportement de matériaux réfractaires mullitiques à base d'andalousite. Ces avantages sont essentiellement reliés à l'échelle et à l'assemblage de deux phases dont une est cristalline

et l'autre amorphe. La mullite forme un réseau rigide fortement interconnecté. Le verre riche en silice remplit les capillaires restants. Des vides peuvent aussi exister dans ces capillaires. Le verre contient l'essentiel des impuretés présentes dans les grains originaux. On peut supposer l'existence d'une certaine solubilité d'atomes métalliques autres que l'aluminium et le silicium dans le réseau de la mullite. Sa composition est légèrement différente de celle de l'eutectique du système pure alumine – silice, 91%pds de silice et 9% d'alumine. La présence d'impuretés dans la phase liquide abaisse sa température de fusion. Cela joue aussi un rôle important dans ce type de transformation mettant en jeu des mécanismes de dissolution – précipitation.

Pour donner un exemple relatif à la résistance potentielle à la propagation des fissures de la mullite, la photo 4.6 montre un chemin de fissuration. La subdivision de la fissure a arrêté sa propagation.

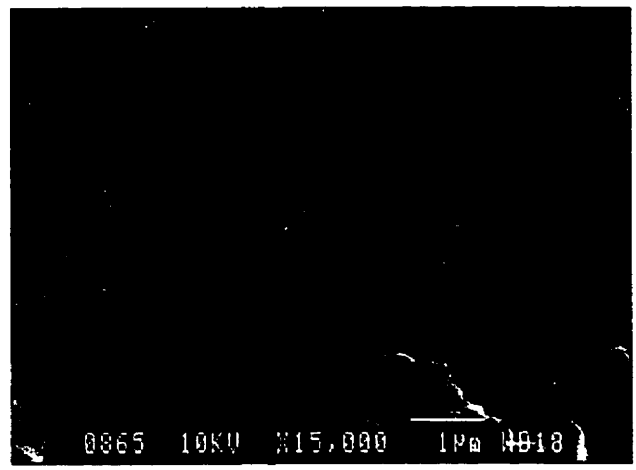


Photo 4.6: Terminaison du chemin de propagation d'une fissure

La microstructure très particulière de la mullite est donc favorable pour obtenir de bons comportements mécaniques.

Une étude plus approfondie de la structure des gros grains d'andalousite mullitisés a révélé des morphologies internes très spécifiques et beaucoup plus complexes que de

simples co-continuums. Une opération de lixiviation de la silice formée par transformation de gros grains d'andalousite permet d'accéder à une vue générale de la morphologie de la mullite. Les microstructures observées précédemment, voisines de celles obtenues par décomposition spinodale, prennent alors une nouvelle dimension. Et en définitive, les microstructures paraissent dans leur ensemble être issues de mécanismes de nucléation – croissance.

La photo 4.7 montre la surface d'un grain d'andalousite transformé dont la silice a été élimée par lixiviation.

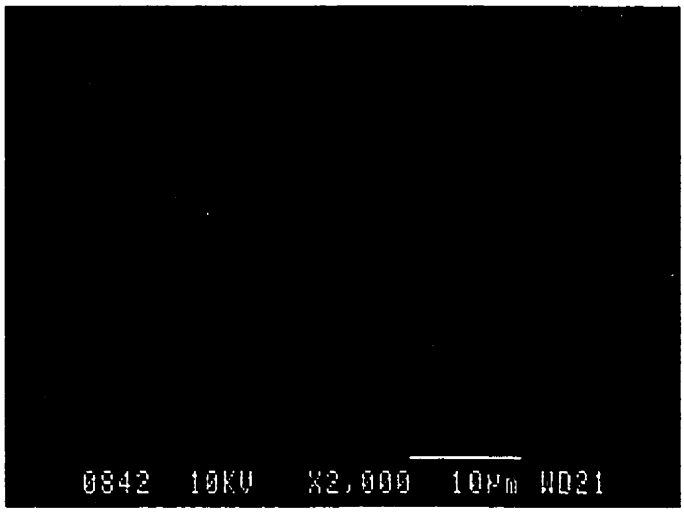


Photo 4.7: Surface d'un grain de mullite lixivié

Les assemblages d'aiguilles observés sur la photo 4.4 apparaissent en fait comme des plaques dendritiques de mullite inter reliées. La taille de ces plaquettes peut dépasser la centaine de microns, alors que la structure plus fine est de l'ordre du micron d'épaisseur.

Les observations au cœur du grain mullitisé ont mis en évidence des structures plus complexes. La photo 4.8 montre une microstructure interne beaucoup plus complexe qu'un ensemble d'aiguilles.

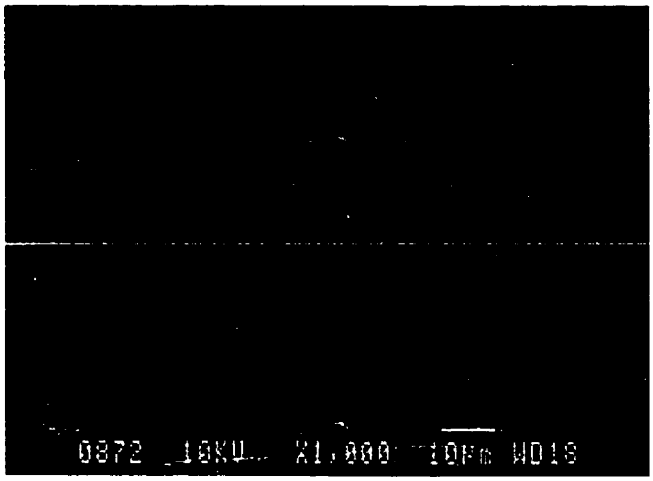


Photo 4.8: Zone au cœur du cristal d'andalousite mullitisé lixivié

On peut dénombrer au moins trois morphologies différentes. Il faut tout d'abord noter l'aspect lamellaire. Chaque couche est remplie de deux types de cristaux, des plaquettes submicroniques, et de blocs plus denses de tailles de la dizaine de microns. La couche est elle-même constituée d'un réseau fibrillaire de mullite.

Dans certaines zones du cristal mullitisé (photo 4.9), il est possible d'observer ce qui peut être assimilé à un super réseau de mullite. Cette configuration fait penser à des joints de grains obtenus lors de la croissance des zones d'aspect plus dense.

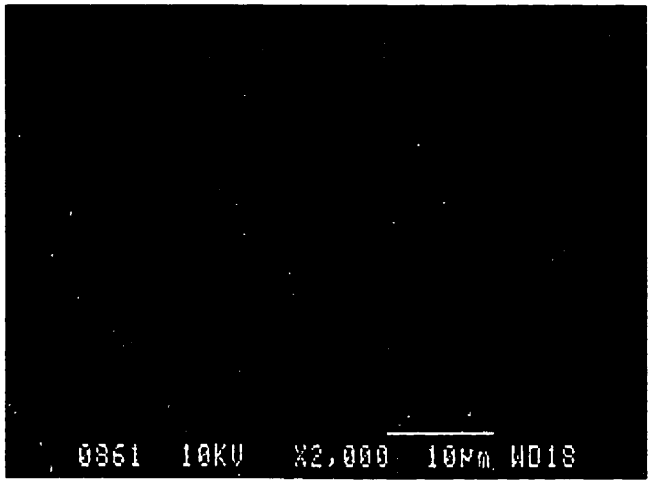


Photo 4.9: Super structure interne de mullite

Après transformation, il faut souligner que la chimie globale des grains est identique à la composition initiale.

4.3.2.2 Répartition massique des phases

La répartition massique des phases a été calculée en tenant compte de la teneur en andalousite réelle dans les grains, et avec la composition chimique de la mullite formée à partir des minéraux utilisés. Deux calculs ont été faits selon la composition du verre, la composition eutectique ou une composition moyenne mesurée par analyse E.D.S. La composition massique est résumée dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3: Répartition massique des phases

(%pds)	Mullite	Verre
Composition du verre eutectique	83.2	16.8
Composition du verre moyenne mesurée	82.2	17.8

4.3.2.3 Répartition volumique des phases

Lors de l'observation de la surface des grains mullitisés, des canaux ou des gouttelettes de silice apparaissent. Un calcul sur la répartition volumique des phases va permettre d'appréhender la raison de cette expulsion de la silice. Le volume de silice expulsé est fonction de la température de cuisson. Il faut en effet tenir compte de la dilatation des phases cristallines. L'expansion thermique beaucoup plus faible de la phase amorphe riche en silice peut être négligée par rapport à l'expansion des phases cristallines. Le tableau 4.4 donne les variations volumiques de la réaction globale de mullitisation et les variations ne concernant que les phases cristallines avec le volume de silice en excès dans la structure.

Tableau 4.4: Répartition volumique des phases

	ΔV_{global} (%)	$\Delta V_{phases\ cristallines}$ (%)	% silice en excès
sans tenir compte de la dilatation	6.1	-17.3	26
à 1600°C	4.4	-16.7	20.8

Par conséquent, malgré une expansion volumique globale due à la transformation, la structure des grains n'est pas capable d'accommoder tout le volume de la silice formée à cause de la contraction des phases cristallines. À la température de transformation, le verre étant sous forme liquide, il est expulsé à la surface des grains. Environ 20%vol de la silice totale se retrouve à l'extérieur du grain, soit environ 4%pds à 1600°C. La silice expulsée apparaît sur la surface des grains après transformation. La micrographie 4.10 montre des gouttelettes de silice apparues sur la surface perpendiculaire à l'axe c du cristal d'andalousite d'origine.

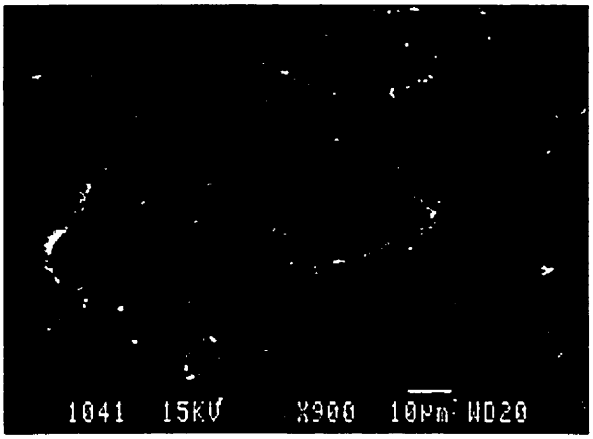


Photo 4.10: Surface d'un grain ⊥ axe c

Sur les surfaces perpendiculaires à cet axe c, photo 4.11, l'expulsion de silice se manifeste sous la forme de canaux recouvrant les assemblages de mullite.

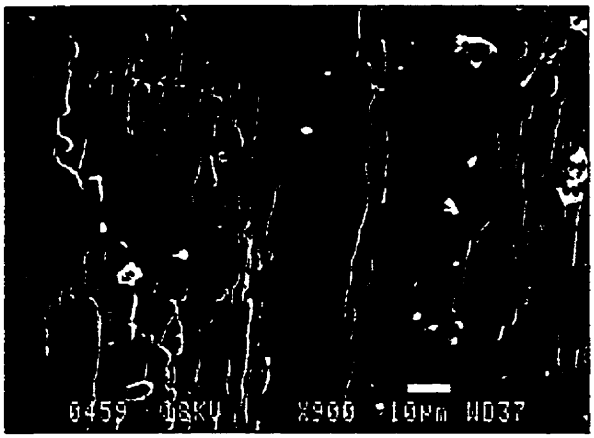


Photo 4.11: Surface d'un grain // axe c

Les différences des valeurs d'expansion thermique entre les phases cristallines et les phases amorphes peut, au refroidissement, provoquer la génération de contraintes locales dans les grains. S'il n'existe aucun moyen de relaxation, ces contraintes peuvent provoquer la formation de fissures dans la structure interne des grains.

4.3.3 L'étape de broyage de l'andalousite

En reprenant les observations faites sur les étapes de la transformation de mullitisation des cristaux, l'obtention des grains d'andalousite ultrafins peut présenter un avantage par rapport à la cinétique et aux conditions de transformation. Les observations sur les gros grains en début de transformation ont montré que la mullite se formait à partir de la surface et des défauts des cristaux. Énergiquement, ces endroits correspondent à des sites favorables de nucléation. La transformation débute sur ces sites et se poursuit en consommant l'andalousite. Évidemment, plus la température de cuisson est élevée, plus les points de nucléation sont indépendants des sites favorables de nucléation. Par conséquent, le taux de réaction peut être accéléré en multipliant le nombre de ces sites, i.e. principalement en augmentant le ratio surface / volume des grains. Une étape de broyage permettra alors non seulement de diminuer la température de début de réaction, mais aussi d'améliorer le frittage des poudres et d'obtenir potentiellement d'autres avantages morphologiques, tels que la distribution des phases de mullite et de silice.

Un procédé de broyage est classifié en tant que procédé à rétention ou à apport continu, il peut comprendre différentes étapes successives pour obtenir la taille finale désirée. En général, les distributions granulométriques sont caractérisées par une taille moyenne de particules et une taille correspondant à 95%pds de passant, ou par une surface spécifique. La surface spécifique d'un matériau présente l'inconvénient d'être fortement influencée par la quantité de particules fines. Il ne s'agit pas d'indices absolus, mais ils peuvent être corrélés empiriquement avec les performances du matériau. La vraie description d'une distribution granulométrique est la distribution totale. Car un simple

changement dans la distribution peut influencer les propriétés rhéologiques, d'empilement pour une même taille à 95%pds ou une surface spécifique identique.

La taille des particules est repartie en cinq classes dont les particules dites très fines (tailles entre 50µm et 5µm), et celles dites ultrafines (tailles entre 5µm et 0.1µm). La définition arbitraire des tailles très fines et ultrafines est basée sur le coût et la faisabilité des opérations de broyage.

Expérimentalement, les grains ultrafins d'andalousite ont été obtenus par broyage avec un broyeur à jet d'air et avec un broyeur à billes. Les billes et le revêtement de la chambre de broyage étant en alumine, ils peuvent potentiellement contaminer les produits. Ce problème de contamination est évité avec le broyeur à jet d'air, procédé autogène. Les caractéristiques des produits broyés sont résumés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5: Caractéristiques des produits broyés

	d_{50} µm	d_{100} µm	S.S.A. m^2/cm^3	Al_2O_3 %pds	SiO_2 %pds	Fe_2O_3 %pds	Na_2O %pds	K_2O %pds	CaO %pds	MgO %pds	TiO_2 %pds	Total %pds
Jet d'air	4.2	11.1	2.7	60.38	38.57	0.51	0	0.15	0.03	0.01	0.1	99.75
Billes	4.8	15	0.9	61.58	37.21	0.48	0.02	0.13	0.06	0.09	0.12	99.69

Pour des raisons de disponibilités, les produits utilisés dans l'ensemble de l'étude seront ceux obtenus par broyage à billes.

4.3.3.1 Synthèse sur la mullitisation primaire

L'étude de la transformation d'andalousite en mullite s'est révélée très révélatrice. À partir d'un schéma de compréhension simple basé sur un assemblage d'aiguilles de mullite, il a été possible de mettre en évidence une microstructure beaucoup plus complexe. Le suivi de l'évolution de la transformation a permis de mieux comprendre les mécanismes de transformation et les facteurs importants. Ainsi, si la température reste

l'élément catalyseur principal, la présence de défauts internes aux cristaux d'andalousite modifiera les cinétiques des transformations et certainement les microstructures finales. D'ailleurs, l'étude de grains lixiviés a mis en évidence des microstructures complexes permettant de mieux appréhender le potentiel mécanique des cristaux de mullite.

D'autre part, la transformation de l'andalousite se révèle être peu formatrice de silice libre. Seulement 20%vol de la silice totale formée est en fait libre en surface des gros grains.

Dans le cas de plus petits grains, le pourcentage de silice libre va augmenter. Le réseau de mullite étant en général de l'ordre micrométrique, la calcination de particules ultra fines d'andalousite ne formera que de la silice libre. Cela peut sembler un inconvénient au premier abord. Mais il ne faut oublier que ces particules ultrafines doivent aussi vues comme des précurseurs de mullite directement présents dans la matrice des bétons réfractaires. Ainsi la transformation produira non seulement des noyaux de nucléation de mullite, mais formera aussi de la silice susceptible de dissoudre l'alumine présente en excès dans la matrice pour synthétiser de la mullite secondaire.

Par conséquent, aussi bien dans le cas de gros grains d'andalousite que de particules ultrafines, il peut être envisagé de récupérer la silice libre par réaction directe dans un environnement fortement alumineux afin de former de la mullite secondaire. Cette étape expérimentale doit toutefois être prouvée par la confection d'échantillons faits de mélange d'alumine et d'andalousite.

4.3.4 La mullitisation secondaire

L'étude de la mullitisation de granulats d'andalousite a montré la particularité d'expulser une petite quantité de silice en surface. Dans le cadre de bétons à haute teneur en alumine, il faut vérifier s'il est effectivement possible de récupérer cette silice pour former une nouvelle phase de mullite. L'avantage de cette mullite dite secondaire réside

dans sa présence directe dans les phases liantes des bétons. par création d'une interphase entre les grains et la matrice.

Pour tester cette hypothèse, des essais basés sur des mélanges essentiellement binaires andalousite – alumine ont été mis en place. Tout en vérifiant sa validité. les essais devraient permettre de mettre en évidence l'influence des facteurs taille et pureté des matières premières.

4.3.4.1 Description des essais

Les grains d'andalousite utilisés sont: Krugérite K57P™ (0.5-2.8mm. SAMREC). Kerphalite KA™ (0.3-1.6mm. DAMREC). Kerphalite KF™ ultrafine (0.0004-0.01mm. DAMREC). Les alumines fines sont d'origine différentes: alumine calcinée XA45-LSB™ (Alcan). alumine réactive A1000 SGD™ (Alcoa). alumine hydratable Actibond 101™ (Alcan).

L'alumine hydraulique a un rôle de liant. Les compositions des échantillons varient par rapport à la nature des andalousites et alumines choisies. Les propriétés principales de ces alumines en rapport avec leur réactivité sont résumées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6: Propriétés des alumines

	XA45-LSB	A1000	Actibond 101
D_{50} (microns)	0.4	0.4	10
Surface spécifique (m^2/g)	8.0	8.8	260

Les compositions complètes des échantillons. des andalousites et des alumines sont données dans le tableau en annexe XI. L'ordre croissant de pureté des andalousites est le suivant. K57P, KA et KF.

La confection des échantillons a été réalisée de la façon suivante:

- élaboration pour 200g mélanges,
- malaxage manuel,
- ajout de 3%pds d'eau,
- compaction à la presse,
- séchage de 24 heures en étuve à 110°C,
- cuisson à 1600°C avec un palier de 2 heures en utilisant des taux de chauffe et de refroidissement de 2°/min.

L'analyse semi-quantitative des échantillons cuits a été réalisée par diffraction des rayons X (Tableau 4.7). À noter qu'aucun échantillon ne révèle la présence d'andalousite.

Tableau 4.7: Teneurs minéralogiques des échantillons binaires cuits

	1	2	3	4	5	6	7	8
Andalousite	KA	KA	K57P	K57P	KF	KF	KF	KF
Alumine	Actibond	A1000	Actibond	A1000	Actibond	A1000	XA45-LSB	Actibond
(%pds)								
Corindon	15.2	24.1	18.2	23.7	13.8	24.5	27.1	22.5
Mullite	70.7	59.0	63.2	55.3	82.0	62.0	62.0	72.0
Verre	14.1	16.9	18.6	21.0	4.2	13.5	10.9	5.5

Les teneurs en corindon et en mullite ont été mesurées. La teneur en verre correspond au complément à 100% en négligeant la présence d'autres phases cristallines.

Les échantillons ont en fait des teneurs différentes en andalousite. Le groupe 1,3,5 a une teneur d'andalousite théorique de 63 à 67%pds, alors que le groupe 2,4,6,7 et 8 en contient de 55 à 59%pds.

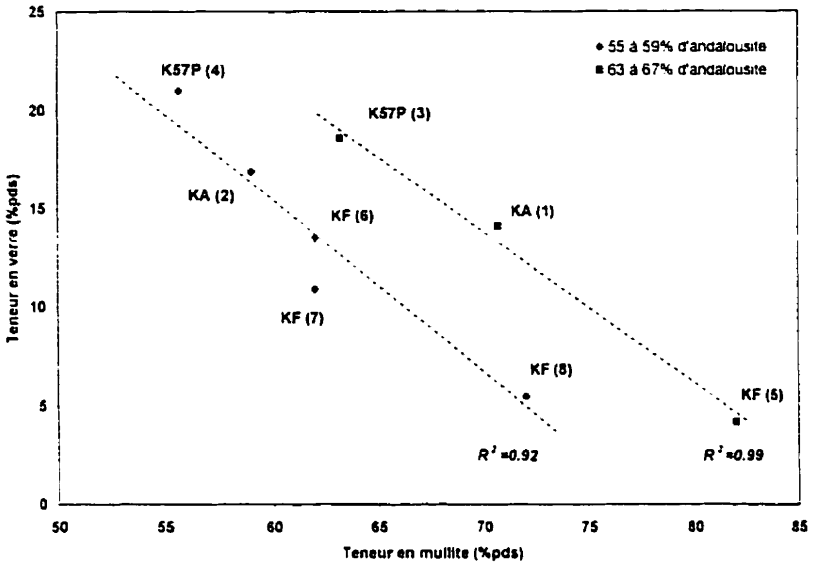


Figure 4.2: Corrélation entre la mullite formée et le verre restant

La figure 4.2 permet tout d'abord de souligner l'influence de la teneur en andalousite initiale. L'influence du potentiel théorique de mullitisation se retrouve en regroupant les échantillons en fonction de leur teneur en andalousite. Le famille (1.3.5), ayant un potentiel théorique de mullitisation supérieur à la famille (2.4.6.7.8), regroupe les échantillons avec les plus fortes teneurs finales en mullite relativement au minéral d'andalousite utilisé.

À l'intérieur des deux familles, les classements entre les échantillons sont les mêmes. Les quantités de mullite sont les plus faibles pour les échantillons à base de K57P. Elles sont plus fortes pour les compositions à base de KF ultrafine. Toutefois, les teneurs théoriques en andalousite sont respectivement de 89%pds pour le minéral K57P et de 94%pds pour le minéral KF. Ces différences de pureté conduisent à des différences dans les teneurs théoriques en mullite primaire d'environ 4%pds. Or les différences de mullites finales observées sont très supérieures. Par exemple, la différence de teneur en mullite finale entre les échantillons 1 et 5 est supérieure à 10%pds. Ceci met en évidence l'influence d'autres paramètres sur la réactivité des mélanges et les teneurs finales en mullite.

Ainsi, le classement dans chaque famille d'échantillons, doit tenir compte des granulométrie et de la quantité de silice disponible après mullitisation. Les tailles des grains varient en décroissant des andalousites K57P, KA et KF. En relation avec la figure 4.2, on peut déduire que, par famille d'échantillons, plus les grains sont fins, plus les quantités de mullite formées sont fortes, et corrélativement plus les teneurs en verre restant sont faibles. Si pour les gros grains de K57P, seulement 4%pds de la silice est accessible, pour les grains ultrafins de KF, toute la silice est libre après cuisson. Ceci indique que dans un environnement avec un excès d'alumine, la taille des grains, et implicitement la quantité de silice accessible, est un facteur déterminant sur la teneur finale en mullite. D'autre part, si l'on considère le cas extrême n°5, la quantité théorique de mullite formée uniquement à partir des matières premières devrait être inférieure à 55%pds. Or les valeurs obtenues sont supérieures à 80%pds. De part ces excès de mullite formée par rapport à une mullitisation primaire, il devient évident qu'une réaction de mullitisation secondaire intervient. Celle-ci met en jeu la silice disponible après la mullitisation primaire avec réaction de l'alumine fine présente en excès dans la matrice.

4.3.4.2 Influence de l'alumine

Les échantillons 6, 7 et 8 permettent de mettre en évidence l'influence du choix de l'alumine comme système réactif. Les trois échantillons ont la même composition chimique massique, et sont à base de Kerphalite KF ultrafine. D'après les résultats après cuisson, la teneur finale en mullite dans l'échantillon 8 est nettement plus importante. Les échantillons 6 et 7 semblent réagir de la même manière. En se référant aux réactivités des alumines, à propriétés physiques quasi identiques, la teneur en mullite finale des échantillons 6 et 7 est similaire. Par contre, pour une taille de particules plus grande, l'utilisation du produit Actibond™ augmente la mullitisation secondaire. La surface spécifique de ce produit, qui à la base est un liant hydraulique, est nettement supérieure.

4.3.4.3 Bilans théoriques de la formation de mullite secondaire

Pour estimer les quantités de mullite secondaire formée dans les échantillons, il faut tenir compte de la silice et de l'alumine disponibles. Les sources de silice sont soit la silice produite lors de la réaction primaire, soit des impuretés présentes. Compte tenues des compositions de la mullite formée ($3.06Al_2O_3$-$1.88SiO_2$ ou en répartition massique des oxydes élémentaires $0.735Al_2O_3$-$0.265SiO_2$) et du verre considéré eutectique ($0.082Al_2O_3$-$0.918SiO_2$), la formation de la mullite peut être écrite de la façon suivante:

$$\begin{aligned}\sum SiO_2 + \sum Al_2O_3 = & X.Mullite(0.735.Al_2O_3 - 0.265.SiO_2) \\ & + Y.Verre(0.082.Al_2O_3 - 0.918.SiO_2) \\ & + Z.Corindon(Al_2O_3)\end{aligned} \quad \text{(Équation 4.11)}$$

Il s'agit d'une relation à trois variables X, Y, et Z pour laquelle on peut établir un système de résolution avec des réactions bilans et des conditions limites. À l'équilibre, la réaction s'établie soit un excès de corindon, soit un excès de silice:

$$\begin{aligned}&\sum SiO_2 = 0.265X + 0.918Y \\ &\sum Al_2O_3 = 0.735X + 0.082Y + Z \\ &\text{Si } Z \geq 0 \Rightarrow Y = 0 \text{ et si } Y \geq 0 \Rightarrow Z = 0\end{aligned} \quad \text{(Équation 4.12)}$$

Cette approche est évidemment théorique. Ce système ne prend pas en compte une éventuelle réaction affectant les teneurs finales en silice et corindon, telle que la cristallisation de la silice en quartz ou la formation de phases amorphes avec des impuretés ou un manque d'homogénéité.

Pour tenir compte de la taille des grains, l'évolution des compositions minéralogiques peut se faire selon deux processus. La première hypothèse considère que le verre présent dans le réseau mullitique reste inaccessible et ne forme aucune mullite secondaire. La deuxième hypothèse assume au contraire que tout le verre présent après mullitisation réagit avec l'alumine en excès pour former de la mullite secondaire.

Le tableau 4.8 résume l'évolution des phases dans les deux cas, uniquement pour le groupe d'échantillons (1,3,5), dont la teneur d'andalousite théorique est la plus grande, et avec l'alumine la plus réactive.

Tableau 4.8: Compositions minéralogiques selon les hypothèses de réaction

		Éch. n°3	Éch. n°1	Éch. n°5
	Andalousite théorique	62.97	65.89	67.07
Hyp.: le verre dans le réseau reste inaccessible	Mullite primaire	52.39	54.82	55.80
	Mullite secondaire	25.25	16.99	14.90
	Corindon	11.95	17.53	18.89
	Verre emprisonné	9.10	9.52	9.69
Hyp.: tout le verre réagit	Mullite primaire	52.39	54.82	55.80
	Mullite secondaire	42.07	41.66	41.48
	Corindon	0.00	0.00	0.00
	Verre emprisonné	4.25	2.41	2.03
Valeurs à partir des teneurs de mullite totale et de corindon mesurées par analyse semi-quantitative	Mullite primaire	52.4	54.8	55.8
	Mullite secondaire	10.8	15.9	26.2
	Corindon	18.2	15.2	13.8
	Verre emprisonné	18.6	14.1	4.2

Dans les trois cas et pour les deux hypothèses, les teneurs en mullite secondaire potentielles sont conséquentes. La première hypothèse est minimaliste alors que la deuxième est maximaliste. Les résultats expérimentaux pour la teneur en mullite secondaire ne se placent pourtant pas entre ces deux limites, excepté pour l'échantillon numéro 5. Les valeurs trop faibles obtenues pour les échantillons 1 et 3 proviennent d'une faible réactivité entre les produits. Même si la phase siliceuse est accessible en surface des grains, il est pratiquement impossible que toute la surface soit entièrement en contact avec des particules d'alumine. Le manque de dispersion des particules ou leur mauvais empilement dans les systèmes minimise le potentiel de mullitisation. La distribution granulométrique est donc un facteur important dont il faut tenir compte. Ceci est surtout vrai pour les plus gros grains. Pour les petites tailles, il semble que les

grains d'alumine soient plus en contact avec la surface des grains d'andalousite. La quantité de mullite secondaire formée est plus élevée.

Un autre résultat important concerne la corrélation entre la mullite secondaire formée et la teneur en verre restante dans les échantillons.

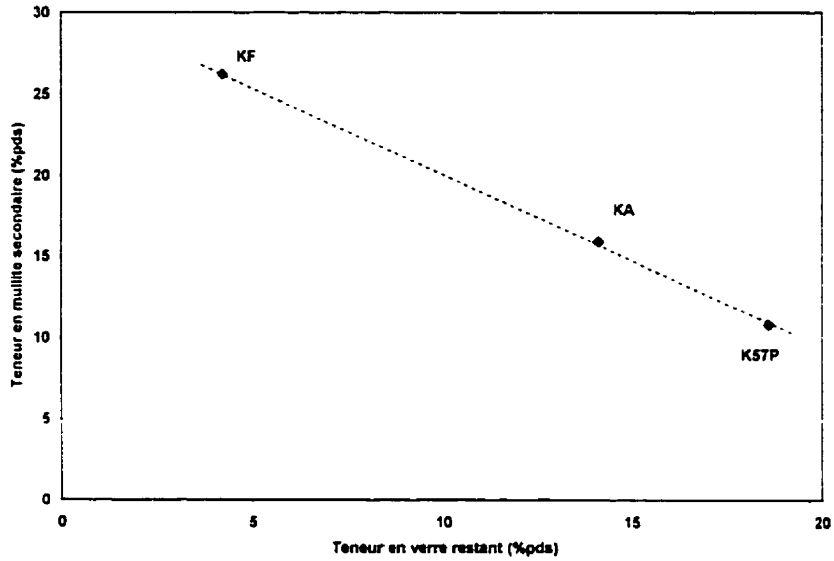


Figure 4.3: Corrélation entre les teneurs de mullite secondaire et de verre restant

La figure 4.3 représente la très forte corrélation entre la teneur en verre restant et la teneur de la mullite secondaire. Elle permet de souligner l'importance de former de la mullite secondaire dans le but d'éliminer les phases amorphes riche en silice. La teneur en mullite secondaire est d'autant plus importante que les grains sont petits et que la pureté minéralogique est grande. Le produit d'andalousite répondant à ces deux critères est la Kerphalite KF™.

4.3.4.4 Observations microscopiques

Les micrographies 4.12 et 4.13 soulignent la formation de mullite secondaire dans les échantillons binaires.

Photo 4.12: Section polie d'un échantillon binaire avec apparition de mullite primaire et secondaire

Sur la photo 4.12, les formes bien identifiables apparaissant avec une microporosité correspondent aux grains d'andalousite mullitisés. La transformation s'effectue bien en conservant la forme générale des grains d'origine. Entre les grains apparaissent des zones cristallines plus désordonnées noyées dans des domaines blanchâtres. Il s'agit d'aiguilles de mullite formées directement par réaction entre la silice rejetée par la mullitisation primaire et l'alumine en excès. Les domaines blanchâtres correspondent essentiellement à la résine utilisée lors de la préparation des sections polies ayant rempli la porosité.

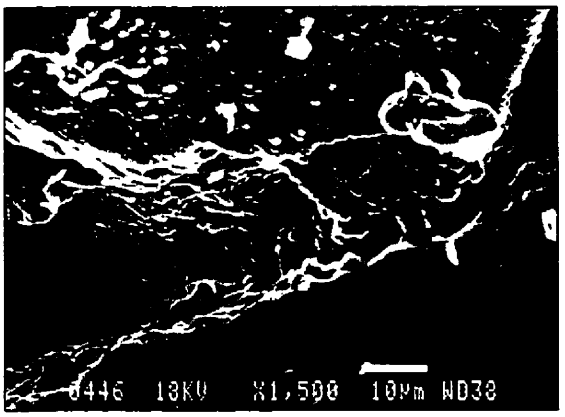


Photo 4.13: Formation de mullite secondaire entre grains d'andalousite mullitisés

En complément à la micrographie 4.12, la photo 4.13 souligne la présence d'aiguilles de mullite et d'un verre riche en silice entre deux grains d'andalousite après transformation.

4.3.4.5 Mullitisation secondaire dans des bétons binaires

Avec la même approche que pour la confection des échantillons binaires, des bétons à composition essentiellement binaire 'alumine – andalousite' ont été réalisés. Les différences de composition reposent sur la présence de ciment et l'utilisation de granulats d'alumine électrofondue ou d'andalousite type Randalousite™. Hormis les granulats, les sources d'alumine sont dans les deux cas des poudres ultrafines d'alumine réactive et hydratable. Chaque béton contient une combinaison de Kerphalite KF™ (fine et ultrafine) et KA™ constituant des fractions granulométriques plus faibles que les gros granulats. Le ciment utilisé est de type Secar 71™ (Lafarge) avec 71%pds d'alumine.
La composition des bétons est résumée dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9: Composition synthétique des bétons binaires

(%pds)	Alumine électrofondue + ciment	Randalousite™ sans ciment
Alumine	47.5	7.1
Andalousite	48.6	93.0
Ciment	3.8	-

À partir des teneurs en andalousite et en tenant compte de la pureté des divers sources d'andalousite, la quantité théorique potentielle de mullite primaire susceptible de se former peut être calculée. Les valeurs sont d'environ 38%pds pour celui contenant de l'alumine électrofondue et d'environ 72%pds pour le second.

Divers échantillons ont été préparés à différentes températures de cuisson: 1200°C, 1400°C et 1600°C pendant 2 heures.

Ces bétons ont été réalisés dans l'unique optique de mettre en évidence la réaction de mullitisation secondaire. Leurs propriétés physico-mécaniques n'ont pas été testées. Leur moindre qualité a considérablement perturbé les analyses quantitatives et microscopiques.

À 1200°C, la mullite n'apparaît que sous forme de traces dans les deux cas. À 1600°C, l'andalousite a complètement disparu. En fonction de la température de cuisson, la transformation de la Randalousite™ se fait avec formation de cristobalite. La présence de ciment provoque la formation de phase d'anorthite ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) et de sphène ($CaO.TiO_2.SiO_2$).

En considérant uniquement les cuissons à 1600°C, une évaluation semi-quantitative des phases présentes indique la formation d'un excès de mullite par rapport au potentiel primaire. Le béton à base de Randalousite™ est quasiment devenu mullitique à 100%pds alors que celui avec du ciment contient environ 80%pds de mullite. Ces deux valeurs sont suffisamment éloignées des valeurs théoriques primaires pour indiquer l'intervention d'une réaction secondaire. En accord avec les essais sur les échantillons binaires, l'utilisation d'andalousite dans un environnement riche en alumine va mener à la formation de mullite secondaire in situ lors de la cuisson des bétons. La mullite secondaire se forme à partir de la phase siliceuse produite lors de la réaction primaire de transformation de l'andalousite.

Sur les micrographies 4.14 et 4.15, il est possible d'observer la formation des mullites primaire et secondaire dans la matrice des bétons.

La photo 4.14 permet d'identifier le processus de dissolution des grains de corindon par une phase amorphe riche en silice au niveau de la frontière grain – matrice. La zone de la matrice est constituée d'enchevêtrement d'aiguilles de mullite micrométriques enrobées dans un verre de silice.

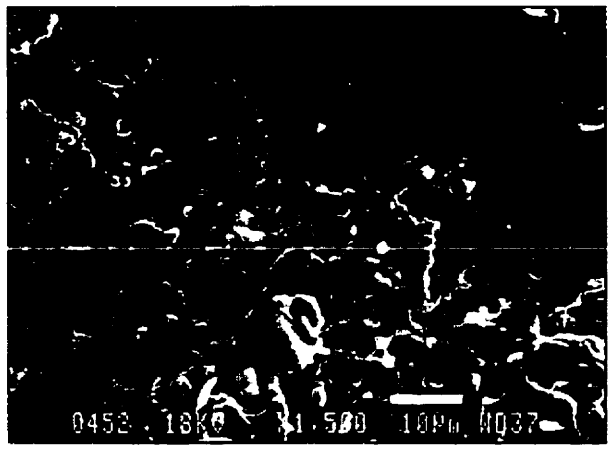


Photo 4.14: Formation de mullite in situ dans la matrice avec dissolution d'un grain d'alumine électrofondue

La photo 4.15 permet de visualiser la liaison directe de mullite entre deux grains d'alumine électrofondue. Cette liaison intergranulaire est formée de mullite et d'une phase amorphe riche en silice. La légère bordure claire en surface du grain inférieur permet de confirmer les observations précédentes relatives à la consommation de l'alumine par la silice. La liaison n'en est que plus directe et rigide.

Photo 4.15: Formation d'un interphase riche en mullite entre deux grains d'alumine électrofondue

4.3.4.6 Synthèse sur l'étude des échantillons binaires

L'étude d'échantillons binaires d'andalousite et d'alumine a permis de mettre en évidence la réelle réaction de mullitisation secondaire. La mullite secondaire se forme directement à partir de la silice issue de la transformation de mullitisation primaire. Les facteurs mis en évidence influant sur la réaction entre la silice formée et l'excès d'alumine présent sont reliés à la nature des matières premières, pureté et taille. Ces facteurs jouent sur la disponibilité de la silice. Il ne faut pas oublier que disponibilité ne signifie pas obligatoirement réaction. Les taux de réaction peuvent être fortement reliés à l'homogénéité des mélanges. La distribution granulométrique et les caractéristiques des mélanges sont aussi à considérer comme importants.

L'étude des profils de frittage des échantillons binaires permet de souligner l'aspect de réactivité des matières premières d'andalousite. La figure 4.4 permet de comparer les profils de frittage pour un cycle de température (variation dimensionnelle linéaire) des échantillons 1, 3 et 5.

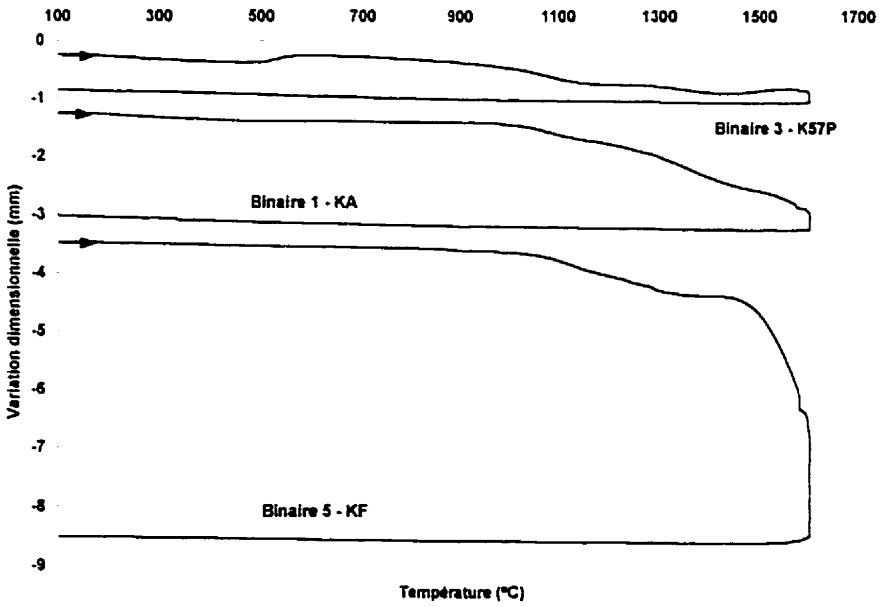


Figure 4.4: Courbe comparative des profils de frittage d'échantillons binaires

Le retrait est d'autant plus important que la teneur en mullite finale est élevée. Cela impliquerait que la formation de la mullite secondaire soit se fait avec une contraction volumique ou soit participe à améliorer le frittage des produits avec amélioration de la densification. Mais un rapide calcul sur la variation volumique pour la formation d'une mole de mullite à partir d'alumine et de silice donne une légère expansion (~+4%vol). Par conséquent, le fait de rendre la silice plus accessible en diminuant la taille des grains améliore non seulement la formation de mullite secondaire, mais aussi la densification lors du frittage.

Cette double action de la silice semble confirmer le mode de formation de la mullite secondaire par dissolution – précipitation, observé sur les microphotographies. La silice néoformée consommerait l'alumine présente par dissolution en précipitant de la mullite.

Cette densification, issue de la mullitisation et du frittage, peut devenir un désavantage dans les échantillons de bétons par la création de fissures lors du refroidissement après cuisson.

Toutefois, utiliser des grains ultrafins d'andalousite dans un béton à haute teneur en alumine présente donc la particularité de permettre la formation d'une phase liante directement dans la matrice. Celle phase est d'autant plus spécifique qu'elle correspond en fait à une interphase entre les granulats et la matrice.

Les teneurs en andalousite ultrafine et les caractéristiques des alumines combinées influenceront la réactivité et la morphologie de la matrice. Le défi sera de pouvoir maximiser l'avancement de la réaction de mullitisation secondaire dans des bétons à haute teneur en alumine. Les bétons sont cependant des systèmes autrement plus complexes que de simples échantillons binaires.

L'évaluation de l'efficacité de la réaction de mullitisation totale dans les bétons sera considérée principalement par la mesure des modules de rupture à haute température. Ils

permettent effectivement de tenir compte de l'ensemble de la structure des matériaux avec les défauts internes et superficiels, et de tous les autres paramètres tels que les compositions chimiques ou les propriétés physiques. Afin de minimiser l'impact de la procédure expérimentale pour la confection et les tests des bétons, différents tests préliminaires de compositions complètes de bétons sont nécessaires avant de passer à l'évaluation finale des propriétés thermomécaniques.

4.4 VALIDATION DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX

La procédure expérimentale de confection de bétons réfractaires contient de nombreuses étapes, entre autres le choix des matières premières, le calcul de la distribution granulométrique, la phase de fabrication, la cuisson, l'échantillonnage pour les essais physiques et mécaniques.

4.4.1 Description générale

Suite aux essais sur les mélanges binaires, il apparaît que le rôle des fines et des ultrafines d'andalousite est très important sur la formation de mullite in situ. Pour chaque fraction de tailles de grains d'andalousite, il est possible de tirer des avantages de leur morphologie après cuisson. La corrélation obtenue entre les très fines tailles et le pourcentage de mullite secondaire obtenu force l'utilisation de fractions ultrafines. Pour en tirer profit, les bétons expérimentaux s'afficheront dans la classe des bétons à haute teneur en alumine, teneur supérieure à 80%pds. La morphologie des grains plus gros d'andalousite, après cuisson, présente beaucoup d'avantages pour le comportement mécanique des matériaux, ne serait-ce que leur résistance à la propagation des fissures.

Afin d'obtenir des hautes teneurs en alumine, les différentes sources choisies seront les granulats d'alumine électrofondue brune et la combinaison de différentes alumines calcinées dans la matrice.

Pour compléter les distributions granulométriques, différentes fractions fines et ultrafines seront ajoutées dans le but d'améliorer les propriétés physico-mécaniques des bétons. Cela inclut entre autres la fumée de silice, le ciment alumineux, différents agents métalliques et des additifs chimiques.

4.4.2 Construction de la distribution granulométrique

Le modèle utilisé pour calculer les distributions granulométriques est basé sur l'approche de Dinger & Funk. Différentes compositions testées ont mis en évidence différents comportements des bétons en fonction du module de distribution, *n*. La valeur théorique de *n* pour obtenir la compacité maximale est de 0.37. Toutefois, dès les premiers essais, il est apparu que les propriétés physiques (porosités) et mécaniques (modules de rupture) étaient très insuffisantes. Les formes des particules ne permettaient pas d'accéder aux conditions de compacité maximale. Les teneurs en fines particules étaient largement trop faibles. En effet avec une valeur de 0.37, la fraction volumique des particules de diamètre inférieur à 150µm est de 23%vol. pour un diamètre maximal de 6mm et un diamètre minimal de 0.4µm.

Par la suite, des valeurs plus faibles de *n* ont permis d'améliorer sensiblement les propriétés physico-mécaniques sans toutefois minimiser la teneur en eau de gâchage alors supérieure à 5.5%pds. Dans le but d'obtenir des porosités après séchage d'environ 13-15%, il faut viser une valeur en addition d'eau de 4.5-5%pds. En fait, à *n* égal à 0.25, la teneur en fines particules augmente en améliorant les propriétés au frittage, mais leur dispersion est plus complexe à obtenir à partir d'une distribution granulométrique continue. Le principal facteur perturbateur considéré est la forme des particules: notamment les particules fines et ultrafines d'andalousite qui ont des facteurs de forme élevés.

L'option suivante permettant d'obtenir le meilleur compromis a été de créer des coupures dans les fractions granulométriques. Le fait de créer des discontinuités de distribution

entre les grosses particules et les plus fines permet de diminuer les quantités d'eau de gâchage pour une même valeur de coulabilité. Pour créer cette discontinuité dans la distribution, le principe utilisé est de calculer une courbe en deux tronçons, chacun avec un module de distribution propre.

Diminuer la valeur du module permet d'augmenter le ratio 'fraction de petites particules/fraction de grosses particules'. Après division de la courbe à partir d'un diamètre intermédiaire, l'utilisation d'un faible module pour les fractions fines et d'un module élevé pour les fractions grossières va provoquer une diminution des fractions de particules de tailles intermédiaires. Ceci revient en fait à simplement redistribuer les fractions intermédiaires sur les fractions extrêmes.

La distribution mixte utilisée a les caractéristiques suivantes:

- valeur du module de distribution pour les fractions fines: 0.225
- valeur du module de distribution pour les fractions grossières: 0.335
- valeur du diamètre de division: 0.125 microns

La totalité de la courbe a été réalisée en conservant la partie de diamètre inférieur à 125µm pour une courbe de module de 0.225. La partie supérieure a été ré-étalonnée sur les fractions de 125µm à 5.6mm (diamètre supérieur) par simple proportionnalité à partir d'une courbe de module 0.335.

La courbe théorique obtenue n'a pas été entièrement appliquée dans les sélections finales des fractions volumiques des matières premières. Si les valeurs utilisées des fractions grossières correspondent au calcul, les teneurs des fractions fines a été ajustée avec d'autres facteurs. Les fractions les plus fines correspondent aux matières premières les plus réactives avec des rôles particuliers, telles que le ciment, l'alumine hydratable ou les alumines calcinées. Pour ces fractions les plus fines, la répartition des fractions volumiques n'a plus été réalisée en considérant la distribution granulométrique, mais à partir de la réactivité des produits et de leur fonction. Par exemple, les distributions

granulométriques n'ont pas été ajustées si la fonction de liaisons hydrauliques des bétons était réalisée à partir d'alumine hydratable ou d'une combinaison d'alumine hydratable et de ciment alumineux. Pourtant leurs distributions granulométriques propres étaient très différentes. Cela revient à dire que les fractions fines des compositions des bétons ont été réparties sur une base massique, et non plus sur une base volumique dérivée du modèle de Dinger & Funk.

4.4.3 Les premiers essais mécaniques à froid

La confection des premières compositions des bétons expérimentaux a permis de cerner l'ensemble des points importants d'un point de vue technique. Des aspects aussi simples que la dispersion préalable des additifs chimiques dans le volume d'eau prédéterminé, la température de l'eau de gâchage, les conditions de vibration ou de stockage lors de l'hydratation, peuvent avoir des conséquences importantes sur la qualité des produits après cuisson.

4.4.3.1 Les conditions d'hydratation

Les produits utilisés pour l'ensemble de l'expérimentation sont les références XAA 2005™ (Alcan) de la famille Actibond™, et Alphabond101™ (Alcoa). Le comportement de ces produits est sensiblement le même. Une étude a permis de mettre en évidence les meilleures conditions d'hydratation de ce type de produits pour le cadre des compositions testées. À partir d'une composition de béton de référence, différents échantillons ont été soumis à diverses conditions en température, temps et degré d'humidité relative de stockage.

Le tableau 4.10 indique la composition du béton de référence. La distribution granulométrique a été calculée à partir du modèle de Dinger & Funk avec un module de distribution de 0.28. Les additifs utilisés ont été le Darvan 811D™ comme défloculant et

l'acide citrique comme retardateur. La teneur en eau ajoutée à la confection était de 5.6%pds.

Tableau 4.10: Composition de béton pour la détermination des conditions d'hydratation

Matière première	Classe (mm)	Densité théorique	Fraction massique (%)
Alumine électrofondue	2.8-5.6	3.96	22.6
Alumine électrofondue	1.18-2.8	3.96	22.6
Alumine électrofondue	0.7-1.0	3.96	7.9
KA	0.3-0.7	3.1	11.5
KF fine	0.053-0.355	3.1	19.5
XAA 2005	0.005-0.02	2.8	4.8
KF ultrafine	0.0004-0.01	3.1	8.8
A1000 SGD	0.0004-0.001	3.97	2.3
		Total:	100

Les conditions de traitement retenues sont résumées dans le tableau 4.11. La période d'hydratation correspond au premier jour après la confection des échantillons. La période de mûrissement est le temps supplémentaire alloué à la croissance des hydrates dans les échantillons.

Tableau 4.11: Conditions de traitement sélectionnées

Hydratation	Mûrissement	Cuisson (5h)
❶ Ambiante	❶ Ambiante / 1 jour	❶ à vert
❷ 25°C / 95%HR	❷ 25°C / 95%HR / 1 jour	❷ 1500°C
❸ 35°C / 95%HR	❸ 25°C / 95%HR / 7 jours	❸ 1600°C
	❹ 35°C / 95%HR / 1 jour	
	❺ 35°C / 95%HR / 7 jours	

Avant les tests physico-mécaniques à vert et l'étape de cuisson, tous les échantillons ont été séchés en étuve pendant 24 heures à 110°C, avec une montée de 1°/min.

Les résultats physico-mécaniques pour l'ensemble des combinaisons de conditions testées sont résumés dans le tableau 4.12.

Tableau 4.12: Résultats des tests en fonction des conditions d'hydratation

Hydratation	Mûrissement	Cuisson	$\rho_{en\ vrac}$	Porosité (%)	E (GPa)	CMOR (MPa)
❶	❶	❶	2.9	18	49	5.6
❶	❶	❷	2.8	18	20	8.3
❶	❶	❸	2.8	18	21	9.1
❷	❶	❶	2.9	18	42	3.9
❷	❶	❷	2.8	18	20	7.7
❷	❶	❸	2.8	18	21	8.9
❷	❷	❶	2.9	18	31	2.4
❷	❷	❷	2.8	18	16	7.1
❷	❷	❸	2.8	18	17	7.2
❷	❸	❶	2.9	19	9	0.7
❷	❸	❷	2.8	19	12	5.5
❷	❸	❸	2.8	18	14	6.5
❸	❹	❶	2.8	18	24	1.6
❸	❹	❷	2.8	19	12	5.4
❸	❹	❸	2.8	19	14	6.4
❸	❺	❶	2.9	18	19	1.2
❸	❺	❷	2.8	19	11	4.6
❸	❺	❸	2.8	19	13	5.9

D'une manière générale, les variations en densité et porosité ne sont pas significatives en fonction des conditions. Les modules de rupture et d'élasticité dépendent de la

température de cuisson. Pour des températures inférieures à 1500°C, les modules d'élasticité diminuent. Cela correspond à la destruction des phases liantes hydrauliques avec création de défauts. Un phénomène de fissuration supplémentaire dû à la mullitisation peut s'y superposer. Un temps de cuisson de 5 heures ne permet pas a priori d'obtenir l'équilibre des phases dans l'ensemble des matières en présence. Les valeurs des modules remontent sensiblement après cuisson à 1600°C. Cela correspond à l'amélioration des conditions de frittage avec création des liaisons céramiques, et certainement à la formation d'une phase vitreuse à haute température devenant amorphe à température ambiante. Même si les variations sont faibles, les valeurs des modules de rupture indiquent que plus la température de cuisson est élevée, meilleures sont les liaisons.

La détermination des conditions les moins nuisibles est réalisée à partir des variations des modules d'élasticité et des modules de rupture. En regardant les résultats pour les mêmes conditions de cuisson (ex: les propriétés pour les matériaux testés à vert), les propriétés mécaniques suivent les mêmes tendances pour les trois cas. Plus les échantillons sont conservés longtemps, et à des températures et des humidités relatives élevées, , plus les propriétés sont affectées négativement. Cela revient à constater que plus on force la formation des hydrates, plus la structure de la matrice se dégrade. Le fait que les tendances soient les mêmes avant cuisson, à 1500°C et à 1600°C indique que les propriétés des matériaux sont déterminées avant la cuisson. À la lueur de ces résultats, la microstructure d'un matériau après séchage devient un indicateur du comportement du matériau cuit. Cela s'avère important en vue de l'optimisation des conditions de fabrication des bétons.

En se basant sur ces résultats, les conditions de stockage à retenir pour l'hydratation et le mûrissement des bétons sont les conditions ambiantes: une température de 20°C et le pourcentage d'humidité relative entre 40-45%.

Dans le cas de combinaison de différents types de matières hydrauliques, les conditions retenues seront les mêmes. Les conditions d'hydratation recommandés pour les ciments alumineux sont aussi une température ambiante, sans excès d'humidité.

4.4.3.2 Les premiers tests à froid

Afin d'évaluer l'influence des matières hydrauliques, différents échantillons ont été confectionnés et testés. Les principales compositions sont à base de ciment alumineux seul (CAC), d'alumine hydratable seule (HA), de ciment alumineux et d'alumine hydratable (CAC+HA), et d'alumine hydratable, de fumée de silice et d'une alumine nanométrique (HA+nano+SF). Le tableau 4.13 résume les teneurs massiques de ces compositions de bétons à haute teneur en alumine avec environ 40%pds d'andalousite.

Tableau 4.13: Teneurs massiques pour les combinaisons de phases hydrauliques

(%pds)	CAC	HA	CAC+HA	HA+nano+SF
ciment Secar 80	3.3	-	2.6	-
XAA 2005	-	4.8	3.2	4.8
Fumée de silice	-	-	-	0.6
Alumine nanophase	-	-	-	1.1

L'ensemble des résultats sur les propriétés physico-mécaniques testées est présenté en annexe XII. Le tableau 4.14 indique les modules de rupture à froid obtenu en flexion trois points en fonction des conditions en température de cuisson. Les valeurs correspondent à la moyenne de trois essais.

Tableau 4.14: Modules de rupture pour les combinaisons de phases hydrauliques

(MPa)	CAC	HA	CAC+HA	HA+nano+SF
à vert	4.2	5.6	5.1	6.7
à 1500°C	10.5	8.3	8.7	9.0
à 1600°C	10.6	9.1	9.1	9.7

Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir les mêmes propriétés mécaniques à froid après cuisson par diverses combinaisons de liants hydrauliques. Chaque système représente alors le même potentiel. Par contre, les propriétés mécaniques à haute température seront différentes en fonction des systèmes de liants hydrauliques.

4.4.3.3 Les premiers tests à chaud

D'autres échantillons préliminaires ont été élaborés pour obtenir une idée de l'influence de l'andalousite ultrafine sur les modules de rupture à haute température. Les teneurs globales en andalousite dans les compositions étaient proches de 35%pds. Dans le but d'améliorer les teneurs finales de mullite des échantillons, ces essais mettent en jeu des sources supplémentaires en silice. Les deux matériaux utilisés comme sources de silice sont la fumée de silice Microsilica™ 971 U (Elkem Refractories), et du silicium métallique HQ-Silgrain™ (Elkem Refractories) de taille inférieure à 10 microns. Différentes compositions ont été testées à 1200°C et 1500°C. Les principales caractéristiques chimiques et résultats mécaniques de trois échantillons sont résumées dans la tableau 4.15. La cuisson des bétons s'est faite à 1500°C pendant 10 heures.

Tableau 4.15: Résultats physico-mécaniques de mélanges préliminaires

	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Andalousite KF ultrafine (%pds)	-	4.4	4.4
Alumine hydratable (%pds)	3.4	4.0	4.0
Fumée de silice (%pds)	1.2	1.3	-
Poudre de silicium (%pds)	-	-	1.3
Eau de gâchage (%)	5.8	5.4	5.6
$D_{en\ vrac}$ après cuisson	2.8	2.9	2.9
Porosité (%)	20.8	16.9	15.1
CMOR (MPa)	4.8	6.5	12.6
HMOR (MPa) à 1200°C	3.4	8.1	8.5
HMOR (MPa) à 1500°C	2.3	3.2	1.6

Tout d'abord pour des teneurs en eau de gâchage équivalentes, les porosités des mélanges B et C sont plus faibles. Les teneurs en eau ont été ajustées pour obtenir une valeur de coulabilité minimale de 180mm lors de la confection. L'utilisation de poudre de silicium a une meilleure influence sur la coulabilité. Si on s'intéresse aux propriétés mécaniques à haute température, il faut essentiellement souligner deux aspects. En comparant les mélanges A et B, l'utilisation d'andalousite ultrafine a un impact positif sur les modules de rupture. Des observations microscopiques montrent d'ailleurs une forte présence de mullite dans la matrice de le mélange B en combinaison avec une meilleure homogénéité. La seule présence de fumée de silice dans la composition A ne suffit pas à forcer la mullitisation. Des observations montrent en effet de nombreuses zones de particules d'alumine n'ayant pas réagi. Par contre, la présence de précurseur de mullitisation tel que l'andalousite ultrafine dans la matrice permet d'améliorer la réaction in situ et par conséquent d'améliorer les propriétés à haute température.

En ce qui concerne les sources de silice, la différence entre les mélanges B et C réside essentiellement dans la quantité de phase amorphe formée. La poudre de silicium génère une phase amorphe à la cuisson qui ne semble pas cristalliser ou réagir pour former de la mullite. Le silicium s'oxyde pour former un verre qui améliore les propriétés à froid et à 1200°C, mais diminue les propriétés à haute température. Son point de fusion est certainement proche de 1200°C. Les observations de la microstructure du mélange C montrent d'ailleurs que les granulats sont noyés dans un verre silico-alumineux.

Ces essais, hormis le fait qu'ils ont permis de mettre en place une méthodologie pour tester les modules de rupture à haute température, ont souligné l'influence de la présence d'andalousite ultrafine dans les bétons. Pour les sources de silice, la fumée de silice semble être plus avantageuse d'un point de vue réactivité et formation de mullite in situ.

Dans le souci de vérifier si les mélanges respectent le critère d'une teneur en alumine supérieure à 80%pds, une analyse chimique par fluorescence X a été pratiquée sur les

trois mélanges. Les résultats obtenus dans le tableau 4.16 indiquent les principaux oxydes présents.

Tableau 4.16: Vérification de la teneur en alumine

(%pds)	Mélange A	Mélange B	Melange C
Al_2O_3	84.0 (84.2)	82.8 (83.5)	81.7 (83.5)
SiO_2	13.2	14.2	15.7
Fe_2O_3	0.4	0.3	0.3
MgO	0.4	0.4	0.4
TiO_2	1.7	1.7	1.6

Les compositions ont bien des teneurs en alumine supérieures à 80%pds. Entre parenthèses sont indiquées les valeurs théoriques des teneurs en alumine. La prise en compte des impuretés dans les matières premières dans le calcul théorique permet d'obtenir de très légères différences.

4.4.4 La méthodologie finale adoptée

À travers les deux précédentes étapes préliminaires, une pratique a été mise en place dans le but de minimiser l'impact de la confection des bétons sur la mesure finale des propriétés physico-mécaniques. Sans les détailler, les principales étapes après la détermination des compositions des bétons sont les suivantes:

- détermination de la teneur en eau pour l'obtention d'une coulabilité minimale de 150mm après 30 minutes,
- pesée des matières premières,
- mélange à sec dans un malaxeur type Hobart pendant 5 minutes,
- dispersion des additifs chimiques dans le volume d'eau prédéterminé,
- mélange humide pendant 10 minutes,
- coulage du béton dans les moules préalablement préparés,
- mise en place par vibration pendant 5 ou 10 minutes suivant la taille des moules,

- recouvrement des moules par un film plastique pour éviter l'évaporation.
- stockage des bétons pendant un jour à l'ambiante,
- démoulage des échantillons avec mesures dimensionnelles et pesée.
- séchage à l'ambiante pendant 24 heures.
- séchage à 110°C ou 150°C suivant les échantillons avec une montée de 2°/min.
- mesures dimensionnelles et pesée,
- cuisson selon un profil essentiellement composé d'une montée à 2°/min à la température de palier de 1500°C et d'une descente à 3°/min après le temps de palier.
- usinage des échantillons si nécessaire.
- tests des propriétés physico-mécaniques.

L'établissement de cette séquence permet de normaliser l'impact de la procédure sur les mesures des propriétés. Une attention particulière a été apportée aux échantillons destinés aux essais mécaniques à haute température. Ces échantillons peuvent être obtenus par coulage dans des moules aux dimensions requises, soit 25x25x150mm. Toutefois, des réactions peuvent affecter les microstructures d'échantillons volumineux, et passer inaperçues pour des petits volumes. Ainsi l'hydratation de particules d'aluminium fines dans un petit échantillon peut être masquée par une perméabilité importante permettant le dégagement gazeux. De même lors du séchage des échantillons, l'évaporation de l'eau libre sera plus facile pour un petit volume d'échantillon. D'autre part, les surfaces des échantillons obtenus par coulage dans des moules aux dimensions requises pour les essais mécaniques, sont brutes. Les défauts de surface sont inhérents à la qualité de la mise en place. Or lors du dégagement de l'air lors de la mise en place, des bulles d'air adhèrent très souvent sur les parois des moules. Ces bulles après séchage et cuisson deviennent des pores, donc des défauts susceptibles de perturber les mesures des modules de rupture. Pour finir, les dimensions de ces petits moules ne prennent pas en compte les variations dimensionnelles des échantillons après cuisson. Si le retrait est important, les conditions dimensionnelles des échantillons pour les tests mécaniques ne seront plus respectées.

Pour éviter ces problèmes, les échantillons ont été usinés à partir de blocs de dimensions beaucoup plus importantes, 180x150x64mm. Ce volume permet d'usiner 9 échantillons aux dimensions requises, soit trois échantillons pour trois conditions de mesures. L'usinage comprend un sciage et une rectification des surfaces afin d'obtenir des surfaces dont la qualité correspond à la qualité de la microstructure interne des blocs.

4.4.5 Les objectifs thermomécaniques

Pour considérer comme satisfaisantes les valeurs de propriétés thermomécaniques des échantillons, des objectifs ont été fixés à partir d'études reprises dans la littérature scientifique et technique. Pour revenir sur l'utilité de ces gammes de valeurs, le concept de valeur satisfaisante correspond à l'identification de microstructures pour lesquelles les effets des procédures de confection sont considérés comme minimaux. Le but ultime n'est en fait pas d'obtenir les meilleures propriétés thermomécaniques de bétons, mais de pouvoir caractériser avec la plus grande confiance les effets de l'utilisation de l'andalousite en tant que matière première. Ainsi, par comparaison avec des compositions semblables réalisées dans d'autres études et des compositions commerciales, des seuils sont définis, à partir desquels il est arbitrairement décidé que les propriétés thermomécaniques sont essentiellement déterminées par la qualité de la matrice et de l'ensemble de la microstructure. La recherche de valeurs de comparaison à partir de la littérature et d'échantillons commerciaux est justifiée par le fait qu'aucune norme, aucun utilisateur, ne définit les propriétés requises selon le type d'applications. Les utilisateurs veulent les meilleurs produits sans vraiment spécifier leurs besoins.

Les produits de comparaison trouvés dans la littérature sont essentiellement des bétons à haute teneur en alumine avec différents types de granulats alumineux et de liants. Le tableau 4.17 résume les caractéristiques principales des compositions retenues pour comparaison.

Tableau 4.17: Propriétés de bétons de comparaison

Références	Granulats	Liants	Porosité (T°C, %)	CMOR à vert (MPa)	CMOR (T°C, MPa)	HMOR (T°C, MPa)
Jain (1994)	Mulcoa 60	CAC SF Argile	1650, 6.1	1.1	1650, 13.2	1480, 5.7
Jain (1994)	Mulcoa 60	CAC SF Argile	1650, 15.1	0.62	1650, 5.6	1480, 5.3
Vezza (1998)	Alumine	HA CAC	180, 15.0	13.1	-	-
Vezza (1998)	Fused Alumina	HA	1600, 18.3	-	1600, 8.9	
Myhre (1991)	Bauxite	CAC SF	-	-	-	1400, 5.2
Li (1999)	Alumine	-	-	4.0	-	1400, 9.0
Odegard & al. (1998)	Andalousite	HA CAC SF	1500, 2.7	2.8	-	1500, 7.0
Myhre (1993)	Alumine tabulaire	CAC SF	-	-	-	1500, 6.0
Peretz & al. (1990)	Alumine tabulaire	SF Argile	1500, 18.0	-	1500, 9.4	-
Peretz & al. (1990)	Andalousite	SF Argile	1500, 30.0	-	1500, 12.5	-
Azizian (1996)	Alumine tabulaire	HA SF		3.5		
Harbison Walker, fiche technique	Bauxite	-	-	13	816, 13	1480, 6.0

avec CAC: ciment alumineux, SF: fumée de silice et ' – ': valeur non disponible. CMOR à vert: module de rupture à froid avant cuisson, CMOR (T°C, MPa): module de rupture à froid après cuisson à la température T, HMOR (T°C, MPa): module de rupture à chaud à la température T.

À travers ces valeurs bibliographiques, un produit commercial aux propriétés thermomécaniques connues sera testé pour obtenir des résultats à partir de la même procédure expérimentale que celles des matériaux expérimentaux de l'étude. Le produit retenu est la dernière référence du tableau 4.17, béton bauxitique à haute teneur en alumine sans ciment, Novacon™ 85 (Harbison Walker Refractories Co.).

Dans le cadre de l'étude, les objectifs fixés pour les différentes propriétés thermomécaniques des compositions des bétons à teneur en alumine supérieure à 80%pds, sont alors:

- Module de rupture à vert: 10 à 15 MPa,
- Module de rupture après cuisson: 15 à 20 MPa,
- Module de rupture à chaud à 1200°C: 10 à 15 MPa,
- Module de rupture à chaud à 1500°C: 4 à 6 MPa.

Ces valeurs sont fixées supérieures aux valeurs de références pour s'affranchir de la comparaison des procédures expérimentales.

Pour ce qui des propriétés physiques des compositions, les porosités devront être minimisées. Des valeurs de 13 à 15% après séchage peuvent être atteintes avec de faibles teneurs en eau de 4.5%pds tout en conservant une coulabilité satisfaisante.

L'ensemble des compositions préliminaires a donc permis de valider les paramètres expérimentaux en rapport aux compositions, aux conditions de confection et aux conditions d'essais. Cette validation ne signifie pas une optimisation. Cela correspond simplement à vérifier le potentiel du système global en regard aux propriétés thermomécaniques. Les étapes suivantes, par contre, sont construites de manière à optimiser ces propriétés. D'après les premières étapes, les objectifs fixés doivent pouvoir être atteints à l'intérieur de ce cadre expérimental.

L'ensemble des principales caractéristiques des matières premières sélectionnées pour le reste de l'étude est résumé dans l'annexe XIII.

Comme cela a déjà été souligné, les tests de modules de rupture, spécialement à haute température, permettent d'obtenir une image des caractéristiques de la matrice et de la microstructure globale des bétons. D'autre part, dans le but de mettre en évidence l'effet direct de l'utilisation d'andalousite par maximisation des propriétés thermomécaniques et physiques, les modifications dans les compositions des mélanges se rapporteront principalement à la matrice. La matrice représentant les fonctions liantes avant et après cuisson, deux études ont été dessinées pour traiter séparément le cas des liants hydrauliques et les agents de liaison à haute température. Leur modélisation a été réalisée avec l'aide des théories statistiques sur les plans d'expériences.

4.5 LE PREMIER PLAN D'EXPÉRIENCES

La première étape d'optimisation des fonctions liantes a porté sur les liants hydrauliques. L'objectif de cette étape est de mesurer l'influence des liants hydrauliques sur les propriétés. Quatre types de liants réfractaires sont disponibles: l'alumine hydratable, la fumée de silice, le ciment alumineux et le phosphate de mono aluminium. L'alumine hydratable doit permettre d'améliorer la réfractarité de la matrice. La fumée de silice est sensée améliorer la formation de la mullite en aidant à dissoudre les grains d'alumine. Pour améliorer les propriétés mécaniques à basse température, les compositions contiendront une faible teneur en ciment. Enfin, le phosphate de mono aluminium devrait permettre d'améliorer les propriétés aux températures intermédiaires. Désirant souligner les grandes tendances, la mise en place d'un plan factoriel avec peu de modalités par facteur permettra d'identifier les facteurs critiques et leur influence. Dans ce cas, les plans factoriels complets ou fractionnaires sont les plus utiles. L'avantage des plans complets est de pouvoir expliquer les variables de réponse en séparant les effets principaux et les interactions. Même s'il s'agit d'une orientation préliminaire, il est évident qu'il est plus puissant d'étudier séparément les effets principaux et les

interactions pour chaque additif. À partir des quatre facteurs à deux niveaux, cela correspond à (2^4) 16 essais.

4.5.1 Construction du premier plan expérimental

Les variables d'entrée sont les teneurs massiques des liants hydrauliques. Les niveaux des facteurs ont été fixés selon les conditions résumées dans le tableau 4.18.

Les variations sur l'ensemble des teneurs des liants hydrauliques sont comprises entre 1.5% et 6%pds alors que la teneur totale varie entre 5.9% et 10.4%pds. Les compositions contiennent 25%pds de granulats d'andalousite et 9%pds d'andalousite ultrafine. Le reste, différentes formes d'alumine, permet de respecter le critère de teneur en alumine supérieure à 80%pds. À noter que pour ce premier plan d'expériences, l'alumine hydratable utilisée est le produit Alphabond™ XAA 2005.

Tableau 4.18: Définition des niveaux des facteurs

(%pds)	Niveau bas (–)	Niveau haut (+)	Teneur totale dans les compositions
HA	0.0	1.5	3.2 – 4.7
SF	0.5	2.0	1.7 – 3.2
CAC	0.5	1.5	0.5 – 1.5
MAP	0.5	1.0	0.5 – 1.0

Les échantillons ont subi un cycle de cuisson à partir de l'ambiante en suivant une première rampe à 3°/min jusqu'à 1200°C, une seconde rampe jusqu'à 1500°C à 2°C pour un palier de 10 heures, une première descente à 2°/min à 1200°C suivie d'une descente à 3°/min à la température ambiante.

On obtient la matrice des essais en affectant les différents niveaux à chaque facteur (cf. tableau 4.19).

Tableau 4.19: Matrice des essais

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
HA	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
SF	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+
CAC	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+
MAP	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

Après réalisation des 16 essais, le tableau 4.20 reprend l'ensemble des résultats.

Tableau 4.20: Résultats physico-mécaniques avant et après cuisson

		Propriétés à vert				Propriétés après cuisson					
	Eau de gâchage (%)	ρ_{app}	Porosité (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)	ρ_{app}	Porosité (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)	$HMOR_{a\ 1200°C}$ (MPa)	$HMOR_{a\ 1500°C}$ (MPa)
1	5.8	3.51	17.1	26.8	1.1	3.46	15.7	17.7	8.1	8.6	3.0
2	5.8	3.50	16.6	31.0	2.0	3.45	16.6	20.2	8.9	8.7	2.7
3	5.7	3.47	16.3	31.5	1.8	3.41	14.7	20.1	6.5	6.2	2.0
4	5.9	3.47	15.9	33.9	2.0	3.41	15.5	19.4	5.8	5.2	1.3
5	5.7	3.49	15.8	52.6	4.7	3.44	15.7	24.5	11.5	12.3	3.7
6	5.8	3.47	16.7	54.9	6.2	3.44	17.0	21.2	9.1	9.2	3.2
7	5.8	3.46	15.6	53.0	5.4	3.41	14.3	22.5	10.2	8.7	2.6
8	6.2	3.45	17.1	51.6	5.4	3.42	15.7	15.5	6.1	5.0	1.9
9	6.4	3.49	19.1	21.3	1.0	3.44	18.8	12.2	4.4	3.5	1.2
10	6.4	3.47	19.2	21.3	1.6	3.44	19.4	20.8	8.7	6.3	2.0
11	7.1	3.47	19.3	19.3	0.8	3.44	19.4	14.8	7.4	6.6	1.5
12	7.3	3.45	20.1	17.8	1.2	3.42	19.2	15.2	7.0	5.1	0.9
13	6.9	3.49	20.2	17.2	0.9	3.44	19.7	8.1	3.0	1.4	0.6
14	6.9	3.47	19.9	19.5	1.4	3.44	19.4	23.2	7.5	5.2	1.9
15	7.6	3.46	20.5	16.2	0.9	3.41	19.7	7.3	2.5	2.3	0.5
16	7.8	3.45	20.6	17.4	1.3	3.41	20.6	34.2	9.8	3.7	0.8

Dans le tableau 4.20, chaque valeur est la moyenne de trois mesures. Les confections de l'ensemble des mélanges et la réalisation des essais ont été réalisées de façon aléatoire.

L'ensemble des résultats peut être condensé en ne considérant que les valeurs extrêmes de chaque propriété et leur écart à la moyenne. Le tableau 4.21 reprend ainsi les valeurs minimales, maximales et les moyennes des mesures sur l'ensemble des seize mélanges.

Tableau 4.21: Condensé des résultats physico-mécaniques avant et après cuisson

		Propriétés à vert				Propriétés après cuisson					
1-16	Eau de gâchage (%)	ρ_{app}	Porosité (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)	ρ_{app}	Porosité (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)	$HMOR_{a\ 120kPt}$ (MPa)	$HMOR_{a\ 150kPt}$ (MPa)
Minimale	5.7	3.45	15.6	16.2	0.8	3.41	14.3	7.3	2.5	1.4	0.5
Moyenne	6.4	3.47	18.1	30.3	2.4	3.43	17.6	18.6	7.3	6.1	1.9
Maximale	7.8	3.51	20.6	54.9	6.2	3.46	20.6	34.2	11.5	12.3	3.7

La représentation de cet ensemble de valeurs met en évidence les très fortes variations sur les quatre facteurs. L'utilisation des diagrammes de Shewhart, ou carte de contrôle, est un bon moyen de représenter les variations des moyennes des différentes propriétés.

Par exemple sur la figure 4.5, la courbe (a) représente la moyenne de trois mesures pour la porosité après cuisson sur les 16 compositions. La courbe (b) représente les variations des valeurs autour de la moyenne.

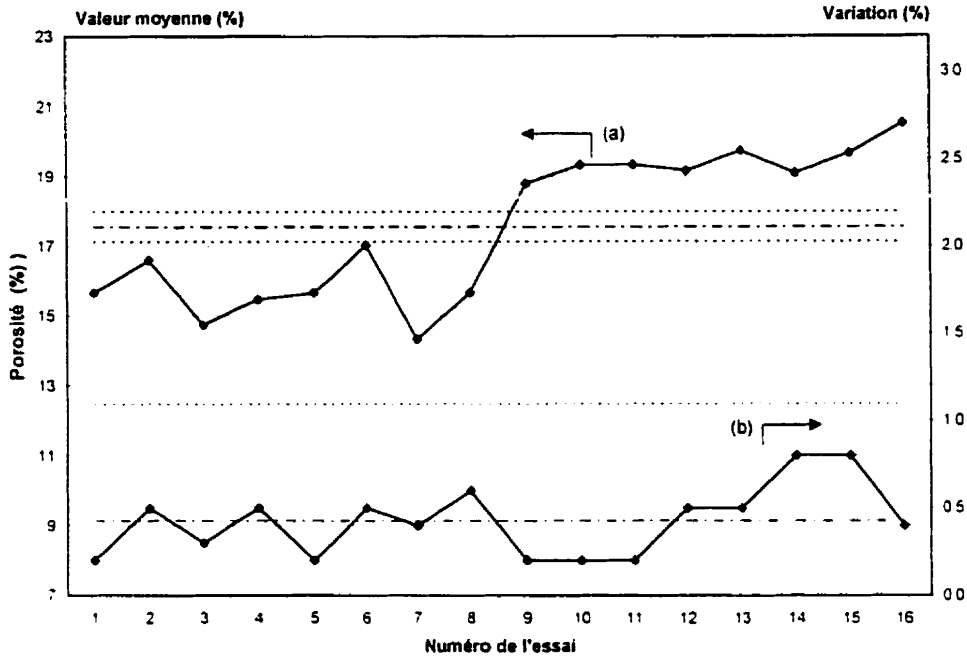


Figure 4.5: Carte de contrôle de la porosité après cuisson

La courbe (b) permet de vérifier que la variabilité sur tous les essais est sous contrôle, les variations étant inférieures au seuil théorique. Cela permet de confirmer la validité des valeurs moyennes sur la courbe (a). Cette deuxième courbe indique une forte variation entre deux groupes d'échantillons, les essais de 1 à 8 et les essais de 9 à 16. En se rapportant à la matrice des essais, il devient évident que ce changement de comportement est dû au facteur MAP. La forte influence de ce facteur peut se représenter par un diagramme de Pareto. Ce type de diagramme permet de visualiser le pourcentage expliqué par chaque effet ou interaction sur la variation totale.

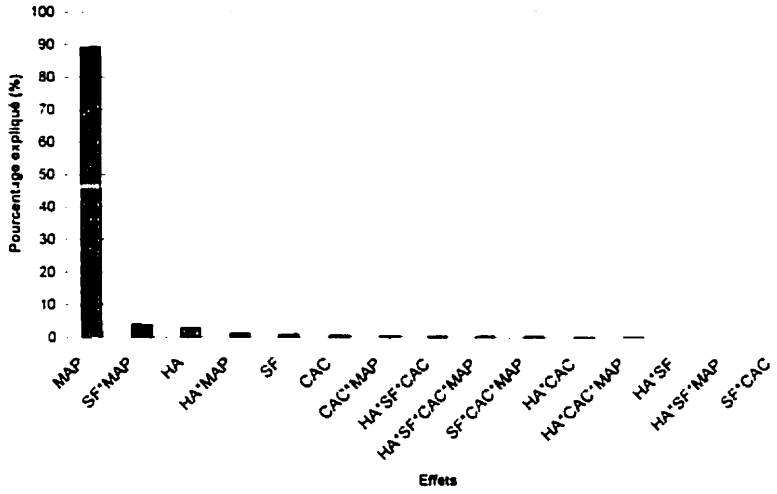


Figure 4.6: Diagramme de Pareto pour la porosité après cuisson

90% de la variation totale est expliquée par le passage du niveau bas ou niveau haut du facteur, i.e. le passage d'une teneur de 0.5% à 1.0%pds. L'influence de ce facteur est le même sur toutes les variables de réponse mesurées. En fait, l'utilisation de MAP dégrade les propriétés essentiellement à cause de la nécessité d'une plus grande teneur en eau de gâchage. Pour les mélanges sans MAP, les teneurs en eau sont généralement de l'ordre de 5-5.5%pds. Avec l'introduction de 0.5%pds de MAP, les teneurs en eau augmentent à 5.8%pds. À 1%pds de MAP, les teneurs en eau grimpent en moyenne jusqu'à 7%pds. Ces quantités d'eau sont évidemment à relativiser avec les teneurs totales en liants hydrauliques. Mais l'utilisation de MAP ne semble pas compatible avec le système étudié. L'augmentation de 20% de la teneur en eau dégrade trop les propriétés.

L'étude des effets secondaires devient très difficile avec un facteur aussi influent. La réduction de ce plan d'expériences à un plan à 3 facteurs permet de les faire ressortir. Le facteur MAP est fixé au niveau bas (–) pour obtenir un plan factoriel complet à 8 essais.

4.5.2 Étude du plan factoriel réduit

Le tableau 4.22 reprend l'ensemble des résultats pour les 8 compositions restantes.

Tableau 4.22: Résultats pour le plan factoriel réduit

	Définition des facteurs								Propriétés à vert			Propriétés après cuisson				
	HA	SF	CAC	HA*SF	HA*CAC	SF*CAC	HA*SF*CAC	Eau de gâchage (%)	Porosité (%)	$E_{par\ impact}$ GPa)	CMOR (MPa)	Porosité (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)	$HMOR_{a\ 120kPt}$ (MPa)	$HMOR_{a\ 150kPt}$ (MPa)
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	5.8	17.1	26.8	1.1	15.7	17.7	8.1	8.6	3.0
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	5.8	16.6	31.0	2.0	16.6	20.2	8.9	8.7	2.7
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	5.7	16.3	31.5	1.8	14.7	20.1	6.5	6.2	2.0
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	5.9	15.9	33.9	2.0	15.5	19.4	5.8	5.2	1.3
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	5.7	15.8	52.6	4.7	15.7	24.5	11.5	12.3	3.7
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	5.8	16.7	54.9	6.2	17.0	21.2	9.1	9.2	3.2
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	5.8	15.6	53.0	5.4	14.3	22.5	10.2	8.7	2.6
8	1	1	1	1	1	1	1	6.2	17.1	51.6	5.4	15.7	15.5	6.1	5.0	1.9

Minimale	5.7	15.6	26.8	1.1	14.3	15.5	5.8	5.0	1.3
Moyenne	5.8	16.4	41.9	3.6	15.7	20.1	8.3	8.0	2.6
Maximale	6.2	17.1	54.9	6.2	17.0	24.5	11.5	12.3	3.7

Les valeurs moyennes des 8 essais représentent des propriétés mécaniques toutefois faibles. Elles sont inférieures aux objectifs fixés.

Une façon concise d'expliquer les variations des variables de réponses est de tracer le diagramme de Pareto (ou diagramme d'éboulement) pour mettre en évidence le ou les facteurs influents.

La figure 4.7 représente les pourcentages expliqués par chaque effet pour les différentes propriétés à vert.

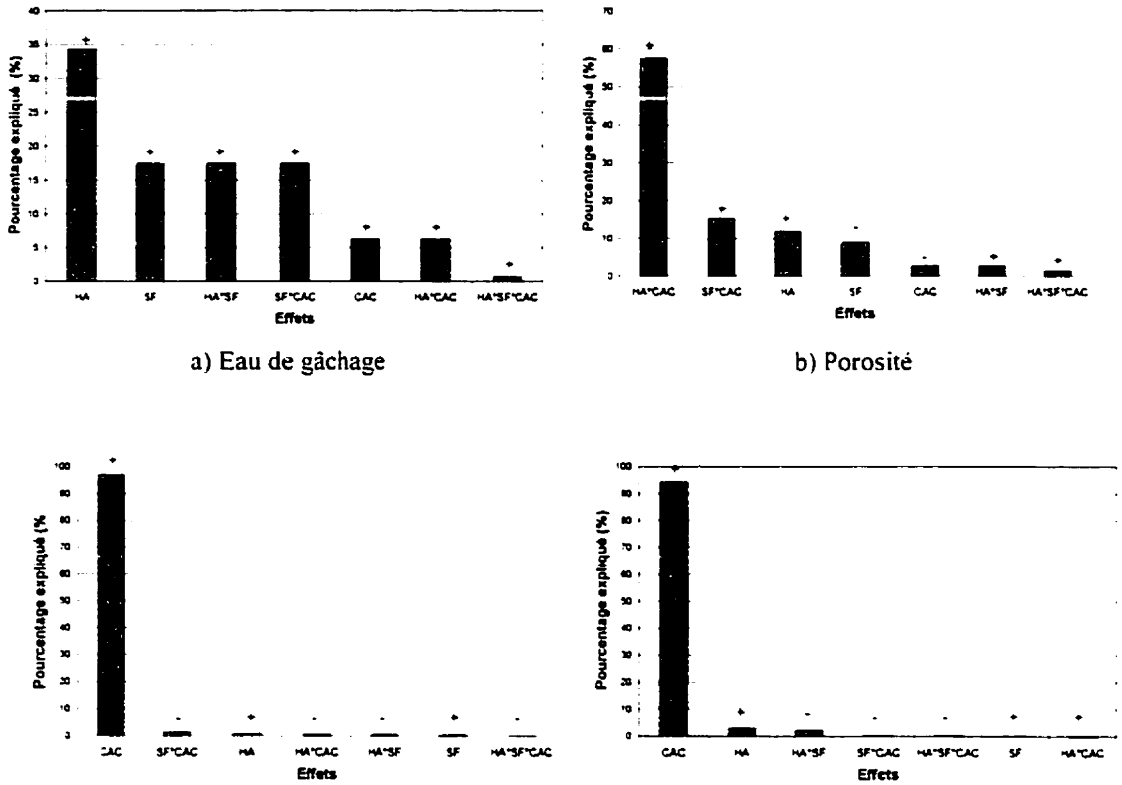


Figure 4.7: Diagrammes d'éboulement pour les propriétés à vert

La première remarque, concernant moins les variations des teneurs en eau, porte sur le fait que chaque variable de réponse est expliquée essentiellement soit par un facteur principal, soit par une interaction. Cela permet une identification claire des influences critiques.

Le premier diagramme permet de souligner l'influence de chaque liant hydraulique sur les quantités d'eau de gâchage. Quel que soit le type considéré, une plus grande teneur en liant nécessite plus d'eau, ce qui est naturel en regard d'un plus grand besoin d'hydratation des produits pour une même coulabilité. Il est intéressant de remarquer les

effets de HA, SF et l'interaction HA*SF sont importants, alors que l'effet principal du ciment est beaucoup moins perceptible. Cela signifie que les quantités d'eau nécessaires à l'hydratation sont plus importantes pour l'alumine hydratable et pour la fumée de silice. Or pour l'hydratation des ciments alumineux, les fiches techniques recommandent généralement de travailler avec un rapport Eau/Ciment autour de 0.35. Par un rapide calcul théorique sur les quantités nécessaires pour l'hydratation de l'alumine hydratable, on obtient sensiblement les mêmes valeurs entre 0.3 et 0.35 (cf. annexe XIV). Par conséquent, l'eau supplémentaire ne sert pas directement à l'hydratation. D'autres facteurs, tels que les tailles des particules et les interactions possibles entre les particules, permettent d'appréhender les plus grandes teneurs en eau pour les facteurs HA et SF. La taille moyenne des particules d'alumine hydratable est plus petite que celle de la fumée de silice, elle même plus petite que celle du ciment. Le fait que le facteur HA soit le plus influent peut alors provenir d'un mécanisme relié à la chimie de surfaces des particules, et d'un problème de dispersion dans la matrice. Afin de pallier une agglomération des particules, pour une valeur de coulabilité fixée, un mélange à base d'alumine hydratable nécessite une teneur en eau plus élevée par rapport à un mélange à base de ciment alumineux.

Contrairement à l'idée reçue que la fumée de silice doit nécessairement améliorer la coulabilité des bétons, ce n'est pas le cas dans le système considéré. Le passage d'une teneur totale de 1.7% à 3.2%pds requiert plus d'eau de gâchage pour la même coulabilité. On se retrouve dans le même cas de figure déjà observé par Kriechbaum & al. (1996).

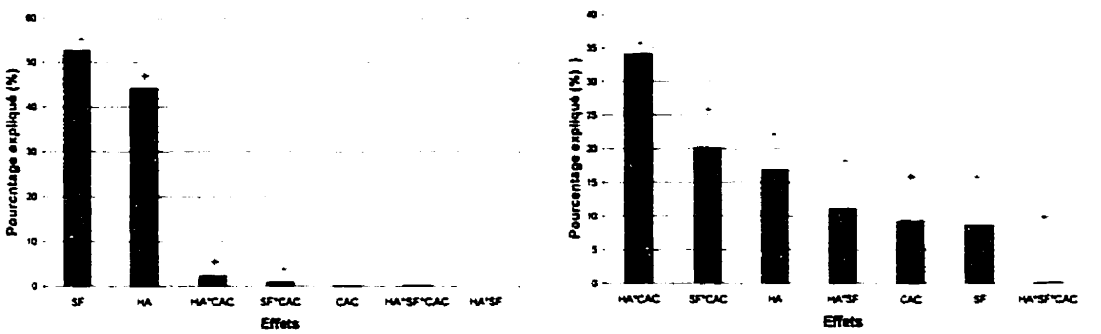
En décalage à l'analyse du diagramme portant sur les teneurs en eau, le deuxième diagramme pour la porosité n'indique pas les mêmes influences. L'effet prédominant provient de l'interaction double entre les facteurs HA et CAC. Cela semble indiquer que les interactions entre les particules de ciment et d'alumine hydratable provoquent une plus grande porosité. On retrouve cette influence à un moindre degré avec les interactions entre la fumée de silice et le ciment. Le système "HA + SF + CAC" ne serait

pas idéal pour l'obtention des meilleures conditions d'écoulement des particules, et l'amélioration des comportement rhéologiques des bétons.

D'après les troisième et quatrième diagrammes, le changement de niveau de facteur CAC montre une très forte influence positive sur les propriétés mécaniques. Le ciment possède les meilleurs comportements à l'hydratation dans les conditions testées. Il est alors logique d'observer une nette amélioration des résistances mécaniques des matrices par addition de ciment alumineux. D'ailleurs, la très nette influence de l'amélioration de la qualité de liaisons dans les matrices par l'utilisation d'une plus forte teneur en ciment est observable sur le diagramme portant sur le module d'élasticité.

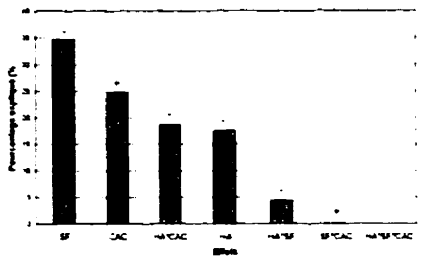
Avant d'étudier les influences des facteurs sur les propriétés mécaniques après cuisson de la même manière, il est important de remarquer que les modules de rupture testés à 1200°C sont obtenus à partir d'échantillons cuits à 1500°C. Or les valeurs des modules de rupture à froid et ceux à 1200°C sont quasiment identiques. Cela permet de souligner que, si des phases amorphes se forment pendant la cuisson, ce qui est plus que probable, soit leur température de ramollissement est supérieure à 1200°C, soit leur quantité est faible et ne nuit pas aux propriétés mécaniques à cette température.

Les diagrammes d'éboulement en figure 4.8 reprennent les influences des variations des teneurs massiques en liants hydrauliques sur les propriétés physico-mécaniques des mélanges cuits.

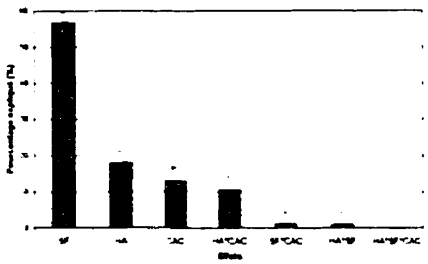


a) Porosité

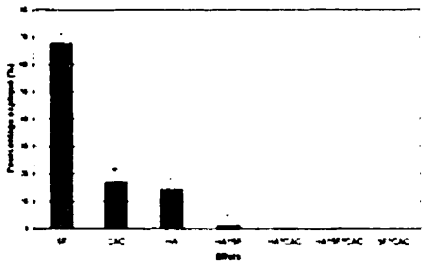
b) Module d'élasticité



c) CMOR



d) HMOR à 1200°C



e) HMOR à 1500°C

Figure 4.8: Diagrammes d'éboulement pour les propriétés après cuisson

Pour l'ensemble des propriétés mécaniques après cuisson à 1500°C, le facteur le plus critique est la fumée de silice. Une plus forte teneur en fumée de silice dans les compositions permet de diminuer la porosité par formation de phases amorphes à haute température. En regard de ses effets négatifs sur l'ensemble des propriétés mécaniques, la formation de ces liquides implique la formation de défauts ou de points faibles dans la structure des échantillons. Grâce à la description des mécanismes de rupture/déformations à haute température, les propriétés mécaniques à haute température sont dégradées par la présence de phases amorphes. En ce qui concerne les modules de rupture à froid, la présence de silice doit améliorer les mécanismes de frittage (beaucoup plus efficaces en phase liquide). Toutefois lors du refroidissement des échantillons, les variations dimensionnelles locales des phases devant assurer les liaisons, sont certainement trop fortes. L'apparition d'une microfissuration dans ces phases est alors le mécanisme principal de relaxation locales des contraintes.

À noter que les variations dimensionnelles linéaires des échantillons après cuisson sont en moyenne une expansion de 0.2%. Ces très faibles variations attestent une bonne stabilité volumique des échantillons.

Les effets positifs du facteur ciment alumineux découlent probablement de la meilleure microstructure obtenue avant cuisson. Avec une teneur en ciment de 1.5%pds, ce qui correspond à 0.3%pds de CaO, la quantité de phases amorphes à base de chaux résultante n'est, de plus, pas nuisible à haute température.

4.5.3 Synthèse du premier plan expérimental

À travers cette rapide description des résultats de ce plan factoriel portant sur les influences des teneurs en liants hydrauliques dans les compositions des bétons, différentes tendances ont été identifiées.

Dans le cadre de l'étude, l'utilisation du phosphate de mono aluminium est à proscrire. Même une faible teneur nécessite des additions d'eau de gâchage trop importantes, avec une forte dégradation des propriétés mécaniques.

En ce qui concerne les combinaisons de l'alumine hydratable et de la fumée de silice, il semble qu'elles peuvent donner certaines difficultés d'homogénéisation des particules dans les compositions. L'utilisation du dispersant n'ayant pas été optimisée, il est fort probable que ce comportement puisse être amélioré.

Enfin l'utilisation d'une faible teneur en ciment alumineux dans les compositions des bétons est bénéfique. Cela permet essentiellement d'améliorer les propriétés mécaniques avant cuisson sans porter préjudice aux propriétés après cuisson, et particulièrement les propriétés à haute température.

Cette phase d'évaluation globale a permis d'établir des limites sur les teneurs des liants hydrauliques et de mieux appréhender leur comportement dans les compositions des bétons. Elle n'a toutefois pas directement permis de souligner le rôle de l'andalousite, particulièrement de l'andalousite ultrafine, sur les propriétés thermomécaniques des bétons. La prochaine étape consiste donc à chercher à améliorer les caractéristiques générales de la matrice par ajouts d'agents de liaison à haute température en combinaison avec l'utilisation d'andalousite ultrafine.

4.6 LE SECOND PLAN EXPÉRIMENTAL

Les objectifs recherchés lors de la construction de ce second plan sont multiples. Le but ultime est de pouvoir corréler les propriétés thermomécaniques et les teneurs en andalousite dans les bétons. L'amélioration de l'ensemble de la structure et des autres paramètres physico-chimiques des mélanges est directement reliée à l'augmentation des valeurs de modules de rupture à haute température. Ainsi en minimisant les perturbations dues aux techniques et paramètres utilisés, la qualité des corrélations entre les propriétés et les quantités d'andalousite est meilleure. Ce second plan expérimental doit permettre de remplir les objectifs thermomécaniques afin de choisir les mélanges optimaux pour la quantification de l'influence de l'andalousite. À partir des résultats du premier plan expérimental, ce nouveau plan a été établi en prenant en compte les effets des additions en agents non hydrauliques, en liants hydrauliques et en teneur en andalousite ultrafine.

4.6.1 Construction du second plan expérimental

Comme il a été mis en évidence dans le premier plan, l'influence des liants hydrauliques n'est à considérer que dans le système "HA+SF+CAC". La fumée de silice se révélant nuisible aux conditions de mise en place, sa teneur est minimisée et tenue constante. La fumée de silice n'est pas totalement enlevée car, comme il a été observé dans les mélanges binaires, elle permet de dissoudre l'alumine pour initier la précipitation de la

mullite. Il reste à fixer la combinaison d'alumine hydratable et de ciment. Pour confirmer qu'une faible teneur en ciment (1.5%pds) ne perturbe pas les propriétés mesurées de façon significative, un facteur externe est défini de façon qualitative "avec" ou "sans" ciment, pour une teneur totale en liant hydraulique fixée constante à 5.5%pds. Le complément est l'alumine hydratable dont la teneur est soit de 4%pds ou de 5.5%pds. À noter que dans ce deuxième plan, l'alumine hydratable utilisée est le produit Alphabond™ 100 (Alcoa). À conditions identiques, des rapides essais sur des mélanges à base d'Alphabond™ ont permis d'obtenir de meilleurs comportements mécaniques par rapport au précédent produit commercial.

Les agents non hydrauliques sélectionnés sont l'aluminium métallique, le carbure de silicium et la magnésie. Concernant une fraction massique totale de 6%pds dans les compositions des mélanges, les teneurs massiques de ces agents sont considérées comme des variables de composition. De part les problèmes relatifs à l'utilisation de l'aluminium et à sa réactivité en présence d'eau, les teneurs utilisées sont limitées à 4%pds.

Pour mettre en évidence le rôle de l'andalousite ultrafine, un deuxième facteur externe est défini avec trois modalités: 0%pds, 4%pds et 8%pds. Les mélanges expérimentaux sont donc un ensemble de 4 fractions massiques. Une première fraction constante correspond aux granulats d'alumine électrofondue et d'andalousite KF et KA. La deuxième fraction massique, fixée constante, correspond aux liants hydrauliques. La troisième fraction, de même constante, englobe les variations des teneurs en agents non hydrauliques. La dernière fraction variable correspond à la teneur en andalousite ultrafine. Le complément à la teneur en andalousite ultrafine est réalisé par des additions de différentes alumines calcinées. La description de la composition d'un mélange est donnée en exemple en annexe XV.

En résumé, le plan expérimental global correspond à un plan produit combinant un plan des mélanges à trois composants, dont un des facteurs est contraint, et un plan factoriel. Le plan factoriel fait intervenir un facteur à deux modalités et un facteur à trois

modalités. N'étant pas strictement dans une phase d'optimisation des compositions, le plan des mélanges est de type {3, 2} avec addition d'un point central. Avec la contrainte sur la teneur en aluminium, une surface d'étude contient 9 essais. Le nombre total d'essais théoriques est de: $9 \times 2^1 \times 3^1 = 54$ essais. La configuration complète des surfaces d'études est représentée en figure 4.9.

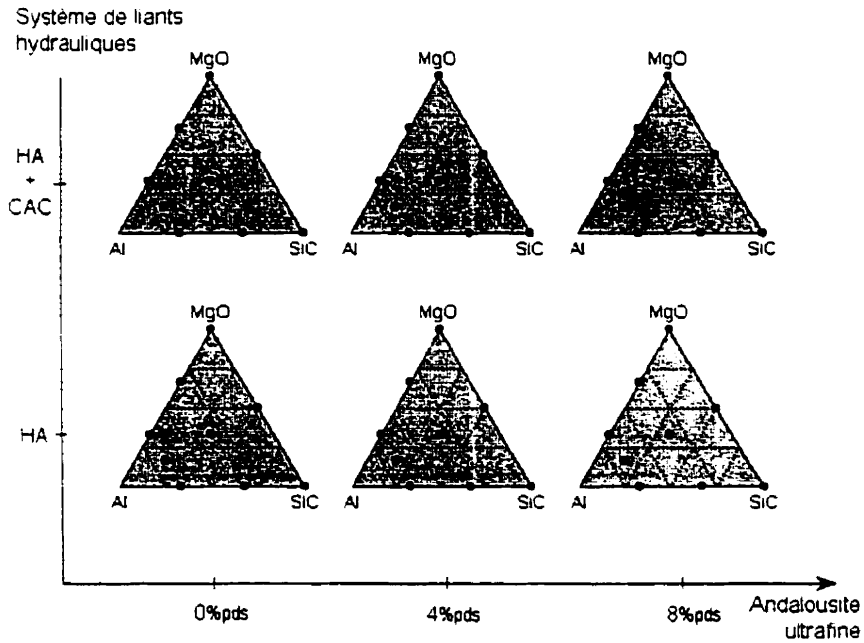


Figure 4.9: Ensemble des surfaces d'études du plan produit

Sur les surfaces d'étude, chaque point représente un mélange expérimental. Afin d'appréhender les tendances des différentes réponses du système, le pôle avec 4%pds d'andalousite ultrafine a d'abord été étudié. Les 18 compositions des deux surfaces centrales sont donc réalisées dans une première étape. Les essais de ce premier bloc sont faits de façon aléatoire. Après évaluation des premiers résultats, la deuxième étape concernera la réalisation des essais jugés pertinents sur les quatre surfaces d'étude restantes.

4.6.2 Les mélanges avec 4%pds d'andalousite micronisée

Ces premières expériences concernent les mélanges avec une teneur en andalousite ultrafine fixée à 4%pds. Les variations massiques des autres facteurs sont résumées dans le tableau 4.23.

Tableau 4.23: Variations massiques des facteurs liants hydrauliques et agents non hydrauliques

(%pds)	Al	SiC	MgO	HA	CAC
1	0	6	0	5.5	0.0
2	0	0	6	5.5	0.0
3	4	2	0	5.5	0.0
4	4	0	2	5.5	0.0
5	0	3	3	5.5	0.0
6	2	0	4	5.5	0.0
7	2	4	0	5.5	0.0
8	4	1	1	5.5	0.0
9	2	2	2	5.5	0.0
10	0	6	0	4.0	1.5
11	0	0	6	4.0	1.5
12	4	2	0	4.0	1.5
13	4	0	2	4.0	1.5
14	0	3	3	4.0	1.5
15	2	0	4	4.0	1.5
16	2	4	0	4.0	1.5
17	4	1	1	4.0	1.5
18	2	2	2	4.0	1.5

La cuisson des échantillons a été conduite selon deux séquences. La température de cuisson maximale est de 1500°C pour un temps total de palier de 20 heures. La première cuisson a été réalisée à 1500°C pendant 10 heures sur les gros blocs de bétons de dimensions 180x150x64mm. La figure 4.10 représente le profil de température suivi. Les dix heures supplémentaires de cuisson à 1500°C ont été faites sur les barreaux de 25x25x150mm découpés à partir des blocs, selon un profil de cuisson similaire sans le palier à 1200°C. Ce séquençage de la cuisson permet d'améliorer l'homogénéité des textures des échantillons avant les tests mécaniques.

Le palier à 1200°C lors de la première cuisson permet d'oxyder l'aluminium métallique, liquide depuis 660°C, et le carbure de silicium.

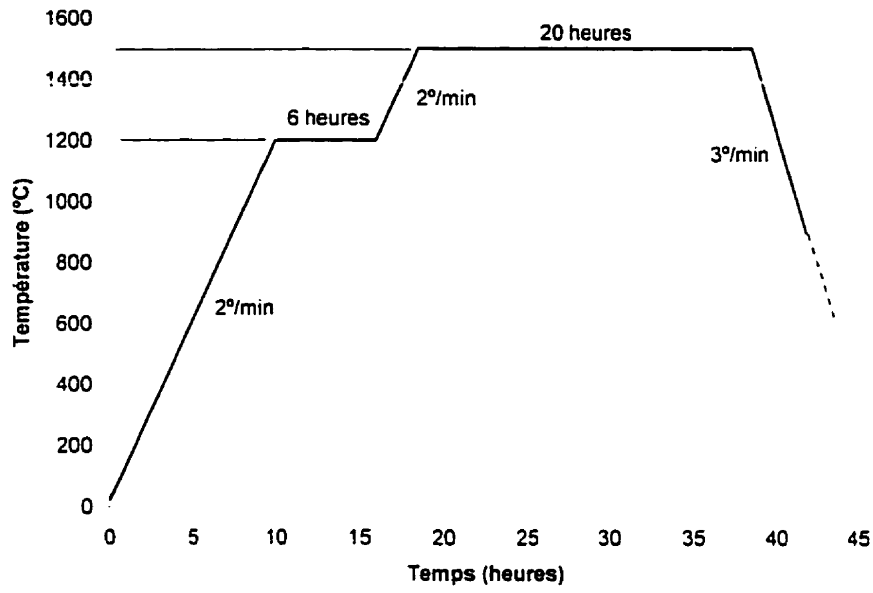


Figure 4.10: Profil de cuisson des échantillons de bétons

4.6.2.1 Analyses des résultats pour les propriétés physiques

Les études des variations dimensionnelles et massiques en relation avec la porosité permettent de souligner de nombreuses informations sur le comportement des bétons. Il est utile de rappeler que les propriétés physico-mécaniques avant cuisson et après cuisson ont été testées sur deux familles d'échantillons différentes, respectivement sur des barreaux de taille 230x64x54mm et des barreaux de 150x25x25mm, ces derniers usinés dans des blocs de taille 180x150x64mm. Les méthodes de confection étant différentes, les propriétés physiques ne se correspondent pas nécessairement, et ne peuvent être directement comparées.

Le tableau 4.24 récapitule les propriétés physiques des dix-huit mélanges avant et après cuisson, de même que les modules de rupture à froid.

Tableau 4.24: Résultats physiques des compositions avant et après cuisson

	Propriétés avant cuisson				Propriétés après cuisson			
	Var. dim. (%)	Var. mass. (%)	Porosité (%)	CMOR (MPa)	Var. dim. (%)	Var. mass. (%)	Porosité (%)	CMOR (MPa)
1	-0.05	-3.6	15.3	7.7	0.36	-4.4	13.6	11.7
2	-0.11	-3.3	16.0	8.2	1.48	-5.3	19.0	8.4
3	-0.09	-3.4	20.6	9.1	0.85	-1.7	24.7	13.1
4	-0.03	-2.4	15.3	10.0	1.25	-2.1	28.6	7.9
5	-0.07	-3.3	15.4	7.6	0.49	-4.6	14.4	10.9
6	-0.05	-2.7	14.5	10.1	0.64	-3.3	22.9	8.2
7	-0.11	-3.8	20.6	8.6	0.50	-2.9	19.8	13.9
8	-0.06	-2.5	14.8	10.7	2.24	-1.3	29.4	8.5
9	-0.04	-3.1	16.1	9.8	1.73	-2.6	23.8	8.5
10	-0.01	-3.2	12.6	8.4	0.32	-4.2	13.6	17.7
11	-0.05	-3.1	12.7	9.8	3.73	-4.9	22.6	7.5
12	-0.03	-2.0	12.3	14.6	0.74	-1.3	21.4	16.4
13	-0.07	-2.0	12.1	14.2	0.79	-1.3	27.2	9.4
14	-0.03	-3.1	13.2	8.7	0.10	-4.0	13.7	11.8
15	-0.05	-2.3	13.4	13.8	-0.23	-3.1	24.2	9.4
16	-0.03	-2.1	13.1	12.8	0.54	-2.4	18.6	11.6
17	-0.01	-1.9	11.0	14.5	1.86	-0.9	16.4	10.9
18	0.00	-2.4	12.7	13.3	1.08	-2.4	19.4	12.4

Ces valeurs sont la moyennes de deux mesures expérimentales.

Dans l'ensemble, les retraits après séchage et les pertes d'eau sont plus importantes pour les compositions sans ciment (1 à 9). Les compositions sans ciment et avec ciment ont nécessité respectivement 5.1%pds et 4.9% d'eau. Or avant cuisson, le séchage des échantillons 1 à 9 provoque des pertes en eau en moyenne de 3.1%. Les pertes pour les mélanges 10 à 18 sont en moyenne de 2.4%. Les quantités d'hydrates formés semblent donc plus importantes avec utilisation de ciment alumineux. Cela se retrouve dans les valeurs de porosité et de modules de rupture avant cuisson. En moyenne une teneur de

1.5%pds de ciment permet de diminuer les porosités de 24% (de 16.5 à 12.5%) et d'augmenter les résistances de 35% de (9.1 à 12.2 MPa).

Le fait que la teneur en eau des compositions sans ciment soit supérieure à celles avec ciment, confirme les observations faites dans le premier plan expérimental.

La présentation des résultats sur les espaces expérimentaux permet de mieux visualiser l'influence de chaque facteur. Le diagramme en figure 4.11 présente les porosités avant cuisson.

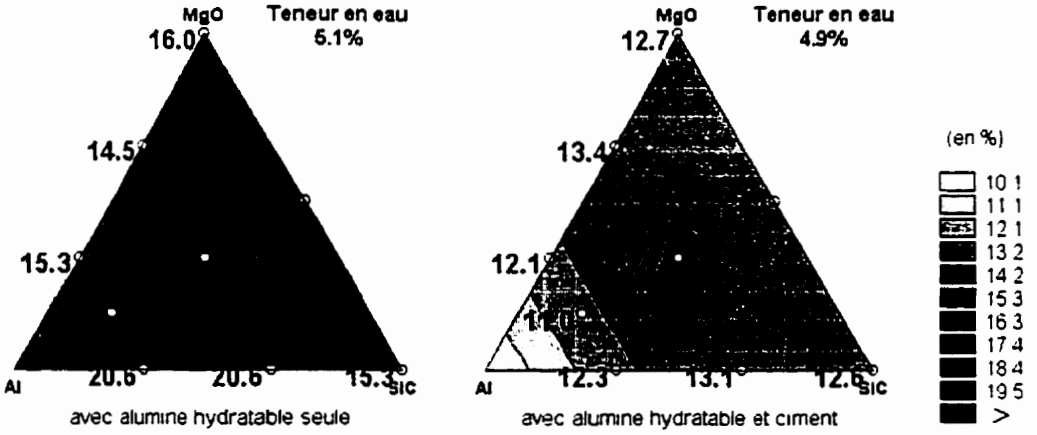


Figure 4.11: Surfaces de réponse pour les porosités avant cuisson (modèle quadratique)

Les premières observations concernant l'influence du ciment sur la diminution de la porosité sont confirmées en regardant l'ensemble des surfaces. Dans le détail, il apparaît que les plus grandes porosités sont obtenues pour les plus grandes teneurs massiques en aluminium. Ces plus grandes valeurs sont la conséquence de la réaction d'oxydation de l'aluminium métallique. L'influence de cette réaction n'apparaît pas sur les variations des dimensions des échantillons après séchage. En effet, les mesures indiquées dans le tableau 4.24 sont les variations linéaires prises sur la longueur des échantillons. Ces longueurs sont fixées par les dimensions des moules. Toutefois, la réaction de l'eau et de l'aluminium provoque le gonflement des échantillons sur la hauteur. La réaction est

d'ailleurs si importante que des fissures centimétriques sont observables dans certains cas. De plus, on peut souligner qu'à pourcentage constant d'aluminium métallique dans les mélanges, les porosités diminuent en maximisant le rapport MgO / SiC. Cela indique certainement la formation d'hydrate de magnésie.

Lorsque l'on considère la porosité après cuisson, deux phénomènes sont à considérer: ceux liés à l'aluminium et ceux liés à la magnésie.

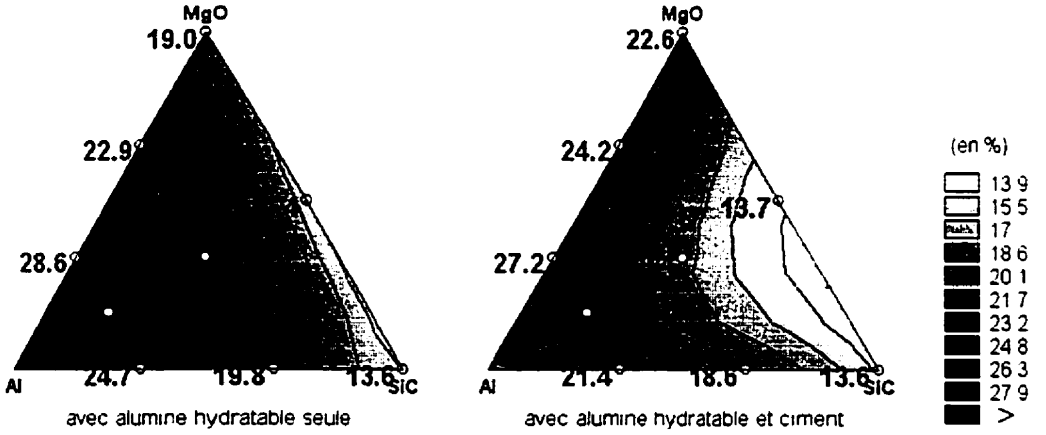


Figure 4.12: Surfaces de réponse pour les porosités après cuisson (modèle cubique spécial)

On retrouve non seulement l'influence négative de l'aluminium, mais il en de même de la magnésie.

D'une part, les porosités des mélanges à fortes teneurs en aluminium et en magnésie sont plus élevées que pour les mélanges proches du sommet de carbure de silicium. Il faut souligner d'ailleurs que les blocs de bétons de compositions riches en magnésie ont en général subis de fortes déformations lors de la première cuisson de 10 heures. Les blocs cuits apparaissaient comme éclatés à l'intérieur avec des grosses boursouflures. Même si les échantillons testés sous forme de barreaux ne prennent pas en compte ces très larges

fissures, ils attestent quand même d'une forte porosité interne. Cela met en évidence un problème d'hydratation de la magnésie durant le séchage des échantillons avec pour conséquence, un fort dégagement gazeux provoquant de fortes fissurations lors de la cuisson.

La micrographie 4.16 montre une surface de rupture d'un échantillon à 6%pds de magnésie sans ciment. La porosité apparaît sous forme de plus ou moins gros pores.

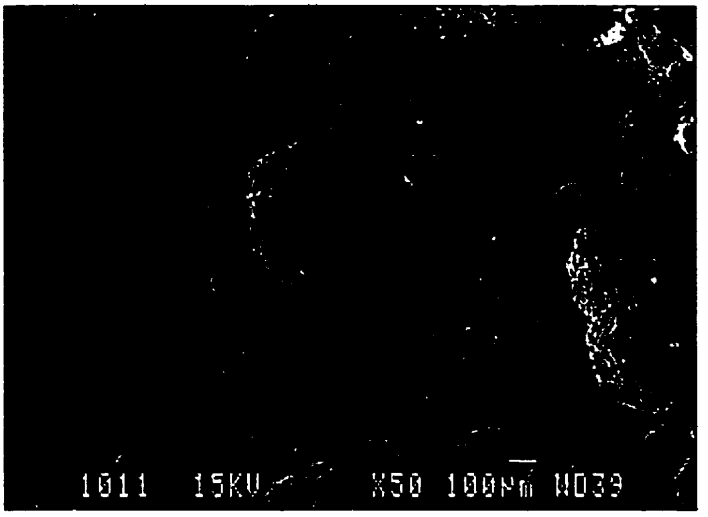


Photo 4.16: Micrographie de la porosité après cuisson d'un échantillon à forte teneur en magnésie

Durant le séchage, l'eau libre, à différencier de l'eau de liaison, se transforme en vapeur. Cette vapeur réagit avec les grains fins de magnésie pour former de la brucite, $Mg(OH)_2$. La quantité de brucite augmente avec le temps avec création de fissures libérant les contraintes dues à l'expansion volumique. La brucite formée se décompose en fonction de la température lors de la cuisson. Les dégradations des porosités ne sont observées qu'après cuisson.

Le dégagement gazeux peut soit provoquer la présence de porosité si des phases amorphes sont liquides à la température de décomposition, soit provoquer de plus

amples fissurations par dégagement de vapeur d'eau. La gamme de température de la transformation correspond à la gamme de températures intermédiaires après décomposition des liaisons hydrates, et avant formation des liaisons céramiques. L'impact n'en est que plus destructeur.

Les mélanges avec une teneur de 3%pds de magnésie et ne contenant pas d'aluminium métallique sont moins affectés après cuisson. Cela signifie que la présence d'aluminium aggrave le phénomène. Il se peut que l'aluminium, étant liquide durant une partie de la transformation de la brucite, emprisonne les gaz formés augmentant ainsi la microporosité dans la structure.

Une analyse minéralogique par diffraction des rayons X montre la formation de spinelle d'alumine (annexe XVI). Mais l'avantage qu'aurait dû apporter la présence de cette phase est totalement masqué par la déshydratation de la brucite.

Pour le deuxième aspect concernant la porosité des échantillons après cuisson, il faut considérer les côtés binaires "Al – SiC" et "Al – MgO". Dans les deux cas, plus les teneurs relatives en aluminium sont élevées, plus les porosités sont élevées. Cela permet de confirmer les effets négatifs des fortes teneurs en aluminium sur les propriétés physiques des mélanges.

4.6.2.2 Analyses des résultats pour les propriétés mécaniques

Pour établir une transition entre les aspects physiques et mécaniques des compositions, il faut souligner que pendant la période d'hydratation des échantillons avec ciment et à forte teneur en aluminium, de fortes augmentations de la température ont été observées. Les températures des blocs de bétons pouvaient atteindre 70°C. Cette élévation de la température favorise différents comportements d'hydratation responsables de différents comportements mécaniques après séchage.

Si l'on se réfère aux pertes massiques après séchage en fonction du rapport Al/SiC et à la plus faible quantité d'eau de gâchage des compositions avec ciment, le ciment semble agir comme catalyseur de l'hydratation de l'alumine hydratable. On retrouve cette influence sur la surface de réponse du module de rupture avant cuisson. Pour les compositions avec ciment, l'amélioration des propriétés mécaniques avec cuisson est très forte (figure 4.13). L'influence de l'aluminium sur l'hydratation de l'alumine hydratable est beaucoup moins prononcée pour les compositions sans ciment.

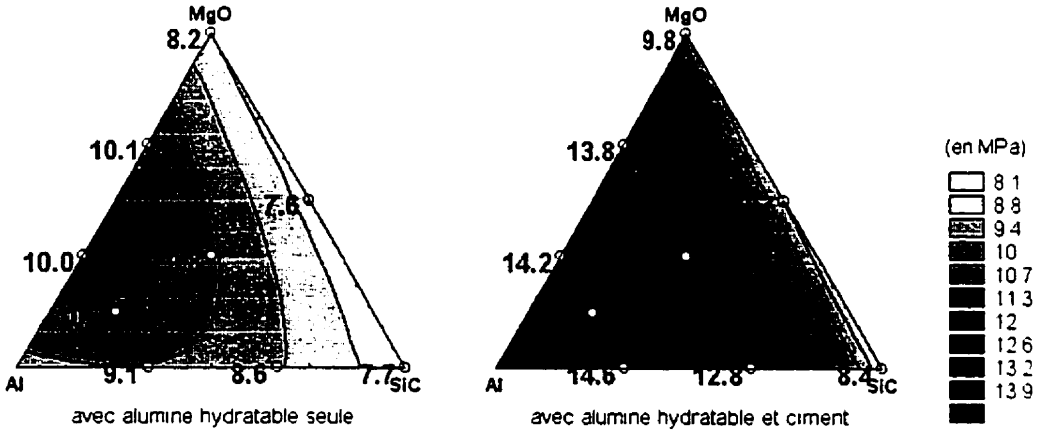


Figure 4.13: Surfaces de réponse pour les modules de rupture avant cuisson (modèle quadratique)

À partir des observations des textures des mélanges contenant de la magnésie, la poursuite des analyses des résultats mécaniques ne portera que sur les compositions du côté binaire "Al – SiC".

Le tableau 4.25 reprend les résultats mécaniques des échantillons avant et après cuisson. Le rapport Al/SiC concerne le rapport des teneurs massiques de l'aluminium métallique et du carbure de silicium. Les valeurs de modules de rupture à froid avant cuisson s'étalent de 8 à 15 MPa. La moyenne des modules est améliorée de 40% par l'utilisation de 1.5%pds de ciment. Cette faible teneur en ciment a des effets positifs sur les

résistances après cuisson sans être nuisible sur les résistances à haute température. Cela avalise la teneur en ciment retenue.

Tableau 4.25: Résultats mécaniques après cuisson à 4%pds d'andalousite ultrafine

		Avant cuisson		Après cuisson			
	Rapport (Al/SiC)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)	$HMOR_{à\ 1200°C}$ (MPa)	$HMOR_{à\ 1500°C}$ (MPa)
Sans ciment	0	64.2	7.7	33.4	11.7	24.2	6.5
	½	55.0	8.6	35.3	13.9	17.2	5.3
	2	51.8	9.1	30.0	13.1	15.1	4.2
Avec ciment	0	66.3	8.4	43.0	17.7	22.7	6.3
	½	70.7	12.8	32.5	11.6	12.2	6.5
	2	72.4	14.6	37.4	16.4	14.5	5.1

Si avant cuisson l'aluminium améliorait les propriétés mécaniques à froid, ceci n'est plus le cas pour les propriétés mesurées à haute température. À froid, les propriétés mécaniques sont plus élevées pour les mélanges à forte teneur en aluminium. Les tendances sont inversées à haute température, à 1200°C et à 1500°C.

L'utilisation du carbure de silicium va provoquer la formation de phases spécifiques par oxydation lors de la cuisson. L'influence du SiC est plus marquée sur les propriétés à haute température. Plus le rapport Al/SiC est faible, meilleures sont les résistances mesurées à 1200°C et à 1500°C.

À haute température, l'existence de phases vitreuses est généralement à l'origine des déformations permanentes. Toutefois, elles sont bénéfiques pour les résistances à la rupture en accompagnant la propagation des fissures. Pour des températures inférieures à la température de ramollissement de ces phases vitreuses, les fissures se propagent dans des milieux de nature essentiellement fragile. Au-delà de cette température, la formation de zones plastiques en front de fissure freine leur propagation. Ce phénomène permet

d'appréhender les très fortes valeurs des modules de ruptures à 1200°C par rapport aux modules des échantillons cuits mesurés à froid.

Après avoir mis en évidence l'ensemble des caractéristiques des compositions et des influences des facteurs concernant les liants hydrauliques et les agents non hydrauliques, la seconde partie expérimentale de ce plan prend en compte le troisième facteur: la teneur en andalousite ultrafine.

4.6.3 La seconde partie expérimentale

De part les constatations faites sur les mélanges à base de magnésie, le plan expérimental a été réduit. Seules les compositions appartenant au côté binaire "Al – SiC" ont été réalisées. Le tableau 4.26 présente les propriétés mesurées avant et après cuisson.

Tableau 4.26: Récapitulatif des propriétés physico-mécaniques

				Avant cuisson		Après cuisson			
	Andalousite ultrafine	Rapport Al/SiC	Eau	Porosité	CMOR	Porosité	CMOR	$HMOR_a$ 1200°C	$HMOR_a$ 1500°C
	%pds	-	%pds	%	MPa	%	MPa	MPa	MPa
sans ciment	0	0	5.1	13.6	9.8	14.0	11.7	19.5	10.0
	0	½	5.1	21.8	7.8	22.7	12.9	15.0	3.0
	0	2	5.1	20.4	8.5	23.7	15.2	16.5	4.8
	4	0	5.1	15.3	7.7	13.6	11.7	24.2	6.5
	4	½	5.1	20.6	8.6	19.8	13.9	17.2	5.3
	4	2	5.1	20.6	9.1	24.7	13.1	15.1	4.2
	8	0	5.6	13.2	8.2	13.7	9.9	19.1	2.8
	8	½	5.6	22.0	7.6	22.2	11.9	14.0	2.3
	8	2	5.6	20.8	8.6	24.6	10.5	14.3	2.6
Avec ciment	0	0	4.8	12.5	8.0	13.4	16.3	23.1	9.3
	0	½	4.8	12.4	12.8	20.1	12.8	16.3	10.5
	0	2	4.8	10.8	14.4	21.5	16.0	17.3	8.0
	4	0	4.9	12.6	8.4	13.6	17.7	22.7	6.3
	4	½	4.9	13.1	12.8	18.6	11.6	12.2	6.5
	4	2	4.9	12.3	14.6	21.4	16.4	14.5	5.1
	8	0	5.4	13.5	7.2	13.8	12.1	17.3	3.1
	8	½	5.4	15.2	11.3	19.4	10.6	12.6	3.0
	8	2	5.4	15.0	13.2	21.3	13.9	12.0	2.9
Référence commerciale			5.9	18.5	12.9	21.8	17.1	17.4	2.3

D'un point de vue qualitatif sur l'ensemble des mélanges, on peut souligner que les écarts à la moyenne des mesures sont de l'ordre de ±0.5MPa pour les modules de rupture après cuisson testés à l'ambiante et les modules de rupture à 1500°C, et de l'ordre de ±1.0MPa pour les modules de rupture à 1200°C.

Les tendances mises en évidence dans ces résultats sont essentiellement les mêmes que celles observées dans la première partie d'analyse. Il faut simplement y rajouter l'influence de l'andalousite ultrafine.

À teneur en andalousite ultrafine égale, les teneurs en eau de gâchage sont plus faibles pour les compositions avec ciment. Les additions d'eau ont toujours été réalisées dans le but d'obtenir une coulabilité de 150mm après 30 minutes. À système de liants hydrauliques identiques, plus la teneur en andalousite ultrafine est élevée, plus les teneurs en eau de gâchage sont élevées. L'andalousite ultrafine perturbe donc l'écoulement des particules et certainement leur dispersion dans les compositions. La chimie de surface des particules et leurs caractéristiques physiques, telles que le facteur de forme, provoquent un écart à la compacité maximale. Par comparaison des porosités avant cuisson, même avec un ajustement des teneurs en eau, les valeurs de porosités sont sensiblement les mêmes quel que soit le système, proches de 13%.

Le ciment permet d'améliorer les caractéristiques physico-mécaniques avant cuisson des compositions sur l'ensemble du plan. La combinaison du ciment alumineux et de l'aluminium métallique semble aussi catalyser la formation des hydrates d'alumine, quelle que soit la teneur en andalousite ultrafine. Après cuisson, la formation de phases liquides à haute température à base de chaux permettent d'améliorer les propriétés mécaniques mesurées à froid.

Si l'on se réfère aux compositions sans aluminium métallique, il semble que l'andalousite ultrafine n'ait pas d'influence sur les propriétés mécaniques avant cuisson. Par contre

après cuisson et pour les propriétés mesurées à haute température, de plus fortes teneurs provoque la dégradation des comportements mécaniques.

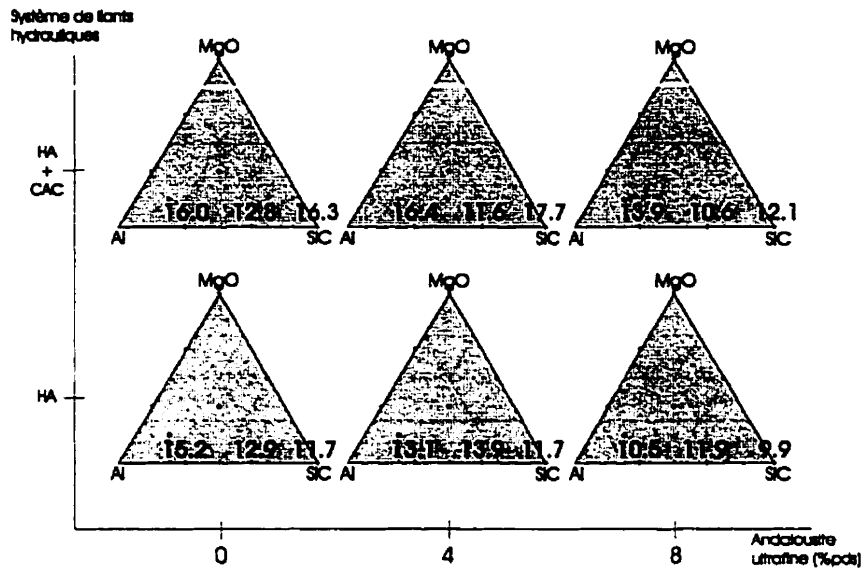


Figure 4.14: Modules de rupture à froid après cuisson (MPa)

En présence de ciment avec 0% et 4%pds de andalousite ultrafine, les liaisons céramiques formées à haute température et l'homogénéité des microstructures des échantillons sont de meilleures qualités. Les valeurs de modules de rupture à froid après cuisson sont indiqués en figure 4.14. Pour les échantillons à 8%pds, une microfissuration dégrade les résistances. Elle peut provenir de la formation de phases avec des différences importantes de leur coefficient de dilatation, ou d'une moins bonne homogénéité des échantillons.

Pour les modules de rupture à chaud à 1200°C et à 1500°C, deux influences sont à souligner: celle du rapport Al/SiC comme lors de l'analyse des surfaces centrales, et celle de la teneur massique en andalousite ultrafine.

Que ce soit à 1200°C ou à 1500°C pour chaque surface de réponse élémentaire, plus le rapport Al/SiC est faible, meilleures sont les propriétés mécaniques. Cela provient soit

d'une conséquence des moins bonnes propriétés mécaniques avant cuisson des échantillons dont les microstructures ont été perturbées par l'oxydation de l'aluminium en présence d'eau, soit d'une médiocre morphologie des microstructures avec l'oxydation de l'aluminium pendant la cuisson, ou soit d'un meilleur comportement des phases issues de l'oxydation du SiC à haute température par rapport aux phases provenant de l'oxydation de l'aluminium.

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle l'oxydation de l'aluminium pendant l'hydratation des compositions perturberait les propriétés à haute température, un produit d'aluminium métallique non réactif a été développé.

Pour éviter la réaction d'hydratation de l'aluminium, le procédé le plus efficace a été un traitement de recouvrement des particules par un agent de protection hydrophobe et non soluble dans l'eau. De nombreuses matières premières peuvent être utilisées pour remplir ce rôle, notamment dans la famille des hydrocarbures acycliques saturés. Pour la réalisation d'une composition de comparaison, la matière retenue a été une paraffine synthétique.

Le diamètre maximal des particules après recouvrement a été fixé à 600 microns. Cela correspond à une légère augmentation par rapport au produit non traité dont le D_{90} était de 400 microns.

Après confection, le critère permettant de juger de la qualité de la protection était l'absence de gonflement sur l'épaisseur des blocs de bétons. Le mélange témoin a été celui sans ciment, avec 4%pds d'andalousite ultrafine et 2%pds d'aluminium. Des tests avec 4%pds d'aluminium ont même été réalisés sans noter de gonflement des échantillons.

Le tableau 4.27 présente les principales propriétés du mélange témoin et d'un mélange à base d'aluminium neutralisé. La répétition de mélange expérimental a été réalisée pour vérifier la répétitivité des mesures.

Il est intéressant de constater que l'écart à la moyenne entre les différentes valeurs de modules de rupture pour les deux compositions est inférieur à ±0.5MPa. Cela permet d'avoir une idée de la qualité de la méthodologie utilisée pour la confection des bétons et de la préparation des échantillons vis-à-vis de l'impact sur les mesures. Sans rentrer dans un détail statistique, les expériences apparaissent reproductibles.

Tableau 4.27: Comparaison des propriétés après traitement de l'aluminium

		Témoin (n°7)	Mélange 1	Mélange 1bis
	Teneur en eau (%)	5.1	5.1	5.1
Avant cuisson	Porosité (%)	**20.6**	**10.9**	**13.7**
	CMOR (MPa)	8.6	5.6	6.4
Après cuisson	Porosité (%)	19.8	20.8	20.7
	CMOR (MPa)	13.9	13.9	13.7
	HMOR à 1200°C (MPa)	17.2	15.9	15.2
	HMOR à 1500°C (MPa)	5.3	3.4	3.1

L'analyse de ces résultats indique la forte influence du traitement sur la réduction de la porosité avant cuisson. Les échantillons des mélanges contenant de l'aluminium traité ne présentent aucun gonflement. Et leur porosité est réduite de 40%.

Par contre, pour les propriétés mécanique, l'avantage d'utiliser de l'aluminium neutralisé est beaucoup moins évident. La perte de l'effet exothermique de l'oxydation de l'aluminium dans les compositions semble diminuer la réaction d'hydratation de l'alumine hydratable avec un affaiblissement des modules de rupture avant cuisson. Pour les propriétés après cuisson, le fait d'utiliser de l'aluminium traité ou non, n'améliore pas les mesures de modules de rupture, voire dégrade les propriétés mesurées à haute

température. Les porosités après cuisson sont d'ailleurs toujours aussi élevées. Par conséquent, les variations des modules de rupture à haute température ne semblent pas être dues à l'oxydation de l'aluminium avant le séchage des bétons.

La deuxième hypothèse concernait la dégradation possible des morphologies des matrices des échantillons due à l'oxydation de l'aluminium. Pourtant, avec des expansions volumiques dues à l'oxydation de l'aluminium métallique et du SiC respectivement de 28% et de 108% (Wu &al., 1991), les modules de ruptures après cuisson ne laissent pas entrevoir de dégradations des liaisons dans la matrice. Les modules sont en effet supérieurs pour des rapports Al/SiC élevés.

Il en résulte que l'amélioration des propriétés mécaniques à haute température est essentiellement due aux comportements thermiques plus favorables du SiC et des phases formées lors de son oxydation.

En ce qui concerne l'influence de la teneur en andalousite ultrafine, les tendances sont assez marquées surtout pour les modules de rupture à 1500°C. Pour les modules à 1200°C, l'addition de 4%pds d'andalousite ultrafine affecte peu les résultats. Cela suggère que, si la transformation en mullite et silice a produit un excès de phase amorphe, soit la température de ramollissement de cette phase est supérieure à 1200°C, soit les quantités produites ne sont pas nuisibles.

Les figures 4.15 et 4.16 présentent les valeurs des modules de rupture à 1200°C et à 1500°C sur l'ensemble des côtés binaires Al – SiC des surfaces d'étude.

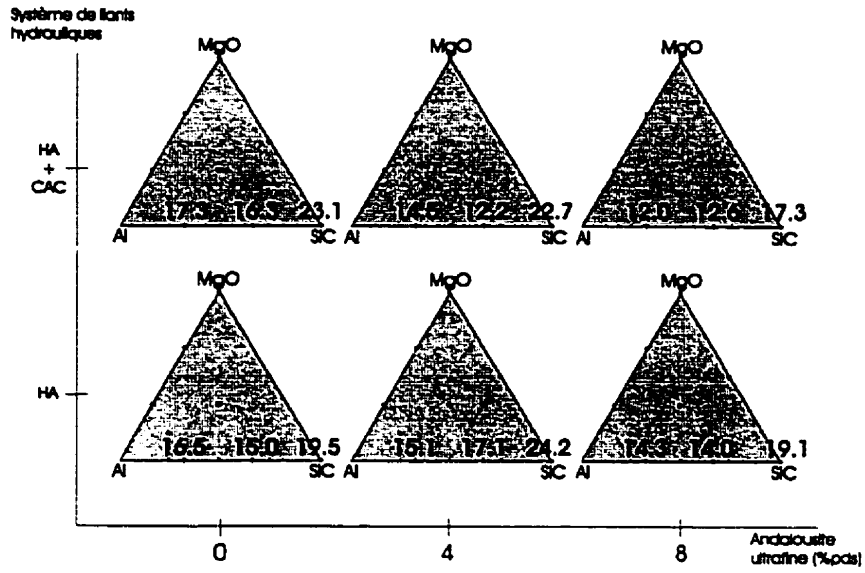


Figure 4.15: Modules de rupture à 1200°C (en MPa)

Même si on peut supposer que les teneurs en mullite secondaire dans les mélanges augmentent en fonction de la teneur en andalousite ultrafine, les propriétés mécaniques mesurées à haute température diminuent en augmentant la fraction massique en andalousite ultrafine. Ce comportement est valable pour les compositions avec et sans ciment. En moyenne, par rapport aux compositions sans andalousite ultrafine, des additions de 4%pds et de 8%pds provoquent des diminutions respectives du module de rupture à 1500°C de 30% et de 60%. La chute entre les compositions avec 4% et 8% est de 45%. La dégradation des propriétés mécaniques est donc plus importante en passant de 4 à 8%pds. Le meilleur comportement mécanique des compositions sans andalousite ultrafine est certainement dû à une meilleure homogénéité de la matrice et une très bonne interface matrice – granulats. La présence d'andalousite ultrafine apporte une phase amorphe siliceuse susceptible de réagir pour former de la mullite secondaire. La dégradation des propriétés mécaniques peut être alors due à la non formation de la silice secondaire avec un excès de phase amorphe, par exemple à cause d'un problème d'homogénéité de la matrice, surtout à très forte teneur en andalousite ultrafine.

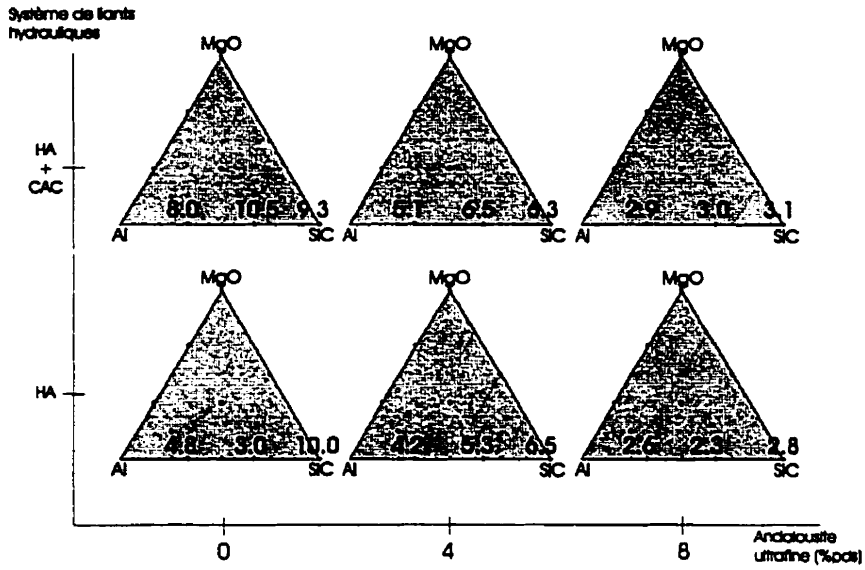


Figure 4.16: Modules de rupture à 1500°C (en MPa)

Avant de conclure l'analyse des résultats mécaniques obtenus à partir de ce second plan expérimental, il faut souligner que les objectifs fixés pour les propriétés mécaniques mesurées à l'ambiante et à haute température ont été atteints, voire dépassés pour les compositions à 0%pds et 4%pds d'andalousite ultrafine.

De plus, la comparaison de résultats des compositions expérimentales avec ceux de la composition commerciale montre que la réalisation de produits à base d'andalousite est tout à fait viable du point de vue des propriétés thermomécaniques. Car la plus petite valeur de module de rupture à 1500°C pour les mélanges à base d'andalousite est encore supérieure à celle du mélange à base de bauxite.

4.6.4 Synthèse de l'analyse des résultats du second plan expérimental

L'optique principale de ce second plan d'expériences était essentiellement de pouvoir améliorer les propriétés thermomécaniques des bétons à base d'andalousite par le biais d'additions d'agents liants non hydrauliques. À partir du premier plan basé sur l'étude des liants hydrauliques, il a été possible de remplir les objectifs fixés sur les propriétés

mécaniques. Ces objectifs correspondent aux seuils à partir desquels les variations des propriétés mécaniques sont considérées comme principalement reliées aux compositions chimiques et minéralogiques des bétons, et à la morphologie de la microstructure. La méthodologie utilisée pour la confection des échantillons devient un paramètre peu influant. Une fois établies les combinaisons optimales sur l'ensemble du domaine expérimental, l'influence directe de l'andalousite ultrafine sur les propriétés thermomécaniques peut être mise en évidence.

L'atteinte des objectifs mécaniques, fixés d'après la littérature et d'après une référence commerciale, a été validée par des mesures de modules de rupture à l'ambiante et à haute température supérieures pour les mélanges développés dans l'étude.

Les additifs non hydrauliques utilisés ont été la magnésie, l'aluminium métallique et le carbure de silicium. Seul le SiC s'est avéré avoir des effets positifs pour les propriétés mesurées à haute température. La matière première utilisée comme source de MgO s'est révélée trop susceptible à l'hydratation avec des conséquences fâcheuses sur la stabilité dimensionnelle et microstructurale des échantillons.

L'utilisation de l'aluminium métallique a aussi été compromise par un phénomène d'oxydation lors de la confection des bétons. Toutefois, son utilisation en combinaison avec du ciment alumineux s'est avérée avoir des effets positifs sur les conditions thermiques de l'hydratation de l'alumine hydratable. Les inconvénients dus à la réaction d'oxydation ne semblent pourtant pas être responsables des différences de propriétés mécaniques à haute température des échantillons à rapport Al/SiC plus ou moins élevé. Le carbure de silicium présente de meilleurs comportements thermiques, ce qui permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques à 1200°C et à 1500°C.

Les propriétés mécaniques à haute température ne sont pas vraiment influencées par la présence d'une faible teneur en ciment alumineux. Les propriétés des mélanges contenant 6%pds de SiC sont identiques, avec ou sans ciment.

Pour ce qui est de l'influence de l'andalousite ultrafine, les différences de comportements sont surtout marquées à forte teneur (8%pds). L'addition de 4%pds diminue légèrement les propriétés de résistance à la rupture à haute température par rapport à une composition à matrice purement alumineuse. Une addition d'eau de gâchage plus importante pour les compositions à 8%pds semble indiquer une dispersion des particules, certainement accompagnée d'une moins bonne homogénéisation de la matrice des échantillons. Cette moins bonne dispersion peut minimiser le potentiel de mullitisation secondaire lors de la cuisson. La silice formée lors de la mullitisation primaire peut ne pas être consommée et être responsable de la dégradation des propriétés mécaniques à haute température.

La prochaine étape concerne l'étude de la minéralogie et de la chimie des bétons, en corrélation à l'observation de leur microstructure, afin de conclure sur l'influence de la andalousite ultrafine.

4.6.5 L'analyse minéralogique et chimique

Les meilleures propriétés mécaniques à haute température ont été obtenues pour les sommets SiC des surfaces expérimentales et ce, avec ou sans ciment. Les analyses minéralogiques et chimiques seront réalisées par diffraction des rayons X et par fluorescence des rayons X. À propriétés mécaniques identiques, ces études, surtout la diffraction, seront facilitées en minimisant le nombre de phases présentes et la présence potentielle de phases amorphes. Par conséquent, les analyses seront conduites sur les mélanges sans ciment et à base de carbure de silicium.

4.6.5.1 Analyse chimique

La procédure expérimentale suivie pour analyser des échantillons contenant du carbure de silicium par fluorescence X est de faire une première analyse complète, suivie d'une deuxième après dissolution de la silice. La teneur en SiC est obtenue par différence.

Le tableau 4.28 résume les compositions chimiques des échantillons retenus en fonction de la teneur en andalousite ultrafine. Les concentrations des oxydes principaux et du SiC sont ramenées sur une base de 100, pour ne pas intégrer les impuretés.

Tableau 4.28: Analyses chimiques des échantillons en fonction de la teneur en andalousite ultrafine (%pds)

	0%pds	4%pds	8%pds
Compositions théoriques			
Al_2O_3	80.9	79.3	77.7
SiO_2	13.1	14.7	16.3
SiC	6.0	6.0	6.0
Compositions analysées			
Al_2O_3	81.1	78.1	77.1
SiO_2	14.0	16.5	18.1
SiC	4.9	5.4	4.8

Ces résultats indiquent des teneurs massiques en alumine voisines des valeurs théoriques. Par contre, les teneurs en carbure de silicium sont légèrement plus faibles. La différence est due à la réaction d'oxydation pendant la cuisson à 1500°C. Les produits minéralogiques formés doivent essentiellement être de la silice et de la mullite par réaction avec l'alumine en excès. Les teneurs en silice sont d'ailleurs légèrement plus élevées que les teneurs théoriques pour les trois mélanges.

4.6.5.2 Analyse minéralogique semi quantitative

L'analyse minéralogique des échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X. Pour éviter toutes perturbations relatives aux problèmes rencontrés lors de l'analyse des grains d'andalousite, les échantillons de bétons sont traités chimiquement selon la procédure de lixiviation décrite précédemment (§ 4.2.1.2). Les temps de chaque étape de dissolution sont cependant de 1 heure, au lieu de 5 heures pour les gros grains mullitisés.

Des analyses préliminaires ont prouvé l'absence totale de toutes perturbations des diffractogrammes au cours de différents essais.

L'analyse semi quantitative a été réalisée par la méthode de l'étalon interne. L'étalon choisi a été l'oxyde de zinc (ZnO), étant donné son coefficient d'absorption massique proche de celui des phases analysées. L'influence de la présence de 10%pds de ZnO est représentée en annexe XVII.

Le tableau 4.29 présente les calculs théoriques pour les teneurs en mullite, alumine et carbure de silicium, ainsi que les calculs pour les résultats expérimentaux. Toutefois, les valeurs analysées indiquées ne correspondent pas à la teneur réelle des phases dans les mélanges. Les teneurs indiquées ont été réétalonnées en excluant les phases d'impuretés et amorphes. Les résultats à retenir sont en fait les différences entre les rapports (Mullite / Alumine) indiqués, non les valeurs individuelles des phases de mullite et d'alumine.

Tableau 4.29: Analyse minéralogique des échantillons en fonction de la teneur en andalousite ultrafine (%pds)

	0%pds	4%pds	8%pds
Compositions théoriques			
Mullite	38.8	45.0	51.2
Alumine	55.2	49.0	42.8
SiC	6.0	6.0	6.0
Rapport (Mullite/Alumine)	**0.70**	**0.92**	**1.20**
Compositions analysées			
Mullite	39.1	45.0	50.3
Alumine	57.3	50.1	46.3
SiC	3.6	4.9	3.4
Rapport (Mullite/Alumine)	**0.68**	**0.90**	**1.08**

Les compositions théoriques prennent en compte les différents taux de formation de mullite secondaire en fonction de la granulométrie et pureté des grains d'andalousite.

Cela permet de tenir compte des taux de rejets de silice en dehors des réseaux de mullite primaire.

Sur les diffractogrammes, les résultats sont évalués par mesure de l'aire sous la courbe des pics principaux de toutes les phases présentes dans les échantillons. Les courbes expérimentales sont représentées en annexe XVIII. Les calculs des rapports théoriques sont donnés en annexe XIX.

Par comparaison des rapports (Mullite / Alumine), il est facile de constater que les valeurs pour les mélanges à 0%pds et 4%pds d'andalousite ultrafine sont proches des valeurs optimales théoriques. Cela indique que la mullitisation secondaire a bien lieu et s'est faite dans de bonnes conditions. Par contre, pour la dernière fraction massique (8%pds), le rapport expérimental est plus faible que le rapport théorique. Le pourcentage de mullite totale formée dans la matrice est plus faible. Par conséquent, la silice rejetée après transformation des particules d'andalousite ultrafine n'a pas été en mesure de réagir avec l'alumine en excès présente dans la matrice. Cela indique un problème d'homogénéité dans la matrice. Les particules de andalousite ultrafine n'ont pas été bien réparties dans la matrice. Après mullitisation primaire, des îlots de silice ont pu apparaître sans pouvoir dissoudre l'alumine pour reprécipiter en mullite.

Pour valider la corrélation entre les compositions chimiques et minéralogiques et les propriétés mécaniques, il reste à vérifier la morphologie des échantillons par observations microscopiques.

4.6.5.3 Observations microscopiques

Les micrographies suivantes sont obtenues à partir des surfaces de rupture des échantillons obtenues lors des tests de modules de rupture à 1500°C.

Le premier échantillon observé est celui sans andalousite ultrafine (photo 4.17).

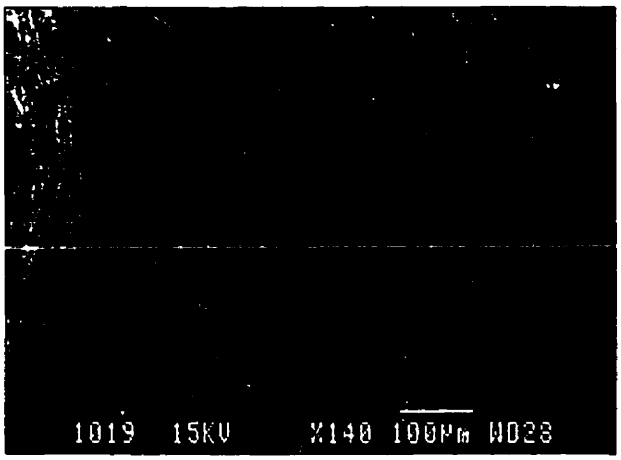


Photo 4.17: Vue d'un grain d'alumine fracturé lors de la rupture

Cette micrographie montre la qualité générale de la matrice et de la cohésion des granulats à la matrice. La fissure lors de la rupture était d'ailleurs intergranulaire.

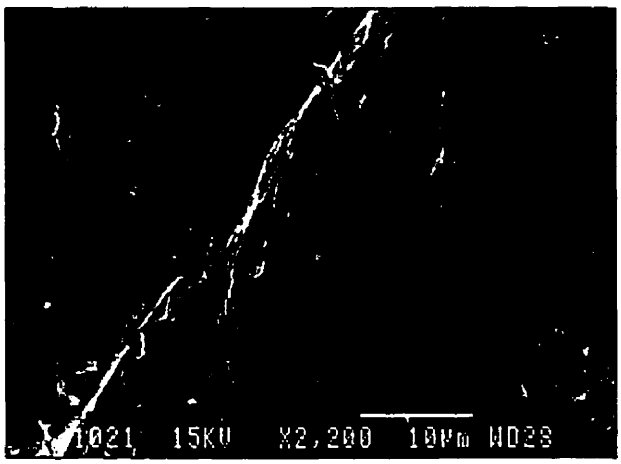


Photo 4.18: Détail de l'interface grain d'alumine – matrice

La microphotographie 4.18 est une zone agrandie de l'interface observée sur la photo précédente. On remarque la qualité de l'adhésion entre la matrice et le grain d'alumine. L'interphase est vraiment dense. Les zones de mullite dans la matrice sont rares. La mullite se retrouve en fait à l'interface des grains d'andalousite transformés. La qualité de

l'interface et de la matrice, et les nombreux faciès de rupture intergranulaire permettent d'appuyer les mesures élevées des propriétés mécaniques de ces mélanges.

Les observations suivantes concernent l'échantillon à 4%pds d'andalousite ultrafine.

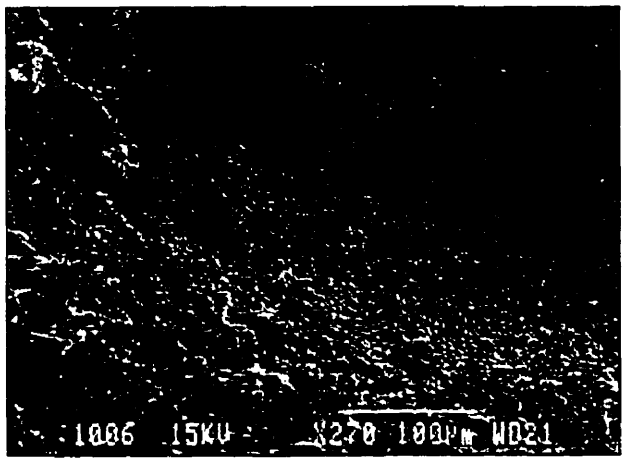


Photo 4.19: Vue d'ensemble de la couverture mullitique sur la matrice

La photo 4.19 permet de visualiser la couverture mullitique présente sur les grains d'alumine. Les grains sont recouverts d'un tapis d'aiguilles enchevêtrées. Cette observation est valable pour l'ensemble de la surface observée. À plus fort grossissement, on peut observer la qualité de l'interface entre la matrice et les granulats.

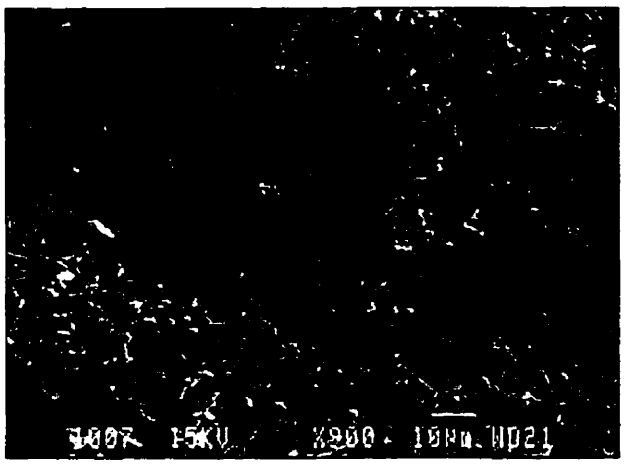


Photo 4.20: Détail de l'interface mullitique entre les grains

On constate que les liaisons sont essentiellement réalisées par des aiguilles de mullite. L'interphase est moins dense que dans le premier cas. Cela peut présenter un avantage pour certaines propriétés mécaniques des matériaux, telles que la résistance aux chocs thermiques.

Pour ce qui est des propriétés mécaniques, la plus faible densité des liaisons entre les grains explique certainement les différences entre les comportements mécaniques avec les échantillons sans andalousite ultrafine. La matrice est toutefois homogène dans son ensemble et ne présente pas réellement de points faibles. Les zones faisant apparaître de la silice n'ayant pas réagi sont rares et disséminées.

Ce n'est pas le cas pour le dernier échantillon avec 8%pds d'andalousite ultrafine. Comme cela avait été supposé, la qualité de la dispersion des particules lors de la confection des bétons est vraiment mauvaise. Sur la surface observée, il est très fréquent d'observer des amas de particules d'alumine n'ayant pas réagi avec la silice présente (cf. photo 4.21).

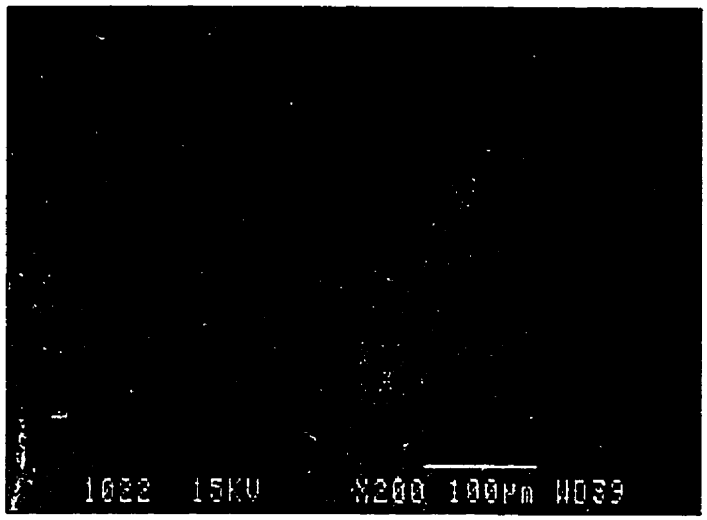


Photo 4.21: Détail d'un agglomérat de particules d'alumine

Ces paquets de particules ne participent ni à la formation de mullite secondaire, ni à la fabrication de liaisons de qualité lors du frittage entre la matrice et les granulats.

À côté de ces amas d'alumine, il est tout aussi fréquent d'observer des zones d'aiguilles de mullite baignant dans de la silice amorphe, telles que présentées sur la photo 4.22.

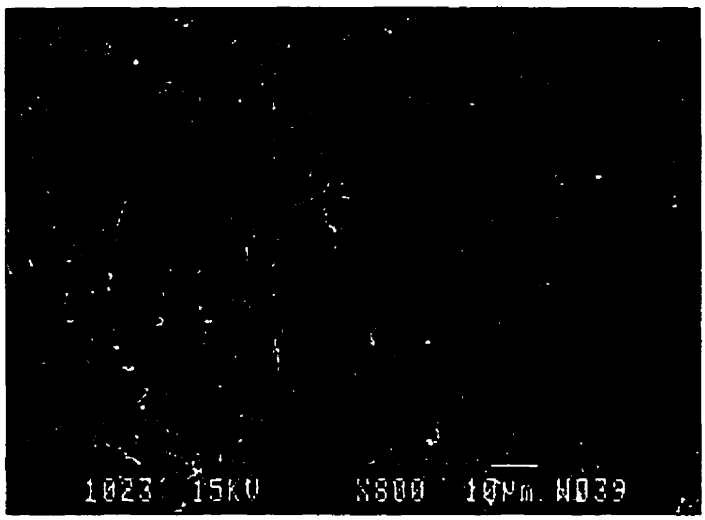


Photo 4.22: Détail d'une zone baignant dans de la silice amorphe

Ces points faibles dans la microstructure des échantillons dégradent les propriétés mécaniques. De plus, une mauvaise dispersion des particules provoque l'agglomération d'alumine et de silice minimisant la réaction de mullitisation secondaire. On retrouve ce phénomène dans l'écart du rapport (Mullite / Alumine) expérimental avec le rapport théorique.

4.6.5.4 Synthèse des analyses chimiques, minéralogiques et microscopiques

Les analyses minéralogiques et chimiques mettent principalement en évidence un manque de réactivité dans les échantillons à forte teneur en andalousite ultrafine. Des problèmes de physico-chimie des surfaces doivent perturber les étapes de mélanges des matières premières. Les effets sont alors la formation d'agglomérats distincts de

particules d'alumine et de zones riches en silice amorphe après cuisson. À très forte teneur, l'andalousite ultrafine s'avère donc problématique d'un point de vue incorporation.

Par contre, pour des teneurs allant au moins jusqu'à 4%pds. la formation de mullite secondaire se fait dans de bonnes conditions. Les liaisons entre les granulats sont directement réalisées par l'enchevêtrement des aiguilles de mullites formées à partir de l'andalousite ultrafine. Cela permet de conserver des propriétés thermomécaniques plus que satisfaisantes, en apportant d'autres avantages aux matériaux tels qu'une microstructure propice à l'amélioration des résistances aux chocs thermiques ou au fluage.

Toutefois l'ensemble de ces observations est relatif aux systèmes physico-chimiques étudiés. Il serait dangereux d'extrapoler directement ces résultats à d'autres champs expérimentaux.

CHAPITRE 5 - CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

5.1 CONCLUSION

À travers une approche globale, la présente étude a mis en évidence une série d'éléments complémentaires permettant de répondre positivement aux attentes portant sur la valorisation de l'andalousite dans des bétons à haute teneur en alumine. L'objectif ultime défini comme la valorisation de l'andalousite dans des bétons silico-alumineux a été globalement atteint selon la définition des quatre critères d'évaluation mis en place lors de la présentation du sujet, maximisation de la teneur en andalousite dans les compositions des mélanges, maximisation des teneurs finales de mullite à travers diverses réactions de synthèse, maximisation des propriétés thermomécaniques par un choix pertinent de différents matières premières, et atteinte d'un comportement rhéologique des bétons satisfaisant lors de leur mise en place.

L'ensemble des résultats obtenus permettent de dire qu'il est tout à fait possible, voire pertinent, de valoriser jusqu'à 30-35%pds d'andalousite avec différentes fractions granulométriques dans des bétons dont les compositions sont fortement alumineuses. En d'autres termes, l'étude a permis de mesurer l'impact direct de l'utilisation d'andalousite sous différentes fractions granulométriques sur les comportements thermomécaniques des bétons, et d'en dévoiler les effets positifs.

Il est effectivement possible de tirer profit de l'utilisation d'andalousite dans des bétons à haute teneur en alumine d'un point de vue minéralogique, mécanique et microstructural. Pour des teneurs massiques de 4%pds d'andalousite ultrafine pour une teneur totale de 29%pds dans les bétons, les propriétés mesurées et les microstructures peuvent être directement corrélées à la teneur en mullite finale. Par contre, pour des mélanges à plus fortes teneurs en andalousite ultrafine, une attention particulière doit être portée sur la

dispersion des particules lors de la confection de produits tels que ceux développés dans la présente étude.

L'utilisation de particules d'andalousite ultrafine s'est d'ailleurs révélée être l'aspect le plus important pour l'obtention d'une famille de bétons dont la morphologie des matrices est intéressante pour les propriétés mécaniques à haute température, et montre un fort potentiel pour d'autres propriétés, telles que les résistances au fluage et aux chocs thermiques. Cette valorisation a pu se faire en remplissant des objectifs thermomécaniques au moins comparables aux bétons concurrents à base d'autres matières premières (ex: bauxite, kyanite).

La démarche expérimentale a porté aussi bien sur chaque critère indépendamment les uns des autres, que sur les interactions entre les critères dans le but d'obtenir des synergies positives. Les étapes de recherche ont été essentiellement consacrées sur la caractérisation de l'andalousite avant, pendant et après mullitisation, et sur les propriétés physiques, thermomécaniques et minéralogiques des bétons.

5.2 REVUE DE L'ENSEMBLE DES RÉSULTATS

L'andalousite s'est révélée être un minéral très complexe à caractériser en ce qui concerne son comportement en fonction de la température.

La transformation en mullite et silice s'effectue selon des combinaisons de divers mécanismes de séparations et de transitions de phases. Si ces mécanismes peuvent être décrits par des théories, les conclusions obtenues s'appliquent toutefois à un produit spécifique d'andalousite, la famille des produits Kerphalite™. La transformation de mullitisation s'initie à partir de 1250°C à partir des défauts présents dans les cristaux, tels que les fissures présentes dans les grains, via un mécanisme de dissolution – précipitation. La mullitisation fait appel à des déplacements d'entités structurales telles que des tétraèdres de silice et des destructions et reconstructions de polyèdres

d'aluminium. Si la forte présence de défauts dans la structure cristalline de la mullite permet d'appréhender la complexité de son architecture cristallographique, elle permet aussi de justifier la délicate stabilité cristallographie du composite mullite – silice lors de sa formation. L'évolution de la transformation de l'andalousite en mullite et silice en fonction de la température a révélé des variations de structures cristallines dues à des transitions parasites. La formation des phases, cristalline pour la mullite et amorphe pour la silice, fait intervenir des zones semi-cristallines durant la transformation. Ces zones frontières mal cristallisées peuvent évoluer sous l'action d'une légère élévation de la température ou par action d'un faisceau électronique par exemple lors d'un essai de diffraction des rayons X. La caractérisation cristallographique d'échantillons d'andalousite partiellement cristallisés a mis en évidence des variations locales dans l'agencement des entités structurales provoquant une instabilité des rapports d'intensité entre les phases cristallines. Afin d'éviter ces transitions parasitaires et leurs effets sur les mesures expérimentales, un procédé de lixiviation des phases riches en silice a été mis en place. Ce procédé, composé d'une étape d'attaque alcaline suivie par une attaque acide, permet d'éliminer l'essentiel des zones amorphes ou semi-cristallines.

L'observation de la morphologie des cristaux d'andalousite mullitisés a permis de confirmer la présence de combinaisons entre les différents mécanismes théoriques.

La littérature présentait la mullite comme un ensemble d'aiguilles élémentaires enchevêtrées. Cette configuration ne concerne en fait que les morphologies obtenues à partir de fractions granulométriques fines et ultrafines des précurseurs mullitiques. L'étude de grains mullitisés plus grossiers a révélé la présence d'un double réseau complexe et continu de taille micrométrique. Ce co-continuum est constitué d'une première partie rigide qui représente le cœur mullitique et d'une seconde correspondant à des tubulures remplies de phases amorphes très riches en silice. Dans certaines zones (photo 4.5), ce double réseau apparaît régulier. Ces zones doivent cependant être considérées comme un cas particulier de morphologie mullitique. Des observations (photos 4.8 & 4.9) ont effectivement montré des morphologies différentes allant de

plaquettes dendritiques micrométriques voire submicroniques à des blocs plus denses micrométriques. Les défauts cristallins initiaux doivent fort probablement participer à la qualité finale de la microstructure des grains après mullitisation.

L'obtention d'une telle morphologie en double réseau d'échelle micrométrique présente des avantages notamment reliés à la résistance à la propagation des fissures. De plus, dans le contexte d'une utilisation dans des bétons réfractaires, la silice issue de la mullitisation ne doit pas être considérée comme entièrement libre dans la matrice dans le cas de grains grossiers.

La répartition massique obtenue à partir des matières premières utilisées est d'environ 82%pds de mullite et de 18%pds de silice. La mullite obtenue de formule $3.06Al_2O_3$-$1.88SiO_2$ est d'ailleurs plus riche en alumine que la structure stœchiométrique $3Al_2O_3$-$2SiO_2$.

Un des avantages pratiques connus de l'andalousite est sa faible variation dimensionnelle durant la mullitisation. Cette caractéristique a un effet pour le moins inattendu sur la répartition volumique des phases de mullite et silice dans le cas de grains grossiers. Un calcul théorique sur les variations volumiques des phases a permis d'estimer qu'un volume de 20% de silice se trouve expulsé du double réseau et se retrouve en surface des grains. La silice apparaît alors comme un enrobage sur l'ensemble des surfaces du grain mullitisé et sous forme de gouttelettes sur la face perpendiculaire à l'axe c du cristal d'andalousite initial. Pour de plus petites granulométries, les quantités de silice accessibles sont plus importantes à cause de la destruction du réseau micrométrique de mullite.

Cette présence potentielle de silice libre dans la matrice des bétons, qui peut apparaître comme un inconvénient, a été converti en avantage. Selon un procédé de synthèse de mullite par frittage par réaction entre particules de silice et d'alumine, l'utilisation de

particules ultrafines d'andalousite permet d'obtenir la formation de mullite secondaire dans un environnement à haute teneur en alumine.
Il a été effectivement prouvé que la silice formée par mullitisation primaire des particules fines ou grossières d'andalousite peut être récupérée pour former une quantité supplémentaire de mullite avec l'utilisation de fines particules d'alumine. La mullitisation secondaire ne peut se faire qu'en surface des gros grains d'andalousite ce qui correspond à l'interphase matrice – granulats dans les bétons. L'avantage supplémentaire des fines particules est la possibilité de former plus de mullite in situ dans la matrice.

Une première étape expérimentale a été la réalisation d'échantillons de compositions binaires d'andalousite et d'alumine. Elle a permis de mettre en évidence les facteurs contrôlant la réactivité de la réaction de mullitisation primaire et secondaire, ainsi que la faisabilité de bétons à base d'andalousite à matrice mullitique. Les facteurs principaux permettant de jouer sur les quantités de mullite totale formée sont la taille, la pureté minéralogique et chimique des grains d'andalousite, et la réactivité de milieu alumineux. Des quantités pouvant atteindre 26%pds de mullite secondaire ont été observées dans les échantillons. Une très bonne corrélation inverse a été obtenue entre la teneur en mullite total et le pourcentage de verre restant dans la matrice. Toutefois, le potentiel de la réaction repose sur l'accessibilité respective des particules, l'accessibilité étant en relation avec la qualité de la dispersion des grains d'alumine et d'andalousite.

Ainsi, la qualité de la réaction de mullitisation secondaire doit passer par une évaluation et une sélection des paramètres mis en jeu par la confection de bétons. À noter que les précédentes remarques viennent doublement justifier le choix de bétons à teneur à alumine supérieure à 80%pds: améliorer la réfractarité et forcer la réaction de mullitisation secondaire.

Les principaux paramètres concernant la confection des bétons ont été déterminés avec des mélanges préliminaires avant d'être appliqués à des systèmes de composition dédiés

à l'optimisation relative des liants hydrauliques et non hydrauliques, et à la mesure de l'influence de la teneur en andalousite ultrafine sur les propriétés thermomécaniques.

Le squelette des compositions des bétons testés est à base de granulats d'alumine électrofondue, de granulats d'andalousite, de fines particules d'alumine calcinée et d'additifs chimiques (retardateur et défloculant). Le complément en liants et en andalousite ultrafine est réalisé directement dans les fractions fines. Les fractions massiques de chaque matière première grossière (Ø>0.125 microns) sont directement tirées d'une courbe de distribution granulométrique théorique discontinue. La discontinuité de la courbe est obtenue par l'utilisation de deux modules de distribution selon les fractions fines ou grossières, respectivement 0.225 et 0.335. Les fractions massiques des fines particules sont effectuées globalement par nature des produits. Par exemple, les teneurs en liants hydrauliques peuvent être fixées à 5%pds sans corrélation avec la distribution granulométrique. Cette distribution granulométrique a permis de répondre au critère d'évaluation concernant les diminutions de la porosité et de l'eau de gâchage tout en assurant une coulabilité minimale, fixée arbitrairement. Pour les mélanges finaux, les valeurs de porosités sont d'environ 13% pour des teneurs en eau proche de 5%pds, tout ceci en ayant assuré un indice de coulabilité supérieur à 150mm au bout de 30 minutes après addition de l'eau. Ces valeurs ne sont pas optimales dans le contexte du système étudié. Les choix des particules d'alumine fines et du dispersant n'ont pas été faits dans cette optique. Le critère fixé a toutefois été atteint.

Les procédures d'hydratation et de mûrissement ont été étudiées et adaptées en fonction des types de liants hydrauliques. Les produits utilisés, que ce soient des ciments alumineux (Secar™ 80) ou des alumines hydratables (Alphabond™ 100), présentent les meilleurs comportements pour une période d'hydratation d'un jour dans les conditions ambiantes en température et humidité relative (25°C, 40%HR). Les cycles de séchage et de cuisson des bétons ont de même été adaptés en fonction des liants hydrauliques et non hydrauliques utilisés. Les temps et températures de paliers, ainsi que les taux de chauffe,

sont spécifiquement contrôlés dans le cas d'utilisation d'alumine hydratable et d'aluminium métallique.

Les objectifs sur les propriétés thermomécaniques des bétons ont été atteints via l'utilisation de plans expérimentaux portant sur les liants hydrauliques et les liants non hydrauliques. Le critère sur la maximisation des propriétés thermomécaniques a été validé par l'obtention de propriétés thermomécaniques dans les gammes de valeurs fixées ou au-delà. À souligner que les gammes ont été fixées à partir d'études extérieures sur des produits "concurrents".

Les meilleures propriétés mécaniques à haute température ont été obtenues pour des combinaisons d'alumine hydratable (4% ou 5.5%pds), avec ou sans ciment (1.5% ou 0%pds), avec une faible teneur en fumée de silice (1.5%pds) et 6%pds de carbure de silicium.

Les combinaisons d'alumine hydratable et de ciment à haute teneur en alumine se sont révélées très intéressantes au niveau des propriétés mécaniques avant cuisson sans avoir de dégradation des propriétés après cuisson et à haute température. La fumée de silice est apparue comme ayant une influence négative sur les propriétés de coulabilité. Un problème de chimie des surfaces perturbe en effet l'écoulement des particules dans un environnement alumineux, tel que celui du système de l'étude.

D'autres compositions ont permis d'obtenir des informations sur les conditions d'utilisation des autres additifs. Ainsi, les produits de monophosphate d'aluminium ont révélé des effets négatifs dans le système de base. Même une faible teneur (1.5%pds) dégrade les propriétés rhéologiques des compositions en nécessitant des additions d'eau de gâchage excessives, supérieures à 7%pds. Leur utilisation a été proscrite pour la suite de l'étude.

Du côté des liants non hydrauliques, l'aluminium métallique et la magnésie ont été plus difficiles d'utilisation que prévu. L'affinité de l'aluminium sous forme de fines particules avec l'oxygène est si forte qu'il s'oxyde à température ambiante en présence d'eau avec formation exothermique d'hydrogène. Une dégradation des microstructures des bétons en résulte avec apparition d'une forte microporosité. L'utilisation de la magnésie s'est aussi révélée néfaste. L'hydratation d'une magnésie très finement broyée est inévitable lors de la confection des échantillons. Lors de la cuisson des bétons, l'hydrate de magnésie, la brucite, se décompose avec dégagement de vapeur d'eau avec éclatement des microstructures des bétons.

Dans le cas de l'aluminium, une solution a été apportée avec le développement d'un produit d'aluminium neutralisé. Aucune étude plus poussée n'a été réalisée sur l'amélioration des conditions d'utilisation de la magnésie. Une étude minéralogique des compositions contenant une addition de magnésie a pourtant confirmé la présence de spinelle de magnésie. Le potentiel de mélanges contenant des additions de magnésie est donc bien là. Pour résoudre les problèmes d'hydratation de la magnésie on pourrait recommander différentes orientations. La première revient à optimiser la taille des particules pour éviter une trop forte réactivité. Une seconde serait de minimiser les temps de séchage des bétons pour limiter la formation de brucite. Cela semble toutefois difficile à réaliser en considérant les autres liants présents, tels que les alumines hydratables. Une dernière proposition serait d'ajouter directement des formes de spinelle de magnésie.

Le traitement mis en place permettant de rendre inerte l'aluminium vis-à-vis de l'eau a permis d'améliorer les propriétés physiques des bétons avant cuisson. L'utilisation d'aluminium métallique recouvert par un agent hydrophobe permet d'obtenir des porosités après séchage nettement inférieures à celles des produits initiaux, et comparables à celle d'un produit sans addition d'aluminium. Toutefois, les propriétés mécaniques à chaud n'ont pas montré la même amélioration. L'addition directe

d'aluminium traité ou non dans des bétons définis dans le cadre de l'étude n'est, par conséquent, pas vraiment recommandable.

Pour synthétiser l'ensemble des conclusions relatives à l'amélioration des propriétés mécaniques via une optimisation relative des liants hydrauliques et non hydrauliques, l'atteinte du critère d'évaluation sur les résistances mécaniques est confirmée par les valeurs obtenues qui sont supérieures ou égales aux références choisies: modules de rupture avant cuisson entre 8 et 15MPa, modules de rupture à froid après cuisson entre 10 et 18MPa, modules de rupture à 1200°C entre 2 et 10MPa.

En ce qui concerne l'influence de l'andalousite ultrafine sur les propriétés des bétons, la confection de mélanges avec trois niveaux massiques (0%, 4% et 8%pds pour des teneurs totales entre 25 et 33%pds) a mis en évidence différents comportements. Une comparaison avec des mélanges sans andalousite ultrafine a montré que l'andalousite ultrafine est influente essentiellement sur les modules de rupture à 1500°C.

Les modules de rupture mesurés à l'ambiante avant et après cuisson ne sont pas affectés par la quantité d'andalousite ultrafine. Pour les modules de rupture mesurés à 1200°C après cuisson des échantillons à 1500°C, les valeurs sont de même comparables de 0% à 8%pds. Par contre, l'utilisation de 8%pds d'andalousite ultrafine diminue les valeurs des modules de rupture mesurés à 1500°C. Ces valeurs sont toutefois supérieures à la référence commerciale testée dans les mêmes conditions. Il est utile de rappeler que l'objectif de l'étude n'est toutefois pas d'obtenir les meilleures propriétés thermomécaniques possibles, mais de s'affranchir de la méthodologie expérimentale afin de mesurer le plus directement l'influence de l'andalousite sur les propriétés thermomécaniques. En se fixant des minimums élevés pour les résistances mécaniques, l'impact de l'andalousite est plus facile à visualiser.

Une étude approfondie sur la composition minéralogique, chimique et microstructurale a permis de mettre en évidence les différences de comportement entre les deux fractions

massiques d'andalousite ultrafine en comparaison avec la composition sans fraction ultrafine.

L'analyse minéralogique montre bien que plus la teneur initiale en andalousite est grande, plus la teneur finale en mullite est grande, et est supérieure à la quantité proenant de la mullitisation primaire. Cela vient répondre au second critère d'évaluation sur l'aboutissement de l'étude. En prenant en compte les différents types de mullite, primaire, secondaire ou tertiaire (issue de la réaction potentielle directe entre par exemple la fumée de silice et les fines d'alumines), il apparaît toutefois que le potentiel de mullite théorique n'est pas atteint pour des teneurs de 8%pds. À 0%pds et 4%pds, les rapports théoriques Mullite / Alumine sont très proches des rapports théoriques optimaux. Les teneurs en mullite formée sont légèrement inférieures aux teneurs théoriques (rapports Mullite / Alumine expérimentaux pour 0% et 4%pds respectivement de 0.68 et 0.90 pour des rapports théoriques de 0.70 et de 0.92). La déficience en mullite est beaucoup plus importante à 8%pds, rapport expérimental de 1.08 pour un rapport théorique de 1.20.

Grâce à des observations microstructurales (photo 4.20), il apparaît en fait que les microstructures des mélanges contenant 8%pds d'andalousite ultrafine ne sont pas homogènes. La dispersion des particules lors de la confection n'a pas été optimale. Il est possible d'observer de fortes agglomérations distinctes de particules d'alumine et d'andalousite. Ces agglomérations ont alors limité la réaction de mullitisation secondaire laissant une bonne partie de la silice libre provoquant une dégradation des résistances mécaniques à haute température.

La comparaison d'un mélange sans andalousite ultrafine avec un mélange en contenant 4%pds permet non seulement de constater que les propriétés thermomécaniques restent très satisfaisantes (HMOR à 1500°C > 6MPa), mais en plus de souligner le potentiel de la morphologie de la matrice contenant le plus de mullite. Car contrairement au mélange sans andalousite ultrafine, le mélange à 4%pds ne montre pas de liaisons complètement

denses entre les granulats et la matrice. Cela permet d'envisager de bien meilleures propriétés aux chocs thermiques pour de bétons réfractaires.

Avant de conclure sur l'atteinte des critères d'évaluation de la qualité des étapes élémentaires, il est bon de mettre en évidence le degré de confiance que l'on peut porter sur les résultats, permettant de souligner l'effective mise en valeur de l'andalousite dans des bétons à haute teneur en alumine.

Toutes les étapes de caractérisations mécaniques, physiques, chimiques ou minéralogiques ont été réalisées dans le but d'obtenir la plus grande confiance sur la corrélation finale entre la teneur en andalousite et les propriétés mesurées. La méthodologie de confection des bétons a ainsi pris en compte l'homogénéité des échantillons en regard des tests mécaniques et physiques. Les échantillons destinés aux mesures de modules de rupture après cuisson ont été réalisés à partir de blocs de bétons de taille 180x150x64mm, taille bien supérieure à la taille requise pour les tests, 150x25x25mm. Le choix de cette procédure a été justifié par la nécessité de garder les effets de masse lors de la confection des bétons. Les échantillons obtenus sont effectivement plus homogènes (au sens large du terme) et plus représentatifs des propriétés au cœur du matériau. Ceci n'est pas vraiment le cas lorsque les échantillons sont testés bruts de coulage.

De même, les étapes nécessaires à la préparation et au stockage des bétons ont été établies afin d'assurer un minimum de variation sur les conditions entre les différents mélanges. Preuve qualitative en est que les écarts à la moyenne sur les modules de rupture pour les échantillons d'une même composition, et les écarts à la moyenne pour deux mélanges identiques répétés sont de l'ordre de ±0.5MPa pour les modules testés à 1500°C et de ±1.0MPa à 1200°C. Connaissant les variabilités observées en général dans le domaine des matériaux réfractaires, ces valeurs sont satisfaisantes. Le résultat le plus significatif est la bonne reproductibilité des mesures pour un même mélange à base d'aluminium métallique traité.

L'ensemble de ces considérations permet de penser que les mesures de modules de rupture représentent bien la qualité des matrices des compositions. Cela reste toutefois qualitatif.

De même, la mesure finale de mullite présente dans les mélanges après cuisson n'est d'ordre que semi-quantitatif. La détermination de la teneur en mullite réelle n'a pas été recherchée. L'étude minéralogique n'a permis de mettre en valeur qu'un rapport entre les teneurs des phases d'intérêt. Ces rapports permettent toutefois d'estimer l'avancement des diverses réactions de mullitisation.

Pour conclure sur l'ensemble de l'étude, il est maintenant possible d'entrevoir l'avènement de l'andalousite comme matière première dans des bétons à haute teneur en alumine dont les comportements seront au moins similaires à des produits concurrents, tels que les bétons bauxitiques. D'après la présente étude, les compositions de ces bétons peuvent inclure jusqu'à environ 35%pds d'andalousite. La plus grande originalité de cette mise en valeur repose sur l'utilisation de différentes fractions granulométriques d'andalousite et surtout de particules ultrafines. Avec de tels matériaux, il est possible d'enrichir les compositions par la formation in situ de mullite, non seulement primaire, mais surtout secondaire avec des configurations particulières.

5.3 PERSPECTIVES DE L'ÉTUDE

Dans le cadre de ce travail, il est possible d'ouvrir l'horizon de la valorisation de l'andalousite en tant que matière première dans des bétons à haute teneur en alumine. Des développements découlant de la présente étude pourraient être réalisés dans trois voies.

La première voie concerne une optimisation complète des paramètres pour la confection des bétons. Cela comprend une phase d'amélioration de l'approche pratique sur la

granulométrie des compositions avec l'utiliser des distributions adaptées à chaque mélange, en fonction des différentes natures et teneurs des matières premières.

Il faudrait aussi mieux sélectionner les matières premières et les additifs chimiques pour contrôler la rhéologie des mélanges lors de la confection. La sélectivité des matières premières s'applique surtout aux alumines fines calcinées. D'ailleurs aujourd'hui, de nouveaux produits commerciaux sont disponibles permettant non seulement de jouer sur les comportements rhéologiques par effet de taille, mais aussi par effet chimique. C'est le cas des alumines dites dispersives. Cette sélectivité permettrait aussi d'optimiser la réactivité des poudres et d'obtenir de meilleures combinaisons en vue de la mullitisation secondaire. L'amélioration des choix des additifs porterait sur la connaissance et le type de produits le plus efficace en fonction de la combinaison de particules fines, incluant les liants hydrauliques.

La deuxième voie que peuvent prendre de futurs développements est de parfaire la caractérisation mécanique des bétons. Les morphologies obtenues avec la présence de mullite dans la matrice et dans les phases liantes entre la matrice et les granulats sont potentiellement très intéressantes pour les applications sidérurgiques fortement soumises aux chocs thermiques. Par conséquent, il serait pertinent de vérifier ce potentiel par des mesures de résistances aux chocs thermiques. De même, des essais de fluage pourraient confirmer les tendances et les comportements obtenus avec les compositions réalisées.

La troisième voie de valorisation ne concerne plus directement les applications visées dans le cadre de cette étude. Il serait envisageable de présenter une autre démarche de valorisation de l'andalousite en tant que précurseur pour obtenir de la mullite pure, i.e. sans silice. À travers la présente étude, un traitement chimique de lixiviation des grains d'andalousite mullitisés a été mis en place dans le but d'éliminer la silice formée. Dans le cadre de l'étude, ce traitement a permis de caractériser la morphologie des cristaux de mullite après transformation. On peut facilement envisager d'autres types d'application pour les produits obtenus.

La lixiviation de gros grains mullitisés permet effectivement d'obtenir des grains de taille millimétrique avec une porosité de taille micrométrique. Ce genre de morphologie pourrait être utile par exemple pour des systèmes de filtration. D'autre part, une extension du traitement chimique proposé pourrait aussi permettre d'obtenir des produits de mullite pure de taille micrométrique, voire submicronique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AGRELL. S.O.. SMITH. J.V. (1960). Cell dimensions. solid solution. polymorphism. and identification of mullite and sillimanite. J. Am. Ceram. Soc.. Vol.43. 69-76.

AKSAY. I.A.. PASK. J.A. (1974). The silica-alumina system: stable and metastable equilibria at 1.0 atmosphere. Science. American Association for the Advancement of Science. Vol.183. N°4120. 69-71.

AKSAY. I.A.. PASK. J.A. (1975). Stable and metastable equilibria in the system SiO_2-Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc.. Vol.58. N°11-12. 507-512.

ANGEL. R.J.. PREWITT. C.T. (1986). Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure. Am. Mineral.. Vol. 71. N°11-12. 1476-1482.

ARAMAKI. S.. ROY. R. (1962). Revised phase diagram for the system Al_2O_3-SiO_2. J. Am. Ceram. Soc.. Vol.45. N°5. 229-242.

ASTM. C133. (1994). Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories. Annual Book of ASTM Standards. Vol.15.01.

ASTM. C230. (1997). Standard specification for flow table for use in tests of hydraulic cement. Annual Book of ASTM Standards. Vol.4.01.

ASTM. C401. (1995). Standard classification of alumina and alumina-silicate castable refractories. Annual Book of ASTM Standards. Vol.15.01.

ASTM. C467. (1997). Standard classification of mullite refractories. Annual Book of ASTM Standards, Vol.15.01.

ASTM. C583. (1980). Standard test method for modulus of rupture of refractories materials at elevated temperatures. Annual Book of ASTM Standards, Vol.15.01.

ASTM C860. (1991). Standard practices for determining and measuring consistency of refractory concretes. Annual Book of ASTM Standards, Vol.15.01. Philadelphia.

ASTM. C1256. (1996). Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio for advanced ceramics by impulse excitation of vibration. Annual Book of ASTM Standards, Vol.15.01. Philadelphia.

AZIZIAN. F. (1996). Alumina binder for no-cement castables. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, 24-25 Sept., 189-192.

BALMORI-RAMIREZ. H., SALVADOR-MORALES. A. (1997). Effect of seeding on α-Al_2O_3 powder formation from bayerite and boehmite. Key Engineering Materials, Vols.132-136, 69-72.

BALMORI-RAMIREZ, H., TORRES-TORRES, E., BRADT, R.C. (1999). Decomposition and sintering of attrition-milled andalusite. Proceedings of the 3rd International Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, CIMM, Québec City, Qc, Canada, Aug. 22-26, 233-247.

BANERJEE. L.N., SENGUPTA. U., MUKHOPADHYAY. S.K., BASU. R.K. (1995). Development of chemical free high purity zero-cement castable. Proceedings of UNITECR'95 Congress, Technical Association of Refractories, Kyoto (Japan), Vol.2, 245-252.

BANNENBERG, N. (1994). Interactions of refractory material and steel and their influence on steel cleanliness. Proceedings of the 37th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, Oct. 6-7, 17-34.

BARSOUM, M.W. (1997). Fundamentals of Ceramics, Materials Science and Engineering Series. Mcgraw-Hill, 391-438.

BATDORF, S.B., CROSE, J.G. (1974). A statistical theory for the fracture of brittle structures subjected to nonuniform polyaxial stresses. J. Appl. Mech., Transactions of the ASME.

BAUDIN, C., OSENDI, M.I., De AZA, S. (1992). Mullite materials from 3:2 alumina-silica gel. Part I: Green processing and porosity. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.10, 393-398.

BAUDIN, C., OSENDI, M.I., DESCAMPS, P., CAMBIER, F. (1997). High temperature mechanical properties and creep behaviour of different mullites. Key Engineering Materials, Vols.132-136, 591-594.

BRADT, R.C., CUNHA, F.N., RESENDE, W.S. (1999). Synthetic magnesium aluminate spinel from natural raw materials. Proceedings of the 35th Annual Symposium on Refractories, The American Ceramic Society, St.Louis (MI), March 26.

BUDNIKOV, P.P., KESHISHYAN, T.N., VOLKOVA, A.V. (1963). A study of the effect of minor additives on the kinetics of mullite formation at high temperatures. Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol.36, N°5, 1064-1068.

BUHR, A., KOLTERMANN, M. (1996). Neue feuerfeste Roh- und Werkstoffe mit mehr als 60% Al_2O_3-Entwicklungrichtungen und Versuche in Torpedo- und Stahlgiesspfannen. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, 24-25 Sept., 161-165.

BURNHAM. C.W.. BUERGER. M.J. (1961). Refinement of the crystal structure of andalusite. Zeitschrift für Kristallographie. Vol.115. 269-290.

CALDERON-MORENO. J.M.. TORRECILLAS. R. (1997). High temperature creep of polycrystalline mullite. Key Engineering Materials. Vols.132-136. 587-590.

CAPMAS. A.. MÉNÉTRIER-SORRENTINO. D. (1989). The effect of temperature on the hydration of calcium aluminate cement. Proceedings of UNITECR'89. Anaheim. CA. Nov.1-4. 1157-1170.

CHAKRAVORTY. A.K.. GHOSH. D.K. (1991). Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase. J. Am. Ceram. Soc.. Vol.74. N°6. 1401-406.

CHATTERJI. S. (1976). Drying shrinkage of cement paste and concrete: a reappraisal of the measurement technique and its significance. Cement and Concrete Research. Vol.6. N°1. 145-148.

CHAUDHURI. S.P. (1987). Melting/decomposition of mullite: Incongruent or congruent? I. Phase equilibria of the system Al_2O_3-SiO_2. Ceramics International. Vol.13. 167-175.

CHEN. K.J.. LEE. T.F.. CHANG. H.Y.. KO. Y.C. (1982). Thermal expansion of aluminosilicate refractory brick. Am. Ceram. Soc. Bull.. Vol.61. N°8. 866-71.

CIOCEA. N.C.. BERTALAN. V.. MIHALACHE. F.. BARBARESSO. C.R. (1997). Mullite refractory castables with low and ultra-low cement content. Proceedings of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society. Key Engineering Materials. Vol.132-136. N°3. 1806-09.

CIOCEA, N., TOMA, N., STOLERIU, S. (1999a). Comparative properties of some refractory concretes with normal, low and ultra-low cement content. Bristish Ceramic Proceedings, The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Vol.1, N°60, 263-264.

CIOCEA, N., TOMA, N., STOLERIU, S. (1999b). Corundum-spinel refractory castables with or without cement. Bristish Ceramic Proceedings, The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Vol.1, N°60, 269-270.

COTTIN, B. (1971a). Étude au microscope électronique de pâtes de ciment alumineux hydratées en C_2AH_8 et en CAH_{10}. Cement and Concrete Research, Vol.1, N°2, 177-186.

COTTIN, B. (1971b). Cinétique d'hydratation des ciments alumineux en CAH_{10} et C_2AH_8 en microscopie électronique. Cement and Concrete Research, Vol.1, N°3, 273-284.

DAVIS, R.F., PASK, J.A. (1972). Diffusion and reaction studies in the system Al_2O_3-SiO_2. J. Am. Ceram. Soc., Vol.55, N°10, 525-531.

De AZA, A.H., PENA, P., De AZA, S. (1999). Ternary system Al_2O_3-MgO-CaO: I. Primary phase field of crystallisation of spinel in the subsustem $MgAl_2O_4$-$CaAl_4O_7$-CaO-MgO. J. Am. Ceram. Soc., Vol.82, N°8, 2193-203.

De JONG, R., FRANKEN, M., TAMIS, P. (1995). Selection of castables used in iron and steel production. Proceedings of UNITECR'95, Kyoto, Japan, Nov. 19-22, Vol.2, 262-269.

DOKKO, P.C., PASK, J.A., MAZDIYASNI, K.S. (1977). High-temperature mechanical properties of mullite under compression. J. Am. Ceram. Soc., Vol.60, N°3-4, 150-155.

EPICIER, T. (1991). Benefits of high-resolution electron microscopy for the structural characterization of mullites. J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, N°10, 2359-66.

ERIKSSON, G., PELTON, A.D. (1993). Critical evaluation and optimization of thermodynamic properties and phase diagram of the $CaO-Al_2O_3$, $Al_2O_3-SiO_2$ and $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ systems. Metallurgical Transactions B, Vol.24B, 807-815.

FISCHER, R.X., SCHNEIDER, H., VOLL, D. (1996). Formation of alumina rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.16, 109-113.

FUNK, J.E., DINGER, D.R. (1997). Predictive process control of crowded particulate suspensions: applied to ceramic manufacturing. Kluwer Academic Publishers, Second Printing.

GRIFFEN, D.T. (1992). Silicate Crystal Chemistry, Oxford University Press, Oxford, Ch. 6, 242-244.

GRUSZCZYNSKI, J., JONAS, S., WALASEK, E., SASOWSKI, W. (1994). Modification of the corundum refractory by CVC impregnation with SiC and Si_3N_4. Proceedings of the 37th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, Oct. 6-7, 89-92.

HALING, S., McCONNELL, R.W., FULLINGTON, A., VICE, C., MOORE, D., RUHS, D.V., MARRA, R.A. (1998). New reactive aluminas for calcia-free, low moisture, self-leveling castables. Paper presented at the 100th American Ceramic Society Meeting and Exposition, May 2-5.

HASSELMAN, D.P.H., DONALDSON, K.Y., VENKATESWARAN, A. (1992). Observations on the role of cracks in the non-linear deformation and fracture behavior of

polycrystalline ceramics. Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.10, Ed. by R.C.Bradt et al., Plenum Press, New York, 493-507.

HELLER, L. (1962). The thermal transformation of pyrophyllite to mullite. Am. Mineral., Vol.47, 156-157.

HENDERSON, R.J., CHANDLER, H.W. (1997). The non-linear mechanical behaviour of high performance refractories. Key Engineering Materials, Vols.132-136, 504-507.

HEY, A., GREGORY, S.J., HUTCHESSON, G.S., PICKARD, D.M., TAYLOR, D.S., TOMLINSON, S.B. (1996). Applications of engineered castable systems to refractory linings in the steel industry. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, Sept. 24-25, 104-107.

HILDMANN, B.O., SCHNEIDER, H., SCHMÜCKER, M. (1996). High temperature behaviour of polycrystalline aluminosilicate fibers with mullite bulk composition. II. Kinetics of Mullite Formation. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.16, 287-292.

HILLIG, W.B. (1993). A methodology for estimating the mechanical properties of oxides at high temperatures. J. Am. Ceram. Soc., Vol.76, N°1, 128-138.

HOLZ, D., PAGEL, S., BOWEN, C., WU, S., CLAUSSEN, N. (1996). Fabrication of low-to-zero shrinkage reaction-bonded mullite composites. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.16, 225-260.

HONG, S.-H., MESSING, G.L. (1997). Mullite transformation kinetics in P_2O_5-, TiO_2- and B_2O_3-doped aluminosilicate gels. J. Am. Ceram. Soc., Vol.80, N°6, 1551-1559.

HORIBE, T., KUWABARA, S. (1967). Thermo-analytical investigation of phase equilibria in the Al_2O_3-SiO_2 system. Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.40, N°4, 972-982.

HOWALD. R.A.. ELLEZER. I. (1978). Thermodynamic properties of mullite. The Journal of Physical Chemistry, Vol.82. N°20. 2199-2204.

HUNDERE. A.M.. MYHRE. B. (1997). Substitution of reactive alumina with microsilica in low cement and ultra low cement castables. Part II: The effect of temperature on hot properties. Proceedings of UNITECR'97. New Orleans. LA. Nov. 4-7. Vol.1. 91-100.

HWANG. K.H. OH. K.D.. BRADT. R.C. (1997). In-situ spinel bond formation (expansion/contraction) during firing. Proceedings of UNITECR'97. New Orleans. LA. Nov. 4-7. Vol.3. 1575-1580.

ILDEFONSE. J.-P.. BOUCHETOU. M.L.. GABIS. V.. RIGAUD. M.. REBOUILLAT. L.. DANIELLOU. P.. DUBREUIL. P. (1998). Microstructure and related properties of mullite occuring on heating of andalusite made refractories. Poster submitted during the 9th SIMCER. Italy. Oct.5-8.

ILER. R.K. (1979). The Chemistry of Silica. John Wiley & Sons. NY.

ISHIKAWA. M. (1993). The effect of shape of aggregates on fracture mechanical properties of monolithic refractories. Taïkabutsu Overseas. Vol.13. N°2. 35-38.

JAIN. D.C. (1994). A comparison of M60. R60. K57. A3000 KA. KF and kyanite in ultra low cement castable and brick. C.E.Minerals. Rapport interne.

JAIN. D.C. (1997). Annual minerals review: Mullite. Am. Ceram. Soc. Bull.. Vol.76. N°6. 118-121.

JANTZEN. C.M. (1997). Method for dissolution and stabilization of silica-rich fibers. U.S. Patent. number 5,686,365, Nov. 11.

JANTZEN, C.M., SCHAWHN, D., SCHELTEN, J., HERMAN, H. (1981). The SiO_2-Al_2O_3 system. Part 1. Later stage spinodal decomposition and metastable immiscibility. Physics and Chemistry of Glasses, Vol.22, N°5, 122-137.

JOHANSEN, V., ANDERSEN, P.J. (1991). Particle packing and concrete properties. Materials Science of Concrete II, Ed. J. SKALNY and S. MINDESS, Am. Ceram. Soc inc., Westerville, OH, 111-147.

JOHNSON, S., PASK, J.A., (1982a). Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al_2O_3-SiO_2 mixtures. Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.61, N°8, 838-842.

JOHNSON, S.M., PASK, J.A., MOYA, J.S. (1982b). Influence of impurities on high-temperature reactions of kaolinite. J. Am. Ceram. Soc., Vol.65, N°2, 31-35.

KAWAMOTO, E., IWAMOTO, T. CHIHARA, K., YAMADA, I., KOGISO, M. (1996). Improvement of roof block for E.A.F. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, Sept. 24-25, 56-59.

KLUG, F.J., PROCHAZKA, S., DOREMUS, R.H. (1987). Alumina-silica phase diagram in the mullite region. J. Am. Ceram. Soc., Vol.70, N°7, 750-59.

KNIERIM, B., DOCKIER, D., MATHIEU, P., LECLERCQ, M. (1996). Concept et évaluation d'un fond monolithique d'une poche acier de 300 tonnes de capacité. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, Sept. 24-25, 22-25.

KONDO, T., EBATA, A., MORI, J., TORITANI, Y., TANAKA, S. (1997). Relationship between setting time and additives in castables. Taïkabutsu Overseas, Vol.17, N°2, 47-52.

KRIECHBAUM, G.W., GNAUCK, V., LAURICH, J.O., STINNESSEN, I., ROUTSCHKA, G., VAN DER HEIJDEN, J. (1996). The matrix advantage system, a new approach to low moisture LC selfleveling alumina and alumina spinel castables. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, Sept. 24-25, 211-218.

KYODEN, H., ICHIKAWA, K., HAMAZAKI, Y., KANESHIGE, T. (1985). Effect of grain shape on rheological properties (Part 2). Taïkabutsu Overseas, Vol.5, N°4, 26-29.

LAM, K-Y., COTTERELL, B., PHUA, S-P. (1991). Statistics of flaw interaction in brittle materials. J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, N°2, 352-357.

LI, T. (1999). Present situation and development of refractories for blast furnace trough in Baosteel. Proceedings of UNITECR'99, Berlin, Germany, Sept. 6-9, 148-150.

MA, W., BROWN, P.W. (1999). Mechanisms of reaction of hydratable aluminas. J. Am. Ceram. Soc., Vol.82, N°2, 453-456.

MacDOWELL, J.F., BEALL, G.H. (1969). Immiscibility and crystallization in Al_2O_3-SiO_2 glasses. J. Am. Ceram. Soc., Vol.52, N°1, 17-25.

MAH, T., MAZDIYASNI, K.S. (1983). Mechanical properties of mullite. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, N°10, 699-703.

MARGETSON, J., COOPER, N.R. (1984). Brittle material design using three paramter Weibull distributions. Probabilistic Methods in the Mechanics of Solids and Structures. Edited by Eggwertz S. and Lind N.C. Symposium, Stockholm, Sweden, Jun. 19-24, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 253-262.

MATHIEU, A., CAPMAS, A., BAYOUX, J.P., RICHON, D. (1993). Calcium aluminates cement and reactive alumina. Proceedings of UNITECR'93, São Paulo (Brazil), Oct. 31-Nov. 3, 672-682.

MATSUO, Y., MINAMISAWA, K., YASUDA, K., KIMURA, S. (1993). Crack propagation behavior on mullite/fused silica interface. Taïkabutsu Overseas, Vol.13, N°1, 15-20.

McCONNELL, J.D.C., HEINE, V. (1985). Incommensurate structure and stability of mullite. Physical Review B, Vol.31, N°9, 6140-6142.

McCRACKEN, W.H., KENDALL, T. (1996). Andalusite review 1995. Industrial Minerals, Vol.6, 53-54.

MIHASHI, H. (1984). Stochastic approach to study the fracture and fatigue of concrete. Probabilistic Methods in the Mechanics of Solids and Structures. Edited by Eggwertz S. and Lind N.C. Symposium, Stockholm, Sweden, Jun. 19-24, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 307-317.

MÖHMEL, S., GESSNER, W., OLIEW, G., RETTEL, A., SEYDEL, R. (1991). Investigations on the hydration behaviour of clinker phases of high alumina cements. Proceedings of UNITECR'91, Aachen (Germany), Sept. 23-26, 214-217.

MONK, D.J., SOANE, D.S., HOWE, R.T. (1994a). Hydrofluoric acid etching of silicon dioxide sacrificial layers. I Experimental observations. J. Electrochem. Soc., Vol.141, N°1, 264-269.

MONK, D.J., SOANE, D.S., HOWE, R.T. (1994b). Hydrofluoric acid etching of silicon dioxide sacrificial layers. II Modeling. J. Electrochem. Soc., Vol.141, N°1, 270-274.

MORIMOTO. N.. NAKAJIMA, Y.. KITAMURO, M. (1990). Modulated structure and vacancy ordering in mullite. Ceramic Transactions, Vol. 6. Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by Sömiya S., Davis, R.F., Pask, J.A. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 115-124.

MYHRE, B. (1991). Development of a bauxite based ultra-low cement castable. Elkem Materials. Paper presented at the "Institute of Ceramics". Convention 1991 Oxford, April.

MYHRE, B. (1993). Hot strength and bond-phase reactions in low and ultralow-cement castables. Proceedings of UNITECR'93, São Paulo (Brazil), Oct. 31-Nov. 3, 583-595.

MYHRE, B. (1994). Strength development of bauxite based ultralow-cement castables. Am. Ceram. Soc. Bull., Vol.73, N°5, 68-73.

MYHRE, B., HUNDERE, A.M. (1996). On the influence of superfines in high alumina castables. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, Sept. 24-25, 184-188.

MYHRE, B., HUNDERE, A.M. (1997). Substitution of reactive alumina with microsilica in low cement and ultra low cement castables. Part I: Properties related to installation and demoulding. Proceedings of UNITECR'97, New Orleans, LA, Nov. 4-7, 43-52.

NILSEN, K.J., WIEMER, A.W. (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Ed. by Weimer A.W., Chapman & Hall, London, 479-498.

NISHI, K., HOSOKAWA, K., UTO, S. (1995). Phosphate bonded castable. Proceedings of UNITECR'95, Technical Association of Refractories, Kyoto, Japan, Vol.2, 237-244.

NOZAWA. K.. SATO. M.. SASAGAWA. Y.. YAMAMOTO. M. (1997). The effects of alumina cement on the explosion of castables. Taïkabutsu Overseas. Vol.17. N°2. 41-46.

ODANAKA. S.. NAKASHIMA. K.. TOH. M.. NAGATA. H. (1990). Effect of alumina fine powder and silica flour addition on fluidity of castable refractories. Taïkabutsu Overseas. Vol.10. N°1. 35-37.

ODEGARD. C.. MYHRE. B.. HUNDERE. A.M.. SANDBERG. B. (1998). Mullite-bonded castable with andalusite as aggregate. Proceedings of the 41st International Colloquium on Refractories. Eurogress Aachen. Sept. 29-30. 119-122.

OHIRA. H.. ISMAIL. M.G.M.U.. YAMAMOTO. Y.. AKIBA. T.. SOMIYA. S. (1996). Mechanical properties of high purity mullite at elevated temperatures. J. Eur. Ceram. Soc.. Vol.16. 225-229.

OHNISHI. H.. MAEDA. K.. NAKAMURA. T.. KAWANAMI. T. (1990). High temperature mechanical properties of mullite ceramics. Ceramic Transactions. Vol. 6. Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by Sömiya S.. Davis. R.F.. Pask. J.A. Am. Ceram. Soc.. Westerville. OH. 605-612.

OKADA. K.. OTSUKA. N. (1986a). Characterization of the spinel phase from SiO_2-Al_2O_3 xerogels and the formation process of mullite. J. Am. Ceram. Soc.. Vol.69. N°9. 652-656.

OKADA. K.. OTSUKA. N.. OSSAKA. J. (1986b). Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. J. Am. Ceram. Soc.. Vol.69. N°10. C251-C253.

OKADA, T., YAGI, J., HAYASHI, A., KAWAMURA, T., YASUI, K., KUROKI, S. (1998). Improvement of castable refractories for top bubbling lances. Taïkabutsu Overseas, Vol.18, N°1, 33-37.

OSENDI, M.I., BAUDIN, C. (1996). Mechanical properties of mullite materials. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.16, 217-224.

OSENDI, M.I., BAUDIN, C., De AZA, S. (1992). Mullite materials from 3:2 alumina-silica gel. Part II: Microstructural evolution. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.10, 399-403.

OUCHI, T., SASAKI, T., HARADA, T., ANDO, H., YAMATO, T., NIIZAKI, T. (1998). Development of a joint packing material containing surface-coated aluminum powder. Taïkabutsu Overseas, Vol.18, N°4, 56.

PANNHORST, W., SCHNEIDER, H. (1978). The high-temperature transformation of andalusite (Al_2SiO_5) into 3/2-mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) and vitreous silica (SiO_2). Mineralogical Magazine, Vol.42, N.°6, 195-198.

PASK, J.A. (1990). Critical review of phase equilibria in the Al_2O_3-SiO_2 system. Ceramic Transactions, Vol. 6. Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by Sömiya S., Davis, R.F., Pask, J.A. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1-13.

PASK, J.A. (1996). Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the Al_2O_3-SiO_2 system. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.16, 101-108.

PERETZ, I., BRADT, R.C. (1990). Andalusite derived mullite-matrix refractories. Ceramic Transactions, Vol. 6. Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by Sömiya S., Davis, R.F., Pask, J.A. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 613-633.

POIRIER. J. (1996). Recent tendencies in refractories in relation with service conditions in the steel industry. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories. Eurogress. Aachen. Germany. Sept. 24-25. 6-16.

PUTNIS. A. (1992a). Introduction to Minerals Sciences. Cambridge University Press. 269-270.

PUTNIS. A. (1992b). Introduction to Minerals Sciences. Cambridge University Press. 433.

RAFANIELLO. W. (1997). Carbide. Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Ed. by Weimer A.W.. Chapman & Hall. London. 43-73.

RAHMAN. S.H.. STROTHENK. S.. PAULMANN. C.. FEUSTEL. U. (1996). Interpretation of mullite real structure via inter-vacancy correlation vectors. J. Eur. Ceram. Soc.. Vol.16. 177-186.

RICHARDSON. S.W.. GILBERT. M.C.. BELL. P.M. (1969). Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria: The aluminum silicate triple point. Am. J. Sci.. Vol.267. 259-272.

RICHTER. T. VEZZA. T. (1996). Advantages and disavantages of cement free castables. Proceedings of the 39th International Colloquium on Refractories. Eurogress. Aachen. Germany. Sept. 24-25. 98-100.

RISBUD. S.H. (1990). Revisiting metastable immiscibility and structure in silica-alumina glasses. Ceramic Transactions. Vol. 6. Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by Sömiya S.. Davis. R.F.. Pask. J.A. Am. Ceram. Soc.. Westerville. OH. 61-71.

RISBUD. S.H.. PASK. J.A. (1977). Calculated thermodynamic data and metastable immiscibility in the system SiO_2-Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc., Vol.60. N°9-10. 418-424.

RISBUD. S.H.. PASK. J.A. (1978a). Mullite crystallization from SiO_2-Al_2O_3 melts. J. Am. Ceram. Soc.. Vol.61. N°1-2. 63-67.

RISBUD. S.H.. PASK. J.A. (1978b). SiO_2-Al_2O_3 metastable phase equilibrium diagram without mullite. Journal of Materials Science, Vol.13. 2449-2454.

ROY. J.M.. HUGHES. K. (1994). The effect of reactive alumina on reduced cement castable properties. Proceedings of the 37th International Colloquium on Refractories. Eurogress. Aachen. Germany. Oct. 6-7. 223-227.

ROY. R. (1990). The Al_2O_3-SiO_2 phase diagram: metastability and order-disorder. Ceramic Transactions. Vol. 6. Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by Sömiya S.. Davis. R.F.. Pask. J.A. Am. Ceram. Soc.. Westerville. OH. 45-50.

RÜSCHER. C.H.. SCHRADER. G.. GÖTTE. M. (1996). Infra-red spectroscopy investigation in the mullite field of composition: $Al_2(Al_{2-2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$ with $0.55>x>0.25$. J. Eur. Ceram. Soc.. Vol.16. 169-175.

SAAFELD.H.. GUSE. W. (1990). Mullite single crystal growth and characterization. Ceramic Transactions. Vol. 6. Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by Sömiya S.. Davis. R.F.. Pask. J. Am. Ceram. Soc.. Westerville. OH. 73-101.

SACKS. M.D.. WANG. K.. SCHEIFFELE. G.W.. BOZKURT. N. (1997). Effect of composition on mullitization behavior of α-alumina/silica microcomposite powders. J. Am. Ceram. Soc.. Vol.80. N°3. 663-72.

SADANAGA, R., TOKONAMI, M., TAKEUCHI, Y. (1962). The structure of mullite, $2Al_2O_3.SiO_2$, and relationship with the structures of sillimanite and andalusite. Acta. Cryst., Vol.15, 65-68.

SAITO, Y., TAKEI, T., HAYASHI, S., YASUMORI, A., OKADA, K. (1998). Effects of amorphous and crystalline SiO_2 additives on γAl_2O_3-to-α-Al_2O_3 phase transitions. J. Am. Ceram. Soc., Vol.81, N°8, 2197-200.

SALES, M., ALARCON, J. (1996). Synthesis and phase transformations of mullites obtained from SiO_2-Al_2O_3 gels. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.16, 781-789.

SALJE, E.K.H. (1993). On the kinetics of partially conserved order parameters: a possible mechanism for pattern formation. J. Phys.: Condens. Matter, Vol.5, 4775-4784.

SALJE, E.K.H., WRUCK, B., THOMAS, H. (1991). Order-parameter saturation and low-temperature extension of Landau theory. Z. Phys. B – Condensed Matter, Vol.82, N°3, 399-404.

SARUHAN, B., ALBERS, W., SCHNEIDER, W., KAYSSER, W.A. (1996). Reaction and sintering mechanisms of mullite in the system cristobalite/α-Al_2O_3 and amorphous SiO_2/α-Al_2O_3. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.16, 1075-1081.

SCHARFF, R. (1999). Reactive refractory aluminas. 35th Annual Symposium on Refractories, St.Louis Section of The American Ceramic Society, St.Louis, MI, March 26.

SCHNEIDER, H., EBERHARD, E. (1990). Thermal expansion of mullite. J. Am. Ceram. Soc., Vol.73, N°7, 2073-76.

SCHNEIDER, H., FISCHER, R.X., VOLL, D. (1993). Mullite with lattice constant a>b. J. Am. Ceram. Soc., Vol.76, N°7, 1879-81.

SCHNEIDER, H., MAJDIC, A. (1979). Kinetics and mechanism of the solid-state high-temperature transformation of andalusite (Al_2SiO_5) into 3/2-mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) and silica (SiO_2). Ceramurgia International, Vol.5, N°1, 31-36.

SCHNEIDER, H., MAJDIC, A. (1981). Preliminary investigations on the kinetics of the high-temperature transformation of sillimanite to 3/2-mullite and comparison with the behavior of andalusite and kyanite. Science of Ceramics, Vol.11, 191-196.

SCHNEIDER, H., OKADA, K., PASK, J.A. (1994). Mullite and Mullite Ceramics, ed. John Wiley & Sons, Inc., NY, 105-108.

SENTLER, L. (1984). The statistical theory of brittle fracture applied on concrete. Probabilistic Methods in the Mechanics of Solids and Structures. Edited by Eggwertz S. and Lind N.C. Symposium, Stockholm, Sweden, June 19-24, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 319-328.

SOLAK, R.J., SMITH, L., EITEL, W. (1995). Endless ladle lining system; it's not just another castable. 53rd Electric Furnace Conference Proceedings, Iron & Steel Society, Orlando, Fl., Nov. 12-15, Vol.53, 395-397.

SONUPARLAK, B., SARIKAYA, M., AKSAY, I.A. (1987). Spinel phase formation during the 980° exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. J. Am. Ceram. Soc., Vol.70, N°11, 837-842.

SRINIVASAN, M., RAFANIELLO, W. (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Ed. by Weimer A.W., Chapman & Hall, London, 3-41.

STARNAWSKA-GAWEDA. K., ADAMCZYK, C. (1994). Industrial experience with monolithic lance used for argon injection and steel desulphurization in Huta Katowice Steelworks. Proceedings of the 37th International Colloquium on Refractories, Eurogress, Aachen, Germany, Oct. 6-7, 105-107.

STROTHMANN, M., HÜBNER, H., RENDTEL, A., PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A., MARGARIDO, A.P., NORONHA, R.T., PAGLIOSA, C., MATTOS, U. (1995). High-temperature performance of cement-free and low-cement alumina castables. Proceedings of UNITECR'95, Technical Association of Refractories, Kyoto, Japan, Vol.1, 343-350.

TAKAMORI, T., ROY, R. (1973). Rapid crystallization of SiO_2-Al_2O_3 glasses. J. Am. Ceram. Soc., Vol.56, N°12, 639-644.

TATTERSALL, G.H., BANFILL, P.F.G. (1983). The Rheology of Fresh Concrete. Pitman Books Limited, Boston, Mass.

TAYLOR, W.H. (1929). The structure of andalusite, Al_2SiO_5. Z. Krist., N°71, 205-18.

VANCE, M.W., MOODY, K.J. (1995a). Use of hydratable alumina binders in refractory compositions and related applications. Paper presented at the 97th A.Cer.S. Annual Meeting and Exposition, May 1, Cincinnaty, Ohio.

VANCE, M.W., MacZURA, G., KREICHBAUM, G.W. (1995b). Influence of spinel additives on the performance of steelplant castables. 53rd Electric Furnace Conference Proceedings, Iron & Steel Society, Orlando, Fl., Nov. 12-15, Vol.53, 351-363.

VENKATESWARAN, A., DONALDSON, K.Y., HASSELMAN, D.P.H. (1988). Role of intergranular damage-induced decrease in Young's modulus in the nonlinear

deformation and fracture of an alumina at elevated temperatures. J. Am. Ceram. Soc., Vol.71, N°7, 565-576.

VEZZA, T.F. (1998). Hydraulically-bonded monolithic refractories containing a calcium oxide-free binder comprised of a hydratable alumina source and magnesium oxide. Office de la Propriété Intellectuelle du Canada, Demande-Application N°2,218,795.

WACHTMAN, J.B.Jr., TEFFT, W.E., LAM, D.G.Jr., APSTEIN, C.S. (1961). Exponential temperature dependence of Young's modulus for several oxides. Phys. Rev., Vol.122, 1754-59.

WATANABE, K., ISHIKAWA, M., WAKAMATSU, M. (1989). Rheology of castable refractories. Taïkabutsu Overseas, Vol.9, N°1, 41-53.

WELBERRY, T.R., BUTLER, B.D. (1996). Local structural information of mullite obtained from diffuse X-ray scattering. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.16, 187-193.

WELCH, J.H. (1960). Observations on composition and melting behavior of mullite. Trans. Intern. Ceram. Congr., 7th, London, 197-206.

WHITE, P., FLETCHER, N.C., REEVES, T.D. (1991). Use of fume silica and other ultrafine particles in low cement castables. Proceedings of UNITECR'91, Aachen (Germany), Sept.23-26, 259-263.

WONG, L.L., HILL, J.L. (1991). The effect of curing and drying method on the abrasion loss of phosphate-bonded plastics. Proceedings of UNITECR'91, Aachen (Germany), Sept. 23-26, 276-280.

WU, S., CLAUSSEN, N. (1991). Fabrication and properties of low-shrinkage reaction-bonded mullite. J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, N°10, 2460-63.

WU, S., HOLZ, D., CLAUSSEN, N. (1993). Mechanisms and kinetics of reaction-bonded aluminum oxide ceramics. J. Am. Ceram. Soc., Vol.76, N°4, 970-80.

YALDRAM, K., BINDER, K. (1991). Unmixing of binary alloys by a vacancy mechanism of diffusion: a computer simulation. Z.Phys.B, Cond. Matter, Vol.82, N°3, 405-18.

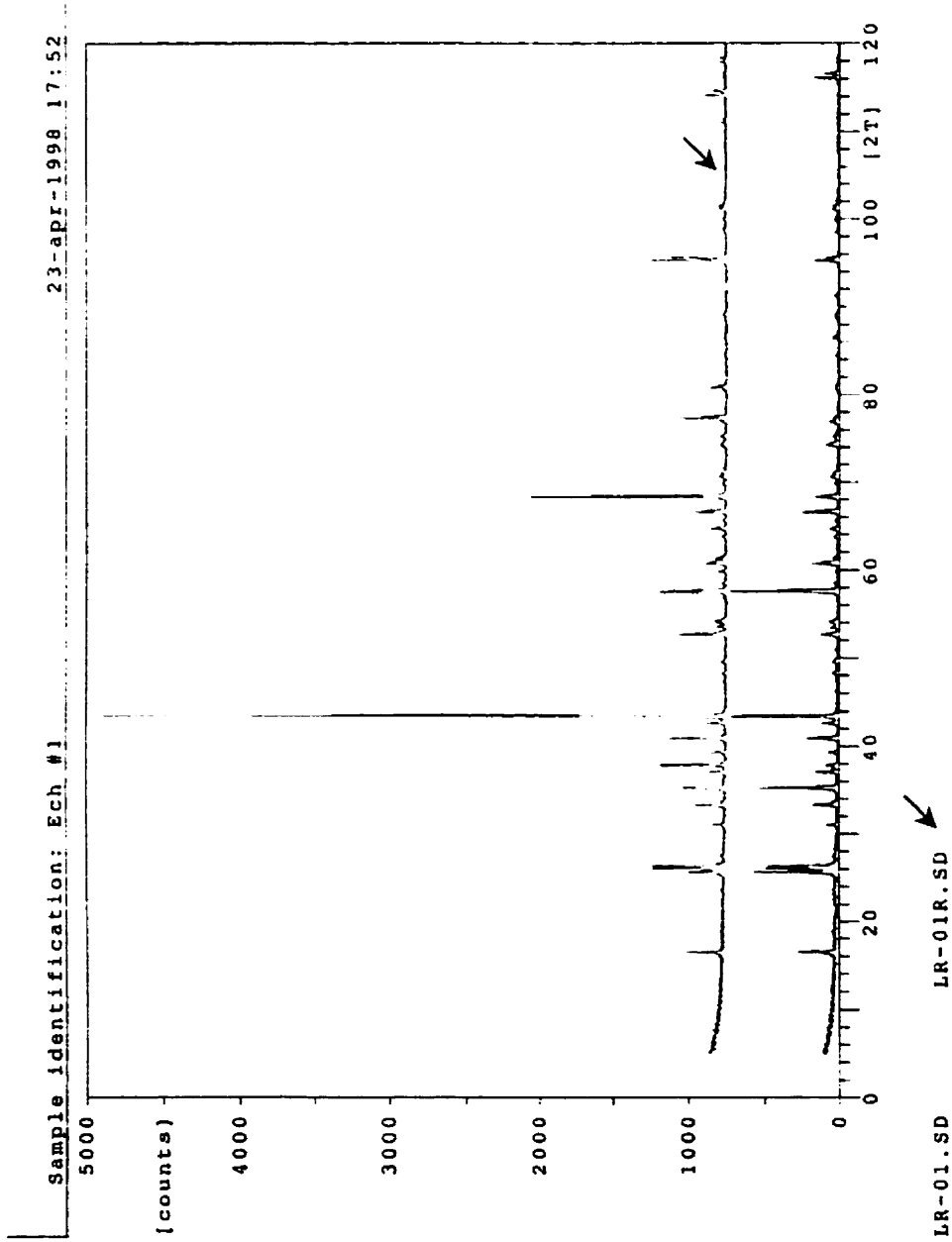
YOLDAS, B.E. (1990). Mullite formation from aluminum and silicon alkoxides. Ceramic Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by Sömiya S., Davis, R.F., Pask, J.A. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 255-261.

YORITA, E. (1989). Phosphate bonded castable refractories. Taïkabutsu Overseas, Vol.9, N°1, 26-31.

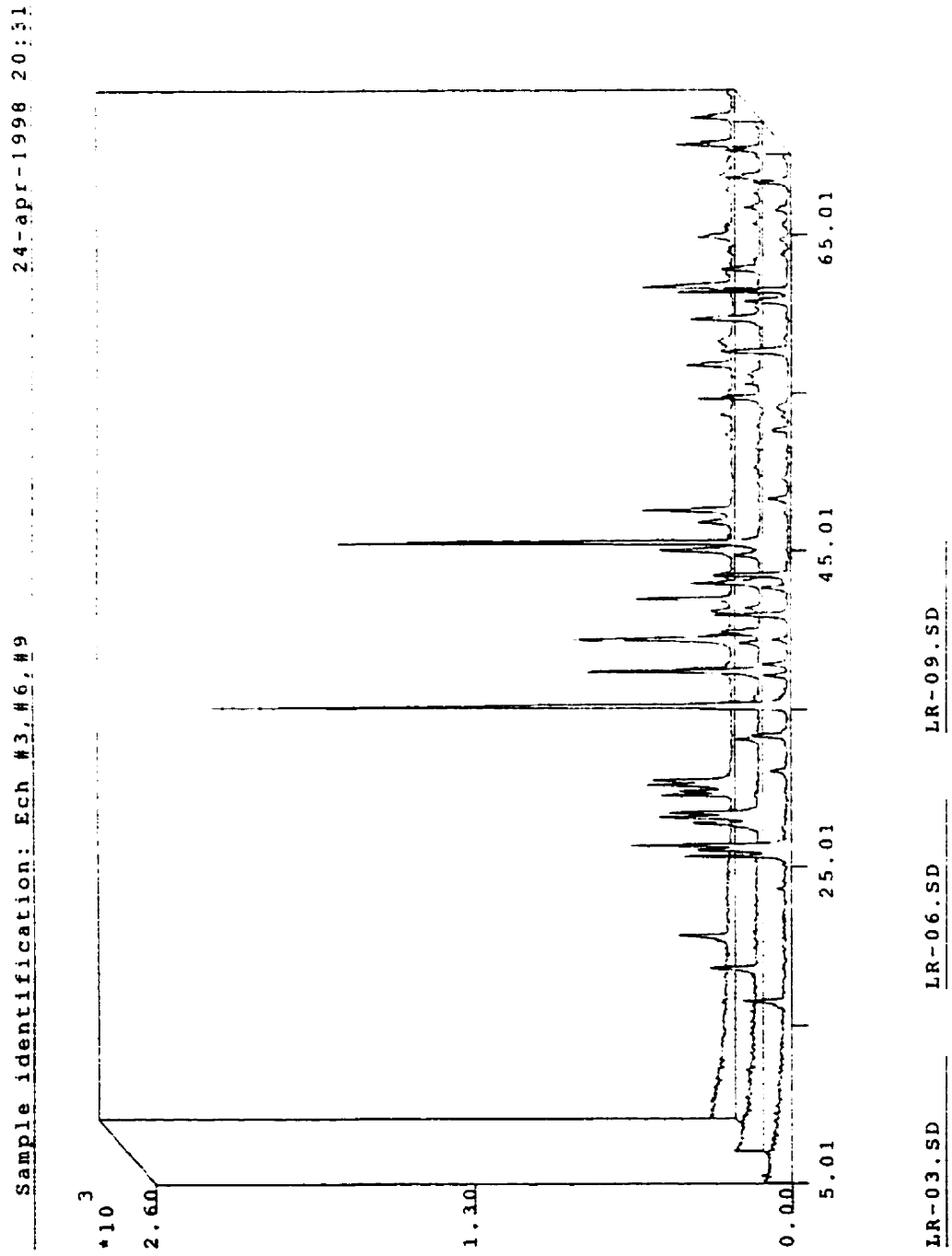
YOUNG, J.F. (1971). Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates. Hydration of monocalcium aluminate. Cement and Concrete Research, Vol.1, N°1, 113-122.

ZOU, R.-P., LIN, X.-Y., YU, A.-B., WONG, P. (1997). Packing of cylindrical particles with a length distribution. J. Am. Ceram. Soc., Vol.80, N°3, 646-52.

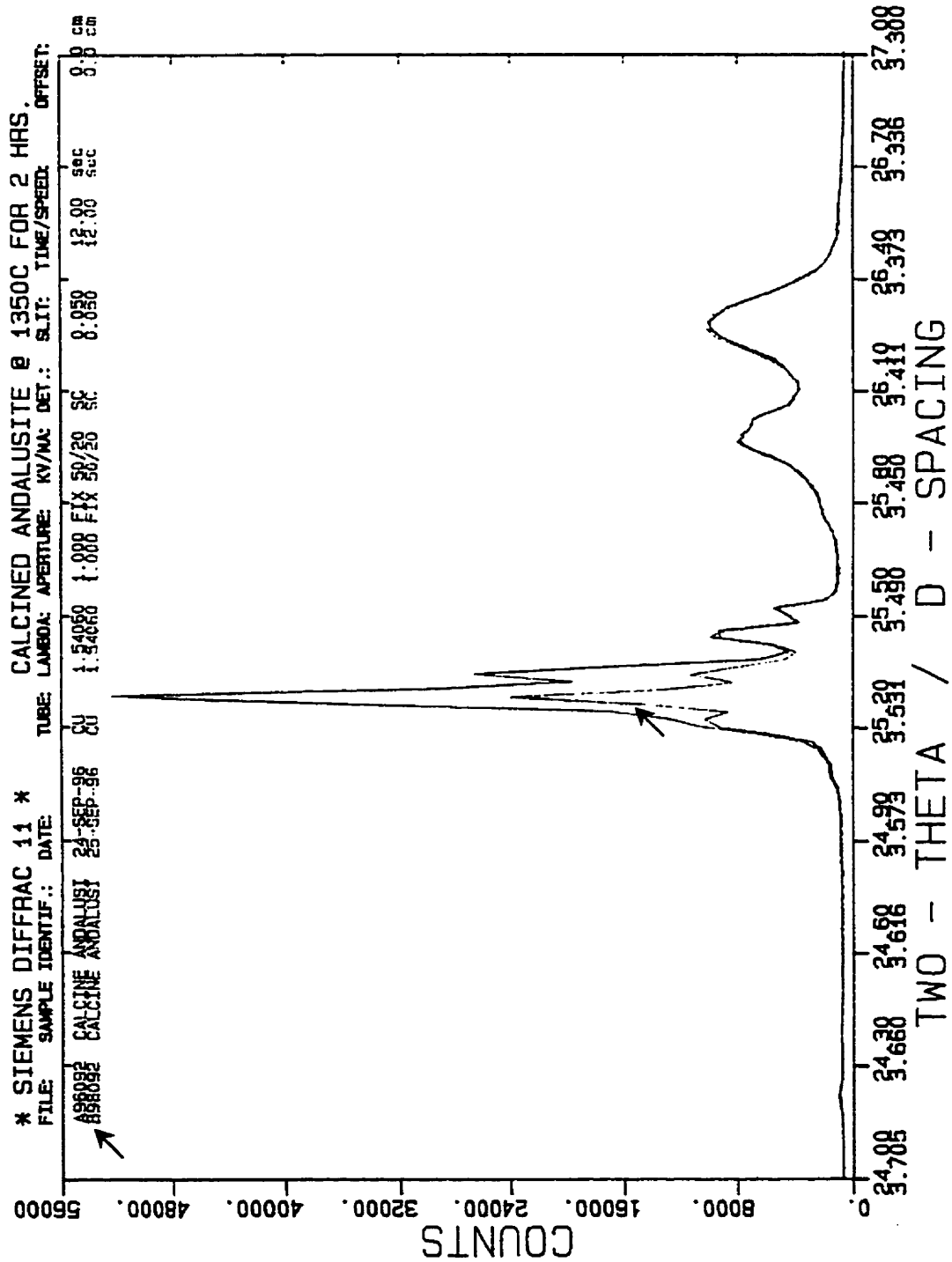
ANNEXE I: VARIATIONS DANS LES DIFFRACTOGRAMMES D'UN ÉCHANTILLON D'ANDALOUSITE



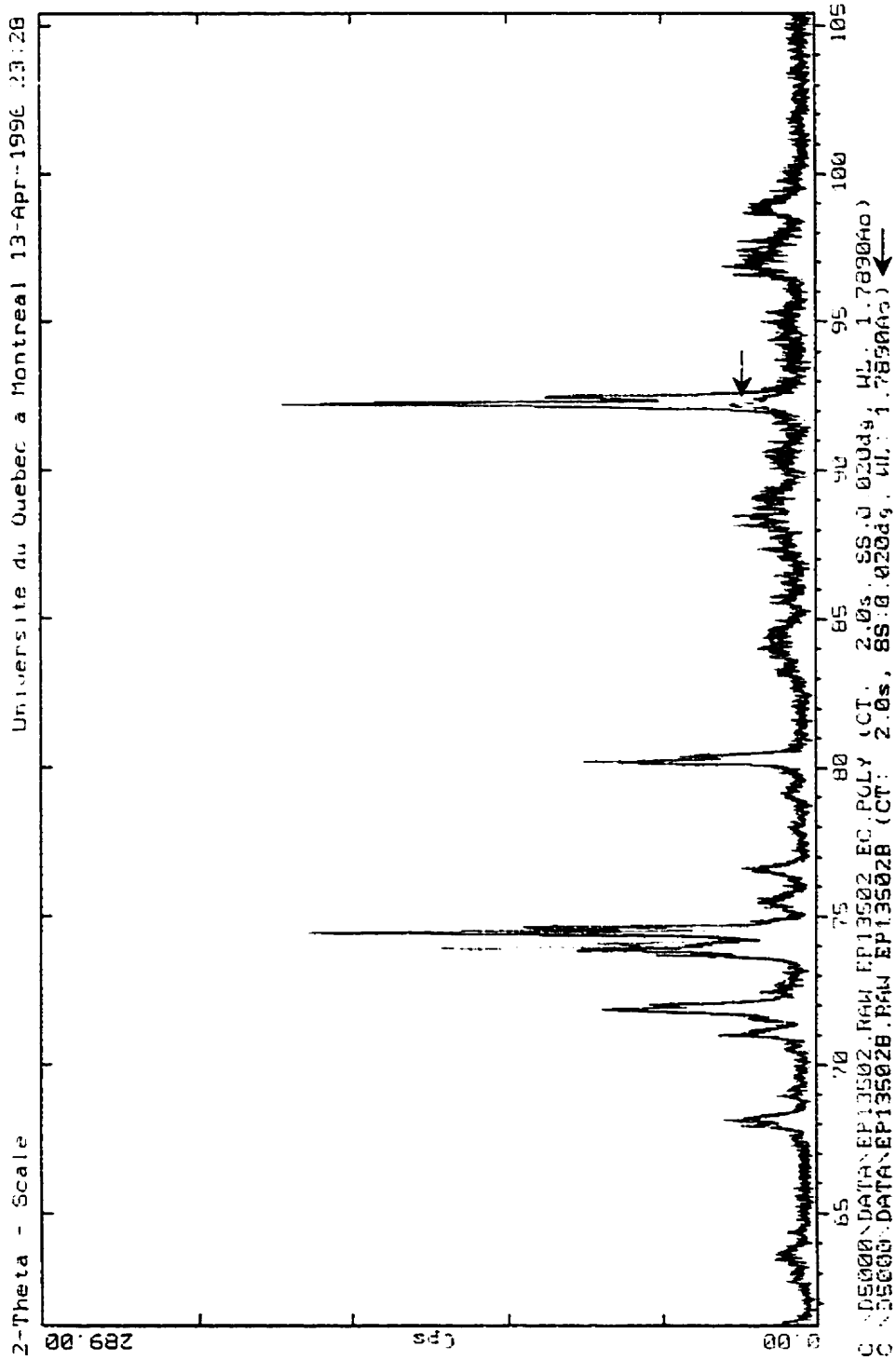
ANNEXE II: VARIATIONS D'INTENSITÉS D'UN ÉCHANTILLON D'ANDALOUSITE INCOMPLÈTEMENT MULLITISÉ



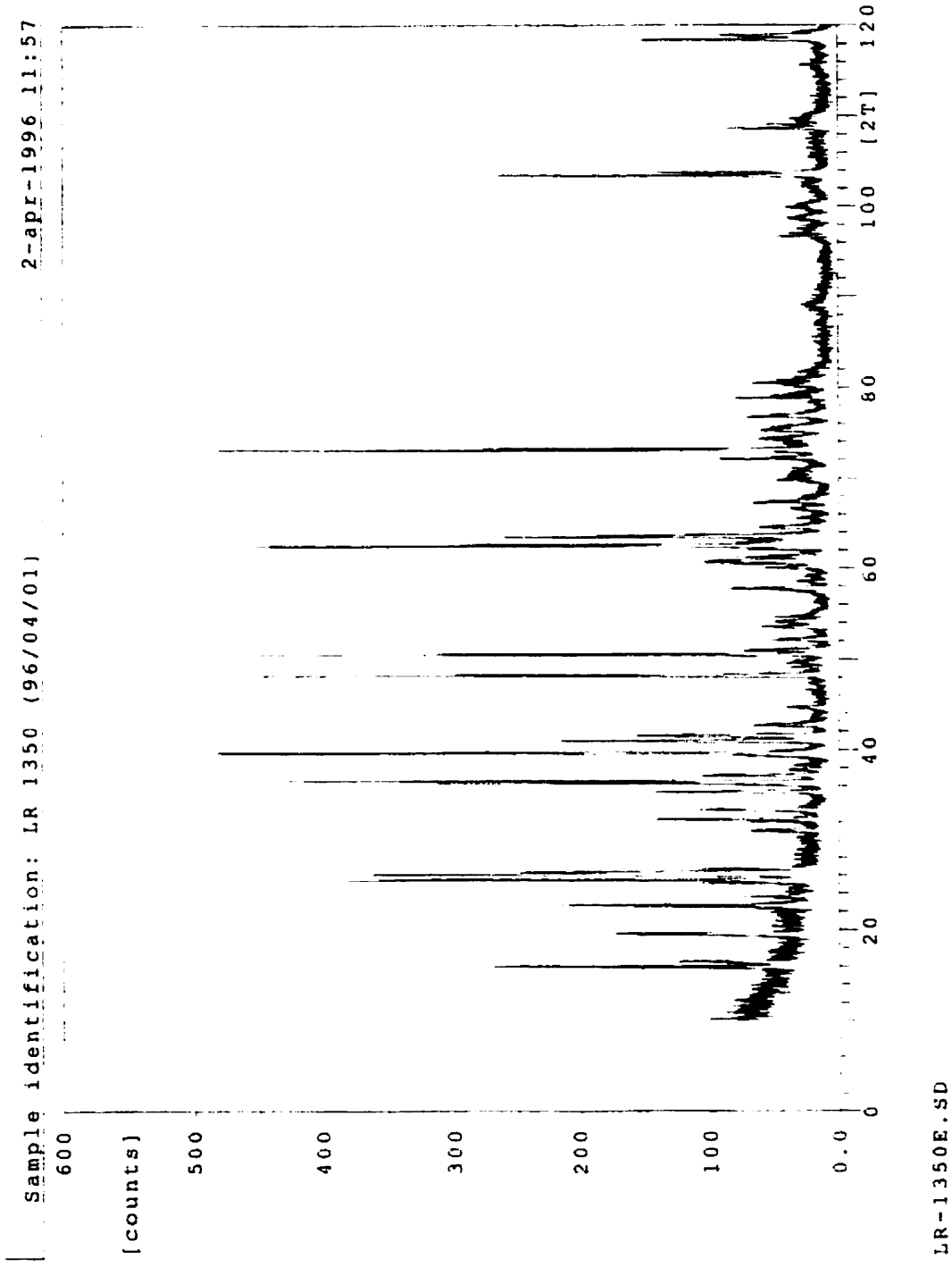
ANNEXE III: DIFFRACTOGRAMME OBTENU PAR LE LABORATOIRE CANMET



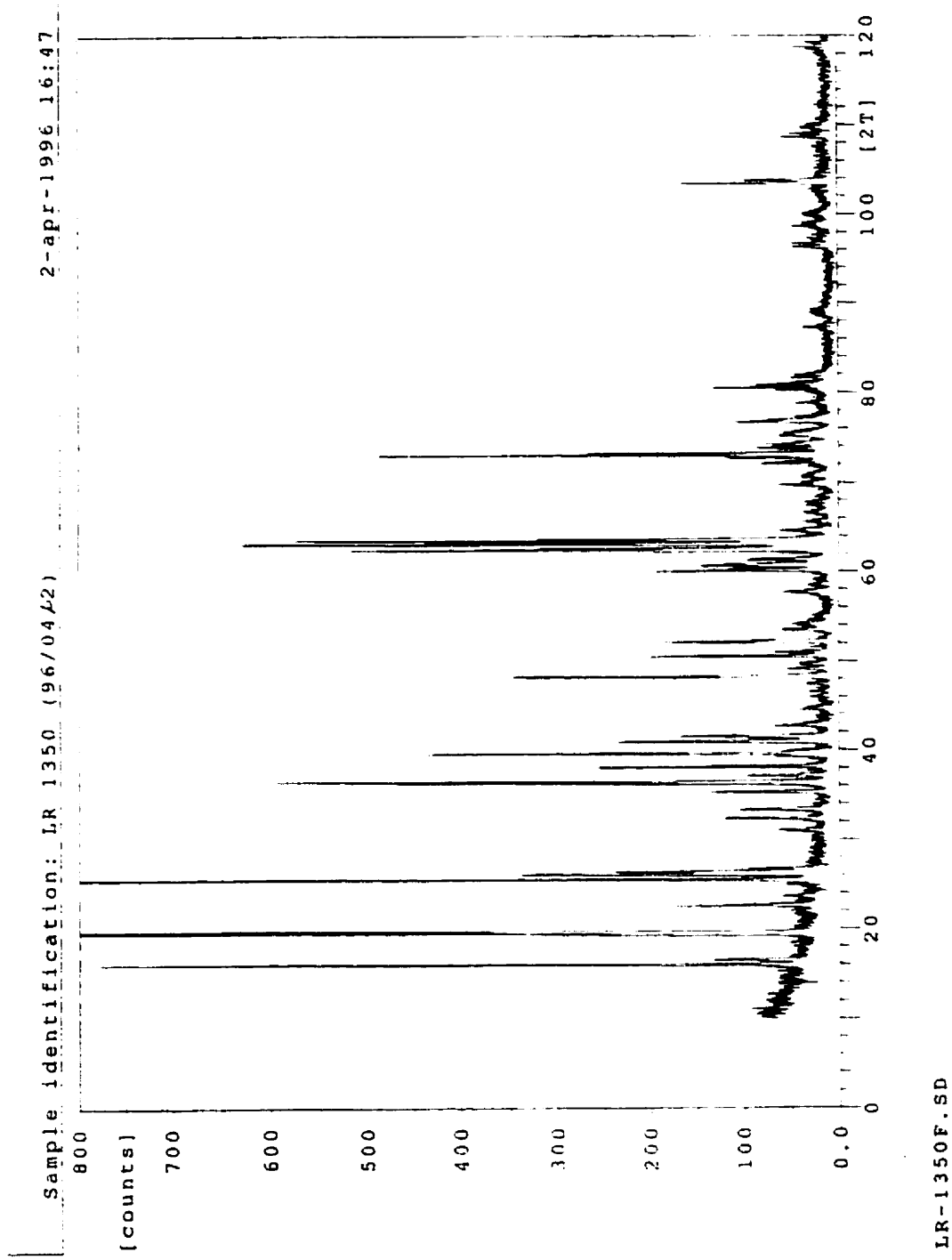
ANNEXE IV: DIFFRACTOGRAMME OBTENU PAR LE LABORATOIRE DE L'UQAM



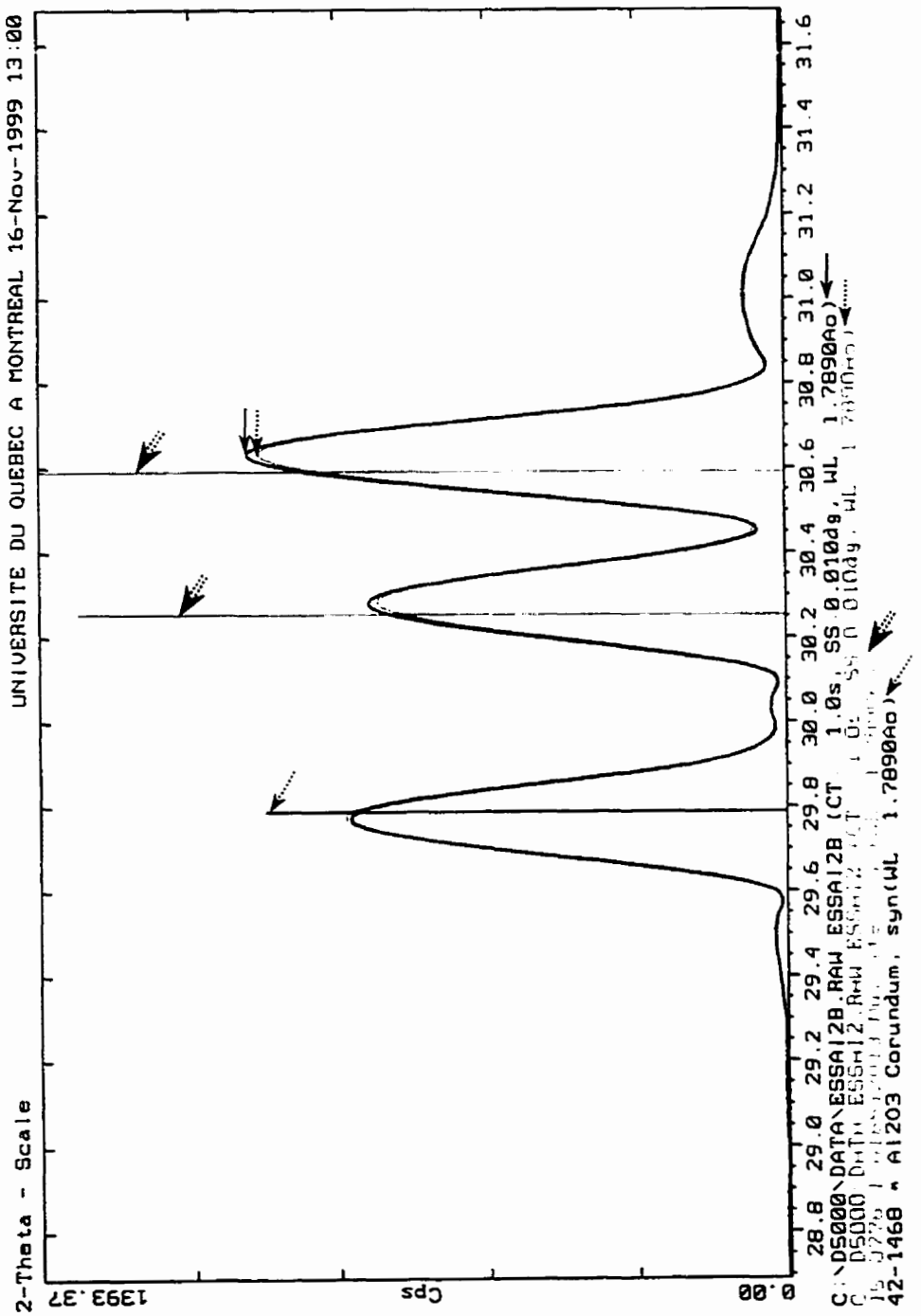
ANNEXE V: VARIATIONS D'INTENSITÉS POUR LE MÊME ÉCHANTILLON (ESSAI 1)



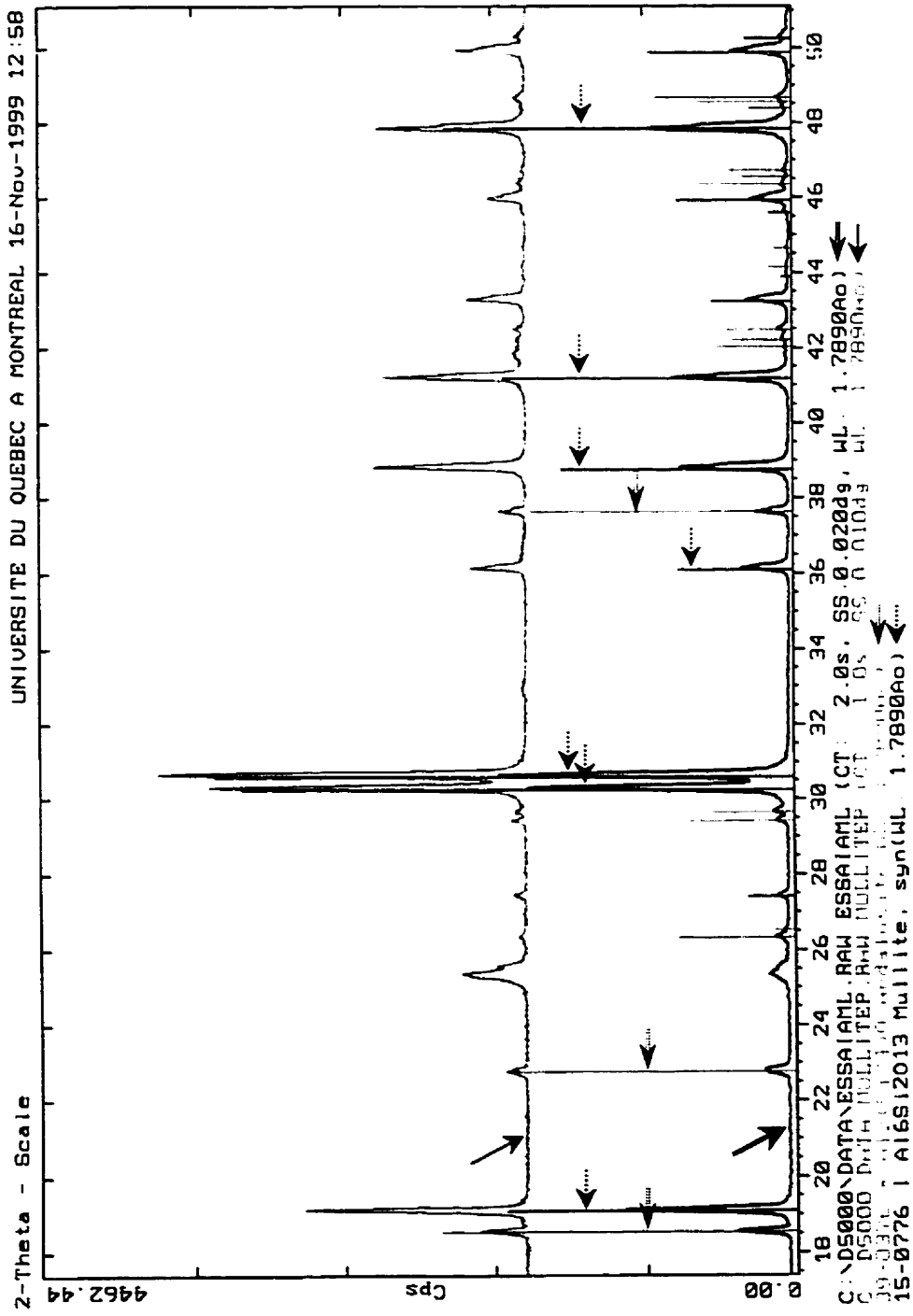
ANNEXE VI: VARIATIONS D'INTENSITÉS POUR LE MÊME ÉCHANTILLON (ESSAI 2)



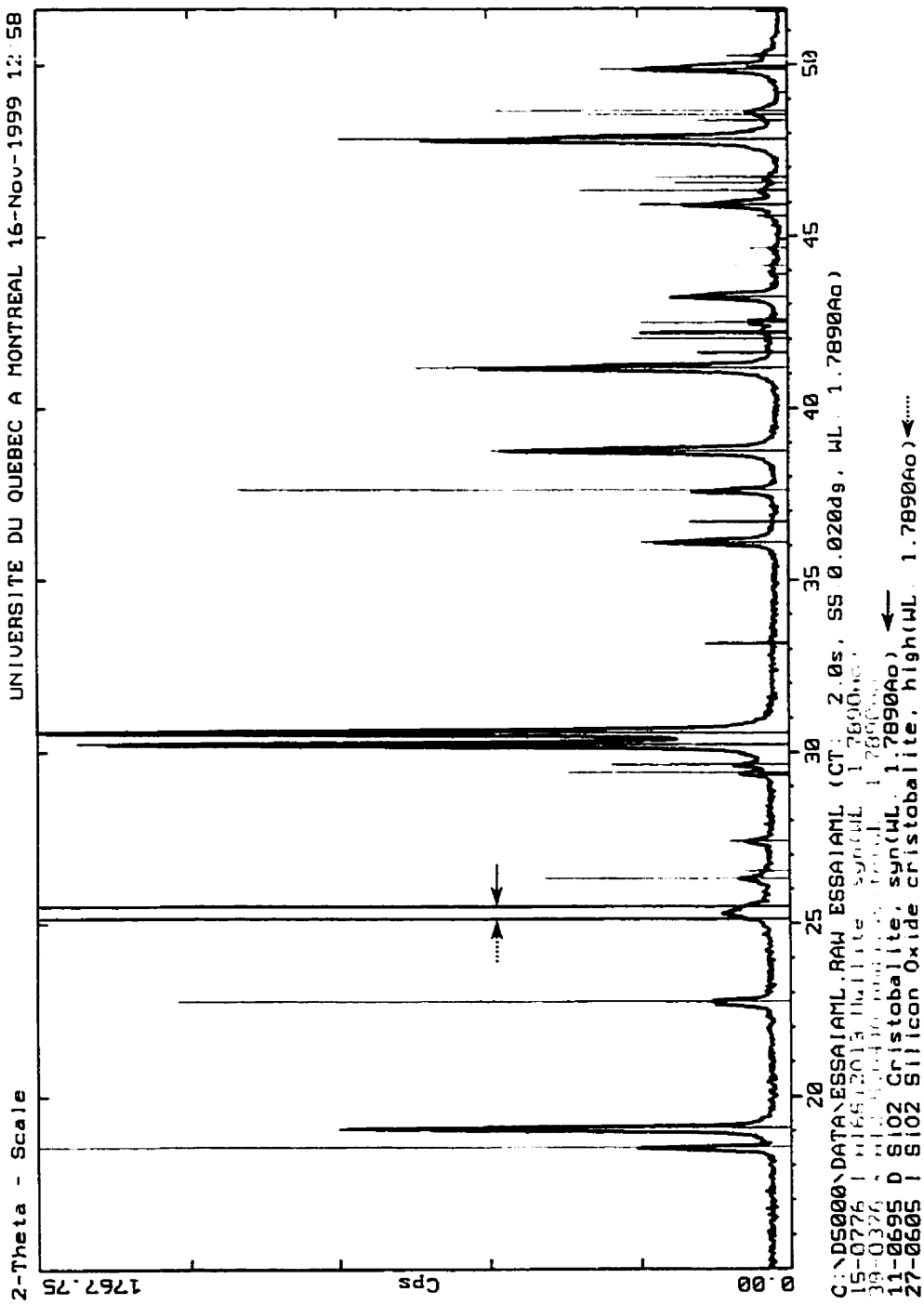
ANNEXE VII: STABILITÉ DES PICS DE MULLITE ET DE CORINDON D'UN ÉCHANTILLON TRAITÉ



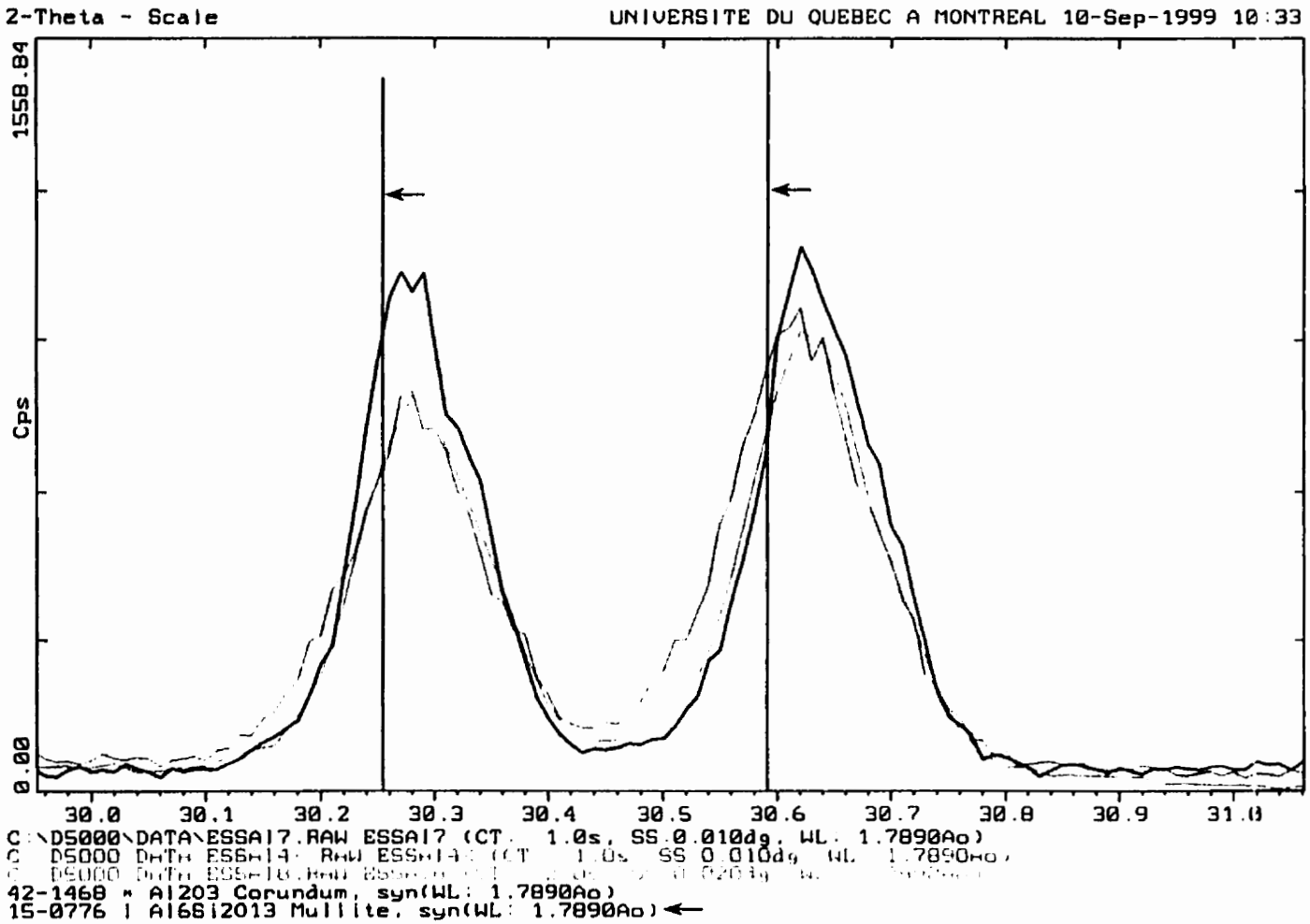
ANNEXE VIII: INFLUENCE DU TRAITEMENT CHIMIQUE SUR LA HAUTEUR DES PICS DE MULLITE ET D'ANDALOUSITE



ANNEXE IX: IDENTIFICATION DES PICS DE DEUX FORMES DE CRISTOBALITE



ANNEXE X: VISUALISATION DE L'ÉCART À LA STŒCHIOMÉTRIE DE LA MULLITE



ANNEXE XI: CARACTÉRISATIONS DES ÉCHANTILLONS BINAIRES

1) Composition massique des échantillons binaires

Teneur massique (%pds)	1	2	3	4	5	6	7
Andalousite KA	69.04	61.89					
Andalousite KF					69.04	61.89	61.94
Andalousite K57P			69.04	61.89			
Alumine Actibond 101	26.34		26.34		26.34		
Alumine A1000 SGD		33.97		33.97		33.97	
Alumine XA45 LSB							33.91
Liant Actibond 101	4.62	4.14	4.62	4.14	4.62	4.14	4.15

2) Composition des andalousites

	Kerphalite KA	Kerphalite KF	Krugérite K57P
Andalousite théorique	92.18	94.04	88.44
Impuretés SiO_2	4.30	3.51	7.49
Impuretés Al_2O_3	1.02	0.85	1.87
Impuretés Fe_2O_3	0.95	0.50	0.85
Impuretés TiO_2	0.24	0.15	0.25
Impuretés CaO	0.09	0.05	0.10
Impuretés MgO	0.13	0.07	0.10
Impuretés Na_2O	0.09	0.07	0.20
Impuretés K_2O	0.30	0.16	0.50

3) Composition des alumines

	A1000 SGD	XA 45 LSB	Actibond 101
Al2O3	99.30	99.20	91.00
Impuretés Fe_2O_3	0.16	0.15	0.17
Impuretés MgO	<00.05	0.12	<0.05
Impuretés Na_2O	<0.10	<0.10	0.45
Impuretés K_2O	<0.01	<0.01	<0.01
Perte au feu	0.49	0.54	8.33

ANNEXE XII: RÉCAPITULATIF DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-MÉCANIQUES DE COMPOSITIONS PRÉLIMINAIRES

Béton d'andalousite et de ciment alumineux Secar 80:

Cuisson	Densité en vrac	Porosité (%)	Var. dim. (%)	Var. Pds (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)
vert	3.6	15.4	0.0	0.1	-	4.2
1500°C	3.6	15.3	0.3	-0.6	-	10.5
1600°C	3.6	15.0	0.4	-0.7	-	10.6

Béton d'andalousite et d'alumine hydratable:

Cuisson	Densité en vrac	Porosité (%)	Var. dim. (%)	Var. Pds (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)
vert	2.9	18.3	0.0	0.2	49.3	5.6
1500°C	2.8	18.3	0.3	-1.2	19.9	8.3
1600°C	2.8	17.8	0.2	-1.2	20.9	9.1

Béton d'andalousite, d'alumine hydratable et de ciment alumineux Secar 80:

Cuisson	Densité en vrac	Porosité (%)	Var. dim. (%)	Var. Pds (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)
vert	2.9	17.9	0.0	0.2	39.2	5.1
1500°C	2.8	17.7	0.1	-1.5	21.8	8.7
1600°C	2.8	17.4	0.0	-1.5	24.0	9.1

Béton d'andalousite, d'alumine hydratable, d'alumine nanophase, et de fumée de silice:

Cuisson	Densité en vrac	Porosité (%)	Var. dim. (%)	Var. Pds (%)	$E_{par\ impact}$ (GPa)	CMOR (MPa)
vert	2.8	19.6	0.0	0.2	50.0	6.7
1500°C	2.8	19.6	0.3	-1.3	20.8	9.0
1600°C	2.8	19.2	0.2	-1.2	21.8	9.7

ANNEXE XIII: SÉLECTION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Les agrégats:

- *Alumine électrofondue brune:*
  - Washington Mills, Duralum™ RF grain.
    - $\%Al_2O_3$>96%pds.
    - Densité spécifique=3.92.
    - fractions granulométriques: 2.8-5.6mm, 1.18-2.8mm, 0.7-1.0mm.
- *Andalousite:*
  - Damrec, Kerphalite™ KA, fraction granulométrique: 0.3-1.6mm.
  - Damrec, Kerphalite™ KF, fraction granulométrique: 0.053-0.355mm.

Les fines:

L'andalousite ultrafine:

- Damrec, Kerphalite™ KF.
  - $\%Al_2O_3$>62%pds, fraction granulométrique: 0.0004-0.010mm.

Les alumines calcinées:

- Alcan Chemicals, RAC 45B™.
  - D_{50}=0.4µm, D_{90}=0.9µm.
  - Surface spécifique=7.7 m^2/g.
  - Densité à vert=2.13 g/cm^3, Densité cuite à 1540°C=3.92 g/cm^3.
  - $\%Na_2O$<0.04%pds.
- Alcan Chemicals, RMA 325™.
  - D_{50}=14µm, D_{90}=25µm,
  - Surface spécifique=0.3m^2/g,
  - $\%Na_2O$=0.02%pds.
- Alcan Chemicals, C94-LSB™.
  - D_{50}=2.9µm, D_{90}=6.4µm.
  - Surface spécifique=2.0m^2/g,
  - Densité à vert=2.40 g/cm^3, Densité cuite=3.75 g/cm^3,
  - $\%Na_2O$=0.04%pds.

Les liants hydratables:

- *La fumée de silice:*
  - Elkem Microsilica™, Grade 971 – U (undensified),
    - Densité en vrac: 300-450 kg/m^3,
    - Surface spécifique: 20 m^2/g,
    - D_{99}=45 µm,

- %SiO_2>96.
- *Le ciment alumineux:*
  - Lafarge Aluminates, Secar™ 80,
    - %Al_2O_3=80%pds,
    - Densité en vrac: 0.9 g/cm^3,
    - D_{95}=90 µm,
- *Les alumines hydratables:*
  - Alcan Chemicals, Actibond™ XAA 2005,
    - %Al_2O_3>86%pds, %Na_2O=0.4%pds,
    - Surface spécifique=1.6-2 m^2/g,
    - Densité=1.6-2 g/cm^3,
    - D_{50}=5-10µm,
  - Alcoa Alumina & Chemicals, Alphabond™ 100,
    - %Al_2O_3>90%pds, %Na_2O=0.4%pds,
    - Densité en vrac: 0.32-1.09 g/cm^3,
    - D_{50}=2.6µm, D_{90}=5.4µm,
- Le monophosphate d'aluminium:
  - Budenheim, Fabutit™ 716,
    - Densité=500g/l,
    - %P_2O_5=63%pds, %Al_2O_3=17%pds,
    - utilisé en combinaison avec le durcisseur Fabutit™ 753 (%Al_2O_3=24-26%pds, %SiO_2=31-33%pds, %MgO=27-29%, LOI=9-11%pds).

Les agents de liaison:

- *Alcoa SMD, Aluminum Powder Grade 120,*
  - %Al>99.5%pds,
  - 50<D_{50}<60 µm, D_{90}=400 µm,
- *Exolon – ESK, Silicon Carbide Refractory Grains,*
  - %SiC=97.7%pds (typique),
  - Densité spécifique: 3.22 g/cm^3,
  - D_{95}=75µm,

- *Narco, Dead Sea Periclase – Burned Magnesia,*
  - Fraction granulométrique<45µm.

Les additifs:

- *dispersant*: Vanderbilt, Darvan™ 811D, Sodium polyacrylate m.w. 3500.
- *retardateur*: acide citrique

ANNEXE XIV: CALCUL THÉORIQUE DE L'HYDRATATION DE L'ALUMINE HYDRATABLE

Hypothèse de départ: la perte au feu correspond à un résidu d'eau dans la structure du liant d'alumine hydratable principalement constitué d'une forme d'hydrate d'aluminium.

L.O.I théorique: 6%pds

100g -> 94 g Al_2O_3 + 6g H_2O

$M(Al_2O_3)$= 101.96128 g/mol
$M(H_2O)$= 18.0152 g/mol

↓

0.9219 mol + 0.3330 mol

: 2.768 (≈ 36/13)

Soit 72/13 Al + 108/13 O + 13/13 O + 26/13 H ← 36/13 Al_2O_3 + H_2O

72/13 Al + 121/13 O + H_2 36/13 Al_2O_3 + H_2O

Par multiple de 13, on obtient comme formule molaire l'hydrate: (72A l, 121O, 26H)

Soit en équilibrant la formule d'hydratation finale:

$$1\ Al_{72}O_{121}H_{26} + 95\ H_2O \longrightarrow 72\ Al(OH)_3$$

Ce qui correspond à une répartition massique en eau de 30%pds environ.

ANNEXE XV: EXEMPLE D'UNE COMPOSITION DE BÉTON

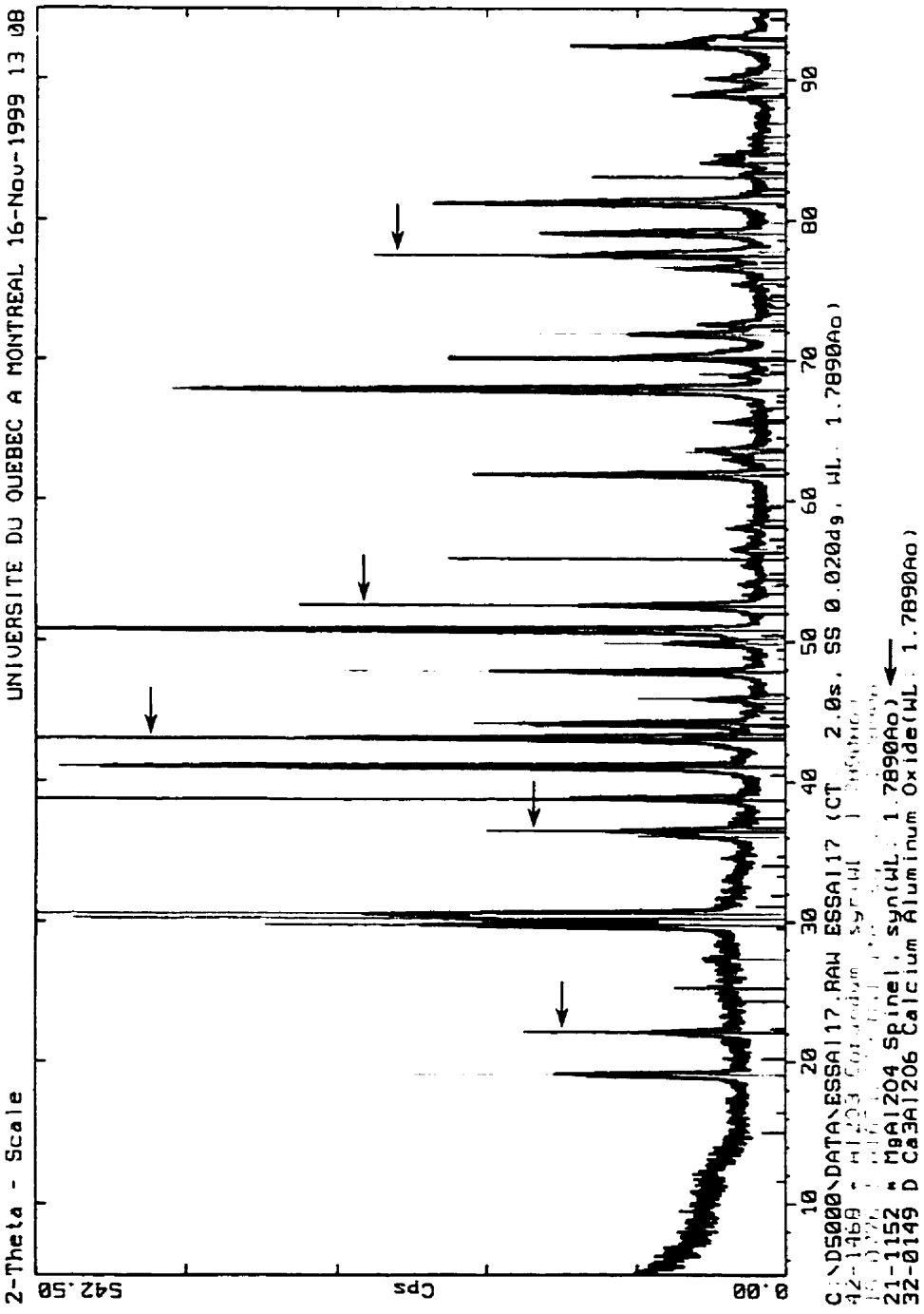
N° de l'essai	1

	d_{min}	D_{max}	Frac. vol.	Densité th.	Frac. mass.	Teneur Al_2O_3
Al_2O_3	2.8	5.6	18.7	3.96	21	99.76
Al_2O_3	1.18	2.8	18	3.96	20.2	99.76
Al_2O_3	0.7	1	5.7	3.96	6.4	99.76
KA	0.3	0.7	11	3.1	9.7	57.988
KF	0.053	0.355	20.5	3.1	18.4	59.158
XAA	0.005	0.02	4	2.8	3.2	95
Fumée silice	0.001	0.04	2	2.2	1.2	0
Kf ultra	0.0005	0.01	10	3.1	9	59.158
RMA325	0.0004	0.002		2.2	2	99
RAC45B	0.0004	0.002		2.2	2.9	99
Complément	<-325mesh				6	99.76
A	AH			2.8	0	95
B	SF			2.2	0.5	0
C	CA			3	0.5	80
D	MAP			2	0.5	20
Al_2O_3	RAC45B			2.2	4.5	99
Totaux:					100	

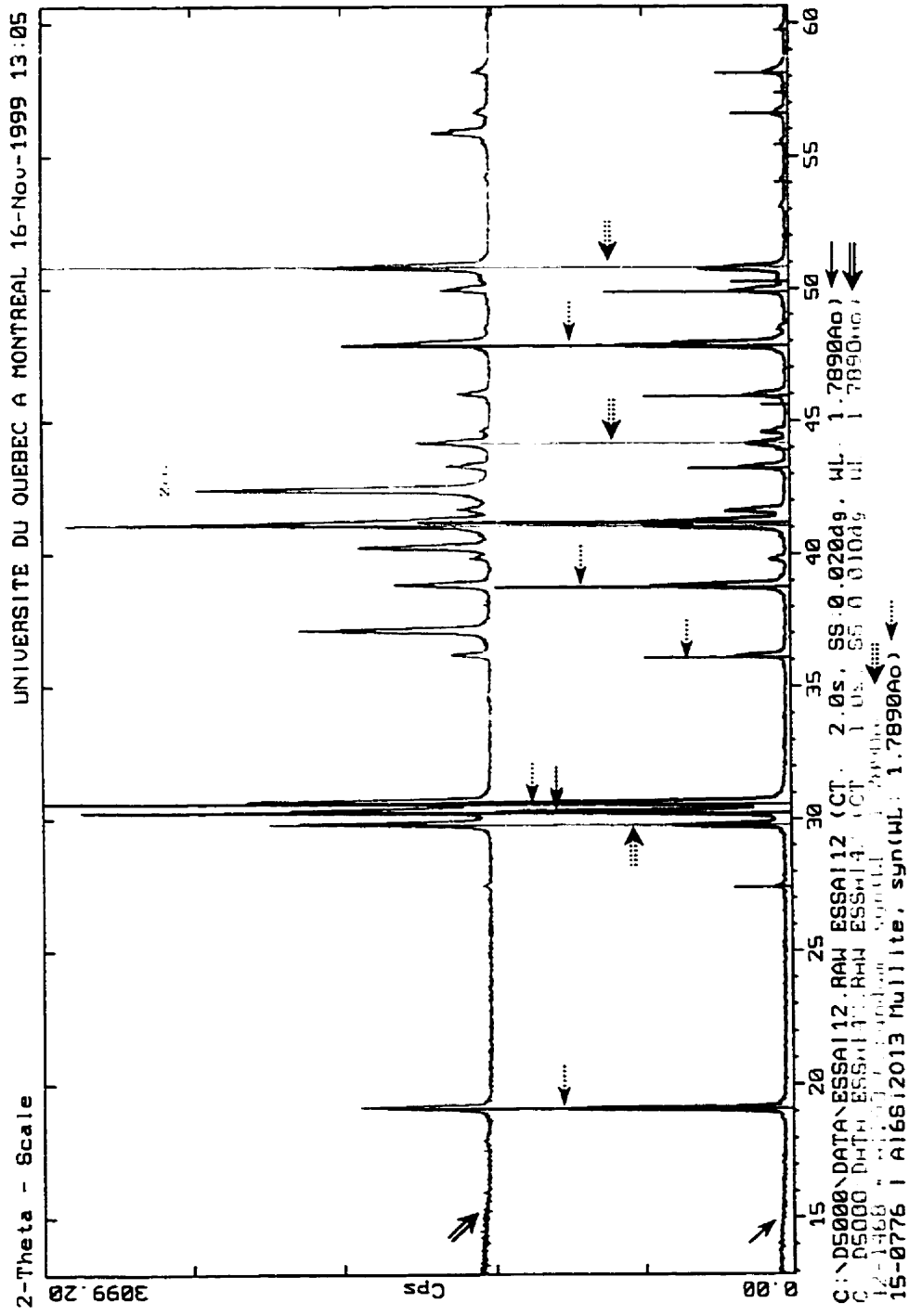
%Al2O3 tot	82.2
%Anda tot	37.1

Additifs:	Déflocculant:	Darvan 811D	0,05%pds
	Retardateur:	Acide citrique	0,01%pds

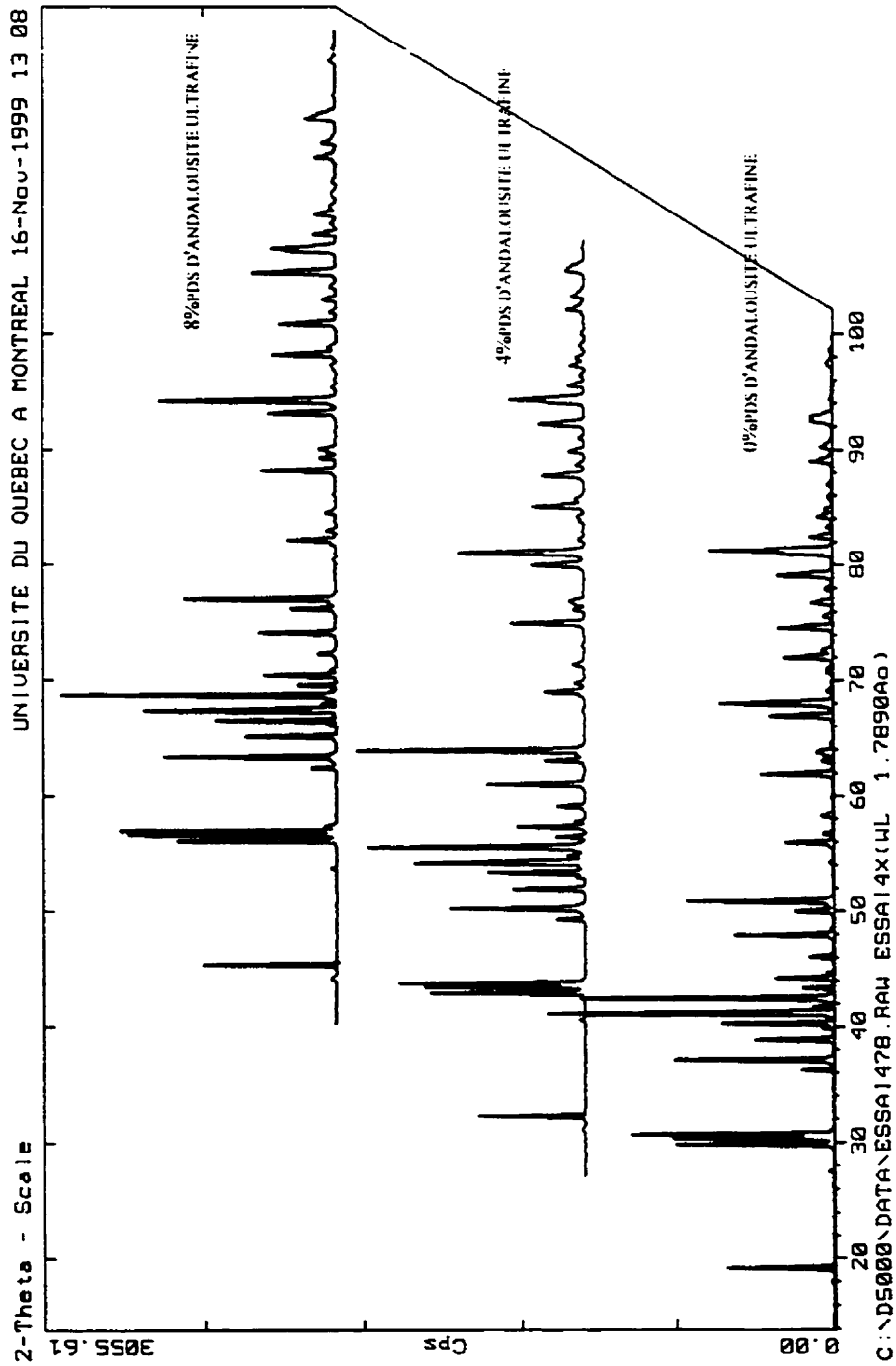
ANNEXE XVI: FORMATION DE SPINELLE DANS LES ÉCHANTILLONS À BASE DE MAGNÉSIE



ANNEXE XVII: INFLUENCE DU ZnO SUR LES SPECTRES DE DIFFRACTION RX



ANNEXE XVIII: PROFIL DES DIFFRACTOGRAMMES UTILISÉS POUR OBTENIR UNE SEMI-QUANTIFICATION DES PHASES PRÉSENTES



ANNEXE XIX: ENSEMBLE DES CALCULS POUR LA DÉTERMINATION DES RAPPORTS MULLITE/ALUMINE THÉORIQUES

Béton **0%pds d'andalousite ultrafine**

Élément:	Frac. mass.	Teneur en Al_2O_3	
Alumine	21	99.76	
	21	99.76	
	5	99.76	
	3	99	
	10	99	
	5.5	95	
Total		64.98	%pds d'Al_2O_3
Andalousite	8	91.8	
	19	93.88	
	0	93.88	
Total		25.18	%pds d'andalousite pure
Fumée de silice	1.5		
+ Quartz(anda)	8	3.52	
	19	3.19	
	0	3.19	
		2.39	%pds SiO_2 externe à l'anda

Calcul des phases après mullitisation:

Mullite primaire	20.70	Mullite secondaire (3:2) 28.205%pds de silice	8.14
Silice primaire	4.48	Mullite tertiaire (3:2) 28.205%pds de silice	8.47
Silice disponible	2.30	Alumine consommée	11.93
Silice totale	4.68	Alumine restante	53.06

Bilan étalonné final:

Mullite	**38.8 %pds**
Alumine	**55.2 %pds**
SiC	**6.0 %pds**

Béton **4%pds d'andalousite ultrafine**

Élément:		Frac. mass.	Teneur en Al_2O_3	
Alumine		21	99.76	
		21	99.76	
		5	99.76	
		3	99	
		6	99	
		5.5	95	
	Total		61.02	%pds d'Al_2O_3
Andalousite		8	91.8	
		19	93.88	
		4	93.88	
	Total		28.94	%pds d'andalousite pure
Fumée de silice		1.5		
+ Quartz(anda)		8	3.52	
		19	3.19	
		4	3.19	
			2.52	%pds SiO_2 externe à l'anda

Calcul des phases après mullitisation:

Mullite primaire	23.79	Mullite secondaire (3:2) 28.205%pds de silice	10.51
Silice primaire	5.15	Mullite tertiaire (3:2) 28.205%pds de silice	8.92
Silice disponible	2.97	Alumine consommée	13.95
Silice totale	5.48	Alumine restante	47.07

Bilan étalonné final:

Mullite	**45.0 %pds**
Alumine	**49.0 %pds**
SiC	**6.0 %pds**

Béton **8%pds d'andalousite ultrafine**

Élément:		Frac. mass.	Teneur en Al_2O_3	
Alumine		21	99.76	
		21	99.76	
		5	99.76	
		3	99	
		2	99	
		5.5	95	
	Total		57.06	%pds d'Al_2O_3
Andalousite		8	91.8	
		19	93.88	
		8	93.88	
	Total		32.69	%pds d'andalousite pure
Fumée de silice		1.5		
+ Quartz(anda)		8	3.52	
		19	3.19	
		8	3.19	
			2.64	%pds SiO_2 externe à l'anda

Calcul des phases après mullitisation:

Mullite primaire	26.87	Mullite secondaire (3:2) 28.205%pds de silice	12.88
Silice primaire	5.82	Mullite tertiaire (3:2) 28.205%pds de silice	9.37
Silice disponible	3.63	Alumine consommée	15.98
Silice totale	6.28	Alumine restante	41.08

Bilan étalonné final:

Mullite	**51.2 %pds**
Alumine	**42.8 %pds**
SiC	**6.0 %pds**