



**HAL**  
open science

# Rôle de l'alumine sur les évolutions physico-chimiques de matériaux du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Elodie Chabas

► **To cite this version:**

Elodie Chabas. Rôle de l'alumine sur les évolutions physico-chimiques de matériaux du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010. Français. NNT : 2010EMSE0565 . tel-00573752

**HAL Id: tel-00573752**

**<https://theses.hal.science/tel-00573752>**

Submitted on 4 Mar 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 2010 EMSE 0565

## **THÈSE**

présentée par

**Elodie CHABAS**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

### **Rôle de l'alumine sur les évolutions physico-chimiques de matériaux du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$**

Soutenue à Saint-Etienne, le 24 Février 2010

Membres du jury :

Rapporteurs :	Agnès SMITH	Professeur d'Université, ENSCI, Limoges
	Jacques POIRIER	Professeur d'Université, Polytech'Orléans
Examineurs :	Francis CAMBIER	Directeur du Belgian Ceramic Research Centre, Mons (Belgique)
	Jean-Michel AUVRAY	Ingénieur R&D, Kerneos, Saint-quentin-fallavier
Directrice de thèse :	Dominique GOEURIOT	Maître de recherche, ENSMSE, Saint-Etienne
Invité :	Bruno TOUZO	R&D Manager, Kerneos, Saint-quentin-fallavier

**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
ASSOLANT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BIGOT	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BILAL	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOISSIER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUCHER	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOUDAREL	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BOURGOIS	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
BURLAT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COLLOT	Michel	PR 0	Génie des Procédés	DF
COURNIL	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DAUZERE-PERES	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DARRIEULAT	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DECHOMETS	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DESRAYAUD	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DELAFOSSE	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DOLGUI	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRAPIER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DRIVER	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FEILLET	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FOREST	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORMISYN	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORTUNIER	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GARCIA	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GIRARDOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GRAILLOT	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GROSSEAU	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUILHOT	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUY	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
GUYONNET	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Karim	MR	Microélectronique	CMP
INAL	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
KLÖCKER	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LAFOREST	Rodolphe	CR	Mécanique et Ingénierie	SMS
LERICHE	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LI	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LONDICHE	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MOLIMARD	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PERIER-CAMBY	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
PINOLI	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
STOLARZ	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	DF
SZAFNICKI	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
THOMAS	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VALDIVIESO	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VAUTRIN	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
VIRICELLE	Krzysztof	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
WOLSKI	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS
XIE				

**Glossaire :**

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> catégorie
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR (DR1)	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

**Centres :**

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

A mes grands-parents,  
A mes parents,  
A mon frère,  
A Yohann,

A mon cousin Morgan



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé dans le centre *Sciences des Matériaux et des Structures* au sein du département *Mécanique et Procédés d'Elaboration* de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, en collaboration avec la société Kerneos Aluminates.

Je souhaite tout d'abord remercier la société Kerneos qui a financé cette thèse CIFRE, et qui a su me faire partager son savoir-faire sur les bétons et matériaux cimentaires au sein de leur dynamique équipe de recherche. Un merci tout particulier à Jean-Michel Auvray et Bruno Touzo, qui ont su co-encadrer ce travail chacun à leur tour de manière très pertinente, tout en préservant une formidable joie de vivre, ce qui a rendu notre communication d'autant plus facile. Je remercie également les personnes de la société Kerneos qui ont contribué au bon déroulement de ce projet, avec leur expérience et leur sourire ; je pense à Bernard Robin et Farida Ben Yahia pour le temps qu'ils ont consacré à me former et les heures passées à traiter toutes ces kilogrammes de poudres, Patrice Thevenard et Sabine Guichard pour m'avoir prêté leur « joujou » DRX et nos longues discussions sur les résultats rencontrés, Christiane Barbe, Annabelle Yve , et Céline Emery pour avoir géré de manière remarquable toute la logistique nécessaire à ce genre de projet et pour avoir répondu à mes multiples questions d'ordre administratif, et dieu sait si elles ont été nombreuses.

Je remercie mon laboratoire d'accueil à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et son directeur Sylvain Drapier, et les personnes qui ont initié ce sujet de recherche avant ma thèse (Patrice Goeuriot, Sébastien Saunier, Audrey Py, Christophe Meunier et Bernard Seon). Ma plus profonde reconnaissance va naturellement à Dominique Goeuriot, ma directrice de thèse : « Merci Dominique pour ton encadrement irréprochable, ta disponibilité, ta pertinence scientifique et tes conseils en général au cours de nos nombreuses réunions d'avancement. Je ne saurais qualifier l'infinie implication que tu as apportée avec Patrice et que tu continues d'apporter aux divers projets du laboratoire, et l'intérêt que tu apportes au bien-être de tous les membres de l'équipe. Que souhaiter de plus aux futurs petits doctorants que l'encadrement dont j'ai bénéficié pendant ces 3 ans ».

Je poursuis mes remerciements au sein de ce laboratoire. Je remercie d'abord Christophe et Bernard pour leurs précieux conseils techniques, et leur détermination à maintenir les superbes « bécane » qui trônent dans nos labos, et je défie d'ailleurs tous les autres labos d'avoir un labo aussi propre et bien entretenu ! Merci aux différents Oliviers : Olivier Roustant pour son apport scientifique sur la modélisation statistique, merci à Olivier Valfort pour les nombreuses manip de DRX en température, merci à Olivier Breuil et Thierry Louvancourt (que je qualifierai même d'as de l'informatique et promis je ne bétonnerai pas toute la Méditerranée !). Je remercie également Vincent Barnier pour les manip très enrichissantes d'XPS. Merci à Paul Jouffrey, le maître Jedi de la microscopie, et son apprenti Jedi, déjà grand, Sergio Sao-Joao (une pensée au MEB-FEG Jeol 6005

avec qui j'ai passé de longues heures...). Merci à Bernadette et Christel, nos supers secrétaires : « Merci Bernadette pour ta détermination et ton aide précieuse et quotidienne aux doctorants ». Merci à Adeline Albou et Muriel Hantcherli pour leur implication dans les différents projets dans la valorisation des doctorants et de leurs travaux, je n'oublierai pas d'aussi tôt les groupes de travail que l'on a réussi à créer tant bien que mal. Merci aux différents membres de l'équipe MPE que je n'ai pas déjà cités et en particulier : Marilyne, Maud, Olga, François, Moussa, Olivier, Jean-Marc, Daniel, Olga, et les « pots » de CIS : Vincent, Alexandre, Hassan, et Carlos...

Merci à mes amis, Christophe et Nadège, rencontrés à Saint-Etienne qui furent d'une importance inqualifiable pour moi.

Entre parenthèses, je me joindrais à Dominique Lance, pour remercier les bergers éthiopiens d'avoir découvert le pouvoir énergisant du café, qui a joué son rôle également !

C'est en musique, comme sur un « air deux familles » que je résumerais ces quelques remerciements : « Salut à toi l'Yssingelais (Christophe), salut à toi l'Evrytone (Nadège), salut à toi le Sénégalais (Moussa), salut à toi le Périgourdin (Seb), salut à vous les altiligériens (Marilyne, Dominique, et Patrice), salut à vous les Lyonnais (Bernard et Olivier), salut à toi Maître crêpier bordelais (Jean-marc), salut à toi l'Ouzbek (Olga), salut à toi le Libanais (Hassan), salut à toi le Polonais (Daniel), salut à vous les Colombiens (Carlos et Daniel), salut à vous les informaticiens (Olivier et Thierry), salut à vous les Gardois (François et David), salut à vous les Microscopiciens (Paul et Sergio), salut à vous les secrétaires (Bernadette et Christel), salut à vous les X-women (Maud et Huguette), salut à vous les danseurs de salsa (Joel, Nilou) , salut à toi « mon voisin » (Vincent), salut à toi « tigrou rayé » (Alexandre), salut à toi peuple stéphanois, salut à toi le Bessat, salut à toi Geoffroy Guichard,... »

Je remercierais pour terminer les membres de ma famille sans qui tout ça n'aurait pas été possible. Je remercie ma grand-mère Janine qui m'a donné le goût d'apprendre et de chercher à comprendre, mon grand-père Lucien qui a toujours tout mis en œuvre pour que je réussisse, merci à ma grand-mère Pascale de Ménerbes d'avoir accepté ma différence et grâce à qui je porte de belles origines que je ne renierai jamais. Merci à mes parents qui ont toujours été là et merci à eux d'avoir accepté mes choix. Merci à mon petit frère Véran qui m'a donné beaucoup de force mentale, et dont je suis très fière. Merci à mon oncle Fernand pour ses valeurs morales précieuses. Merci au reste des membres de ma grande famille qui ont tous été importants chacun à leur manière et qui m'ont toujours soutenu. Je ne pourrais terminer ces remerciements sans citer Yohann, mon compagnon à qui l'on peut dédier une grande partie de cette réussite : « Merci pour ta patience, merci pour ta grande ouverture d'esprit et merci à tes parents de te les avoir transmises ». D'une manière générale : « Merci à vous tous pour les valeurs que vous m'avez inculquées, je n'oublierai jamais d'où je viens, soyez en sûrs ! ».

Je terminerais en dédiant cette thèse à mon cousin Morgan parti beaucoup trop jeune il y a quelques mois.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Contexte et état de l'art .....</b>	<b>3</b>
I. Introduction et contexte.....	3
II. Alumines et bétons réfractaires .....	5
II.1 Les Alumines .....	5
II.1.1 Alumines calcinées .....	5
II.1.2 Effets des cations monovalents sur la transformation $\gamma\text{-A} \rightarrow \alpha\text{-A}$ .....	6
II.1.3 Effets des cations polyvalents sur la transformation $\gamma\text{-A} \rightarrow \alpha\text{-A}$ .....	7
II.1.4 Effet de la silice .....	8
II.1.5 Influence des impuretés sur la microstructure de l'alumine.....	10
II.1.6 Alumines tabulaires.....	11
II.2 Les ciments .....	12
II.3 Bétons réfractaires .....	15
II.3.1 Caractéristiques .....	15
II.3.2 Classifications .....	15
III. Evolutions physico-chimiques des matériaux du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ avec la température ...	16
III.1 Formation des phases au cours de l'hydratation .....	16
III.2 Evolutions à haute température- système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ .....	18
III.2.1 Formation des aluminates de calcium riches en alumine.....	18
III.2.2 Application au système ciment alumineux – bilan.....	19
III.2.3 Approche cinétique et microstructurale .....	20
III.2.4 Approche thermodynamique .....	22
IV. Evolutions des propriétés mécaniques des bétons réfractaires.....	24
IV.1 Evolution générale du module d'élasticité de bétons réfractaires à ciment alumineux... 24	
IV.1.1 Domaine de température entre 20°C et 400°C .....	24
IV.1.2 Domaine de température entre 400°C et 900°C .....	26
IV.1.3 Domaine de température entre 900°C et 1400°C .....	27
IV.2 Interaction phase liante/agrégats au sein du système béton.....	28
IV.2.1 Microfissuration de l'interface matrice/granulats .....	28
IV.2.2 Evolution de la porosité .....	30
V. Conclusion .....	31
<b>Chapitre II : Méthodologie et techniques expérimentales .....</b>	<b>33</b>
I. Introduction .....	33
II. Matériaux modèles.....	33
II.1 Pourquoi utiliser des matériaux modèles ? .....	33
II.2 Les Alumines.....	36
II.3 Les Clinkers.....	39
II.4 Mélanges étudiés .....	43

II.5	Formulation des poudres et mise en forme des échantillons (synoptique).....	43
II.5.1	Elaboration des matériaux “modèles” de la phase liante.....	44
II.5.1.1	Elaboration des barbotines.....	44
II.5.1.2	Mise en forme des échantillons.....	44
II.5.2	Choix des températures d'étude.....	45
II.5.3	Elaboration des matériaux de l'étude de l'interaction agrégat/phase liante.....	46
III.	Techniques expérimentales et méthodologie de caractérisation.....	47
III.1	Caractérisations microstructurales.....	47
III.1.1	Mesure de densité et porosité ouverte.....	47
III.1.2	Observations microstructurales.....	47
III.1.3	Porosimétrie Hg.....	47
III.2	Caractérisations chimiques.....	48
III.2.1	Diffraction des rayons X.....	48
III.2.2	EDX (Energy Dispersive X-ray).....	48
III.2.3	Analyse chimique d'extrême surface (XPS).....	49
III.2.3.1	Conditions expérimentales.....	49
III.2.3.2	Principe de l'XPS :.....	49
III.2.3.3	Calcul des paramètres Auger.....	50
III.2.3.4	Quantification des éléments.....	52
III.3	Caractérisation mécanique – flexion 3 points.....	53
III.4	Dilatométrie.....	53

**Chapitre III : Influence de l'alumine sur les propriétés intrinsèques de matériaux modèles équivalents à une phase liante..... 54**

I.	Introduction.....	55
II.	Relations Elaboration – Microstructure.....	55
II.1	Influence de la surface spécifique et morphologie de l'alumine sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante.....	55
II.1.1	Influence de la surface spécifique de l'alumine sur la réactivité de la phase liante ...	55
II.1.1.1	Cas des matériaux fabriqués à partir de clinker CAh.....	56
II.1.1.2	Cas des matériaux fabriqués à partir de clinker C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h.....	58
II.1.2	Influence de la surface spécifique de l'alumine sur le chemin réactionnel.....	59
II.1.2.1	Surface spécifique variant de 1 à 10 m <sup>2</sup> /g :.....	59
II.1.2.2	Ajout d'alumine ultrafine : boehmite.....	61
II.1.3	Influence de la surface spécifique et morphologie de l'alumine sur l'évolution microstructurale de la phase liante.....	63
II.1.3.1	Influence sur le taux de porosité ouverte du système.....	63
II.1.3.2	Influence sur le comportement dilatométrique, relations avec les phases formées	64
II.1.3.3	Influence sur la microstructure en général - analyse qualitative.....	66
II.1.3.4	Influence sur l'homogénéité et la taille de grains – analyse semi-quantitative ....	70

II.2	Influence des impuretés de l'alumine sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante .....	72
II.2.1	Influence des impuretés sur la microstructure de l'alumine – analogie avec le système clinker - alumine .....	73
II.2.2	Influence des impuretés sur la réactivité de la phase liante .....	74
II.3	Influence de la granulométrie du clinker sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante .....	82
II.3.1	Influence de la granulométrie du clinker sur la microstructure .....	82
II.3.2	Influence de la granulométrie du clinker sur la réactivité des phases .....	84
II.4	Conclusion Relations Elaboration - Microstructure .....	84
III.	Relations Microstructure – Propriétés mécaniques .....	86
III.1	Evolution générale de la tenue mécanique en fonction de la température.....	86
III.2	Influence de la porosité sur la résistance à la flexion .....	88
III.2.1	Modèles et relations résistance mécanique – porosité : .....	89
III.2.2	Applications aux matériaux fabriqués à partir de clinker CAh .....	90
III.2.3	Porosimétrie Hg .....	92
III.3	Influence de la taille de grains et de l'homogénéité .....	92
III.4	Relations propriétés mécaniques et formation des phases .....	93
III.4.1	À partir de clinker CAh.....	93
III.4.2	A partir de clinker C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h.....	97
III.4.3	Interprétation.....	99
III.4.3.1	Modules d'élasticité théoriques des matériaux étudiés (à partir de CAh).....	99
III.4.3.2	A partir de considérations microstructurales .....	102
III.5	Complément : influence de la composition du clinker sur les propriétés mécaniques..	103
III.5.1	Comparaison CAh-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h : .....	103
III.5.2	Cas de l'alumine P152 avec les clinkers CAh, S71h (KRC) et S71h (LT) .....	104
III.6	Etude statistique (matrices à coefficients de corrélation).....	106
III.7	Conclusion relations Microstructure-Propriétés Mécaniques.....	110
IV.	Modèles prévisionnels .....	110
IV.1	Relations Microstructure –Propriétés mécaniques.....	111
IV.1.1	Matériaux fabriqués à partir de clinker CAh .....	111
IV.1.2	Matériaux fabriqués à partir de clinker C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h .....	115
IV.1.3	Validations expérimentales.....	117
IV.1.3.1	Cas du clinker CAh .....	117
IV.1.3.2	Cas du clinker C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h .....	118
IV.2	Relations Elaboration – Propriétés mécaniques .....	119
V.	Conclusion .....	121
<b>Chapitre IV : Interaction phase liante/agrégats d'alumine tabulaire.....</b>		<b>123</b>
I.	Introduction .....	123
II.	Matériaux en voie sèche .....	124
II.1	Influence de l'alumine sur le comportement dilatométrique de la phase liante .....	124

II.2	Influence des impuretés de l'alumine sur l'interaction agrégat/phase liante (XPS).....	126
II.2.1	Influence de la température .....	126
II.2.2	Répartition relative des impuretés .....	128
II.2.3	Calcul des paramètres Auger de l'élément Na .....	130
II.3	Microstructures (faciès de rupture entre phase liante et granulat d'alumine tabulaire)	132
II.3.1	Interface clinker- agrégat d'alumine tabulaire.....	132
II.3.2	Interphase phase liante – agrégat d'alumine tabulaire .....	134
II.4	Cohésion de l'interphase agrégat/matrice.....	135
II.5	Synthèse sur l'influence de l'alumine .....	138
II.6	Influence de la teneur en chaux de la phase liante :.....	139
II.6.1	Influence de la teneur en chaux du clinker sur l'interaction clinker/agrégat .....	139
II.6.2	Influence de la teneur en chaux du clinker sur les propriétés physico-chimiques de la phase liante .....	143
II.7	Synthèse sur l'influence de la teneur en chaux du clinker .....	149
III.	Conclusion .....	149
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>151</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>		<b>154</b>
<b>TABLE DES ANNEXES .....</b>		<b>162</b>
<b>ANNEXE II.....</b>		<b>163</b>
<b>ANNEXES III .....</b>		<b>165</b>
<b>ANNEXES IV .....</b>		<b>191</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Le comportement thermomécanique et les évolutions physico-chimiques des matériaux réfractaires du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  dans le domaine de température compris entre la température ambiante et le domaine à haute température (1500-1600°C) sont relativement peu décrits dans la littérature. En particulier, on trouve peu d'informations concernant l'influence des paramètres de l'alumine sur ce comportement. Certains matériaux du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  subissent des changements de résistance mécanique dans ce domaine de température intermédiaire. Les propriétés de ces matériaux réfractaires, comme par exemple les bétons, découlent des interactions physico-chimiques de ses constituants, de la matrice cimentaire ou encore appelée « phase liante » jusqu'au type de charge granulaire utilisé, plus ou moins réfractaire selon leur teneur en alumine, et par conséquent de l'interaction entre ces deux systèmes. De ce fait, les propriétés de la phase liante peuvent être contrôlées par le choix du type de ciment (alumine, impuretés, physico-chimie, etc.).

## **Objectifs de l'étude :**

L'objectif de cette étude est donc de fournir des éléments de compréhension et des pistes pour optimiser les propriétés mécaniques des matériaux du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  tels que les bétons au cours de leur mise en œuvre dans le domaine de température 800-1200°C. Le paramètre majeur qui sera pris en compte est l'alumine, constituant le ciment, en terme de surface spécifique, nature et taux d'impuretés.

Au-delà de cet objectif applicatif, nous avons l'objectif scientifique de déterminer l'influence de ces paramètres de l'alumine sur la réactivité du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , qui a été très peu étudiée jusqu'ici, notamment dans le domaine de température 800-1200°C, où se forment successivement différents aluminates de calcium de plus en plus riches en alumine.

L'enjeu est de déterminer l'influence de l'alumine sur la phénoménologie de la formation de ces aluminates de calcium : nature et quantité des phases formées, microstructures associées, phénomène de frittage.

Le mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

- Le **chapitre I** présente le contexte de l'étude et les éléments bibliographiques nécessaires à celle-ci.

- Le **chapitre II** détaille la méthodologie utilisée dans cette étude et expose les différentes matières choisies pour les mélanges, les modes d'élaboration de ces derniers, et les techniques expérimentales employées pour l'étude.

- Le **chapitre III** traite de l'influence de l'alumine sur les propriétés intrinsèques de la matrice cimentaire du béton. Dans ce chapitre, un panel de matériaux modèles, fabriqués avec différentes alumines, à différentes températures et temps de maintien, a été caractérisé en terme de propriétés mécaniques et de microstructure (taux de porosité, taille de grains, homogénéité, évolutions des phases calciques, variations dilatométriques, etc.) dans le but de faire la corrélation entre les paramètres d'élaboration, de microstructure, et de tenue mécanique pour les matériaux « phase liante ».

- Le **chapitre IV** met en avant l'influence de l'alumine sur l'interaction phase liante – agrégat d'alumine tabulaire. Il s'agit dans ce chapitre d'élucider le rôle des alumines d'ajout sur l'accord dilatométrique et sur l'interaction chimique phase liante – agrégat, car outre les évolutions intrinsèques des composants élémentaires du béton, les incompatibilités de comportement de ceux-ci engendrent des évolutions spécifiques du matériau béton.

## Chapitre I : Contexte et état de l'art

I.	Introduction et contexte .....	3
II.	Alumines et bétons réfractaires.....	5
II.1	Les Alumines .....	5
II.1.1	Alumines calcinées .....	5
II.1.2	Effets des cations monovalents sur la transformation $\gamma\text{-A} \rightarrow \alpha\text{-A}$ .....	6
II.1.3	Effets des cations polyvalents sur la transformation $\gamma\text{-A} \rightarrow \alpha\text{-A}$ .....	7
II.1.4	Effet de la silice .....	8
II.1.5	Influence des impuretés sur la microstructure de l'alumine.....	10
II.1.6	Alumines tabulaires.....	11
II.2	Les ciments .....	12
II.3	Bétons réfractaires .....	15
II.3.1	Caractéristiques .....	15
II.3.2	Classifications .....	15
III.	Evolutions physico-chimiques des matériaux du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ avec la température ...	16
III.1	Formation des phases au cours de l'hydratation .....	16
III.2	Evolutions à haute température- système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ .....	18
III.2.1	Formation des aluminates de calcium riches en alumine.....	18
III.2.2	Application au système ciment alumineux – bilan .....	19
III.2.3	Approche cinétique et microstructurale .....	20
III.2.4	Approche thermodynamique.....	22
IV.	Evolutions des propriétés mécaniques des bétons réfractaires .....	24
IV.1	Evolution générale du module d'élasticité de bétons réfractaires à ciment alumineux...	24
IV.1.1	Domaine de température entre 20°C et 400°C.....	24
IV.1.2	Domaine de température entre 400°C et 900°C .....	26
IV.1.3	Domaine de température entre 900°C et 1400°C .....	27
IV.2	Interaction phase liante/agrégats au sein du système béton .....	28
IV.2.1	Microfissuration de l'interface matrice/granulats .....	28
IV.2.2	Evolution de la porosité .....	30
V.	Conclusion .....	31

### I. Introduction et contexte

La complexité de la microstructure du matériau béton est une des causes des particularités de son comportement mécanique. En effet, ce comportement complexe et les mécanismes qui conduisent à sa modification, peuvent être bien définis si et seulement si on considère les évolutions qui se produisent pendant la montée en température en terme de microstructure, de variations volumiques et de modifications physico-chimiques.

Lors de la montée en température des bétons réfractaires conventionnels, les propriétés mécaniques de certains de ces bétons subissent des variations dans le domaine de température 800°C-1200°C. Les bétons conventionnels réfractaires sont une gamme de bétons composés d'une teneur en ciment comprise entre 10 et 20%. Nous reviendrons plus loin dans ce chapitre sur la classification des bétons réfractaires. A plus haute température (1300-1400°C), le béton réfractaire subit le phénomène de céramisation qui tend à une augmentation de ces propriétés mécaniques.

Nous pouvons émettre différentes hypothèses quant à l'explication du comportement mécanique de ces bétons réfractaires dans le domaine de température 800-1200°C. Premièrement, l'évolution de la quantité de porosité du système peut être une des raisons de cette évolution de résistance mécanique dans ce domaine de température. Deuxièmement, cette variation de tenue mécanique du béton peut être liée aux propriétés mécaniques intrinsèques de la phase liante du béton, qui peuvent évoluer en température. En effet, les paramètres de microstructure de la matrice cimentaire, c'est-à-dire l'évolution de la porosité, l'homogénéité, la taille de grains ou encore l'évolution des phases calciques peuvent influencer sur la résistance mécanique de cette phase liante. De plus, même si les granulats d'alumine tabulaire sont connus comme étant inertes chimiquement, il peut exister une interaction chimique entre ces derniers et la phase liante du béton. Cependant, le béton est un matériau composite, dont les deux constituants possèdent des comportements de dilatation thermique différents, des contraintes thermiques au cours du refroidissement peuvent donc être à l'origine de microfissures et de décohésions interfaciales. Le comportement des bétons réfractaires aux températures intermédiaires, entre la déshydratation à 500°C et la céramisation, formation de  $CA_6$  qui peut débuter vers 1300°C, est assez mal maîtrisé à l'heure actuelle. De plus, le rôle exact des alumines fines ajoutées au système pour former le ciment, sur les propriétés mécaniques ou physico-chimiques des bétons est mal connu également. Les objectifs industriels dans cette étude sont de déterminer quels facteurs sont à l'origine du comportement mécanique entre 800 et 1200°C pour les bétons conventionnels réfractaires, mais aussi de déterminer les leviers de fabrication de l'alumine sur la microstructure du béton à haute température. L'objectif scientifique est d'identifier les paramètres de l'alumine influençant l'évolution physico-chimique du béton durant son traitement thermique (morphologie, répartition granulométrique, impuretés, etc.) Le but est de savoir comment on peut modifier la microstructure du béton pour optimiser ses résistances mécaniques dans le domaine de température compris entre 800°C et 1200°C. La démarche adoptée pour cette étude est de relier les paramètres d'élaboration, de microstructure, et de propriétés mécaniques.

Dans une première partie, nous ferons un point sur les notions des bétons réfractaires avec une description détaillée de chacun de ses composants (granulats d'alumine tabulaire, ciment, etc.).

Nous présenterons dans une deuxième partie, les évolutions physico-chimiques qui ont lieu en température, de l'étape d'hydratation jusqu'à la céramisation du matériau. Le mode de formation des aluminates de calcium riches en alumine, par réaction d'aluminates de calcium riches en chaux avec l'alumine, sera abordé également avec une approche thermodynamique et cinétique.

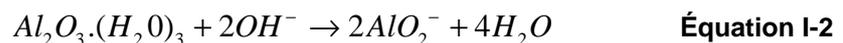
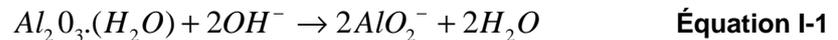
Une troisième partie présentera une étude bibliographique sur l'évolution des propriétés d'élasticité des bétons réfractaires en température. Nous aborderons les problèmes d'interaction entre matrice cimentaire et granulats des bétons réfractaires qui présentent des caractéristiques très différentes, notamment en terme de coefficients de dilatation thermique pouvant créer des contraintes thermiques internes à l'origine de microfissuration à l'interface granulats - matrice.

## II. Alumines et bétons réfractaires

### II.1 Les Alumines

#### II.1.1 Alumines calcinées

L'alumine alpha est le stade ultime de la décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium quels qu'ils soient. Le taux de transformation en alumine alpha dépend du temps de séjour en température de l'alumine, et de la température à laquelle on porte le système. En quelques heures à plus de 1250°C, la transformation est complète. Ces alumines sont formées à partir du procédé Bayer qui consiste à transformer de la bauxite en alumine. Au cours du procédé Bayer (Figure I-1), la bauxite est attaquée à chaud par la soude qui ne va dissoudre que l'alumine sous forme d'aluminate, les impuretés restant insolubles, selon :



Pour être efficace, la décomposition demande la présence d'hydrates d'aluminium fraîchement extraits. C'est par décantation et filtration que les impuretés vont être séparées de la liqueur d'alumine. De plus, c'est en refroidissant et en diluant la liqueur que la réaction s'inverse, et un hydrate d'alumine va précipiter. Une partie de l'hydrate d'aluminium (hydrargillite) produit va être réutilisée dans le processus de production, d'où le nom de « cycle Bayer » (Figure I-1). Le trihydrate d'alumine formé est calciné afin de produire de l'alumine, selon l'équation suivante :



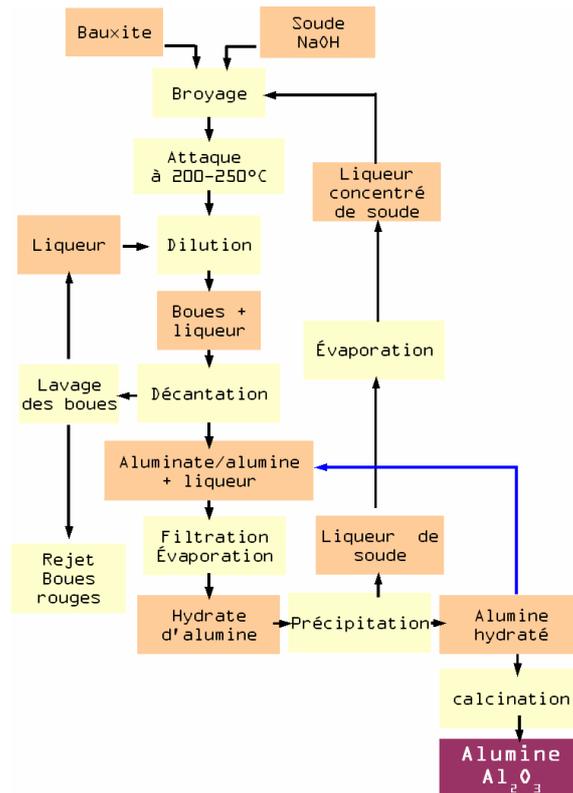


Figure I-1 : Cycle Bayer (Hind, Bhargava, S.K, Grocott, S.G 1999)

Certains ajouts (ou minéralisants) peuvent avoir une influence sur la morphologie, la surface spécifique et les impuretés de l'alumine alpha formée, pendant l'étape de calcination. L'influence que peuvent avoir les impuretés  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$ , constituant les principales impuretés des aluminés réactives ajoutées, sur la transformation de phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , et sur la température de cette transformation est présentée ci-après.

### II.1.2 Effets des cations monovalents sur la transformation $\gamma\text{-A} \rightarrow \alpha\text{-A}$

Les températures de transformations de phases augmentent avec l'addition de cations monovalents (Figure I-2.a), comme par exemple les cations lithium, sodium, potassium, rubidium ou encore césium (Okada, Hattori et al. 2000a). De plus, la Figure I-2.b montre qu'il existe une relation linéaire entre la température de transformation de phase et le rayon ionique des cations ajoutés. La réaction entre les cations et l'alumine  $\gamma$  sera plus lente quand le rayon ionique de l'espèce ajoutée sera d'autant plus important.

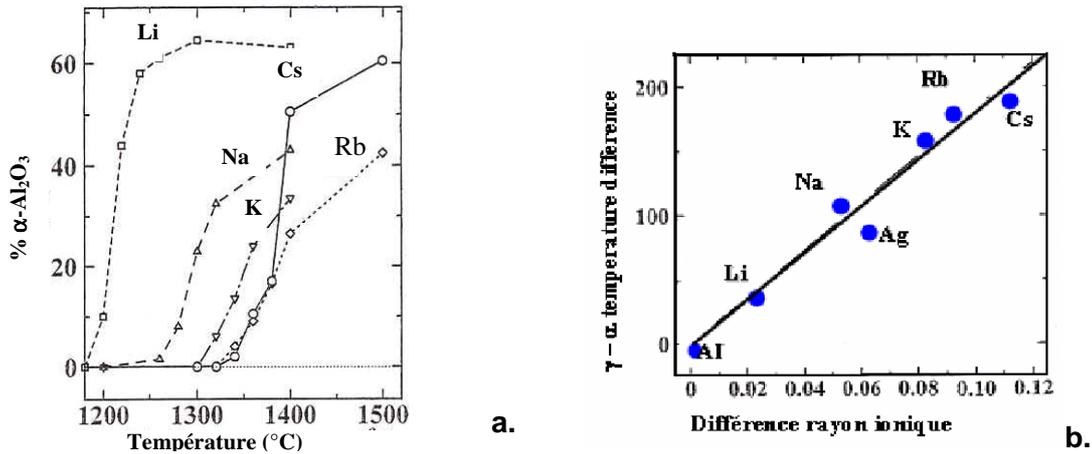


Figure I-2 : Formation de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température (a) et relation entre la différence de température de transition  $\gamma\text{A} \rightarrow \alpha\text{A}$  et celle des rayons ioniques (b), (Okada, Hattori et al. 2000a)

### II.1.3 Effets des cations polyvalents sur la transformation $\gamma\text{A} \rightarrow \alpha\text{A}$

Les différents effets dus à l'ajout de cations divalents sont répartis en trois groupes (Figure I-3.a). Le premier comprend ceux qui ont un effet accélérateur ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ), le second un effet retardateur ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , et  $\text{Ba}^{2+}$ ), et le groupe qui a peu ou pas d'effet ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , et  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Okada, Hattori et al. 2000b).

La Figure I-3.b montre qu'il existe une relation linéaire entre l'énergie d'activation et la température de transition de phase avec ou sans additifs, ceci montre que la transformation de phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  avec ou sans additifs s'opère via le même mécanisme, à savoir la diffusion des ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  dans l'alumine  $\gamma$  (Okada, Hattori et al. 2000b).

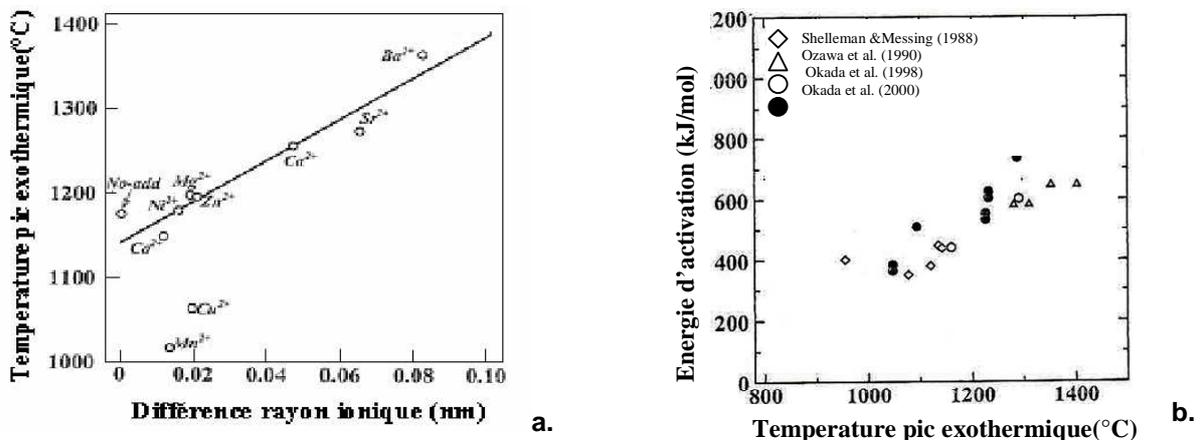
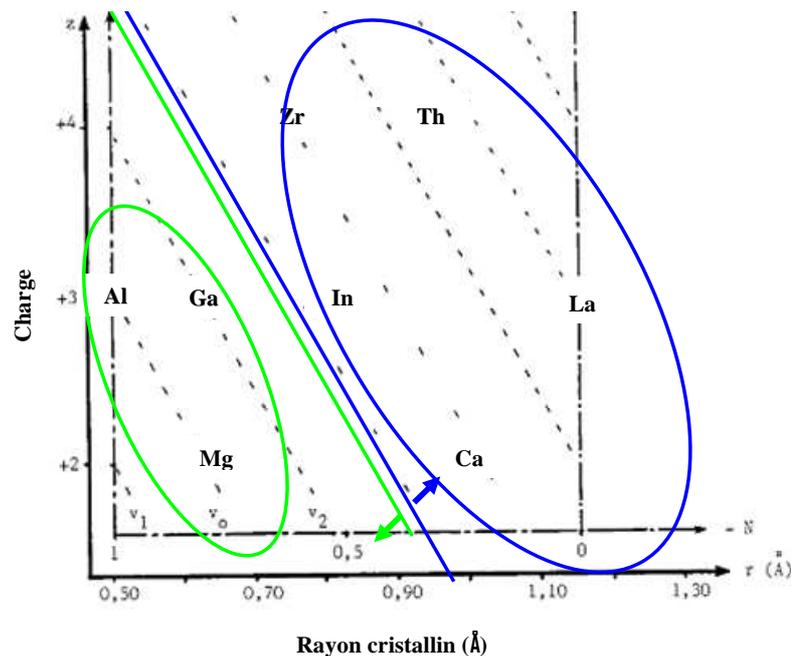


Figure I-3 : Relation entre  $\Delta r$  et  $T$  pic exothermique (a.), et relation entre  $T_{\text{ex}}$  et  $E_a$  pour  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (b.), (Okada, Hattori et al. 2000b)

Burtin et al ont montré que l'effet du cation ajouté dépend à la fois de sa charge et de son rayon cristallin (Figure I-4). Deux groupes se démarquent d'après les cations étudiés. Le groupe de ceux qui favorisent la transformation en l'accélérateur ( $Mg^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  et l'anion  $NO^{3-}$ ), et celui de ceux qui ralentissent cette réaction, comme les cations  $Zr^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Th^{4+}$ , et  $La^{3+}$ . En effet, en schématisant sur un graphique la position des différents éléments en fonction de la charge qu'ils portent et de leur rayon cristallin (Figure I-4), on peut délimiter deux zones. L'une correspond aux éléments qui ralentissent le phénomène et l'autre aux éléments qui l'accélèrent (Burtin, Brunelle et al. 1987a) (Burtin, Brunelle et al. 1987b).



**Figure I-4 : Graphe représentant la charge du cation en fonction de son rayon cristallin** (--- effet accélérateur, --- retardateur) (Burtin, Brunelle et al. 1987a), (Burtin, Brunelle et al. 1987b)

#### II.1.4 Effet de la silice

Selon l'état de cristallisation de la silice ajoutée, l'effet sur la transformation de phase  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  sera accélérateur ou retardateur (Figure I-5) (Saito, Takei et al. 1998). L'ajout de silice amorphe, fumée de silice et TEOS (Tétraéthyl orthosilicate), élève la température de transformation de phase  $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ . Et l'ajout de silice cristallisée, comme le quartz ou la cristobalite, diminue la température de cette réaction.

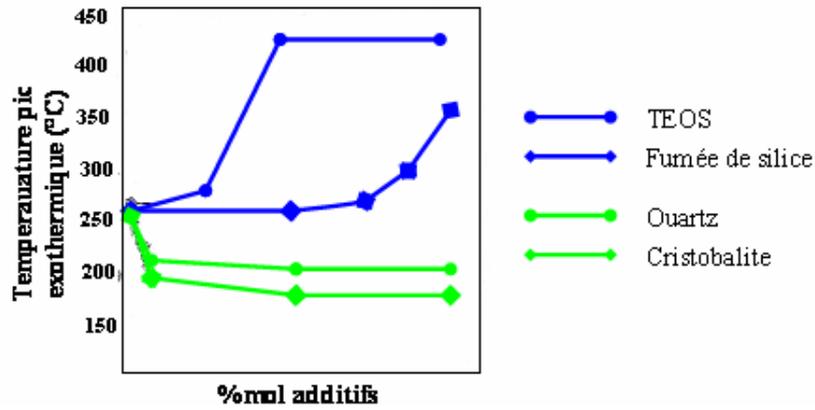


Figure I-5 : Tex en fonction du %mol d'additifs (--- SiO<sub>2</sub> cristallisée, --- SiO<sub>2</sub> amorphe), (Saito, Takei et al. 1998)

Les auteurs Saito et al (Saito, Takei et al. 1998) proposent le schéma réactionnel suivant (Figure I-6) : les particules de silice amorphe vont se positionner autour des particules d'alumine gamma, empêchant ainsi tout contact des particules entre elles et par conséquent la diffusion des cations Al<sup>3+</sup> au sein des particules gamma. Alors que les particules de silice cristallisée vont jouer le rôle de sites de nucléation permettant ainsi le développement de particules d'alumine alpha.

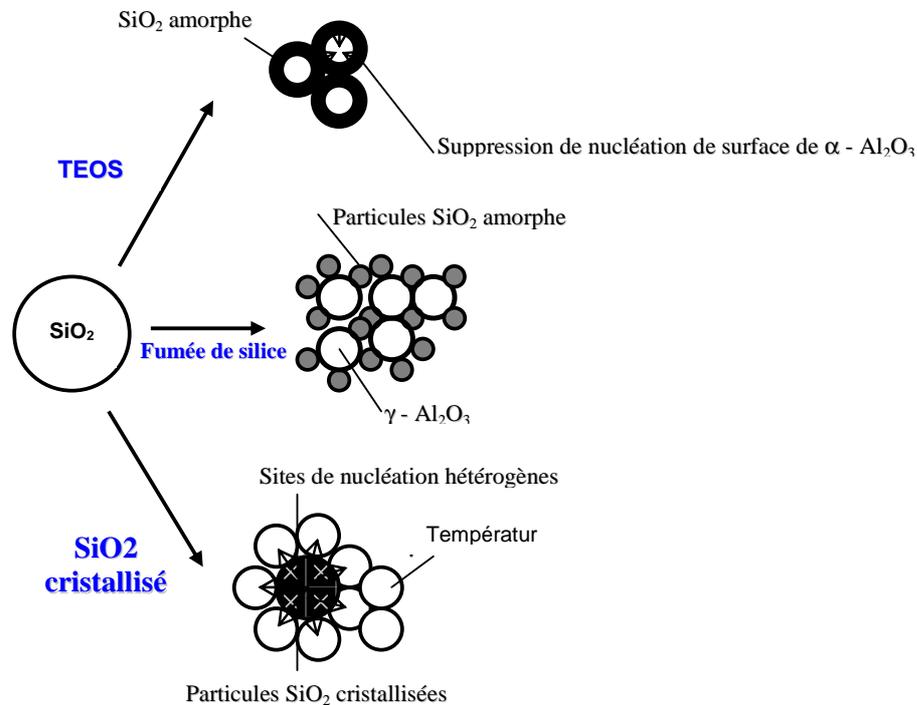


Figure I-6 : schéma explicatif du rôle de la silice, selon sa cristallisation, sur la transformation des particules  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Saito, Takei et al. 1998)

Nous avons vu ici que les cations présents dans l'alumine ont une influence sur les transformations de celle-ci. Plus loin dans le chapitre III, nous discuterons de leur influence sur la densification. Les impuretés de l'alumine résultent à la fois des matières premières et du procédé de fabrication, et nous nous attacherons dans ce travail à voir leur effet sur la réactivité du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, la silice est également utilisée dans le procédé de désodage des alumines qui suit le procédé Bayer, c'est pourquoi les alumines présentent soit des teneurs importantes en soude et faibles en silice, soit inversement.

### II.1.5 Influence des impuretés sur la microstructure de l'alumine

De nombreux auteurs ont étudié l'influence des impuretés de l'alumine (même en faible quantité) qui jouent sur la microstructure et les propriétés des alumines. Bae et al. (Bae, Baik 1997) ont étudié l'influence de SiO<sub>2</sub>, introduit sous forme de tetraethylorthosilicate (TEOS) dilué dans l'éthanol dans les barbotines initiales, sur le grossissement des grains de l'alumine au cours du frittage. Ils ont montré que la taille moyenne des grains est inversement proportionnelle à la concentration en dopant SiO<sub>2</sub> pour une concentration inférieure à 500 ppm, mais indépendante pour une concentration supérieure à 500 ppm, pour des poudres non broyées et pour des domaines de température compris entre 1600°C et 1900°C. Pour des poudres broyées en revanche, avec des concentrations en SiO<sub>2</sub> supérieures à 500 ppm de SiO<sub>2</sub>, la taille de grains continue de diminuer quand la concentration en SiO<sub>2</sub> augmente. En supposant que l'épaisseur stable des films vitreux était la condition critique pour un grossissement anormal des grains, ils ont établi une équation empirique reliant la taille de grains et la concentration en impuretés au début du grossissement anormal des grains. En considérant que la phase vitreuse formée par les impuretés est répartie uniformément et que les grains sont cubiques de longueur G, l'épaisseur du film intergranulaire d, s'écrit :

$$d = \frac{1}{3} \frac{(x_i - x_i^{\circ})}{x_i^L} G \quad \text{Équation I-4}$$

où  $x_i$ ,  $x_i^{\circ}$ , et  $x_i^L$  sont respectivement la concentration en impuretés, la limite de solubilité de l'impureté dans l'alumine, et la concentration à l'équilibre d'impuretés dans la phase liquide. Un autre auteur (Clarke 1987) a montré que la stabilité thermodynamique peut être atteinte quand le film vitreux atteint une certaine épaisseur critique (2 nm pour les films vitreux de silice dans l'alumine). Si d est une constante au début du grossissement anormal de grains, la taille moyenne des grains au moment du grossissement anormal des grains est inversement proportionnelle à la concentration en impuretés au-delà de sa limite

de solubilité. De plus, la limite de solubilité de  $\text{SiO}_2$  dans l'alumine n'est pas clairement définie, Bae et al. (Bae, Baik 1994) propose la valeur de 100 ppm comme valeur de limite de solubilité de  $\text{SiO}_2$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $1900^\circ\text{C}$ .

A plus faible température, ils l'estiment d'après l'équation suivante :

$$x_i^\circ = A \times e^{\frac{(-\Delta H_s)}{kT}} \quad \text{Équation I-5}$$

où  $A$ ,  $\Delta H_s$ , et  $k$ , sont respectivement une constante indépendante de la température, l'enthalpie de formation, et la constante de Boltzmann. Il existe donc une relation inverse entre la moyenne de la taille des grains et la concentration en  $\text{SiO}_2$  au-dessus de la limite de solubilité de l'impureté si on considère une épaisseur constante du film vitreux.

Park et al. (Park, Yoon 2000) ont également analysé le grossissement normal ou anormal des grains d'alumine avec ajout de  $\text{SiO}_2$ , sous forme de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS), et constatent un grossissement anormal des grains d'alumine, à  $1620^\circ\text{C}$ , avec l'ajout de 100 ppm de  $\text{SiO}_2$ .

Louet et al. (Louet, Gonon et al. 2005) ont étudié l'influence des impuretés  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$  d'une alumine ALCAN (P172), dues au procédé Bayer, sur le comportement au frittage et la microstructure des céramiques frittées. Ils ont mis en évidence que le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  dans une poudre d'alumine peut fortement influencer le comportement pendant le frittage et la microstructure finale. L'ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  (par voie liquide) de 550 à 1150 ppm ralentit la densification entre  $1050^\circ\text{C}$  et  $1280^\circ\text{C}$  et mène à des densités après frittage plus faibles, alors qu'après  $1280^\circ\text{C}$ , la densification augmente de nouveau. L'augmentation de l'impureté  $\text{Na}_2\text{O}$  permet de limiter le grossissement des grains, et d'obtenir une meilleure homogénéité de la microstructure. L'ajout de  $\text{SiO}_2$  (500-1000ppm) a les mêmes effets que  $\text{Na}_2\text{O}$  sur la densification, mais cet effet n'est visible qu'à partir de  $1150^\circ\text{C}$ , en effet ils observent une importante diminution de la densification entre  $1150^\circ\text{C}$  et  $1450^\circ\text{C}$ , la densification reprenant ensuite. Contrairement à  $\text{Na}_2\text{O}$ , l'ajout de  $\text{SiO}_2$  n'a pas d'effets significatifs sur la taille de grains avant  $1500^\circ\text{C}$ , mais mène à un grossissement anormal des grains.

### II.1.6 Alumines tabulaires

L'alumine tabulaire est une alumine alpha sur frittée. L'étape clé de sa fabrication est le frittage en continu de boulettes de 20 mm de diamètre à température très élevée (entre  $1900$  et  $1950^\circ\text{C}$ ). Après frittage, les billes sont concassées, broyées, et sont tamisées en une dizaine de classes différentes. Ces granulats d'alumine tabulaire vont jouer le rôle de

squelette dans la composition des bétons réfractaires, permettant de limiter le retrait du système.

## II.2 Les ciments

Un ciment est un liant hydraulique constitué essentiellement de silicates et d'aluminates de chaux, en proportions variables selon les matières premières utilisées. Les matières premières essentielles sont la roche calcaire et l'argile. Elles sont broyées et éventuellement additionnées de produits secondaires. Le mélange obtenu s'appelle le cru et est composé d'environ 80 % de calcaire et d'environ 20 % d'argile.

Il existe différentes familles de ciments selon leur composition chimique. Dans le diagramme ternaire de phases  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , présenté sur la Figure I-7, Briebach propose une classification en quatre catégories des différents ciments (Briebach 1972). Le premier groupe est constitué des ciments Portland (Zone 1), généralement utilisés pour la construction civile. Ils se situent dans les zones riches en chaux et en silice, le silicate bicalcique  $\text{C}_2\text{S}$  (cf. notation glossaire) et le silicate tricalcique  $\text{C}_3\text{S}$  étant les principaux constituants. Leurs applications réfractaires sont très limitées de part leur forte teneur en silice. Ces ciments ont été découverts par Joseph Aspdin en 1824.

Le deuxième groupe est constitué des ciments fondus, développés en 1914. Ils se nomment ainsi car ils sont obtenus par fusion complète de leurs constituants. Ces ciments ont été développés au départ pour leur résistance chimique aux eaux acides contenant les sulfates, mais ils ont été utilisés ensuite pour leur dureté et leurs propriétés réfractaires.

Les troisième et quatrième groupes sont composés de ciments alumineux, qui de part leur teneur en alumine beaucoup plus importante (entre 70 et 80 % massique), sont plus réfractaires que les précédents. Les ciments d'aluminates de calcium sont fabriqués en frittant de la bauxite et/ou de l'alumine, avec de la chaux dans des fours rotatifs.

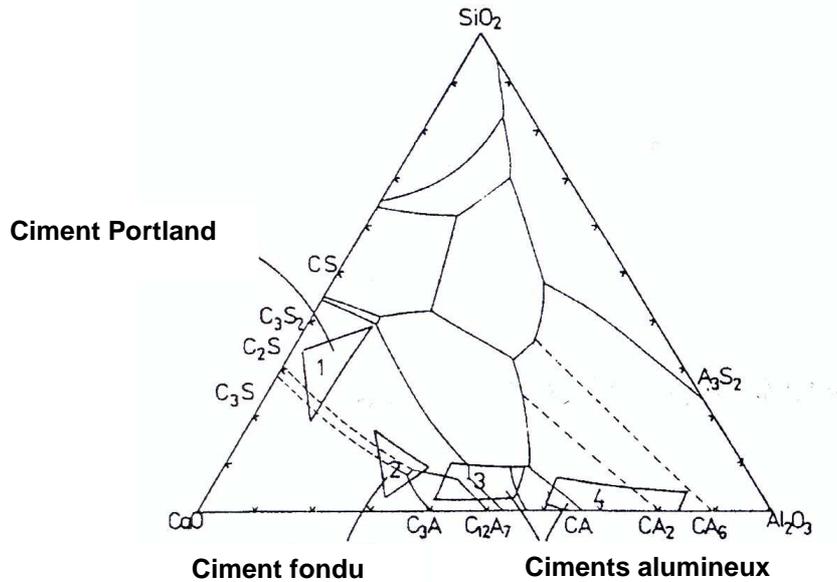


Figure I-7 : Diagramme de phase ternaire  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Briebach 1972)

La matière extraite du four s'appelle le clinker et est formée de blocs solides ressemblant à de la lave. Ce clinker est broyé et on ajoute du sulfate de calcium, sous forme de gypse ou d'anhydrite, à raison de 3 à 5 %, cette formule classique étant celle du ciment dit Portland. D'autres types de ciments sont obtenus par adjonction de différents constituants secondaires.

Mélangé à l'eau, le ciment forme une pâte qui va subir des évolutions physico-chimiques. Au cours de l'hydratation du ciment Portland, les silicates tricalciques se transforment en silicates de calcium et il se forme des hydrates. On mélange habituellement au ciment du sable et des graviers pour obtenir un béton, ce qui lui donne son squelette afin de limiter les variations dimensionnelles.

Cependant les ciments utilisés pour les applications réfractaires sont des ciments alumineux constitués uniquement d'aluminates de calcium. Dans le diagramme de phase binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (Figure I-8), nous rencontrons différents aluminates de calcium pour un taux d'alumine croissant :  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$ , et  $\text{CA}_6$  (cf. notation glossaire), (Jerebtsov, Mikhailov 2001). La réfractarité de ces ciments augmente avec leur teneur en alumine. Les principaux constituants d'un ciment alumineux sont la phase monocalcique  $\text{CA}$  et la phase dicalcique  $\text{CA}_2$ , les phases minoritaires sont l'aluminate de calcium  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (Mayenite) et l'alumine non réagi.

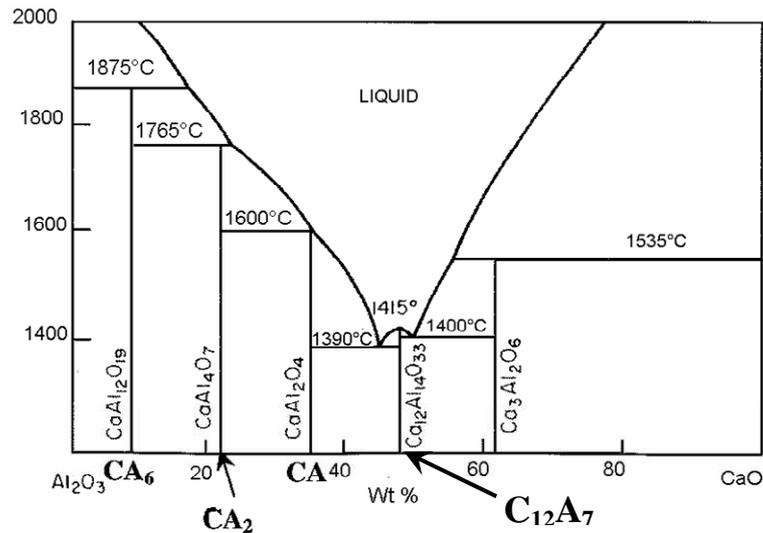


Figure I-8 : Diagramme de phase binaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chatterjee, Zhmoidin 1972)

La réfractarité des ciments alumineux est une caractéristique indispensable, cependant l'hexaluminate CA<sub>6</sub> n'est pas souhaité dans la composition des ciments alumineux car cette phase est un frein à la bonne hydratation des ciments, et on verra dans la suite qu'en terme de microstructure, la bonne hydratation des ciments est primordiale pour les propriétés mécaniques de ces bétons. Le Tableau I-1 regroupe les principales propriétés physiques et chimiques des aluminates de calcium sous forme anhydre :

Phase	% massique		Masse molaire (g/mol)	Température de fusion (°C)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Système cristallin
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
C	99,8		56,1	2570	3,25/3,38	cubique
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	48,6	51,4	1387	1360-1390	2,69	cubique
CA	35,4	64,6	158	1600-1610	2,98	orthorhombique monoclinique
CA <sub>2</sub>	21,7	78,3	260	1750-1765	2,91	cubique
CA <sub>6</sub>	8,4	91,6	668	1830	3,38	hexagonal
α-A		100	102	2050	3,98	hexagonal

Tableau I-1 : Caractéristiques physico-chimiques des aluminates de calcium anhydres

(Kopanda, MacZura 1990)

---

## II.3 Bétons réfractaires

### II.3.1 Caractéristiques

Un béton réfractaire est un béton pouvant résister à des températures très élevées (jusqu'à 1800°C) ; sa formulation fait appel à des ciments et des granulats réfractaires.

Aujourd'hui, dans le domaine des réfractaires, on observe une tendance à substituer aux réfractaires façonnés et denses, tels que les briques, toute une gamme de produits non façonnés dits « monolithiques », pour des raisons de complexité de forme, raccourcissement des cycles opératoires des fours industriels, réduction de l'inertie thermique et de la consommation de ces fours. Les réfractaires monolithiques sont des matériaux composites dans lesquels des agrégats de taille plus ou moins importante sont noyés dans une matrice de grains fins, appelée la phase liante ou matrice cimentaire. Ces monolithiques ont l'avantage de pouvoir être vendus directement prêts à l'emploi, ou modifiables par l'utilisateur. Cette facilité de mise en œuvre est l'une des raisons de son important développement depuis les dernières décennies.

### II.3.2 Classifications

On trouve dans la littérature plusieurs classifications des bétons réfractaires selon différentes caractéristiques : leur aspect, leurs applications, leur mode de mise en œuvre, leur liaison chimique ou encore leur composition chimique (Schaefer 1984), (Lee, Moore 1998). Aujourd'hui, selon les normes, la nature d'un béton réfractaire est classée selon sa teneur en ciment (Serry, Telle et al. 2000). On distingue alors trois catégories de bétons dans cette classification :

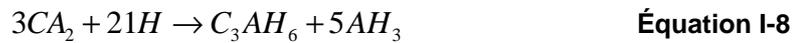
- les bétons réfractaires conventionnels (10-20% de ciment, avec 2% de CaO)
- les bétons à basse teneur en ciment BTC (5-8% de ciment, 1 à 2,5% de CaO), ou LCC (Low Cement Content) en anglais.
- les bétons à ultra basse teneur en ciment (UBTC) (1-4% de ciment, 0,2% à 1% de CaO), ou ULCC en anglais.

Les bétons réfractaires peuvent avoir différentes applications selon leur degré de réfractarité lié à leur teneur en ciment. La dernière catégorie de bétons, les bétons réfractaires conventionnels, sont utilisés pour des applications telles que la pétrochimie ou les incinérateurs.

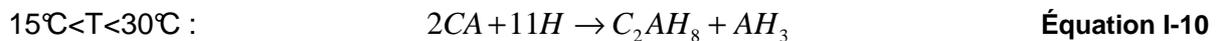
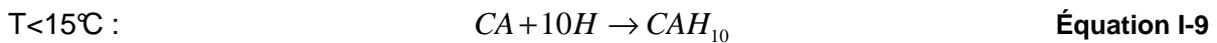
### III. Evolutions physico-chimiques des matériaux du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec la température

#### III.1 Formation des phases au cours de l'hydratation

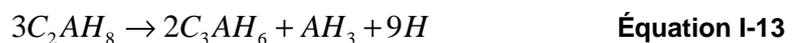
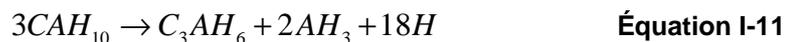
Les différents aluminates de calcium sont capables de s'hydrater en présence d'eau. L'activité hydraulique d'un ciment alumineux dépend de la nature des différents aluminates de calcium et des aluminés qu'il contient, ainsi que de leur proportion dans le mélange. Chaque aluminat de calcium a sa propre réactivité avec l'eau. L'activité hydraulique d'un ciment alumineux dépend du rapport CA/CA<sub>2</sub>. On sait d'après la littérature, que CA<sub>2</sub> ne possède une réactivité avec l'eau que très limitée, en revanche C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> est très réactif avec l'eau, et son hydratation est une réaction exothermique. Les réactions d'hydratation des différents aluminates de calcium C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA, et CA<sub>2</sub>, après 110°C, forment principalement les hydrates stables C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> et AH<sub>3</sub>, selon les équations suivantes (Schmitt, Hernandez 2000) :



D'autres auteurs montrent que si l'hydratation a lieu à plus basse température (T<15°C), l'hydrate CAH<sub>10</sub> est le principal hydrate présent. Entre 15°C et 30 °C, on voit apparaître aussi les hydrates C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> et AH<sub>3</sub>. Les équations suivantes sont les différentes possibilités de l'hydratation de l'aluminat monocalcique CA (Rettel, Gessner et al. 1985) :



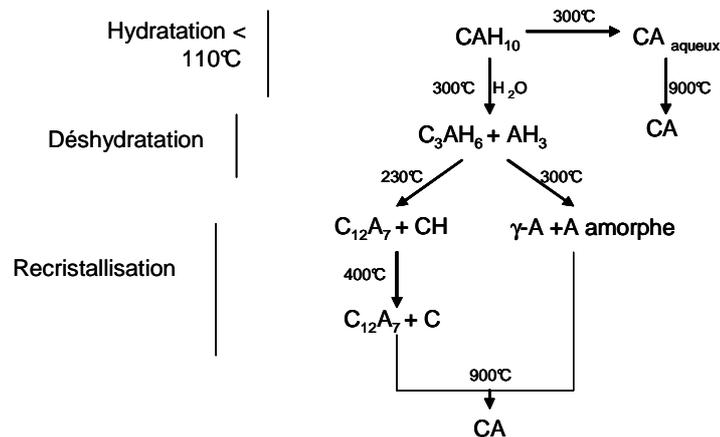
Les deux hydrates métastables à température ambiante, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> et CAH<sub>10</sub>, se transforment en C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> avec le temps, selon les réactions suivantes (Fu, Ding et al. 1996), (Givan, Hart et al. 1975), (Guirado, Gali et al. 1998) :



De plus, le CA peut s'hydrater directement en  $C_3AH_6$  si la température d'hydratation dépasse  $30^\circ\text{C}$ . La conversion des hydrates, s'accompagne d'une libération d'eau, et d'un changement important de volume. Ce dernier est responsable de l'augmentation de la porosité globale du matériau, et par conséquent de la dégradation des résistances mécaniques des bétons. Les proportions relatives de ces phases dépendent de plusieurs facteurs, comme la température, la durée de l'hydratation, et le ratio eau/ciment (Simonin 2000).

L'addition d'alumines au monoaluminate de calcium CA a une influence sur l'hydratation de ce dernier. En effet, cette influence peut se retrouver dans la période d'induction du ciment, son degré d'hydratation, sa composition en liquide, la formation des produits de l'hydratation, mais aussi dans la microstructure des matériaux finaux (Möhmel, Gebner 1997). Möhmel a également montré dans son étude que les alumines à grande surface spécifique mènent à des périodes d'induction plus courtes, mais la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  joue un rôle amplificateur de ce phénomène.

En considérant que les hydrates métastables  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  se sont totalement convertis en  $C_3AH_6$ , après hydratation du ciment alumineux, les phases présentes dans la matrice sont  $AH_3$  et  $C_3AH_6$  (Mehta, Lesnikoff 1998). L'hydrate  $C_3AH_6$  est ensuite transformé en température en un mélange de  $C_{12}A_7$  et de chaux hydratée. La gibbsite  $AH_3$  est elle convertie en alumine de transition, (Nonnet 1999), (Schmitt, Hernandez 2000), comme le montre le schéma de la Figure I-9 :



**Figure I-9 : Changements de phases associés à l'hydratation et au chauffage d'un ciment alumineux (Nonnet 1999) Evolutions à haute température – système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$**

## III.2 Evolutions à haute température- système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### III.2.1 Formation des aluminates de calcium riches en alumine

Les aluminates de calcium sont les constituants principaux des ciments alumineux, c'est pourquoi, dans la littérature, plusieurs auteurs font part de leurs études concernant les cinétiques de formation de ces phases à partir de phases déshydratées.

Les réactions à l'état solide entre les constituants impliquent la nucléation de phases à différents points sur la surface du solide. Les nucléats grossissent en taille et forment une interface de réaction continue. Les réactions ont lieu ensuite par diffusion des réactifs à travers les interfaces. Plusieurs facteurs, comme les rayons ioniques, le ratio molaire des constituants, le gradient de potentiel chimique, la température de traitement thermique, les coefficients de diffusion des espèces réactives, peuvent gouverner la formation du produit.

En général, les réactions se produisent par diffusion des ions des oxydes qui ont l'affinité en oxygène la plus faible vers les oxydes ayant l'affinité en oxygène la plus importante. Ces concepts s'appliquent au cas du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, différents auteurs ont établi que les aluminates de calcium se forment par diffusion de l'ion avec l'affinité en oxygène la plus faible, il s'agit ici en l'occurrence de l'ion calcium Ca<sup>2+</sup> vers l'alumine ou les aluminates plus riches en alumine (Rivas Mercury, De Aza et al. 2005a), (Singh, Ali et al. 1990), (Ali, Agarwal et al. 1997), (Scian, Porto Lopez et al. 1987b).

Pendant la montée en température, différentes réactions de formation d'aluminates de calcium se produisent selon ce mode de diffusion.

L'aluminate de calcium C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> est formé à partir de la réaction entre CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> autour de 900°C, d'après Rivas Mercury et al. (Rivas Mercury, De Aza et al. 2005a), selon l'équation suivante :



Cependant certains auteurs décrivent la formation de la phase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> par la réaction de la phase C<sub>3</sub>A avec l'alumine, selon (Geetha, Umarji et al. 2000), (Singh, Ali et al. 1990) :



Cette réaction a lieu aux contacts entre les petits grains de CaO et les particules d'alumine. La réaction à l'état solide entre CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produit avec la nucléation de la

phase intermédiaire  $C_{12}A_7$ , à différents points de l'interface. Plusieurs réactions se produisent par diffusion des réactifs à travers l'interface qui dépend de la taille des particules et de la température de frittage.

D'autres auteurs, dès 900°C, observent la réaction de la phase  $C_{12}A_7$  avec l'alumine pour former le monoaluminat de calcium CA. Cette réaction s'accompagne d'une légère contraction de volume  $\Delta V/V = -1,14\%$ . (Givan, Hart et al. 1975), (Iftekhar, Grins et al. 2008) (Criado, Estrada et al. 1976) :



D'après Rivas Mercury (Rivas Mercury, De Aza et al. 2004), le monoaluminat de calcium CA peut aussi se former directement à partir de la réaction entre la chaux libre CaO et d'alumine, selon l'équation :



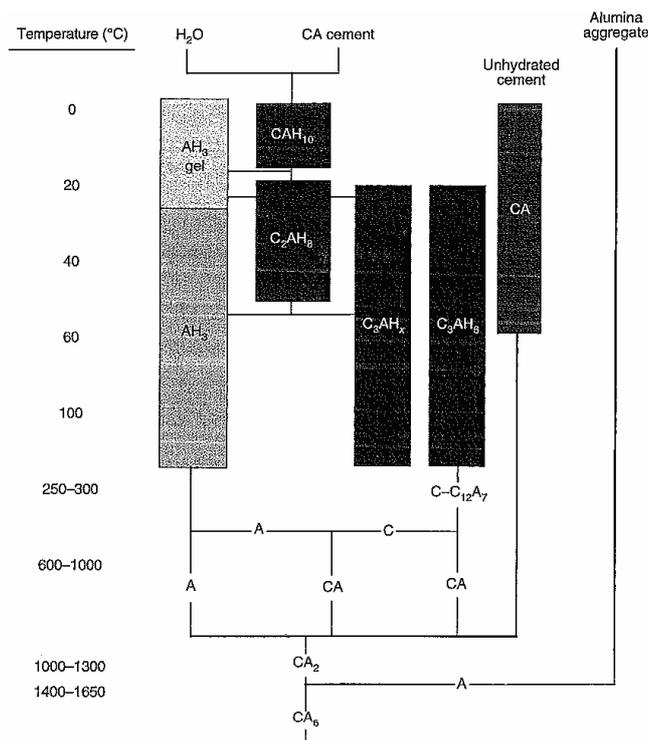
A 1000°C, CA réagit avec l'alumine pour donner  $CA_2$  qui à son tour se combine avec l'alumine vers 1300°C pour former la phase  $CA_6$  (réaction de céramisation), respectivement selon les équation suivantes (Givan, Hart et al. 1975), (Singh, Ali et al. 1990) (Kopanda, MacZura 1990) :



La formation de la phase  $CA_2$ , par réaction de CA avec l'alumine, provoque une importante dilatation dimensionnelle de l'ordre de  $\Delta V/V = +13,6\%$ . Cependant, la formation de la phase  $CA_6$ , contrairement à celle de  $CA_2$ , provoque un retrait autour de  $\Delta V/V = -9,4\%$ .

### III.2.2 Application au système ciment alumineux – bilan

En résumé, la figure suivante (Figure I-10) représente les différentes étapes de formation des phases calciques d'un ciment alumineux, de l'hydratation à température ambiante jusqu'à la céramisation autour de 1400°C.

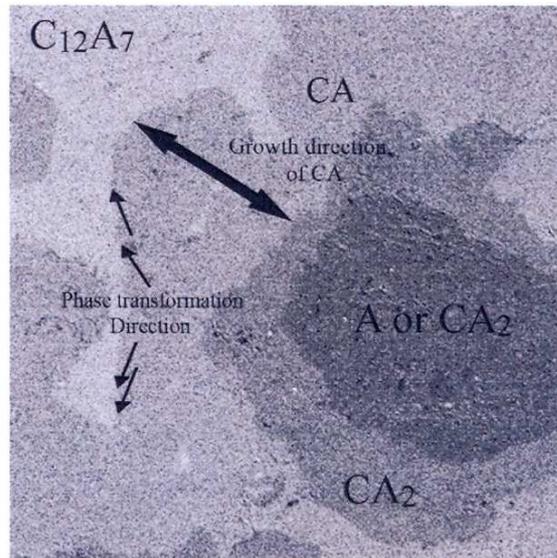


**Figure I-10 : Schéma des phases d'un ciment alumineux, de l'étape d'hydratation à température ambiante jusqu'à haute température (Gajda, McGee 1997)**

### III.2.3 Approche cinétique et microstructurale

L'aluminate de calcium CA est le principal constituant des ciments alumineux. Le contrôle de la méthode de production est important pour améliorer les propriétés de service des bétons réfractaires basés sur les ciments alumineux. La production commerciale de la plupart des ciments d'aluminates de calcium réfractaires est mise en place dans un four par un procédé de frittage à l'état solide. Inévitablement, l'équilibre n'est pas atteint et une réaction « hétérogène », se produit pour former CA et CA<sub>2</sub> comme phases majoritaires, avec la présence de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non réagis comme phases minoritaires. Certains auteurs ont donc étudié la formation de cet aluminate de calcium de manière précise. Par exemple, Iftekhar (Iftekhar, Grins et al. 2008) a étudié la formation de l'aluminate de calcium CA à partir d'un mélange de poudres CaCO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un domaine de température compris entre 1300 et 1500°C. La figure suivante (Figure I-11) représente une observation microstructurale en électrons rétrodiffusés des matériaux formés pour l'étude de la formation de CA. Cet auteur, a montré que les ions Ca<sup>2+</sup> doivent diffuser à travers les aluminates de calcium et réagir avec l'alumine, la couche dense de CA<sub>2</sub> formée autour de la région A/CA<sub>2</sub> agit ensuite comme une barrière de diffusion. La grande concentration en calcium observée à la surface des pores peut être une indication sur le fait que la diffusion de Ca<sup>2+</sup>, pendant la formation des phases, a lieu à la surface des grains. De plus, l'interface entre deux phases

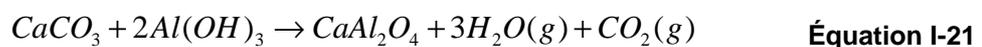
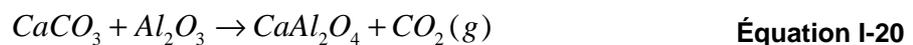
étant nette et ne contenant pas un gradient de diffusion détectable, cela laisse penser que la formation des phases se produit dans la direction de l'interface, et non perpendiculairement à celle-ci.



**Figure I-11 : Observation microstructurale en électrons rétrodiffusés de la formation de CA**  
(Iftekhhar, Grins et al. 2008)

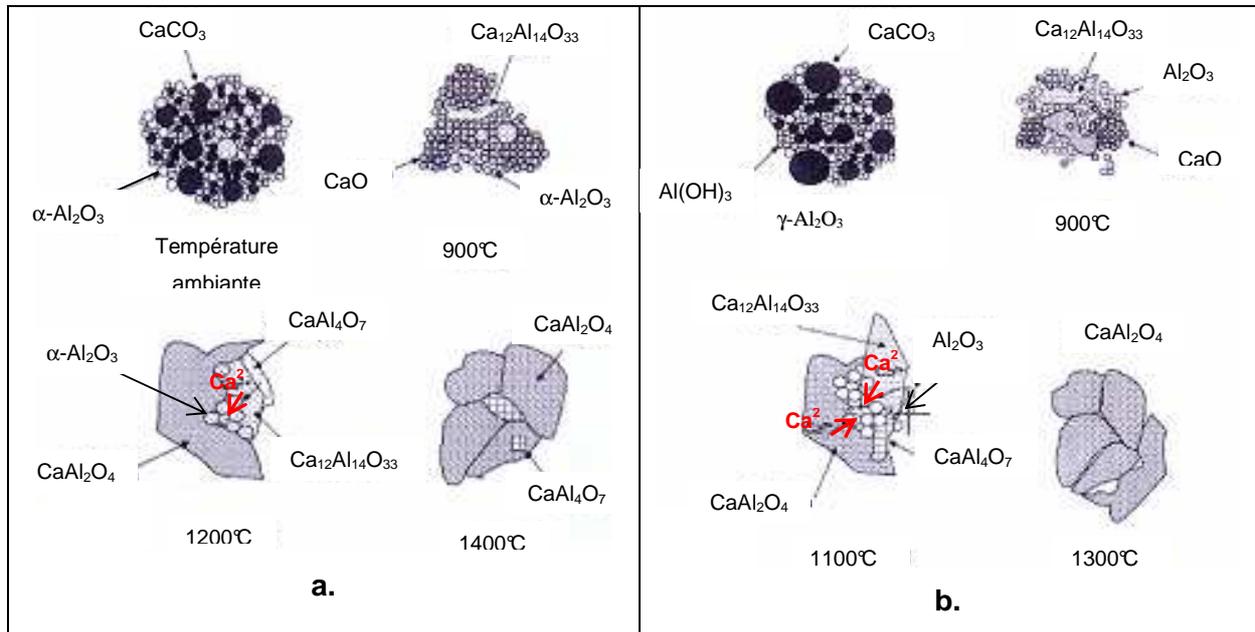
D'autres auteurs ne confirment pas cette dernière hypothèse, sur la formation des phases dans la direction de l'interface, mais confirment le fait que  $\text{Ca}^{2+}$  diffusent à travers les aluminates de calcium, des aluminates riches vers les aluminates pauvres en calcium (Scian, Porto Lopez et al. 1987b), (Viswanath, Ravishankar 2006).

Rivas Mercury et al (Rivas Mercury, De Aza et al. 2005b) ont étudié la formation de la phase CA à partir de mélanges attrités  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alpha et de calcite  $\text{CaCO}_3$  et de mélange  $\text{Al}(\text{OH})_3$ - $\text{CaCO}_3$ , selon les réactions suivantes :



A partir de 900°C, la formation de la phase mayenite  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  se produit par le contact entre les agrégats de CaO et les particules d'alumine. A plus haute température, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  des phases calciques riches en chaux diffusent à travers la couche de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  pour former ensuite la phase CA, et ainsi de suite pour la formation de la phase  $\text{CA}_2$ . Une fois que ces réactions sont terminées, la densification commence, et le procédé de frittage prend place à partir de 1250°C. Les figures suivantes (Figure I-12.a et Figure I-12.b) représentent

respectivement les mécanismes de réaction de la formation de la phase CA à partir des mélanges  $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaCO}_3\text{-Al(OH)}_3$ .



**Figure I-12 : Mécanisme de réaction de la synthèse de CA, à partir des mélanges  $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (a.) et  $\text{CaCO}_3\text{-Al(OH)}_3$  (b.)** (Rivas Mercury, De Aza et al. 2005b)

Scian et al (Scian, Porto Lopez et al. 1987a) ont également étudié la formation de la phase monocalcique CA, et ont identifié deux étapes dans le processus de formation de cet aluminat de calcium. Pendant la première étape (durée courte et température faible), la réaction entre  $\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produit une couche d'aluminat de calcium à un taux contrôlé par un procédé d'interface (réaction chimique / nucléation et croissance des produits). Ensuite, à l'intérieur de cette interface de réaction, séparant les deux réactifs, le calcium (libre ou combiné), doit diffuser pour réagir avec les phases riches en alumine, la diffusion est donc l'étape limitante des réactions. Les ions  $\text{Al}^{3+}$  demeurent relativement immobiles (Mohamed, Sharp 2002).

### III.2.4 Approche thermodynamique

Les énergies d'activation présentes dans la littérature, pour la formation des phases  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , CA, et  $\text{CA}_2$ , ainsi que pour les processus de frittage de ces phases, sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau I-2) :

	Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Références
Formation de C <sub>3</sub> A	216-224	(Mohamed, Sharp 2002)
Formation de C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	182	(Mohamed, Sharp 1997)
	205-215	(Mohamed, Sharp 1997)
Formation de CA	303	(Scian, Porto Lopez et al. 1987a)
	376	(Chou, Burnet 1981)
Formation de CA <sub>2</sub>	140	(Ali, Raina et al. 1989)
	140	(Singh, Ali et al. 1990)
Frittage de CA *	699	(Ali, Agarwal et al. 1997)
	766	(Singh 1996)
		(Singh 1997)
Frittage de CA <sub>2</sub> *	630	(Singh, Ali et al. 1990)
Frittage du mélange CA-CA <sub>2</sub> *	1074	(Singh 1999)
Diffusion de Ca <sup>2+</sup> dans CaO	141-268	(Singh, Ali et al. 1990)
		(Mohamed, Sharp 1997)
Diffusion de Al <sup>3+</sup> dans Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	476	(Singh, Ali et al. 1990)

**Tableau I-2 : Energies d'activation de la formation des phases et du frittage des aluminates de calcium (\* : déterminé par dilatométrie avec la méthode de la Master Sintering Curve MSC (Johnson 1969)**

Les valeurs d'énergie d'activation de la formation de la phase CA (205 kJ.mol<sup>-1</sup>) et celle de la diffusion de Ca<sup>2+</sup> dans CaO (141-268 kJ.mol<sup>-1</sup>), étant du même ordre de grandeur, Mohamed et al. (Mohamed, Sharp 1997) pensent que la réaction de formation de la phase CA est contrôlée par la diffusion des ions Ca<sup>2+</sup>.

Singh et al. (Singh, Ali et al. 1990) ont mis en évidence une diffusion volumique des espèces pour le frittage de CA dont l'énergie d'activation est de 766 kJ.mol<sup>-1</sup>, ou de 699 kJ.mol<sup>-1</sup> pour Ali et al. (Ali, Agarwal et al. 1997). Cette énergie d'activation est très supérieure aux valeurs d'énergie d'activation de la formation de la phase CA (Tableau I-2), donc ils concluent que la réaction de formation de la phase monocalcique CA se produit avant son étape de frittage. De plus, les coefficients apparents de diffusion menant au frittage de CA sont plus petits que ceux de la formation de CA dans le système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ali, Agarwal et al. 1997), par conséquent, les réactions de formation sont plus rapides que le procédé de frittage.

Pour le frittage de la phase CA<sub>2</sub>, Singh et al. (Singh 1997), mettent en avant une diffusion cette fois-ci aux joints de grains. L'énergie d'activation nécessaire au frittage de

cette phase  $CA_2$  est de  $630 \text{ kJ.mol}^{-1}$  également supérieure à l'énergie d'activation de la formation de  $CA_2$  autour de  $140 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Ali, Raina et al. 1989).

En revanche, le frittage du mélange  $CA$ - $CA_2$ , indépendamment des proportions de chacune des phases, nécessite une énergie d'activation ( $1074 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) largement supérieure au frittage des phases  $CA$  et  $CA_2$  seules (Singh 1999).

## IV. Evolutions des propriétés mécaniques des bétons réfractaires

### IV.1 Evolution générale du module d'élasticité de bétons réfractaires à ciment alumineux

#### IV.1.1 Domaine de température entre 20°C et 400°C

Plusieurs auteurs ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques en température de bétons réfractaires. Par exemple, Nonnet a étudié le comportement mécanique, de la température ambiante jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ , de bétons réfractaires à matrice de SECAR 71, (composition massique : 25% de S71 et 85% d'alumine tabulaire) (Nonnet, Lequeux et al. 1999). La Figure I-13 représente l'évolution du module d'Young en fonction de la température de traitement thermique de ces bétons.

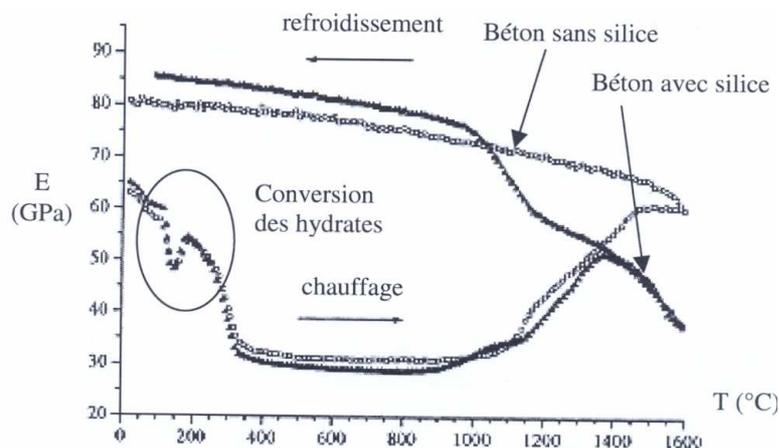
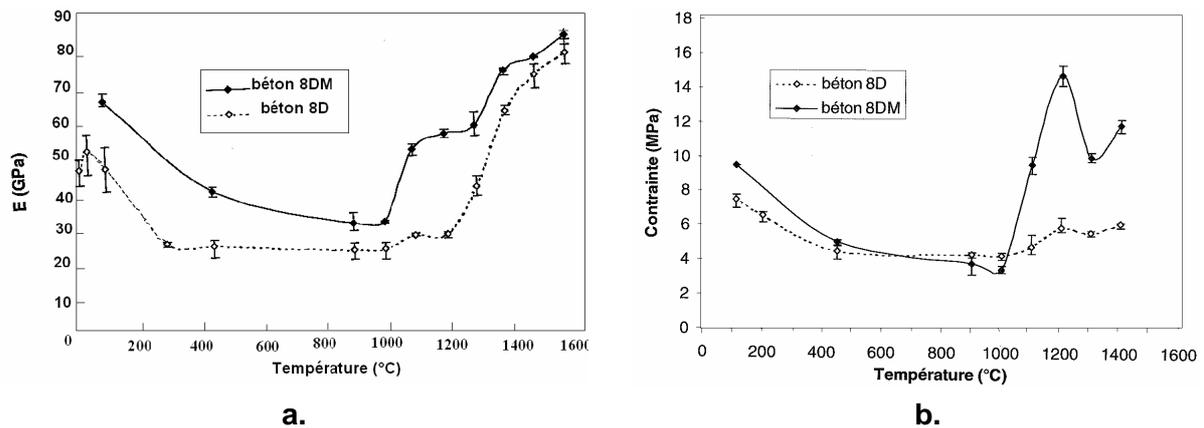


Figure I-13 : Evolution du module d'Young (E) en fonction de la température (Nonnet 1999)

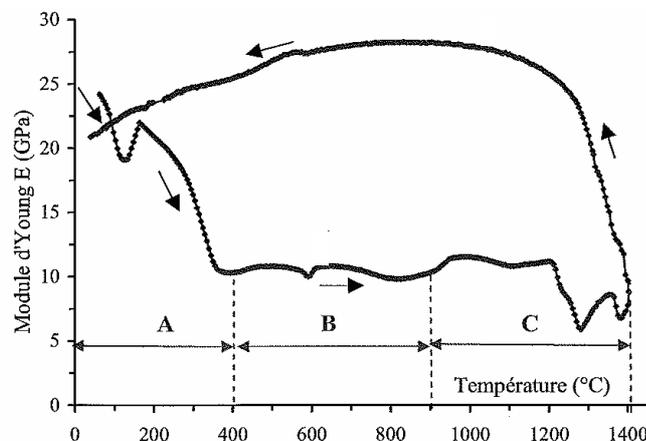
Il a montré que le module d'élasticité des bétons alumineux chute lors de l'étape de conversion du  $CAH_{10}$  en  $C_3AH_6$  entre la température ambiante et  $150^\circ\text{C}$  (Figure I-13). En revanche, comme cette conversion d'hydrates s'accompagne d'une libération de molécules d'eau, des particules de clinker  $CA$  encore anhydres vont s'hydrater à leur tour, c'est pourquoi on observe alors une légère augmentation du module d'élasticité entre  $150^\circ\text{C}$  et

200°C. Diaz et al ont également étudié l'évolution mécanique de bétons réfractaires en fonction de la température, mais à base de dolomite et magnésie. Les Figure I-14.a et Figure I-14.b représentent les évolutions de propriétés mécaniques de ces bétons en terme de module d'élasticité et de contrainte à rupture en flexion. Simonin, tout comme Nonnet, observe une forte chute des propriétés mécaniques du béton entre 200 et 300°C, pouvant atteindre 50% de la valeur initiale.



**Figure I-14 : Evolution du module d'élasticité (à température ambiante) (a.) et évolution des contraintes à rupture en flexion des bétons à base de dolomite (8D) et de magnésie (8DM) en fonction de la température (Díaz, Torrecillas et al. 2008)**

D'autres auteurs ont étudié l'évolution mécanique des matrices des bétons réfractaires. Soro (Soro 2005), dans le but de réaliser des composites réfractaires thermostructuraux par coulage en bande, a étudié l'évolution mécanique en température de matrices sable-ciment. La figure suivante (Figure I-15) représente l'évolution de module d'élasticité en fonction de la température pour ces matrices.



**Figure I-15 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la température pour une matrice sable-ciment (Soro 2005)**

Soro a mis en évidence trois domaines distincts pour le comportement mécanique selon la température. Dans le domaine A, compris entre 20 et 400°C, il observe d'abord de 20 à 125°C une chute du module d'Young correspondant à la déshydratation de  $CAH_{10}$  libérant une quantité d'eau importante responsable d'une porosité à l'origine de la baisse du module. Entre 125 et 175°C, on observe une augmentation du module, les molécules d'eau libérées par la déshydratation de  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  hydratent la phase anhydre CA restante pour donner les hydrates stables  $C_3AH_6$  et  $AH_3$ . A ces températures, ces deux phases se forment directement, ce qui induit une cohésion entre les particules, et donc une légère augmentation du module d'Young. La chute observée entre 175 et 400°C, correspond à la déshydratation des phases  $C_3AH_6$  et  $AH_3$ .

Tous ces auteurs, qui ont étudié des systèmes béton ou matrices cimentaires uniquement, mettent en avant une chute des propriétés d'élasticité à température ambiante correspondant à l'évolution des hydrates et à la déshydratation des phases hydratées.

#### IV.1.2 Domaine de température entre 400°C et 900°C

Dans le domaine intermédiaire de température 400-900°C, les auteurs s'accordent pour dire que dans cette gamme de température, les propriétés d'élasticité de ces matériaux varient peu et sont assez faibles. Auvray et al. (Auvray, Gault et al. 2007), ont étudié le comportement d'élasticité en température de matrices de ciment alumineux de bétons réfractaires. La Figure I-16 représente les évolutions d'élasticité et de dilatométrie de ces matrices composées d'aluminates de calcium et d'alumine.

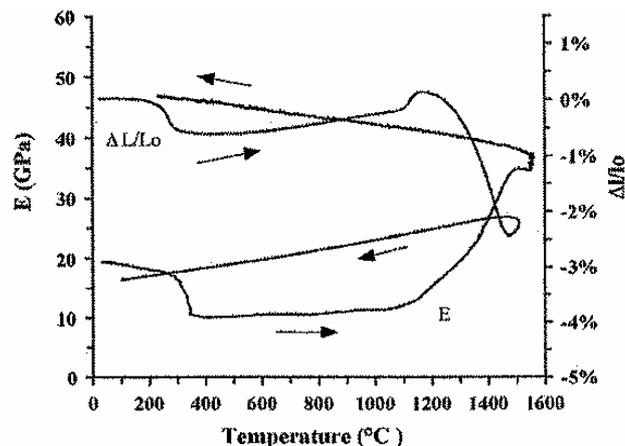


Figure I-16 : Evolutions du module d'Young et de la dilatation thermique de matrices à ciment alumineux (Auvray, Gault et al. 2007)

En effet, dans ce domaine de température, les variations dilatométriques et l'évolution du comportement d'élasticité sont très faibles. En ce qui concerne l'évolution des phases calciques, à ces températures, on observe la déshydratation des phases CH et  $C_{12}A_7H$ , et la phase mayenite  $C_{12}A_7$  commence à se cristalliser.

#### IV.1.3 Domaine de température entre 900°C et 1400°C

Autour de 900°C, Nonnet, Simonin, et Auvray observent une légère augmentation du module, correspondant à la formation de la phase CA à partir de la phase Mayenite  $C_{12}A_7$  avec l'alumine, et une légère contraction due à la formation de CA (Figure I-13, Figure I-14.a, et Figure I-16). A plus haute température, vers 1100°C, ils observent une expansion volumique importante du matériau (Figure I-16). Cette dilatation est la conséquence de la formation de  $CA_2$ , qui est connue comme se produisant avec une augmentation de volume. La formation de  $CA_2$  coïncide avec une franche augmentation du module d'élasticité, ceci peut s'expliquer par la consolidation du matériau par la formation de liaisons dues au frittage entre les grains (Gajda, McGee 1997).

Cependant, à ces températures, certaines compositions de bétons, de part leur composition riche en silice, peuvent donner lieu à une chute de propriétés mécaniques, avec un fort retrait volumique. Ce comportement suggère un changement de phase dans le matériau, en effet l'analyse du diagramme de phase ternaire C-A-S ( $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ) révèle la présence d'eutectiques à ces températures ; les phases fusibles se formant à ces températures entraînent une diminution de module d'Young (Figure I-15).

Dans tous les cas, la forte croissance du module qui intervient entre 1200°C et 1400°C est liée à la densification du matériau. La densification est brutalement stoppée entre 1400 et 1500°C, à cause de la formation expansive de cristaux tabulaires de  $CA_6$ .

Vers ces hautes températures, le frittage permet de consolider le système, et le processus dominant devient la densification du matériau (Altun 2001).

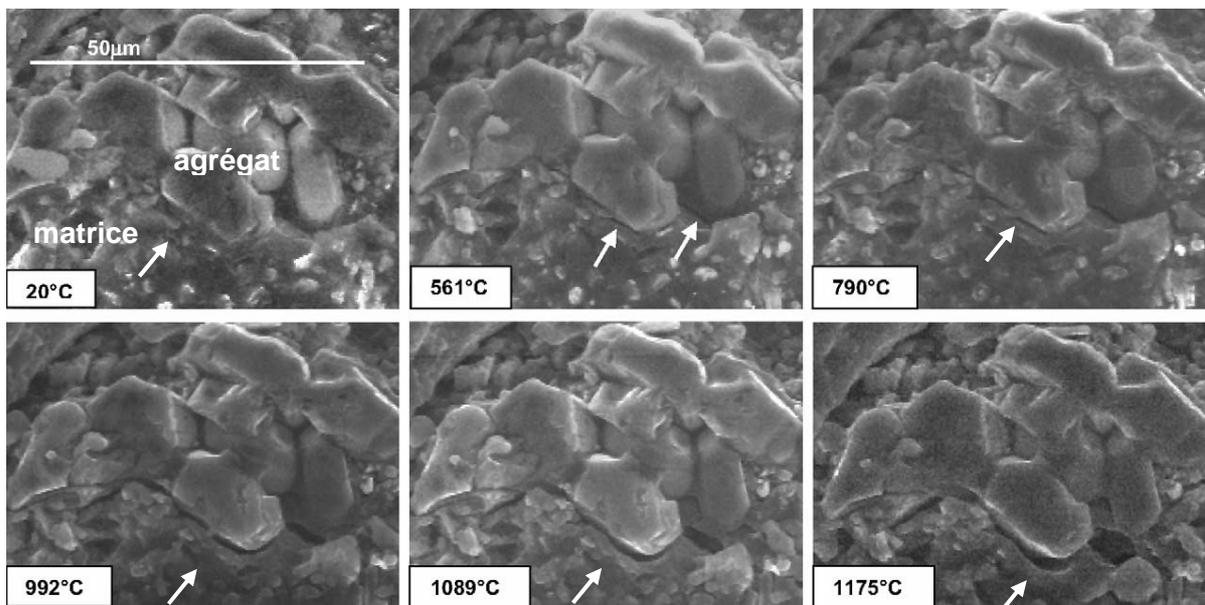
Les réactions de formations des phases calciques pour les bétons réfractaires ont lieu à des températures données, provoquant des variations dilatométriques ou des variations de porosité en terme de quantité ou de taille, ayant une influence directe sur le comportement mécanique de ces matériaux. Les formations des phases jouent donc un rôle important sur la microstructure et les propriétés mécaniques des bétons réfractaires (Sarpoolaky, Ahari et al. 2002).

## IV.2 Interaction phase liante/agrégats au sein du système béton

### IV.2.1 Microfissuration de l'interface matrice/granulats

D'autres auteurs se sont intéressés à l'interaction entre la matrice du ciment alumineux et les agrégats d'alumine tabulaire dans un système béton réfractaire. Marzagui et al. ont étudié l'évolution microstructurale de deux bétons réfractaires de la température ambiante jusqu'à 1300°C (Marzagui, Cutard 2004). Le premier est un béton réfractaire à très basse teneur en ciment composé d'agréats de bauxite (Bau-ULCC) et le deuxième est un béton réfractaire à basse teneur en ciment composé d'agréats d'andalousite (And-LCC).

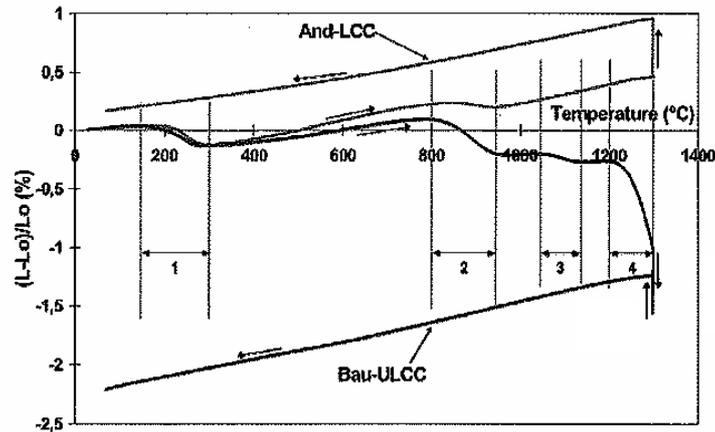
La figure suivante (Figure I-17) représente des observations en électrons secondaires en température, de la matrice Bau-ULCC pendant la montée en température jusqu'à 1200°C.



**Figure I-17 : Observations microstructurales en température in situ de la matrice Bau-ULCC montrant les microfissures à l'interface agrégat/matrice (Marzagui, Cutard 2004)**

Ces observations illustrent bien l'apparition de microfissures à l'interface entre les granulats de bauxite et la matrice cimentaire. Ces microfissures apparaissent dans le domaine de température 20°C-300°C, et s'ouvrent progressivement quand la température augmente.

La figure suivante (Figure I-18) représente les courbes dilatométriques des matrices cimentaires de ces deux bétons.



**Figure I-18 : Courbes dilatométriques des matrices des bétons And-LCC et Bau-ULCC**  
(Marzagui, Cutard 2004)

Entre 150 et 300°C (zone 1), un retrait est observé pour les deux bétons avec une initiation de microfissures à l'interface entre les agrégats et la matrice, dû à la conversion des hydrates et au processus de déshydratation.

Entre 800 et 950°C (zone 2), on observe un retrait plus prononcé pour Bau-LCC correspondant directement à l'ouverture de microfissures. Le frittage de la matrice débute dans ce domaine de température, pendant que les granulats continuent de gonfler. Ce comportement opposé des deux composants du béton engendre une microfissuration importante au niveau de l'interface (Nechnech 2000).

Entre 1050 et 1150°C (zone 3), un faible retrait est mesuré pour la matrice du béton Bau-ULCC, non observé pour la matrice And-LCC. Une compétition existe entre deux phénomènes : l'expansion due à la formation de  $CA_2$  et le retrait relatif au frittage. Dans la matrice de Bau-ULCC, les effets dus au frittage sont prédominants. Pour la matrice And-LCC, aucun retrait n'est enregistré, ce qui indique que les effets de retrait (frittage) et de dilatation (formation de  $CA_2$ ) sont en compétition, ce qui donne un comportement dilatométrique linéaire. Et, entre 1200 et 1300°C (zone 4), un fort retrait est observé pour la matrice Bau-ULCC, alors que l'on observe seulement une légère déviation de l'expansion linéaire pour la matrice And-LCC. Dans le même domaine de température, la présence de mullite est détectée. Dans le cas de And-LCC, la mullite peut se former soit à partir des particules d'andalousite, soit à partir de la réaction entre les superfines d'alumines et la fumée de silice. Pour Bau-ULCC, seulement la deuxième réaction peut se produire. La compétition entre le mécanisme de retrait et celui de l'expansion se produit toujours dans ce domaine de température. Le retrait est le phénomène dominant pour le matériau Bau-ULCC et l'expansion volumique est le phénomène dominant pour le matériau And-LCC.

De plus, des études expliquent ces microfissures engendrées pendant le chauffage du matériau, par l'incompatibilité du comportement des composants du béton (Baluch, Al-

Gadhib et al. 2003). En effet, les composants du béton ne présentent pas les mêmes coefficients de dilatation thermique, donc des contraintes internes peuvent se former dans le béton au cours des variations de température. Le Tableau I-3 présente les valeurs de coefficients de dilatation thermique pour chaque aluminat de calcium, l'alumine et la chaux :

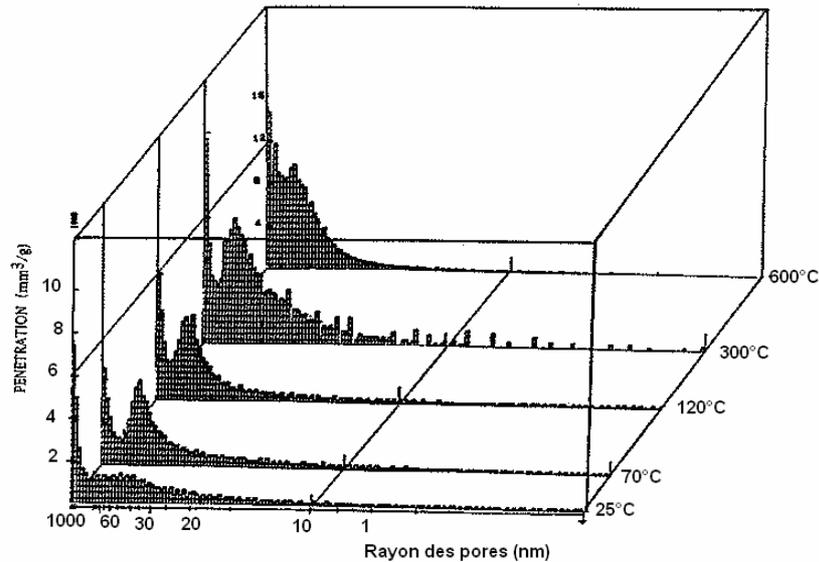
T(°C)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
<b>C</b>	12,4	12,5	12,7	12,9	13,0	13,3	13,5	13,6	13,6	13,5	13,6		
<b>C<sub>3</sub>A</b>	7,8	8,1	8,8	9,0	9,3	9,6	9,8	10,0	10,2	10,3	10,5		
<b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub></b>	4,9	5,2	5,3	5,5	5,5	5,7	5,9	6,0	6,2	6,4	6,5	6,3	5,5
<b>CA</b>	6,7	6,7	6,8	6,9	7,0	7,2	7,3	7,4	7,6	7,8	7,8	7,7	5,9
<b>CA<sub>2</sub></b>	<b>1,7</b>	<b>1,4</b>	<b>1,4</b>	<b>1,6</b>	<b>1,9</b>	<b>2,3</b>	<b>2,6</b>	<b>2,9</b>	<b>3,3</b>	<b>3,7</b>	<b>4,0</b>	<b>4,3</b>	<b>4,4</b>
<b>CA<sub>6</sub></b>	6,8	6,9	7,0	7,2	7,4	7,6	7,7	7,8	8,0	8,2	8,3	8,4	8,5
<b>A</b>	<b>7,7</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>	<b>8,1</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>	<b>8,1</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>		

**Tableau I-3 : Coefficients de dilatation thermique ( $\cdot 10^{-6}$ ) en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$  (Kopanda, MacZura 1990) avec A :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et C : CaO**

On voit que les coefficients de dilatation thermique pour la phase  $\text{CA}_2$  et l'alumine sont très différents, ce qui peut être à l'origine de contraintes thermiques internes provoquant des décohésions aux interfaces, au cours d'une variation de température.

#### IV.2.2 Evolution de la porosité

La structure de la porosité du béton possède une grande influence sur les propriétés mécaniques du béton. Il apparaît que la manière dont est distribué le volume poreux, en terme de taille de pores, est une information importante autant que la quantité de porosité. La figure suivante (Figure I-19) présente la distribution des pores obtenue à différentes températures au sein d'un béton ordinaire chauffé jusqu'à 600°C. La température engendre une augmentation du volume total ainsi que de la dimension des pores. Cette augmentation peut être due à la rupture des cloisons capillaires sous l'effet de la vaporisation de l'eau pendant le chauffage, mais aussi à la microfissuration engendrée par les dilatations thermiques différentielles de la matrice cimentaire et des granulats (Noumowe 1995).



**Figure I-19 : Distribution des pores d'un béton ordinaire après exposition à différentes températures (Noumowe 1995)**

A plus haute température, le béton retrouve sa résistance mécanique grâce à la formation d'une liaison céramique dans la pâte de ciment, mais aussi à l'interface entre liant et granulats. Alors que beaucoup de chercheurs considèrent que le comportement du béton dépend essentiellement de celui du ciment, la présence de fines d'alumine tabulaire joue également un rôle important.

## V. Conclusion

Le béton est un composé multiphasique constitué d'un mélange de granulats et d'une matrice cimentaire, cette dernière étant élaborée à partir de ciment et d'eau. Selon sa teneur en ciment, un béton appartient à une catégorie bien précise. Un béton, qualifié de « réfractaire » est composé d'un ciment alumineux composé d'aluminates de calcium plus ou moins riches en alumine, ce qui va qualifier son indice de réfractarité. Chaque élément rentrant dans la composition du béton a un rôle bien défini, celui de liant pour la matrice, et celui de squelette pour les granulats d'alumine tabulaire afin d'atténuer les variations volumiques donnant ainsi sa structure et contribuant à la résistance du béton.

Lorsque le béton est exposé à de hautes températures, sa microstructure subit des modifications physico-chimiques tout au long du traitement thermique entraînant une déshydratation et des formations de phase au sein des matrices cimentaires. Ces changements de phase induisent une évolution microstructurale du matériau, et par conséquent une évolution des propriétés mécaniques. En effet, les modifications subies simultanément par la matrice cimentaire et les granulats engendrent une forte évolution de la

microstructure du béton. Outre les effets directs et intrinsèques des modifications de ces deux composants élémentaires, les incompatibilités de comportement de ceux-ci engendrent des évolutions spécifiques du matériau béton.

Dans le cadre de notre étude, nous allons nous focaliser sur le rôle du choix de l'alumine ajoutée au clinker dans la phase dite « liante » ou ciment servant à l'élaboration du béton. Deux volets seront étudiés :

- le rôle de l'alumine sur la phase liante : dans la littérature, nous avons pu trouver des données sur les phases du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , les auteurs ont déterminés que l'évolution des phases aluminates par traitement thermique subissent ce que l'on appelle en science des matériaux céramiques un frittage réactif. Ce dernier est gouverné par la diffusion du  $\text{Ca}^{2+}$  à travers les interfaces et dans les phases calciques. Notre étude bibliographique nous conforte dans le fait qu'il existe un manque d'informations sur le rôle des paramètres de l'alumine dans l'évolution physico-chimique de ces liants à haute température. Un champ d'investigation nous apparaît donc possible, basé sur un panel d'alumines de différentes surfaces spécifiques, morphologies, ainsi que nature et taux d'impuretés.

- le rôle de l'alumine sur l'interaction phase liante - agrégat. Compte tenu des conclusions énoncées plus haut sur les évolutions d'un béton à haute température, il nous paraît aussi primordial d'élucider le rôle des alumines d'ajout sur l'accord dilatométrique phase liante – agrégat, ainsi que sur l'interaction chimique phase liante – agrégat.

Ces deux volets de notre étude feront l'objet des chapitres III et IV de cet ouvrage. Auparavant, nous allons exposer au chapitre II la méthodologie utilisée ainsi que les techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux.

## Chapitre II : Méthodologie et techniques expérimentales

I.	Introduction.....	33
II.	Matériaux modèles.....	33
II.1	Pourquoi utiliser des matériaux modèles ? .....	33
II.2	Les Alumines .....	36
II.3	Les Clinkers.....	39
II.4	Mélanges étudiés .....	43
II.5	Formulation des poudres et mise en forme des échantillons (synoptique).....	43
II.5.1	Elaboration des matériaux “modèles” de la phase liante.....	44
II.5.1.1	Elaboration des barbotines.....	44
II.5.1.2	Mise en forme des échantillons.....	44
II.5.2	Choix des températures d'étude .....	45
II.5.3	Elaboration des matériaux de l'étude de l'interaction agrégat/phase liante .....	46
III.	Techniques expérimentales et méthodologie de caractérisation.....	47
III.1	Caractérisations microstructurales .....	47
III.1.1	Mesure de densité et porosité ouverte .....	47
III.1.2	Observations microstructurales .....	47
III.1.3	Porosimétrie Hg .....	47
III.2	Caractérisations chimiques .....	48
III.2.1	Diffraction des rayons X.....	48
III.2.2	EDX (Energy Dispersive X-ray) .....	48
III.2.3	Analyse chimique d'extrême surface (XPS) .....	49
III.2.3.1	Conditions expérimentales .....	49
III.2.3.2	Principe de l'XPS :.....	49
III.2.3.3	Calcul des paramètres Auger.....	50
III.2.3.4	Quantification des éléments.....	52
III.3	Caractérisation mécanique – flexion 3 points.....	53
III.4	Dilatométrie .....	53

### I. Introduction

Dans ce chapitre, il s'agit de décrire la méthodologie utilisée pour cette étude, ainsi que les matériaux utilisés, et les techniques expérimentales nécessaires à cette étude.

### II. Matériaux modèles

#### II.1 Pourquoi utiliser des matériaux modèles ?

Dans la partie précédente, nous avons vu que les évolutions de propriétés mécaniques, dans un système aussi complexe qu'un béton réfractaire, sont liées à différents paramètres. Dans la perspective de déterminer quelles sont les causes de la chute de propriétés dans le domaine 800°C-1200°C décrite dans le chapitre précédent, et de mieux appréhender ces comportements du béton en cours de mise en oeuvre, la démarche adoptée dans cette étude consiste à étudier des matériaux de microstructures simplifiées et parfaitement maîtrisées. Les matériaux fabriqués pour cette étude sont qualifiés de

« matériaux modèles » puisqu'ils permettent d'identifier et de quantifier, l'impact direct des paramètres microstructuraux sur leurs propriétés mécaniques après traitement thermique. Plusieurs études sur des systèmes complexes ont choisi d'utiliser une démarche de matériaux modèles afin de mieux connaître les comportements, c'est notamment le cas de Tessier Doyen (Tessier-Doyen 2003), dans son étude du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles. Il s'agit de plus ici de déterminer quels types d'alumines conviennent le mieux pour pallier ces problèmes de résistance mécanique. Il s'agit donc de créer différents mélanges faisant évoluer un seul paramètre à la fois. Les mélanges sont constitués d'un tiers massique d'alumine avec deux tiers de clinker, pour respecter les compositions des phases liantes des ciments réfractaires (à 80% d'alumine). Les différents paramètres d'élaboration caractérisés sont la surface spécifique des alumines, leurs taux d'impuretés, leur morphologie, ainsi que la composition chimique et la granulométrie du clinker de départ. Les paramètres de microstructure caractérisés seront le taux de porosité ouverte des matériaux, leurs compositions chimiques après traitement thermique, la taille de grains et l'homogénéité du système.

L'idée est d'identifier, notamment dans l'étude des propriétés intrinsèques de la phase liante qui constituera le chapitre III de la thèse, les paramètres microstructuraux ayant un impact sur les propriétés mécaniques des matériaux, et de déterminer quels paramètres d'élaboration permettent de les optimiser.

De plus, ces matériaux modèles n'ont pas été élaborés dans les conditions traditionnelles de gâchage, mais ils ont été mis en forme par pressage. Une barbotine alcoolique est réalisée à partir d'alumine et de clinker, préalablement hydraté et déshydraté à 500°C (12h), le synoptique des mélanges est présenté sur la Figure II-11. Ceci nous a permis de pouvoir contrôler la porosité du système, car selon les compositions et les surfaces spécifiques des mélanges de départ, les demandes en eau étant différentes, les taux de porosité sont différents et difficilement contrôlables. Le fait de mettre en forme les matériaux par pressage ne nous éloigne pas de la réalité car les taux de porosité observés à cru après pressage sont similaires aux taux de porosité des matériaux mis en forme par gâchage, et les phases présentes après déshydratation sont similaires, comme nous le montre la Figure II-1 :

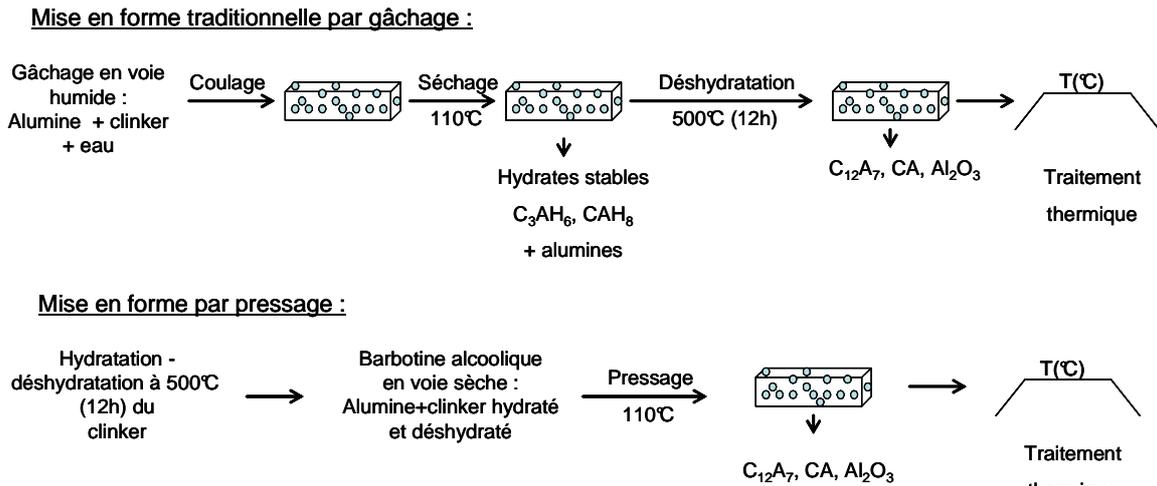


Figure II-1 : Comparatif mise en forme par gâchage (voie humide) et par pressage (voie sèche)

Dans cette étude, les mélanges constituant la phase liante des bétons sont composés de 2/3 massique de clinker et de 1/3 d'alumine fine. De plus, les clinkers utilisés ont été au préalable hydratés, puis déshydratés (500°C pendant 12 heures) avant d'être mélangés aux aluminés, pour s'approcher de l'état de mélange et de taille de grains obtenus en voie humide.

Les matériaux modèles en voie sèche que nous avons mis en œuvre pour cette étude sont donc mis en forme par barbotine alcoolique puis par pressage, et non par gâchage et coulage en voie humide. Cependant ces matériaux possèdent les mêmes teneurs de porosité et les mêmes compositions chimiques tout au long de leur traitement thermique que les matériaux mis en forme par gâchage en voie humide (Py 2005). De plus, ces matériaux, bien qu'ils soient mis en forme différemment, possèdent le même type de microstructure comme on le voit sur les Figure II-2.a et Figure II-2.b.

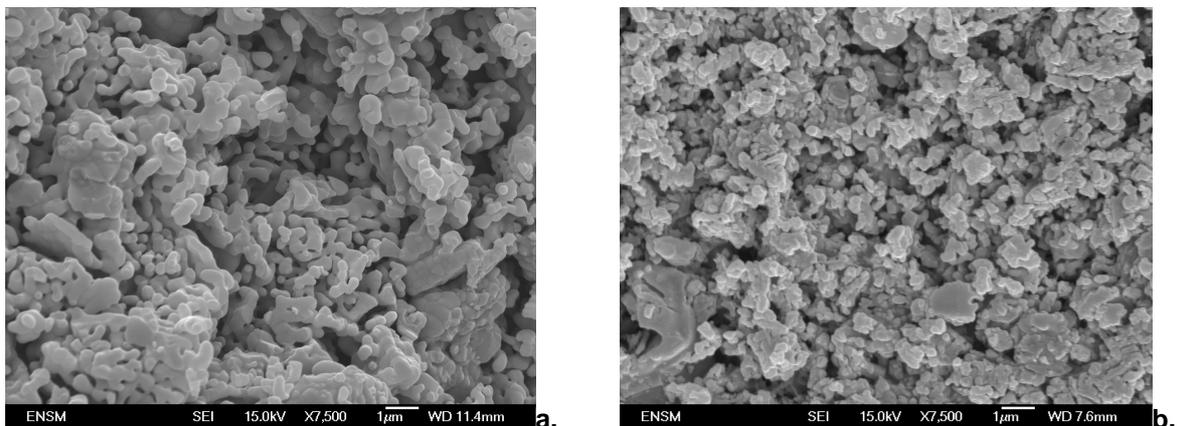


Figure II-2 : Observations microstructurales d'une matrice CAh-AC44 (cf. glossaire) traitée à 1100°C(6h) mis en forme par pressage (a.) et mise en forme par gâchage (b.)

## II.2 Les Alumines

Dans cette étude, plusieurs alumines ont été testées dans le but de déterminer quels sont les paramètres de l'alumine réactive de la phase liante qui ont une influence sur les paramètres de microstructure du système. Les principales caractéristiques testées sont la surface spécifique, la morphologie, et les impuretés de l'alumine. Ces alumines se nomment l'AC44B4, la P152SB, la PFR, et l'AR07. De plus certains matériaux ont été réalisés en mélangeant ces alumines avec une alumine de transition, de surface spécifique très importante, telle que la boehmite (EGB 200). Les caractéristiques de ces alumines sont répertoriées dans le Tableau II-1 :

	AC44 B4	P152 SB	PFR	AR07	Boehmite (EGB200)
BET (m <sup>2</sup> /g)	<1	2,8	5,5	8,9	200
d 50 (μm)	4	1,3	0,5		0,1
Na <sub>2</sub> O (ppm)	3600	400	400	3300	
SiO <sub>2</sub> (ppm)	100	800	800	200	
CaO (ppm)	140	300	300	150	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	120	120	150	100	

**Tableau II-1 : Caractéristiques des alumines de l'étude (données Alcan)**

Ces alumines sont représentées sur le graphique suivant (Figure II-3) en fonction de leur teneur en soude (en ppm) et de leur surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). On observe deux classes, les alumines à haut taux de soude (AC44B4 et AR07) et les alumines à bas taux de soude (P152SB et PFR). Ces alumines se distinguent par leur teneur en impuretés ainsi que par leur surface spécifique, ce qui permet d'étudier l'influence de ces paramètres. Les comparaisons des alumines AC44, et AR07, ainsi que les alumines PFR et P152 permettent d'identifier l'influence de la surface spécifique sur les différentes propriétés que nous allons analyser au cours de cette étude.

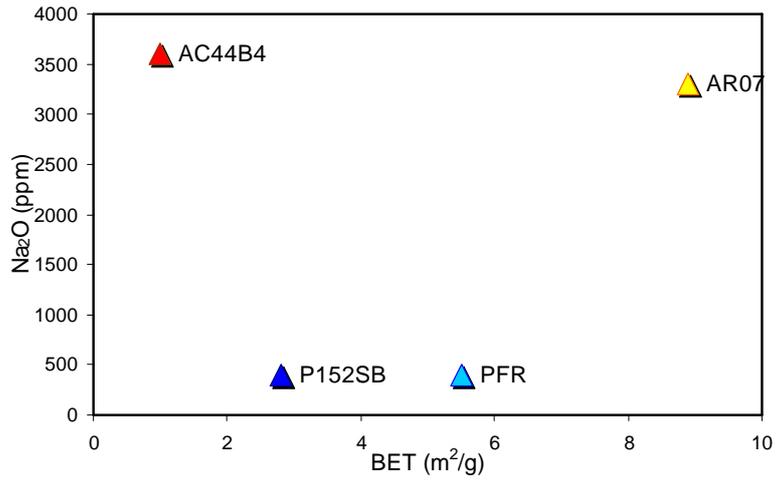
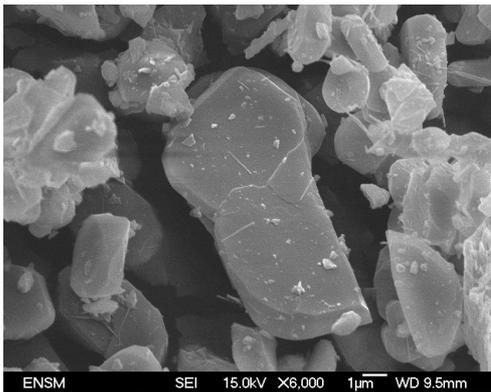
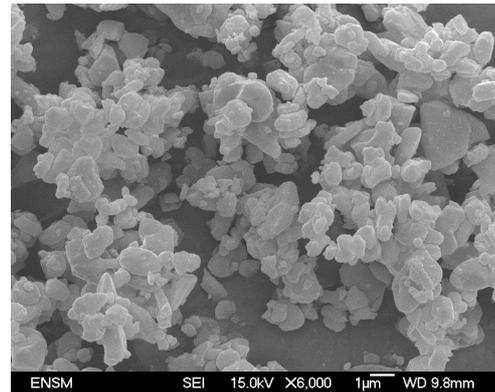


Figure II-3 : Teneur en soude (ppm) des aluminés en fonction de leur BET (m<sup>2</sup>/g)

Ces aluminés possèdent des morphologies différentes, ces dernières sont présentées sur les Figure II-4.a et b, les Figure II-5.a, et b, et la Figure II-6.

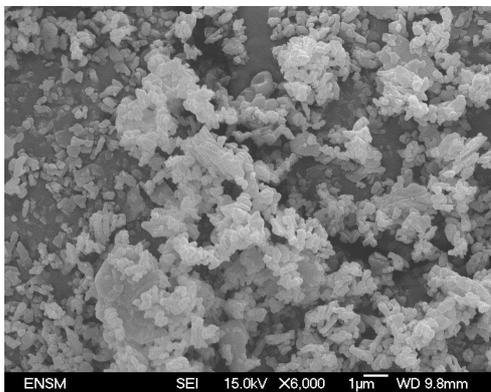


a.

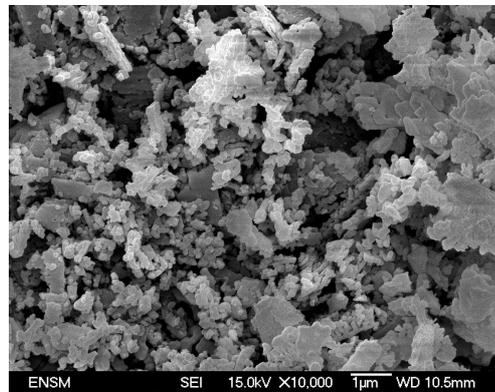


b.

Figure II-4 : Observations des aluminés AC44B4 (a) et P152SB (b).

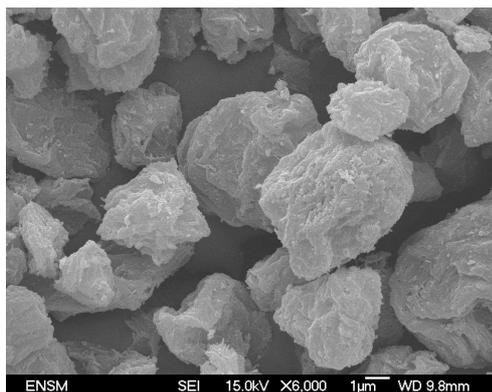


a.



b.

Figure II-5 : Observations des aluminés PFR (a), et AR07 (b).



**Figure II-6 : Observation de l'alumine de transition, la boehmite EGB 200.**

L'alumine AC44 est une alumine grossière en forme de plaquettes allongées (Figure II-4.a). Les autres aluminés, telles que la P152SB, la PFR et l'AR07 sont beaucoup plus fines et leurs grains sont de forme sphérique. La boehmite est une alumine de transition, elle a donc une surface spécifique très importante de l'ordre de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , elle apparaît agglomérée sur la Figure II-6. Ces différentes aluminés ont été mélangées, à des clinkers de nature différente. Ces clinkers sont présentés dans le paragraphe suivant.

Après avoir identifié l'impact de la surface spécifique des aluminés sur les propriétés des matériaux constituant la phase liante, nous avons étudié l'influence des impuretés de ces aluminés sur la réactivité du système. Pour cela, nous avons utilisé une gamme d'aluminés, dans le même domaine de surface spécifique  $7\text{-}9 \text{ m}^2/\text{g}$ , qui se distinguent uniquement par leur teneur en impuretés (Tableau II-2) :

	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\text{Na}_2\text{O}$ (ppm)	$\text{SiO}_2$ (ppm)	$\text{CaO}$ (ppm)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ppm)
A	7,4	550	630	155	135
B	8	550	710	185	145
C	9	600	680	160	150
D	7,1	2950	335	250	140
E	8	500	480	285	240

**Tableau II-2 : Caractéristiques des aluminés dans la gamme  $7\text{-}9 \text{ m}^2/\text{g}$ .**

Les figures suivantes présentent les observations des aluminés B (Figure II-7.a) et C (Figure II-7.b), celles-ci possèdent la même morphologie car elles appartiennent à la même série.

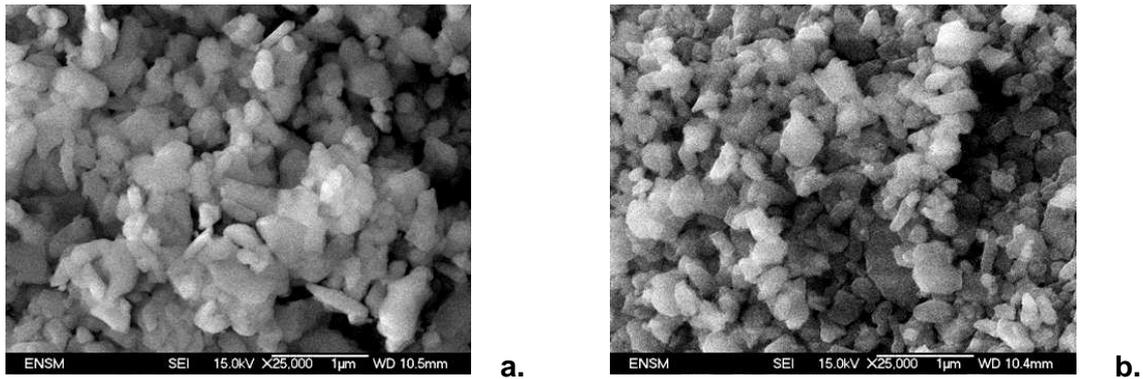


Figure II-7 : Observations des alumines B (a.) et C (b.)

Pour identifier l'influence de la teneur en impuretés  $\text{Na}_2\text{O}$  sur la réactivité du système, nous comparerons les propriétés des matériaux fabriqués avec les alumines D et E, et pour connaître l'influence de la silice, nous comparerons la réactivité des matériaux fabriqués à partir des alumines B et E. En effet, toutes ces alumines ont des surfaces spécifiques similaires, et se distinguent uniquement par leur teneur en soude (D et E), ou leur teneur en silice (B et E).

### II.3 Les Clinkers

Les différents clinkers, utilisés pour cette étude, sont les clinkers CA,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}_2$ , S71KRC (clinker pur composé uniquement des phases CA et  $\text{CA}_2$ ) et S71LT (clinker industriel). On rappelle que la formulation de Secar 71 est une composition de l'ordre de 60% de CA et de 40% de  $\text{CA}_2$ . Ces clinkers peuvent présenter des teneurs très faibles en  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ .

Pour que les matériaux modèles présentent une morphologie et une taille de grains s'approchant de celles des matériaux obtenus par gâchage, ces clinkers ont été préalablement hydratés à  $20^\circ\text{C}$ , puis déshydratés à  $500^\circ\text{C}$  pendant 12 heures selon le cycle suivant (Figure II-8), avant d'être mélangés aux alumines :

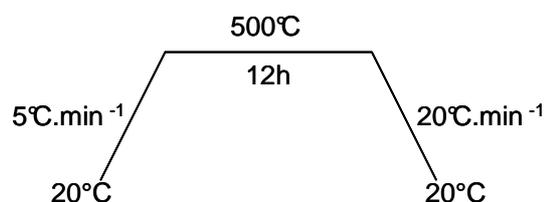


Figure II-8 : Cycle thermique de déshydratation des clinkers avant mélange

Ces clinkers, une fois déshydratés, sont broyés puis tamisés à  $100\ \mu\text{m}$ . Les analyses de diffraction des rayons X de chacun d'entre eux, en état anhydre, hydraté et déshydraté,

sont présentées dans le tableau ci-après (Tableau II-3), ces composition sont présentées en pourcentage massique :

Clinker ↓	Phases →	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	AH <sub>3</sub>	CAH <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Anhydre				92,5	7,5					
	Hydraté				13,3			26,3	53,4	7	
	Déshydraté				15		27	58			
CA	Anhydre		2,6	96,8	0,2		0,4				
	Hydraté								48		52
	Déshydraté				58		32	10			
CA <sub>2</sub>	Anhydre	1,80	97,9	0,3							
	Hydraté		26						50		24
	Déshydraté		28		18		54				
S71 <sub>KRC</sub>	Anhydre		30,6	68,7	0,15		0,55				
	Hydraté		17,45	18,35			1,8		49,7		12,7
	Déshydraté		12	20	37		26	5			
S71 <sub>LT</sub>	Anhydre		39,2	58,6	0,45	0,4	1,35				
	Hydraté		39	44	0,1	0,2	1,7			15	
	Déshydraté		43,5	47	6,3	0,5	2,7				

**Tableau II-3 : Compositions massiques des clinkers anhydres, hydratés, et déshydratés (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA, CA<sub>2</sub>, S71 KRC, et S71 LT)**

La phase d'hydratation est primordiale dans le processus si l'on veut obtenir une poudre initiale de clinker de morphologie et de taille assez proches de ce qui est obtenu par voie humide.

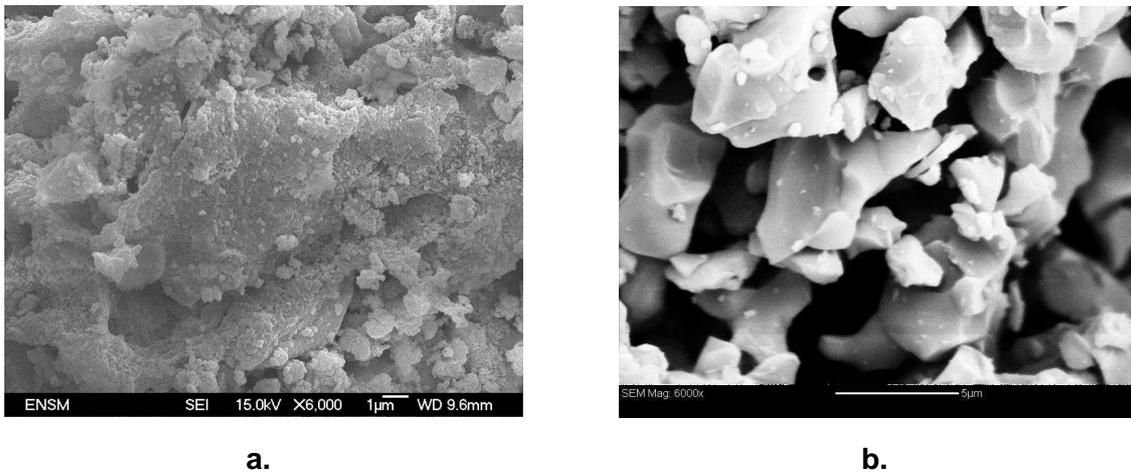
On voit que ces clinkers sont relativement bien hydratés de part leur formation importante en hydrates AH<sub>3</sub>, CAH<sub>10</sub>, et C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, à l'exception du clinker S71 LT industriel pour lequel la proportion en hydrates formés est très faible. La composition du clinker déshydraté est donc similaire à la composition anhydre de départ, pour le S71LT.

Après déshydratation, certains clinkers, comme le C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et le CA, se sont complètement décomposés en reformant les phases initiales, chaux, calcite et alumine, et d'autres du fait de leur mauvaise hydratation, se sont mal décomposés, comme l'extrême le S71LT. La mauvaise hydratation du clinker peut jouer, comme on le verra dans la suite, un rôle néfaste sur leur réactivité en température avec l'alumine et donc sur les tenues mécaniques des compacts frittés.

Les différences d'hydratation s'expliquent par le fait que l'activité hydraulique d'un clinker dépend du rapport CA/CA<sub>2</sub>. Il a été montré que le CA<sub>2</sub> ne possède une réactivité avec

l'eau qu'à très long terme et que le  $C_{12}A_7$  a une influence sur le degré d'hydratation de la phase CA. La demande en eau d'un clinker est donc différente selon sa nature, et n'a pas été optimisée pour tous les clinkers traités.

De plus au cours de l'étude, nous avons caractérisé l'influence de la granulométrie des clinkers sur la réactivité des phases. Nous avons utilisé pour cela un clinker CA, hydraté et déshydraté, de microstructure fine et homogène, et un clinker CA anhydre non broyé. Les observations microstructurales de ces deux types de clinker sont présentées sur les figures suivantes (Figure II-9.a, et b).



**Figure II-9 : Observations microstructurales des clinkers CA, hydraté -déshydraté (a.), et anhydre (b.)**

Les clinkers seuls ont été traités thermiquement, sans palier de température, aux températures d'étude suivantes : 900, 1000, 1100 et 1260°C, dans le but de déterminer leurs propres évolutions en phases calciques en température avant de les mélanger aux aluminés.

Les figures suivantes (Figure II-10.a, b, c, et d) représentent respectivement la composition molaire de chacun des clinkers,  $C_{12}A_7$ , CA,  $CA_2$ , S71(KRC), et S71(LT) traités aux températures d'étude, 900°C, 1000°C, 1100°C et 1260°C.

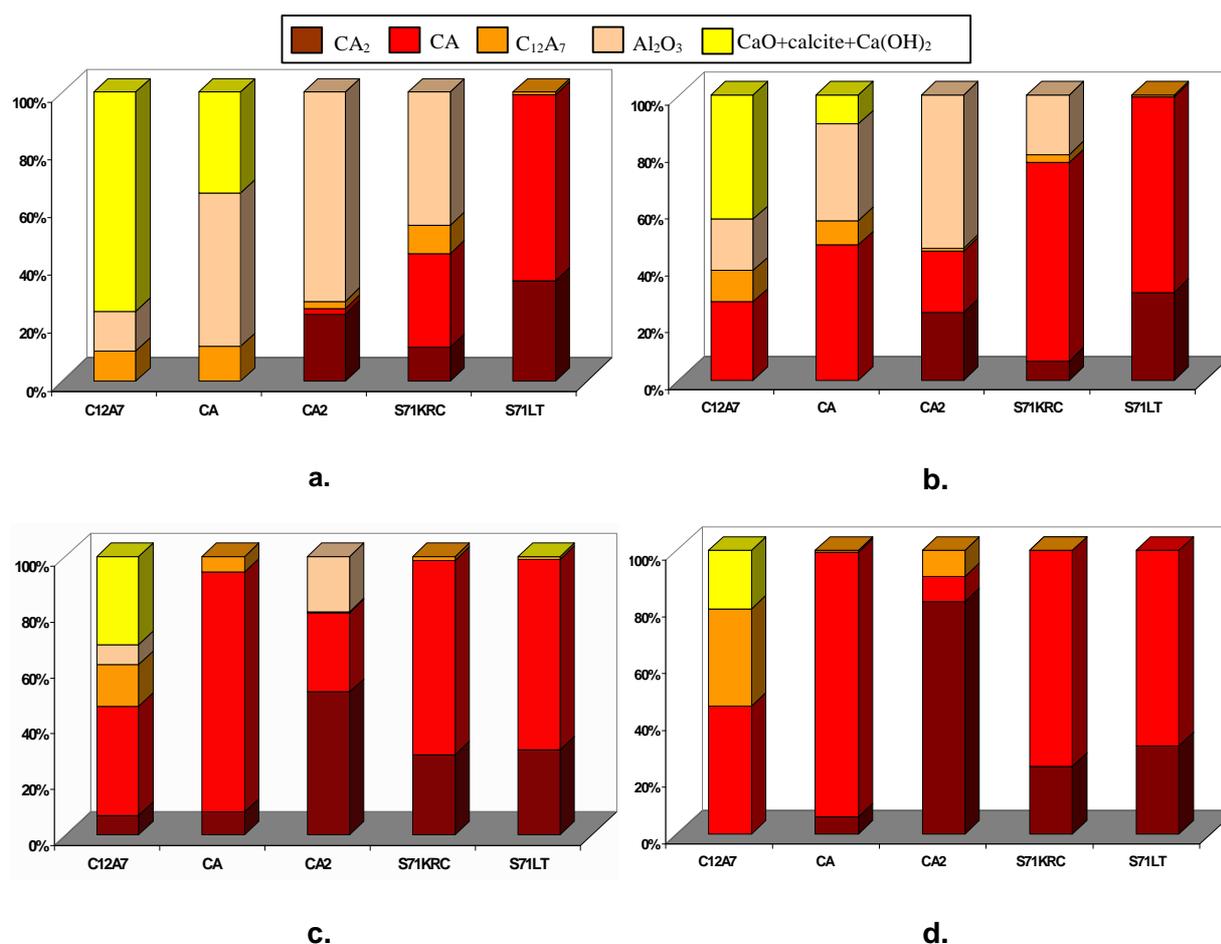


Figure II-10 : Composition des clinkers (% molaire) à chaque température d'étude : 900°C (a), 1000°C (b), 1100°C (c) et 1260°C (d).

Comme attendu les clinkers hydratés-déshydratés réagissent après traitement thermique pour reformer des phases calciques. Ces mélanges sont réactifs puisque, même sans palier, les phases calciques se forment. Pour les mélanges « C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> » et « CA », une quantité importante de CA est formée à 1000°C et le CA<sub>2</sub> apparaît à 1100°C. Les proportions de phases CA<sub>2</sub> non transformées par hydratation-déshydratation sont visibles sur les mélanges CA<sub>2</sub>, S71KRC, et surtout S71LT. La part hydratée de ces mélanges se recombine pour former C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA puis CA<sub>2</sub> quand la température de traitement thermique augmente.

Cette étude a permis de montrer que les clinkers utilisés ne se sont pas hydratés et déshydratés de la même manière. Certains de ces clinkers ne se sont pas décomposés correctement, c'est-à-dire que la formation d'hydrates, tels que C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> ou AH<sub>3</sub> n'est pas assez importante. Ces clinkers ne sont donc pas dans de bonnes conditions morphologiques pour réagir avec l'alumine ajoutée et pour former des teneurs en phase calciques importantes. C'est pourquoi nous utiliserons de préférence les clinkers C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et CA broyés pour l'étude de la réactivité avec les aluminés.

## II.4 Mélanges étudiés

Les clinkers, présentés dans le paragraphe précédent, ont été mélangés aux aluminés dans les proportions massiques respectives: 2/3 - 1/3. Les différents mélanges réalisés sont notés dans le Tableau II-4. Les mélanges PFR-boehmite et P152-boehmite correspondent à des mélanges 50-50 % massique.

	$C_{12}A_7$	CA	$CA_2$	S71 KRC	S71 LT
AC44 B4	x	x			
P152 SB	x	x	x	x	x
PFR	x	x			
AR07	x	x			
PFR_boehmite	x	x	x		
P152_boehmite	x	x			

Tableau II-4 : Mélanges étudiés

Les compositions massiques des mélanges étudiés (2/3 clinker et 1/3 alumine), en prenant en compte le fait que les clinkers ont été hydratés puis déshydratés au préalable, sont présentées dans le Tableau II-5 :

Phases →	$CA_2$	CA	$C_{12}A_7$	$C_3A$	CaO	$CaCO_3$	$Al_2O_3 \gamma$	$Al_2O_3 \alpha$
Mélanges ↓								
$C_{12}A_7+Al_2O_3\alpha$			10			38,7	18	33,3
$CA+Al_2O_3\alpha$			38,6		6,8		21,3	33,3
$CA_2+Al_2O_3\alpha$	18,7		12				36	33,3
$S71KRC+Al_2O_3\alpha$	8	13,4	24,6		3,3		17,4	33,3
$S71LT+Al_2O_3\alpha$	29	31,4	4,2	0,3			1,8	33,3

Tableau II-5 : Composition massique de mélanges étudiés

## II.5 Formulation des poudres et mise en forme des échantillons (synoptique)

L'étude a porté à la fois, sur les propriétés intrinsèques des matériaux constituant la phase liante, mais également sur l'interface entre la phase liante et les granulats d'alumine tabulaire représentant le squelette du béton. Nous présentons ici les méthodes pour ces deux études.

## II.5.1 Elaboration des matériaux “modèles” de la phase liante

### II.5.1.1 Elaboration des barbotines

La première étape du process de formulation des poudres consiste en l'élaboration d'une barbotine alcoolique stable contenant 50 % massique du mélange de poudre d'alumine et de clinker. Afin d'apporter à la suspension une bonne stabilité et une défloculation maximale, l'ajout d'un dispersant est nécessaire. Comme souvent en milieu alcoolique, l'ester phosphorique est utilisé comme dispersant. Ce dernier est ajouté à la solution à hauteur de 0,3 % par rapport à la masse totale.

La barbotine obtenue est ensuite laissée 24h au mélangeur à rouleaux, avant d'être séchée sous hotte, puis broyée au mortier et tamisée à 200  $\mu\text{m}$ .

### II.5.1.2 Mise en forme des échantillons

Sachant que les échantillons sont destinés à subir des caractérisations mécaniques (flexion trois points), les poudres sont ensuite mises en forme par compaction uniaxiale à 350 MPa dans une matrice rectangulaire de dimension : 25 x 9,5 mm<sup>2</sup>, à l'aide d'une machine d'essais mécaniques de marque INSTRON. Cette machine est commandée par le biais d'un PC (en temps réel), ce qui permet d'avoir un bon contrôle des conditions de mise en forme. Le synoptique d'élaboration est présenté sur la Figure II-11 :

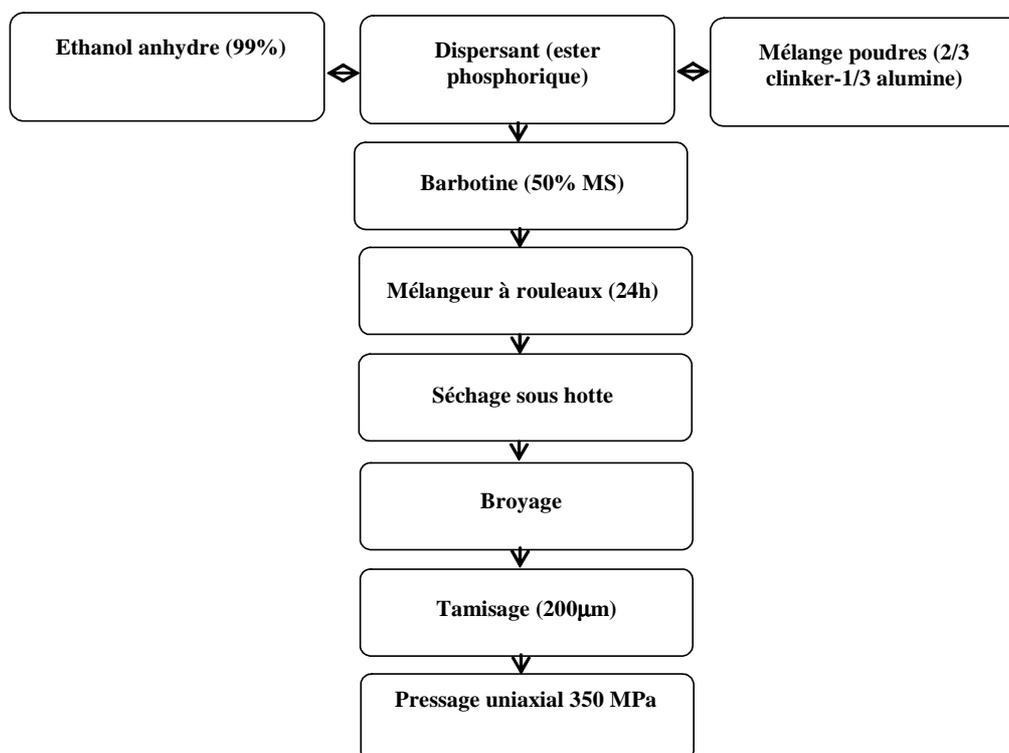


Figure II-11 : Synoptique général d'élaboration des matériaux « phase liante ».

### II.5.2 Choix des températures d'étude

Ces matériaux, une fois pressés, ont été étudiés par dilatométrie. Le cycle thermique subi est présenté sur la figure suivante (Figure II-12) :

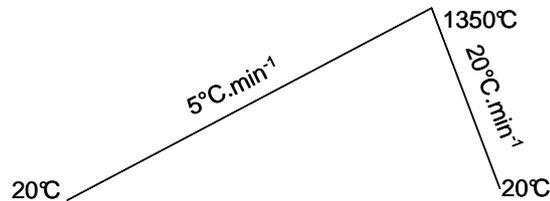


Figure II-12 : Cycle thermique par dilatométrie (1350°C)

La figure suivante (Figure II-13) représente les courbes dilatométriques des matériaux fabriqués à partir des mélanges de clinker CA hydraté-déshydraté, noté **CAh**, et des aluminés présentées précédemment. On voit que selon l'alumine, les variations dimensionnelles des matériaux ne sont pas les mêmes en fonction de la température. Certains matériaux présentent des retraits plus ou moins brusques, et d'autres laissent apparaître des bosses de dilatation. C'est à partir de ces courbes dilatométriques, que les températures d'étude du système ont été déterminées. Ces températures d'étude sélectionnées sont 900°C, 1000°C, 1100°C, températures auxquelles les retraits sont importants et 1260°C, températures auxquelles les bosses de dilatation sont plus ou moins importantes selon l'alumine. L'étude des variations dimensionnelles des matériaux de la phase liante sera abordée plus précisément dans le chapitre suivant.

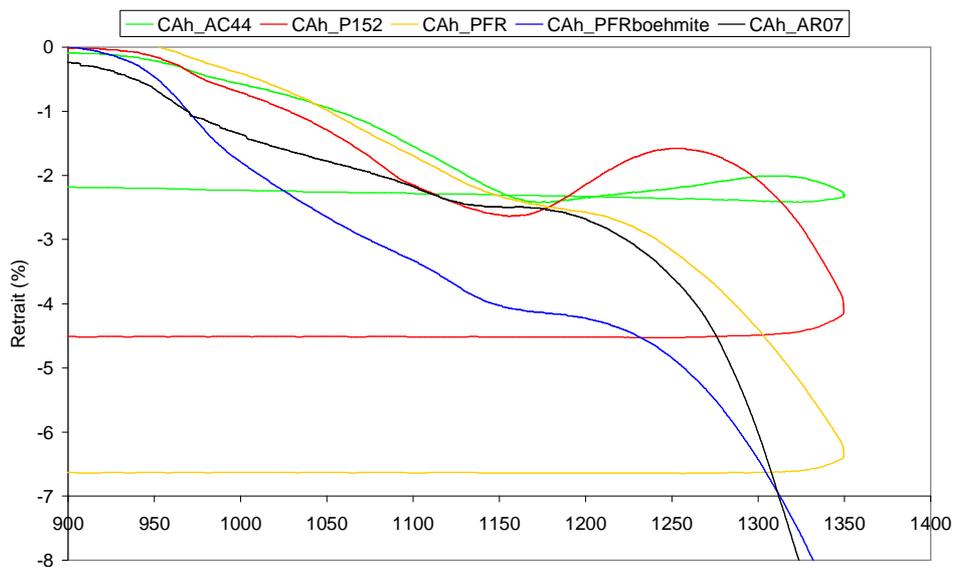


Figure II-13 : Courbes dilatométriques pour les matériaux fabriqués à partir du clinker CAh

Les matériaux, seront donc traités thermiquement à quatre températures différentes, selon le cycle thermique suivant (Figure II-14), avec  $T = 900, 1000, 1100,$  ou  $1260^{\circ}\text{C}$  :

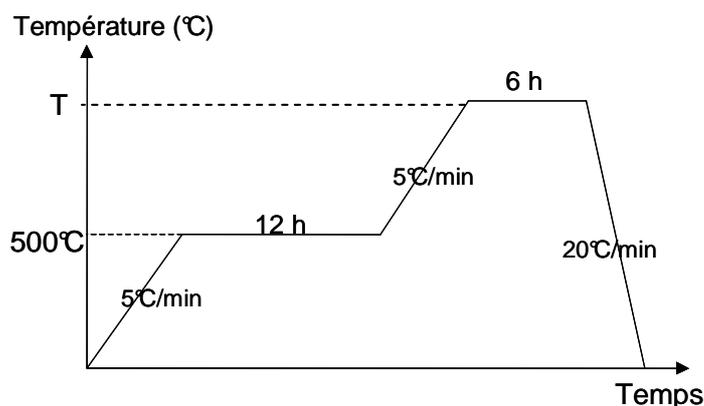


Figure II-14 : Cycle thermique de frittage, avec  $T = 900, 1000, 1100,$  et  $1260^{\circ}\text{C}$

Dans ce cycle, est intégré un palier de 12h à la température de  $500^{\circ}\text{C}$ , pour être surs que les mélanges de poudre clinker et alumine soient bien déshydratés.

### II.5.3 Elaboration des matériaux de l'étude de l'interaction agrégat/phase liante

Pour caractériser les interfaces chimiques susceptibles de se former en température entre la phase liante et les granulats d'alumine tabulaire, nous avons réalisé des couples de diffusion en presse à chaud. Dans une matrice en graphite, nous avons déposé une couche de mélange clinker-alumine, à l'intérieur de laquelle un agrégat d'alumine tabulaire a été déposé (Figure II-15.a). Cette matrice est ensuite placée dans l'enceinte de la presse, où une pression uniaxiale de 40 MPa est exercée pendant le cycle de frittage (Figure II-15.b). Ensuite, une coupe polie et un profil de concentration par élément sont réalisés sur une section de cette interface, comme précédemment.

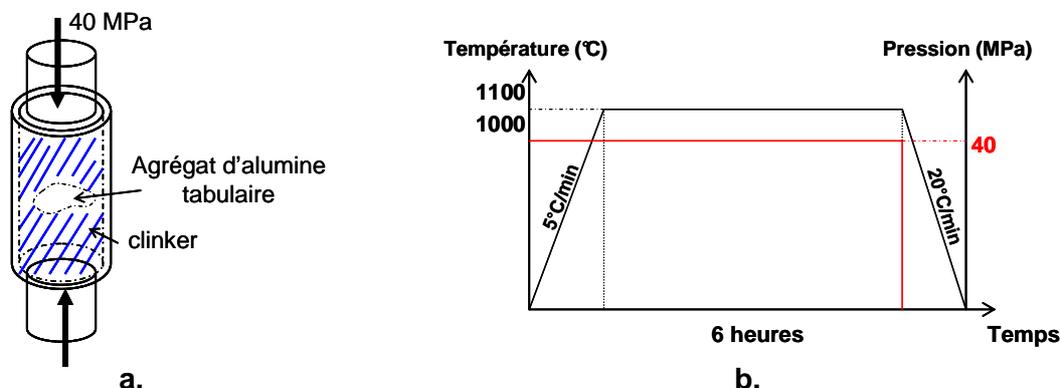


Figure II-15 : Schéma protocole de fabrication des couples de diffusion, interaction phase liante/agrégat d'alumine tabulaire (a.) et cycle thermique appliqué (b.)

### III. Techniques expérimentales et méthodologie de caractérisation

#### III.1 Caractérisations microstructurales

##### III.1.1 Mesure de densité et porosité ouverte

La mesure de densité de chaque pièce en cru est calculée à partir de sa masse et de son volume déterminé à partir de ses dimensions. Les densités et les taux de porosité ouverte des échantillons frittés sont obtenus par poussée d'Archimède en utilisant la méthode de la triple pesée. Ainsi, après avoir pesés les échantillons secs à l'air, ces derniers sont imprégnés, sous vide mécanique durant deux heures, d'éthanol anhydre afin de permettre à l'alcool de pénétrer dans les pores. La formule qui permet de calculer le taux de porosité ouverte (TPO) est la suivante :

$$T.P.O(\%) = \frac{(mh - ms)}{(mh - mi)} * 100 \quad \text{Équation II-1}$$

Où mh, ms, et mi sont respectivement, la masse humide (g), la masse sèche (g), et la masse immergée (g).

##### III.1.2 Observations microstructurales

Les faciès de rupture des échantillons frittés sont métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche d'or, pour rendre la surface de l'échantillon conductrice. Les observations des échantillons métallisés sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (modèle 6500F, JEOL), sous un faisceau électronique de 15 KeV.

##### III.1.3 Porosimétrie Hg

La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) est une technique qui permet de déterminer la distribution de taille de pores d'un matériau poreux, solide ou poudreux. Le principe de la mesure repose sur les propriétés d'un liquide non mouillant tel que le mercure à température ambiante. Pour pénétrer les pores d'un matériau poreux, le mercure doit être forcé. L'intrusion du mercure suit la relation de Washburn et assume qu'à l'équilibre la pression d'intrusion P est inversement proportionnelle au rayon r d'un pore cylindrique et proportionnelle à la tension de surface du mercure  $\gamma$  et au cosinus de l'angle de contact  $\theta$  (Figure II-16) du mercure avec la surface du matériau, selon la relation suivante :

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r_p}$$

Équation II-2

Le porosimètre utilisé est de marque Micromeritics (Autopore IV 9500).

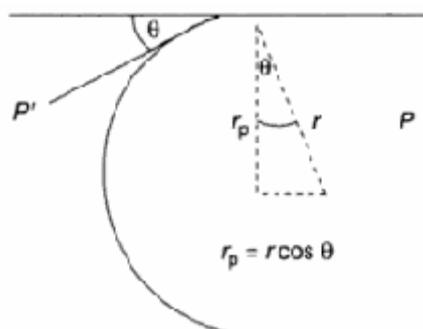


Figure II-16 : Schéma angle de mouillage, pour la relation de Washburn

## III.2 Caractérisations chimiques

### III.2.1 Diffraction des rayons X

Les analyses des phases cristallisées ont été réalisées par la technique de diffraction de rayons X sur un diffractomètre D8 de la compagnie Siemens. Ces mesures ont été effectuées sur des poudres avec un ruban platine, pour s'affranchir des problèmes de diffusion thermique dans les compacts en température. Ces mesures ont été réalisées au centre de recherche Kerneos. La quantification des phases cristallisées a été réalisée avec le logiciel TOPAZ, qui utilise la méthode Rietveld. Ces mesures prennent en compte les facteurs de forme et un bilan chimique (C/A) est réalisé pour chacune des analyses.

### III.2.2 EDX (Energy Dispersive X-ray)

L'émission de photons X caractéristique de la nature chimique d'un atome ("raies" X) provient du retour à l'état fondamental de celui-ci après qu'il ait été ionisé par un rayonnement. En microscopie électronique, les électrons du faisceau incident qui possèdent une énergie supérieure à l'énergie (seuil) de liaison d'un électron sur l'orbite n (n=K, L, M,...) autour du noyau sont notamment susceptibles d'ioniser l'atome. Cet événement peut être détecté par l'émission d'un photon X d'énergie caractéristique lors du retour de l'atome à son état fondamental : un électron d'une couche supérieure à la couche ionisée ( $n' > n$ ) retombe sur la couche n. Il gagne une énergie  $E_{RX} = E_{n'} - E_n$  qui est cédée sous forme d'un photon X caractéristique de l'atome cible. La nomenclature des photons comprend le nom de la

couche ionisée et un caractère grec suivi d'un nombre qui précisent l'origine de l'électron qui est retombé sur cette couche :  $K_{\alpha 1}$ ,  $L_{\beta 2}$ , ...

Cette technique est efficace pour déterminer une composition chimique, cependant la poire d'interaction avec la matière est assez importante (autour du micron), ce qui limite la détection d'espèces sur des zones de faible épaisseur.

### III.2.3 Analyse chimique d'extrême surface (XPS)

#### III.2.3.1 Conditions expérimentales

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une méthode d'analyse chimique de surface. En effet, le faible libre parcours moyen dans le matériau des photoélectrons analysés limite la profondeur d'analyse à quelques nanomètres. On peut déterminer, par exemple si ce matériau est oxydé en surface, ou encore détecter la présence d'une fine pellicule de phase liquide. Tous les éléments sont détectés, sauf l'hydrogène avec une sensibilité de l'ordre du pourcentage atomique. Le dispositif XPS (Thermo VG, théta probe) est constitué d'une source X ( $AlK\alpha$ ) monochromatique focalisée de 400  $\mu\text{m}$  de diamètre, d'un analyseur hémisphérique dont le mode d'acquisition donne une résolution en énergie constante. L'acquisition des énergies de liaison se fait dans le domaine 0-1400 eV, avec un pas de 1 eV et une énergie de passage de 300eV pour le spectre général. L'acquisition par élément se fait dans les domaines 66-86 eV pour Al 2p, 342-360 eV pour Ca 2p, 526-540 eV pour O 1s, 148-160 eV pour Si 2s, et 1068-1076 eV pour Na 1s, avec un pas de 0,1 eV et une énergie de passage de 50 eV. Les deux énergies de passage donnent des résolutions (pour Ag 3d<sub>5/2</sub>) respectivement de 1 eV et 0,55 eV. Pendant les expériences d'XPS, une compensation de charges est effectuée par irradiation de l'échantillon avec un système combinant un faisceau d'électrons et d'ions à faible énergie.

Des analyses angulaires, qui correspondent à la collecte de photoélectrons à plusieurs angles de détection, ont également été réalisées sans incliner l'échantillon grâce au détecteur bidimensionnel de l'analyseur.

#### III.2.3.2 Principe de l'XPS :

La spectroscopie de photoélectrons X est basée sur l'irradiation d'une surface par un faisceau de rayons X d'énergie  $h\nu$  connue, dans une enceinte sous ultravide. Si l'énergie des photons incidents est suffisante, des électrons de cœur des atomes irradiés sont éjectés avec une énergie cinétique  $E_c$  (Figure II-17).

La mesure de cette énergie cinétique va permettre de déterminer l'énergie de liaison de ces électrons par la loi de conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_l + E_c + \phi_{\text{spectro.}} \quad \text{Équation II-3}$$

Où  $h\nu$ ,  $E_l$ ,  $E_c$ , et  $\phi_{\text{spectro.}}$ , sont respectivement l'énergie du photon incident, l'énergie de liaison de l'électron, l'énergie cinétique de l'électron, et le travail de sortie des électrons du spectromètre (valeur constante dépendante du spectromètre), (Duc 1998).

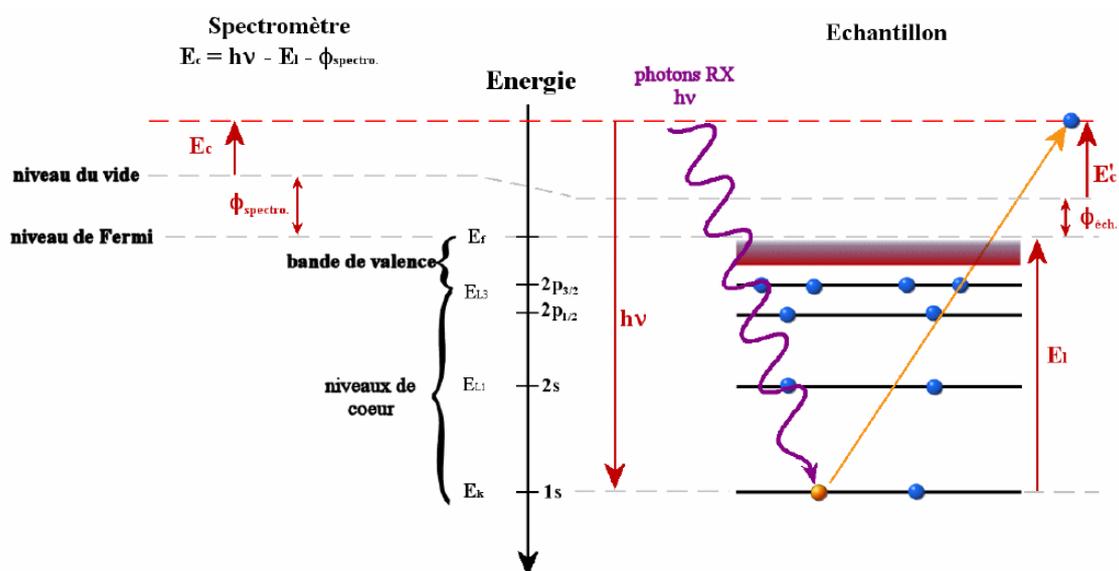


Figure II-17 : Principe de l'XPS : schéma des niveaux d'énergie dans l'échantillon et dans le spectromètre (Lefèvre 2004).

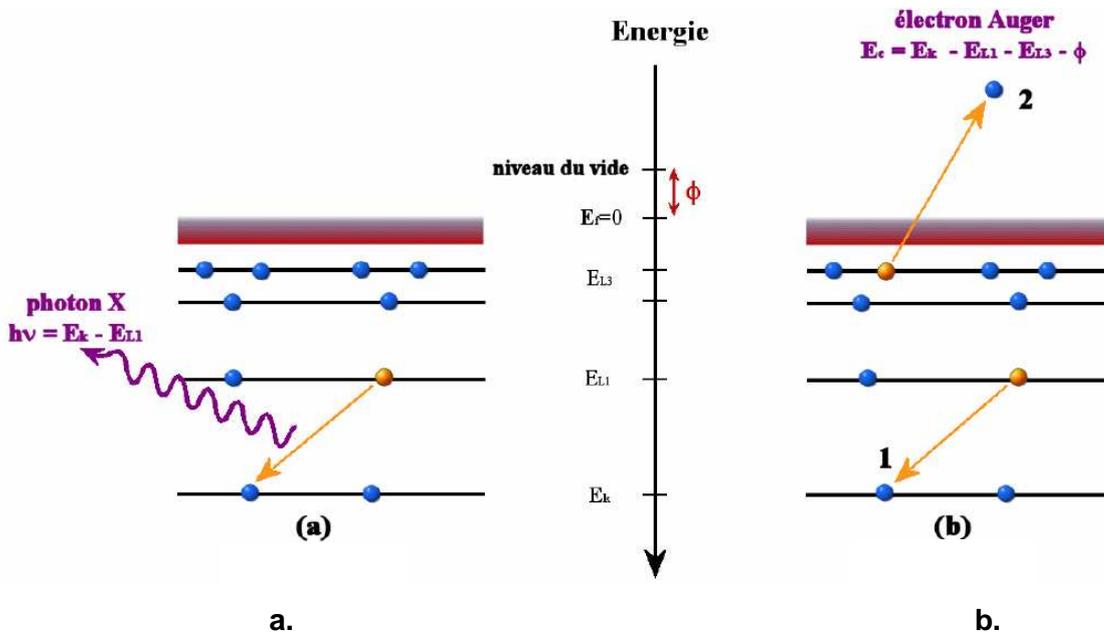
L'XPS permet de mesurer l'énergie de liaison des électrons. Celle-ci est caractéristique de l'élément dont les photoélectrons sont issus. De plus, même si les électrons de cœur arrachés à la matière ne participent pas aux mécanismes de liaison chimique des atomes, leur niveau d'énergie peut être perturbé par les transferts interatomiques des électrons de valence.

### III.2.3.3 Calcul des paramètres Auger

Après émission d'un photoélectron, le retour à l'état fondamental de l'atome se fait par le passage d'un électron de la couche L à la couche K, dont l'énergie ainsi gagnée peut être compensée, soit par un rayonnement électromagnétique (RX en général) (Figure II-18.a), soit par l'émission d'un autre électron de la couche L (électron Auger) (Figure

II-18.b). Le premier phénomène est appelé le mode « radiatif » et le second le « mode non radiatif ».

Ce mode non radiatif nous intéresse directement car les électrons Auger sont détectés de la même façon que les photoélectrons : le spectre enregistré fait apparaître à la fois des pics de photoélectrons et des pics Auger.



**Figure II-18 : Principe de la relaxation, passage d'un électron de la couche L à la couche K compensé par (a) émission d'un photon X, ou (b) émission d'un autre électron de la couche L appelé « électron Auger KLL » (Lefèvre 2004).**

Il faut retenir que l'énergie permettant l'éjection d'un électron Auger noté (2) sur la Figure II-18.b, est fournie par la transition de l'électron, noté (1), vers une couche plus profonde de l'atome : ce processus étant intrinsèque, l'énergie cinétique de l'électron Auger est indépendante du rayonnement incident.

Il est possible de calculer un paramètre indépendant de l'énergie des photons incidents ainsi que des effets de charge, et très sensible à l'état chimique des éléments : le paramètre Auger modifié. Le concept du paramètre Auger repose sur deux principes :

- la différence d'énergie entre un pic de photoélectrons et un pic Auger, pour un élément donné dans un état chimique donné, est fixe.
- les corrections de charge deviennent inutiles puisque le paramètre Auger consiste à mesurer une différence d'énergie entre deux pics.

Le paramètre Auger  $\alpha$  est défini comme la différence entre l'énergie cinétique d'un pic d'électrons Auger et celle d'un pic de photoélectrons, selon l'équation :

$$\alpha = E_c(KLL) - E_c(K) \quad \text{Équation II-4}$$

Où  $E_c(KLL)$  est l'énergie cinétique du pic Auger faisant intervenir les niveaux K, L, et L, et  $E_c(K)$  est l'énergie cinétique du photoélectron émis à partir de la couche K.

Le paramètre Auger modifié, noté  $\alpha'$ , défini comme le paramètre Auger auquel on ajoute l'énergie des photons incidents (ou la somme de l'énergie de liaison du pic de photoélectrons et de l'énergie cinétique du pic Auger sur un spectre XPS), lui est souvent préféré car il est toujours positif :

$$\alpha' = \alpha + h\nu \quad \text{Équation II-5}$$

Si on remplace  $h\nu$  par les termes de l'équation II-3, le paramètre Auger modifié peut s'écrire alors comme la somme de l'énergie cinétique du pic Auger  $E_c(KLL)$  et de l'énergie de liaison du photoélectron  $E_i(K)$  :

$$\alpha' = E_c(KLL) + E_i(K) \quad \text{Équation II-6}$$

Le paramètre Auger permet de déterminer l'état chimique des éléments avec moins d'ambiguïté que ne le permettent les seuls déplacements XPS ou Auger, car ce paramètre est indépendant de l'énergie incidente, tout en s'affranchissant des problèmes liés aux effets de charge.

#### III.2.3.4 Quantification des éléments

La quantification des éléments (composition en pourcentage atomique) est obtenue en considérant que les éléments détectés sont distribués de manière homogène sur la profondeur analysée. La concentration (en % atomique) pour un élément A, notée  $C_A$ , est donnée selon l'équation suivante (Minh Duc 1998) :

$$C_A = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A T(E_A)}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i \lambda_i T(E_i)}} \quad \text{Équation II-7}$$

Où  $I_A$ ,  $\sigma_A$ ,  $\lambda_A$ ,  $T(E_A)$  correspondent respectivement à l'intensité en énergie de l'élément A, la section efficace d'ionisation, le libre parcours moyen de l'élément A, et la fonction de transmission du spectromètre.

### III.3 Caractérisation mécanique – flexion 3 points

Pour connaître leur résistance à rupture, les échantillons ont été testés en flexion trois points grâce à une machine d'essais mécaniques INSTRON munie d'une cellule de flexion trois points. Préalablement à la réalisation de ces essais, les arêtes des barrettes frittées ont été chanfreinées. Suite aux essais de flexion trois points, la résistance à la rupture  $\sigma_f$  est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_f (MPa) = \frac{3PI}{2bW^2} \quad \text{Équation II-8}$$

Où P, l, b, et w représentent respectivement la force à rupture, l'entraxe, la largeur, et l'épaisseur de l'échantillon.

Des essais de module d'Young en température sur des matrices cimentaires et bétons ont été réalisés respectivement au centre de recherche Kerneos et au laboratoire GEMH (Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes) de Limoges. Le principe de ces mesures est expliqué en Annexe II.

### III.4 Dilatométrie

Le dilatomètre utilisé pour ces expériences est un dilatomètre Setaram<sup>®</sup> TMA 92 Setsys 16/18. Il se compose d'un résistor en graphite pouvant monter jusqu'à une température de 2400°C. Un gaz inerte (argon) est utilisé afin d'éviter l'oxydation du graphite. Le résistor étant isolé par un écran en alumine, les analyses peuvent être effectuées sous différentes atmosphères (dans le cas présent, on utilise l'air sec reconstitué). Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple placé dans la chambre d'analyse. Grâce à un capteur de déplacement, le dilatomètre fournit l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon en fonction du temps et de la température.

Le cycle thermique subi est présenté sur la figure suivante (Figure II-12) et les courbes dilatométriques de quelques mélanges sont présentées au paragraphe II.5.2 de ce chapitre.

## Chapitre III : Influence de l'alumine sur les propriétés intrinsèques de matériaux modèles équivalents à une phase liante

I.	Introduction.....	55
II.	Relations Elaboration – Microstructure.....	55
II.1	Influence de la surface spécifique et morphologie de l'alumine sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante.....	55
II.1.1	Influence de la surface spécifique de l'alumine sur la réactivité de la phase liante.....	55
II.1.1.1	Cas des matériaux fabriqués à partir de clinker CAh.....	56
II.1.1.2	Cas des matériaux fabriqués à partir de clinker C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h.....	58
II.1.2	Influence de la surface spécifique de l'alumine sur le chemin réactionnel.....	59
II.1.2.1	Surface spécifique variant de 1 à 10 m <sup>2</sup> /g :.....	59
II.1.2.2	Ajout d'alumine ultrafine : boehmite.....	61
II.1.3	Influence de la surface spécifique et morphologie de l'alumine sur l'évolution microstructurale de la phase liante.....	63
II.1.3.1	Influence sur le taux de porosité ouverte du système.....	63
II.1.3.2	Influence sur le comportement dilatométrique, relations avec les phases formées.....	64
II.1.3.3	Influence sur la microstructure en général - analyse qualitative.....	66
II.1.3.4	Influence sur l'homogénéité et la taille de grains – analyse semi-quantitative.....	70
II.2	Influence des impuretés de l'alumine sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante.....	72
II.2.1	Influence des impuretés sur la microstructure de l'alumine – analogie avec le système clinker - alumine.....	73
II.2.2	Influence des impuretés sur la réactivité de la phase liante.....	74
II.3	Influence de la granulométrie du clinker sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante.....	82
II.3.1	Influence de la granulométrie du clinker sur la microstructure.....	82
II.3.2	Influence de la granulométrie du clinker sur la réactivité des phases.....	84
II.4	Conclusion Relations Elaboration - Microstructure.....	84
III.	Relations Microstructure – Propriétés mécaniques.....	86
III.1	Evolution générale de la tenue mécanique en fonction de la température.....	86
III.2	Influence de la porosité sur la résistance à la flexion.....	88
III.2.1	Modèles et relations résistance mécanique – porosité :.....	89
III.2.2	Applications aux matériaux fabriqués à partir de clinker CAh.....	90
III.2.3	Porosimétrie Hg.....	92
III.3	Influence de la taille de grains et de l'homogénéité.....	92
III.4	Relations propriétés mécaniques et formation des phases.....	93
III.4.1	À partir de clinker CAh.....	93
III.4.2	A partir de clinker C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h.....	97
III.4.3	Interprétation.....	99
III.4.3.1	Modules d'élasticité théoriques des matériaux étudiés (à partir de CAh).....	99
III.4.3.2	A partir de considérations microstructurales.....	102
III.5	Complément : influence de la composition du clinker sur les propriétés mécaniques.....	103
III.5.1	Comparaison CAh-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h :.....	103
III.5.2	Cas de l'alumine P152 avec les clinkers CAh, S71h (KRC) et S71h (LT).....	104
III.6	Etude statistique (matrices à coefficients de corrélation).....	106
III.7	Conclusion relations Microstructure-Propriétés Mécaniques.....	110
IV.	Modèles prévisionnels.....	110
IV.1	Relations Microstructure –Propriétés mécaniques.....	111
IV.1.1	Matériaux fabriqués à partir de clinker CAh.....	111
IV.1.2	Matériaux fabriqués à partir de clinker C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h.....	115
IV.1.3	Validations expérimentales.....	117
IV.1.3.1	Cas du clinker CAh.....	117
IV.1.3.2	Cas du clinker C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h.....	118
IV.2	Relations Elaboration – Propriétés mécaniques.....	119
V.	Conclusion.....	121

## I. Introduction

---

Comme nous l'avons dit aux précédents chapitres, le comportement intrinsèque de la phase liante d'un béton peut être un facteur majeur de l'évolution de sa tenue au cours de sa mise en oeuvre. Les variations dimensionnelles, engendrées par le frittage et les formations de phase, peuvent être prédominantes devant la cohésion chimique qu'il peut exister entre les deux constituants. Le chapitre qui suit traite donc des propriétés intrinsèques de la phase liante du béton. Les matériaux modèles utilisés ici sont des matériaux simplifiés fabriqués en voie sèche, pour s'affranchir des phénomènes liés aux paramètres d'élaboration en voie humide (rhéologie, porosité, etc.) tel que nous l'avons justifié au chapitre précédent. De plus, comme nous l'avons montré au chapitre I, il existe peu d'informations dans la littérature sur l'influence des paramètres de l'alumine sur les évolutions physico-chimiques du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , tant d'un point de vue de la formation des aluminates que de l'évolution microstructurale des matériaux. Dans la première partie de ce chapitre, il est question de réaliser une étude paramétrique en déterminant quels sont les paramètres de l'alumine fine (surface spécifique, morphologie, et impuretés) ayant une influence sur les propriétés physico-chimiques et microstructurales des matériaux modèles « phase liante ». On s'intéresse dans un deuxième temps, à une autre étude paramétrique en déterminant l'influence que peuvent avoir les paramètres de microstructure (taux de porosité, taille de grains, homogénéité, et réactivité des phases) sur les propriétés mécaniques intrinsèques de la phase liante.

## II. Relations Elaboration – Microstructure

---

Dans cette partie, il s'agit d'étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur le développement des microstructures de matériaux modèles équivalents à une phase liante. Nous allons voir que les évolutions de phase et de microstructure des matériaux formés sont liées à la réactivité de l'alumine fine ajoutée pour former la phase liante. Les paramètres de l'alumine étudiés dans cette partie sont la surface spécifique, la morphologie, et le taux en impuretés  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ .

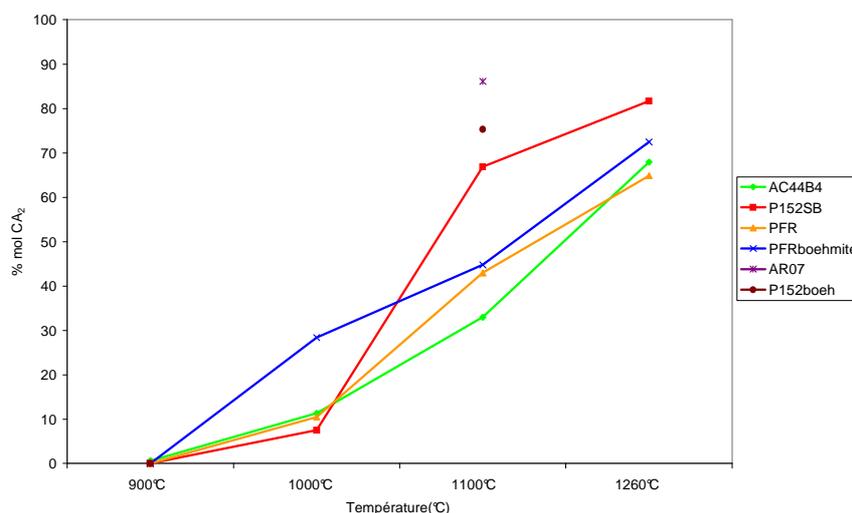
### II.1 Influence de la surface spécifique et morphologie de l'alumine sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante

#### II.1.1 Influence de la surface spécifique de l'alumine sur la réactivité de la phase liante

Dans ce paragraphe, nous décrivons les phases obtenues après différents traitements thermiques durant des paliers de six heures, ceci pour des matériaux élaborés à base de clinker CA, puis  $C_{12}A_7$  hydratés et déshydratés, dans les proportions massiques 2/3 de clinker et 1/3 d'alumine. Les compositions initiales de ces clinkers qui sont préalablement hydratés puis déshydratés sont présentées au chapitre précédent (Chapitre II, II.3). Rappelons que les mélanges étudiés sont constitués d'un mélange de phases (CaO,  $Al_2O_3$ , aluminates de calcium, ...), par le fait que les clinkers de départ sont hydratés puis déshydratés avant le mélange avec l'alumine alpha. Les clinkers CA et  $C_{12}A_7$  hydratés et déshydratés sont nommés respectivement CAh et  $C_{12}A_7h$ . Les compositions massiques de départ des mélanges étudiés sont présentées au chapitre II (partie II.4).

### II.1.1.1 Cas des matériaux fabriqués à partir de clinker CAh

La figure suivante (Figure III-1) montre l'évolution de la teneur en phase calcique  $CA_2$  avec la température. D'une manière générale, la proportion de phase  $CA_2$  formée dépend de la surface spécifique de l'alumine, en effet plus l'alumine est fine plus la réactivité est importante, à l'exception de l'alumine PFR. Pour cette dernière, on peut supposer que la faible réactivité observée résulte de son mauvais état de dispersion. Nous avons en effet constaté au chapitre II (partie II.2), que la PFR est initialement très agglomérée, d'où la possibilité que le mélange soit moins homogène que les autres mélanges.

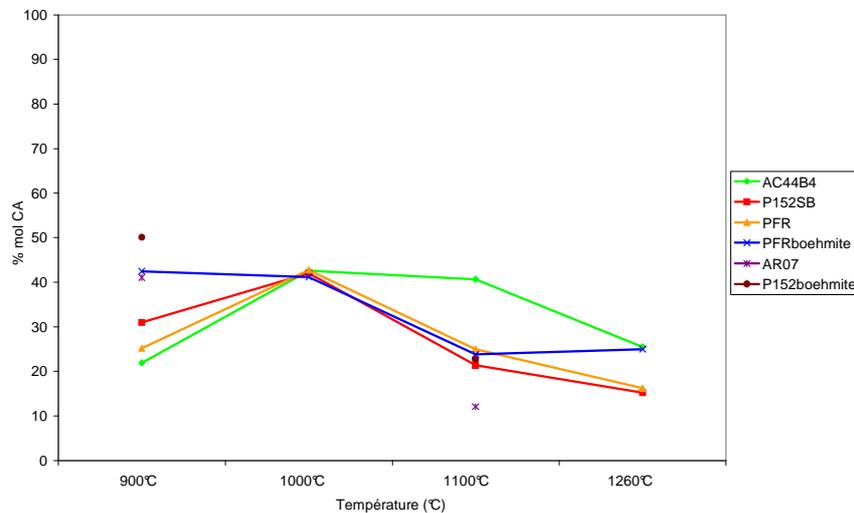


**Figure III-1 : Evolution de la quantité molaire de la phase  $CA_2$  formée des matériaux fabriqués à partir de clinker CAh en fonction de la température de traitement thermique (en palier 6h).**

Les matériaux fabriqués à partir du clinker CA hydraté-déshydraté (CAh) et les alumines AC44, P152, et PFR ont la même teneur en phase  $CA_2$  à 1000°C au bout de six

heures de palier, à l'exception du mélange d'alumine PFR-boehmite dont l'ajout de boehmite permet une formation des phases CA et CA<sub>2</sub> à plus basse température, comme on va le voir par la suite (cf. II.1.2.2). En revanche, à 1100°C, après six heures de palier, l'alumine P152, qui pourtant a une surface spécifique plus faible que la PFR, est beaucoup plus réactive et la teneur en CA<sub>2</sub> formée est plus importante. La réactivité des mélanges suit l'ordre des surfaces spécifiques des alumines, à l'exception de l'alumine PFR en relation avec le problème de dispersion évoqué précédemment. A 1100°C, on constate que l'ajout de poudre très fine de boehmite a un effet favorable sur la réactivité pour les deux alumines PFR et P152 testées.

La figure suivante (Figure III-2) représente la concentration molaire de la phase CA formée en fonction de la température. Cette évolution de la formation de la phase CA confirme les hypothèses émises précédemment quant à la réactivité des alumines. On voit à 900°C que les mélanges contenant de la boehmite (PFR-boehmite et P152-boehmite) sont beaucoup plus réactifs et forment la phase CA à plus basse température. A 1100°C, l'AC44 est moins réactive car sa teneur en CA diminue peu, alors que pour les autres alumines, la réaction de formation de la phase CA<sub>2</sub> à partir de CA est plus avancée. En effet, rappelons qu'à partir de 1000°C a lieu la réaction de formation de la phase CA<sub>2</sub>, à partir de la phase CA et d'alumine (Chapitre I, Equation I-18).



**Figure III-2 : Evolution de la quantité molaire de la phase CA formée des matériaux fabriqués à partir de clinker CAh en fonction de la température de traitement thermique (en palier 6h).**

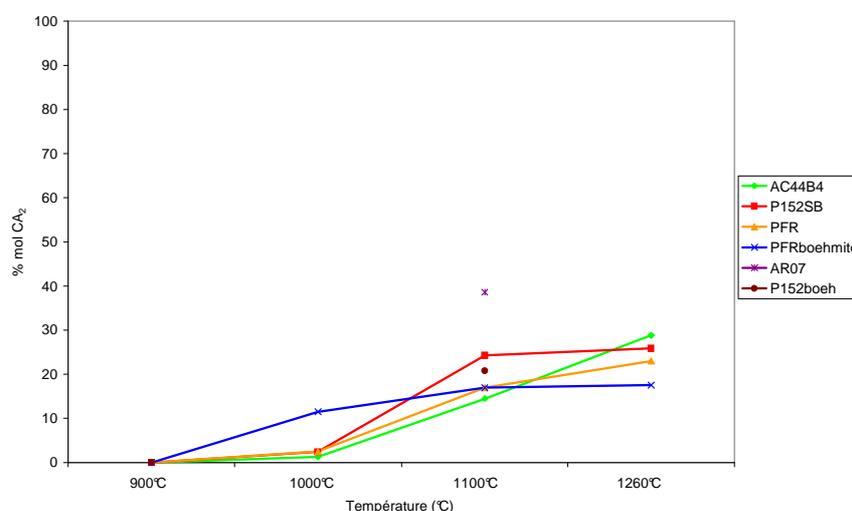
Ces résultats mettent en évidence que la réactivité du système croît de manière générale avec la surface spécifique des alumines utilisées, ce qui est un résultat attendu, mais que l'écart des teneurs en CA<sub>2</sub> formé entre les mélanges est très différent selon les

températures considérées. Ceci montre que le chemin réactionnel dépend des alumines, point qui sera repris dans le paragraphe suivant (II.1.2).

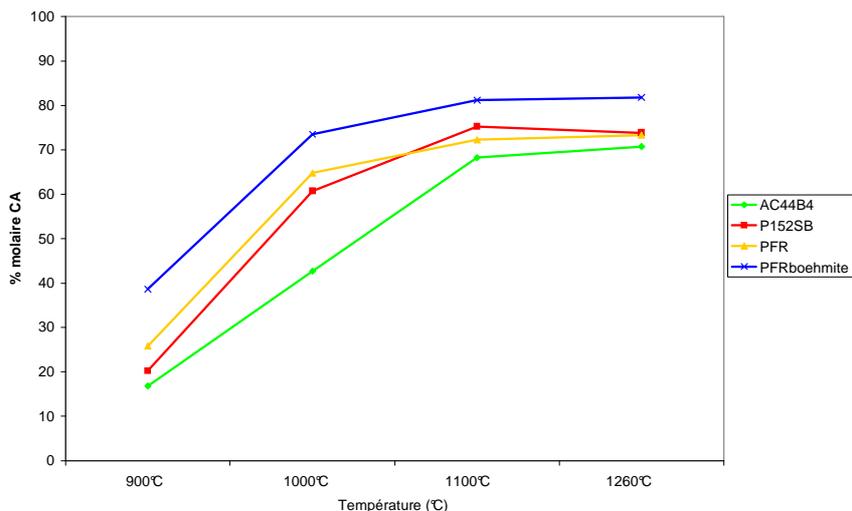
### II.1.1.2 Cas des matériaux fabriqués à partir de clinker $C_{12}A_7h$

Les figures suivantes (Figure III-3 et Figure III-4) représentent les évolutions des teneurs, respectivement en phase  $CA_2$  et  $CA$ , avec la température des matériaux fabriqués à partir du clinker  $C_{12}A_7$  hydraté-déshydraté ( $C_{12}A_7h$ ) en fonction de la température. Ces observations montrent une nouvelle fois que la réactivité du système suit l'ordre des surfaces spécifiques des alumines. Cependant, les concentrations sont différentes par rapport aux matériaux fabriqués à partir du clinker  $CA$  hydraté-déshydraté. En effet, la première réaction observée, est celle de la formation vers 900°C de la phase  $CA$ , à partir de  $C_{12}A_7$  et de l'alumine (Chapitre I, Equation I-16). A cette température, les quantités obtenues de phase  $CA$ , à partir des deux clinkers  $C_{12}A_7h$  ou  $CAh$  sont comparables. A partir de 1000°C, quand le  $CA_2$  commence à se former, les résultats pour les deux clinkers diffèrent.

Par rapport au clinker précédent, et étant donné que le rapport alumine/clinker est le même, les taux de phase  $CA_2$  "plafonnent" au-delà de 1100°C, car toute l'alumine du système est consommée.



**Figure III-3 : Evolution de la quantité molaire de la phase  $CA_2$  formée des matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7h$  en fonction de la température de traitement thermique (en palier 6h)**



**Figure III-4 : Evolution de la quantité molaire de la phase CA formée des matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7h$  en fonction de la température de traitement thermique (en palier 6h)**

Un décalage en température de la formation des phases, entre les matériaux fabriqués à partir de  $C_{12}A_7$  ( $C_{12}A_7h$ ) et ceux fabriqués à partir de CA (CAh), est donc observé. En effet, le rapport alumine/clinker des mélanges est conservé quelle que soit la nature du clinker. Les mélanges fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7h$  commencent à former dans un premier temps à 900°C la phase CA. Une fois que la phase CA est formée, elle consomme à son tour l'alumine pour former la phase  $CA_2$ . La quantité d'alumine présente dans le système n'est donc pas suffisante pour former la même quantité de  $CA_2$ , que dans les mélanges élaborés à partir de clinker CAh. Dans le cas du  $C_{12}A_7$ , l'alumine est consommée par la réaction de formation de CA mais aussi par celle de la formation de  $CA_2$  (Equations I-16 et I-18).

## II.1.2 Influence de la surface spécifique de l'alumine sur le chemin réactionnel

### II.1.2.1 Surface spécifique variant de 1 à 10 m<sup>2</sup>/g :

La surface spécifique de l'alumine fine peut avoir une influence sur le chemin réactionnel, et peut conditionner des teneurs en phases calciques différentes selon la température à laquelle est traité le système. La figure suivante (Figure III-5) représente les pourcentages molaires de phases calciques en fonction de la température, pour deux matériaux, CAh-AC44 et CAh-AR07. Les deux aluminés comparés possèdent une teneur en impuretés semblable, et se distinguent principalement par leur surface spécifique, dont les valeurs sont les deux extrêmes de la série d'aluminés utilisée pour cette étude. Ces

données sont établies à l'aide de la diffraction des rayons X en température. Cette technique permet d'identifier les domaines de température de formation des phases. Chaque mesure est réalisée après un palier de 90 minutes à chaque température dans le domaine 900°C-1250°C, avec un pas de 50°C et une rampe de montée en température de 300°C/h.

En ce qui concerne le mélange CAh-AR07, représenté par les symboles pleins sur la Figure III-5, la phase CA se forme brusquement (courbe rouge) entre 950°C et 1000°C, engendrant ainsi une consommation importante de l'alumine (courbe verte) dans la même gamme de température. La phase CA<sub>2</sub> quant à elle (courbe bleue), apparaît entre 1100°C et 1150°C subitement, d'où la deuxième consommation importante de l'alumine, donnant ainsi une allure saccadée en deux niveaux de l'alumine.

La formation des phases calciques avec le mélange CAh-AC44 (BET < 1 m<sup>2</sup>/g), se fait de manière plus continue, par rapport à celle du matériau CAh-AR07 (BET = 8,9 m<sup>2</sup>/g). En effet, la formation du CA débute lentement à partir de 1000°C, c'est-à-dire 50°C au-dessus de la température de formation de la phase CA pour le matériau CAh-AR07. La phase CA<sub>2</sub> se forme à 1150°C lentement, on observe donc le même décalage en température que pour la formation du CA. En fin de cycle, il reste de l'alumine dans le cas du mélange CAh-AC44 alors qu'elle a été totalement consommée avec le mélange CAh-AR07. On voit que la cinétique de formation des phases est différente selon l'alumine. Une surface spécifique plus importante permet une formation en phase CA<sub>2</sub> à plus basse température, ce qui confirme les résultats du paragraphe II.1.1.

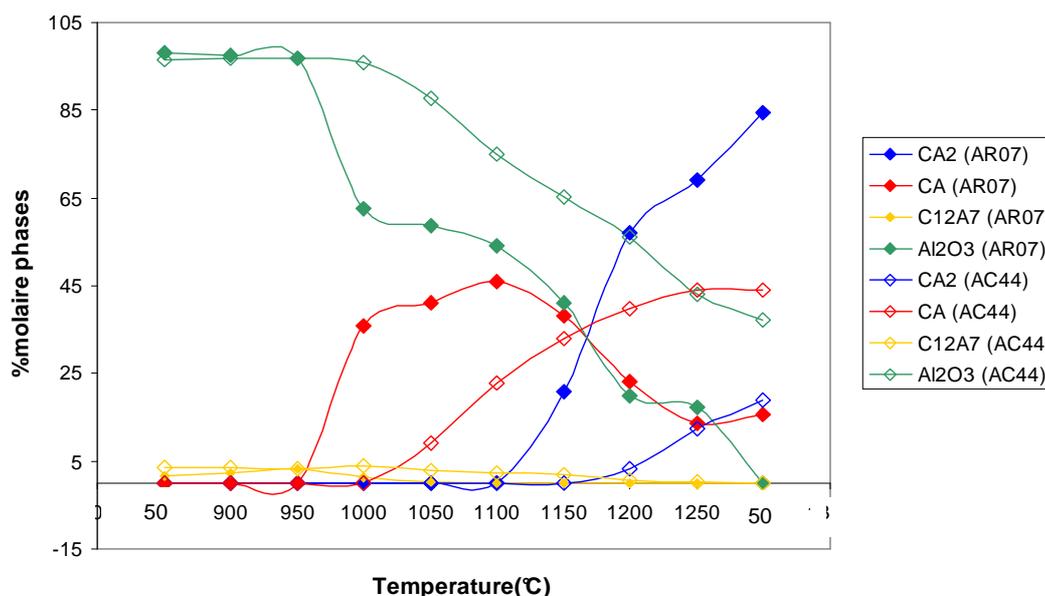
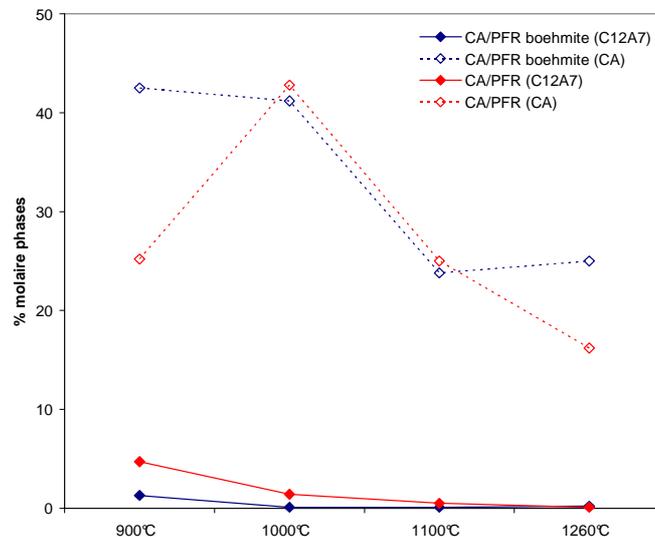


Figure III-5 : Graphique représentant le % molaire de phases en fonction de la température pour deux mélanges : CAh-AC44 et CAh-AR07 (mesure DRX à chaud)

## II.1.2.2 Ajout d'alumine ultrafine : boehmite

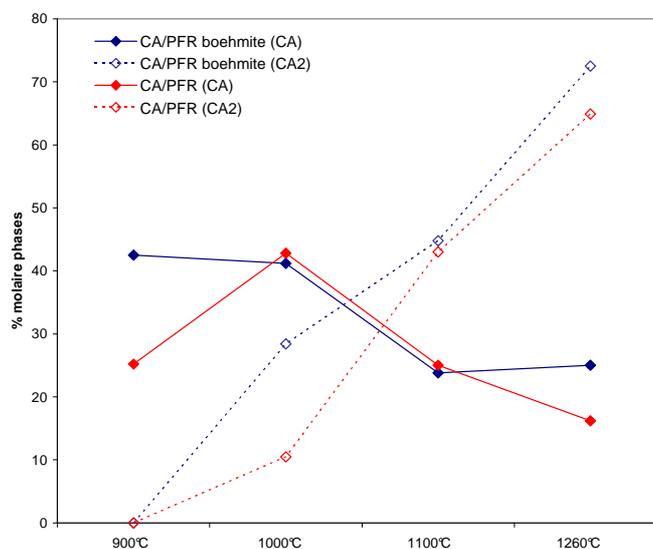
Des mélanges ont été réalisés en ajoutant à l'alumine fine (PFR), une alumine hydratée de transition, la boehmite dans les proportions 50-50% massique. Cette alumine possède une surface spécifique très importante de l'ordre de 200 m<sup>2</sup>/g. Deux mélanges d'alumines ont été réalisés avec ajout de boehmite, les mélanges PFR-boehmite et P152-boehmite. Nous allons comparer ici la teneur en phases calciques formées à partir de ces deux mélanges avec boehmite et leurs homologues sans boehmite. La Figure III-6 représente respectivement les concentrations molaires des phases C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (symboles pleins) et CA (symboles creux) des matériaux CAh-PFR (courbe rouge) et CAh-PFR-boehmite (courbe bleue) en fonction de la température. A 900°C, la teneur en CA formée est plus importante et la quantité de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> plus faible pour la PFR-boehmite que pour la PFR. On suppose donc que la boehmite réagit préférentiellement avec la chaux libre résiduelle du système et la phase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> pour former la phase CA (cf. composition initiales des mélanges, chapitre II, II.4). A 1000°C, la teneur en phase CA est quasiment identique pour les deux matériaux, ce qui laisse supposer qu'à cette température, la boehmite a totalement réagi, et c'est l'alumine PFR qui réagit ensuite avec les phases calciques.



**Figure III-6 : Evolution des quantités molaires des phases C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et CA formées des matériaux CAh-PFR et CAh-PFRboehmite en fonction de la température (en palier 6h).**

La figure suivante (Figure III-7) représente respectivement les concentrations molaires des phases CA (symboles pleins) et CA<sub>2</sub> (symboles creux) des matériaux CAh-PFR (courbe rouge) et CAh-PFR-boehmite (courbe bleue) en fonction de la température. La teneur en phase CA étant plus importante à 900°C pour le mélange PFR-boehmite, comme on l'a montré au paragraphe précédent, il se forme donc à 1000°C après six heures de palier

plus de phase  $CA_2$  pour ce mélange. Pour le mélange avec la PFR, la formation de CA se poursuit entre 900 et 1000°C, car la réaction est plus lente.



**Figure III-7 : Evolution des quantités molaires des phases CA et CA<sub>2</sub> formées des matériaux CAh-PFR et CAh-PFR-boehmite en fonction de la température (en palier 6h).**

La même étude a été réalisée sur les matériaux CAh-P152 et CAh-P152-boehmite, les résultats sont présentés en annexe (Annexe III.1). Nous pouvons faire la même hypothèse que pour le mélange avec la PFR-boehmite, à savoir que les phases calciques réagissent d'abord avec la boehmite avant de réagir avec l'alumine alpha présente dans le système. La boehmite permet de former les phases à plus basse température et joue donc un rôle d'accélérateur de formation de phase en température.

Nous avons vu dans ce paragraphe l'influence de la surface spécifique de l'alumine ajoutée sur la réactivité des phases. De manière générale, une grande surface spécifique est associée à une meilleure réactivité. L'analyse de la formation des phases en température nous a permis de montrer que les chemins réactionnels dépendent des alumines ajoutées. De plus, nous avons mis en avant le rôle important des alumines de transition dans le système, telle que la boehmite, qui permet de modifier les chemins réactionnels du système et d'accélérer en température la formation des phases calciques. Dans le paragraphe suivant, nous allons montrer l'influence des températures de traitement thermique sur les microstructures. Les paramètres de microstructure analysés sont le taux de porosité ouverte, l'homogénéité, la taille de grains, et les retraits dimensionnels en lien avec les phases calciques formées.

### II.1.3 Influence de la surface spécifique et morphologie de l'alumine sur l'évolution microstructurale de la phase liante

#### II.1.3.1 Influence sur le taux de porosité ouverte du système

Les figures suivantes (Figure III-8 et Figure III-9) représentent les taux de porosité ouverte en fonction de la température pour chacun des mélanges fabriqués respectivement à partir du clinker CAh et du clinker  $C_{12}A_7h$ . Ces figures montrent que les taux de porosité ouverte sont élevés et évoluent peu dans le domaine de température 900-1100°C quelles que soient l'alumine et la nature du clinker contenus dans la phase liante. Après 1100°C, les matériaux commencent à fritter et donc le taux de porosité ouverte diminue fortement. Plus l'alumine est fine, plus le phénomène est amplifié. L'alumine fine influe donc sur l'évolution du taux de porosité de la phase liante à partir de 1100°C uniquement. On peut noter que ces taux de porosité ouverte se rapprochent des taux obtenus pour les phases liantes obtenues par gâchage (voie humide).

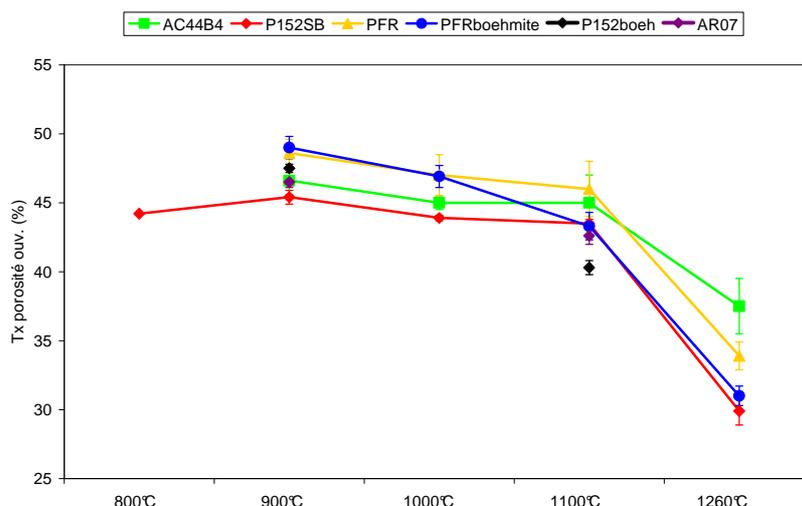
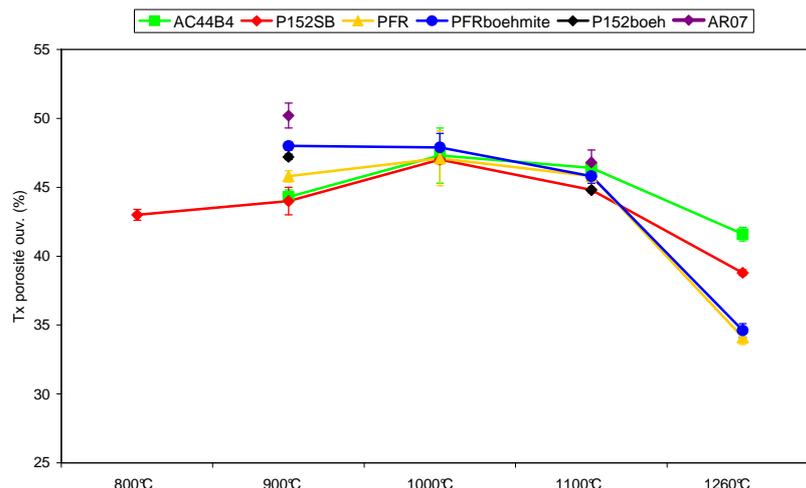


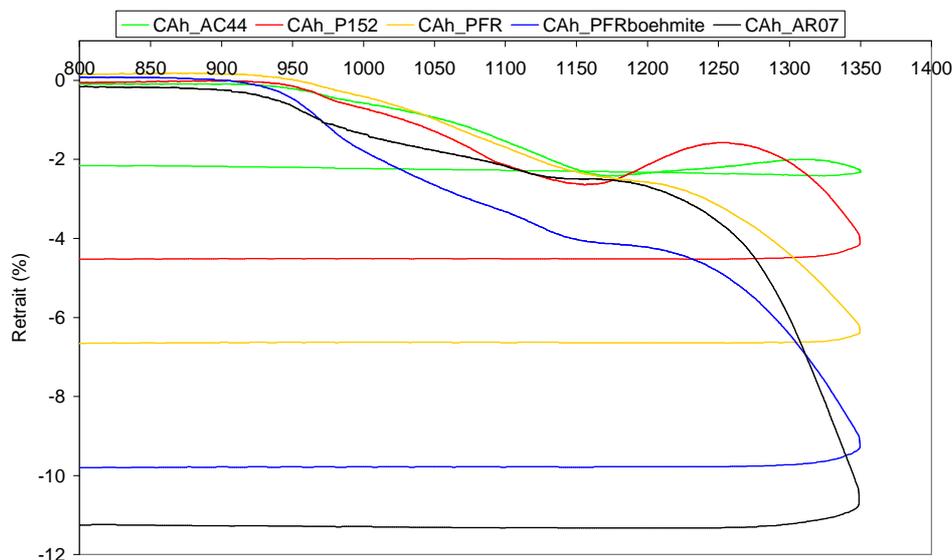
Figure III-8 : Evolution du taux de porosité ouverte (%) en fonction de la température de traitement thermique des échantillons frittés (cas du CAh)



**Figure III-9 : Evolution du taux de porosité ouverte (%) en fonction de la température de traitement thermique des échantillons frittés (cas du  $C_{12}A_7h$ )**

### II.1.3.2 Influence sur le comportement dilatométrique, relations avec les phases formées

Pour les matériaux fabriqués à partir de clinker CAh, différents points se dégagent des analyses dilatométriques (Figure III-10). Le cycle dilatométrique utilisé est le suivant : cycle de 20°C à 1350°C, avec une vitesse de montée en température égale à 5°C/min et une vitesse de refroidissement de 20°C/min (Figure II-12).



**Figure III-10 : Courbes dilatométriques pour les matériaux fabriqués à partir du clinker CAh**

Dans un premier temps, nous remarquons que globalement le retrait entre 950°C et 1150°C est d'autant plus important que la surface spécifique de l'alumine est élevée.

Ensuite, pour le mélange contenant l'alumine de transition boehmite, nous remarquons que le retrait débute à plus basse température, ceci pouvant s'expliquer par la finesse de la poudre qui permet une meilleure densification du système.

Entre 1150°C et 1200°C, il existe un plateau pour les matériaux à base de PFR et de PFR-boehmite, alors que pour les autres alumines, il apparaît une bosse de dilatation. Dans le cas de l'alumine P152, cette bosse apparaît entre 1170°C et 1260°C, alors que pour l'alumine AC44 le pic de dilatation est observé entre 1190°C et 1300°C. Ces bosses de dilatation s'expliquent par la formation de la phase calcique  $CA_2$  qui s'accompagne d'une expansion volumique importante. En effet, on a vu précédemment que la phase  $CA_2$  se forme plus rapidement avec l'alumine P152, et que la quantité formée est plus importante.

Pour les deux alumines AC44 et AR07, nous avons mis en parallèle les résultats de DRX à chaud décrits précédemment, avec une courbe dilatométrique faite suivant le même cycle thermique : mesure, après un palier de 90 minutes à chaque température dans le domaine 900°C-1250°C, avec un pas de 50°C et une rampe de montée en température de 300°C/h. Les figures suivantes (Figure III-11 et Figure III-12) représentent respectivement les évolutions des phases calciques et le retrait des matériaux CAh-AR07 et CAh-AC44 au cours de ce cycle thermique.

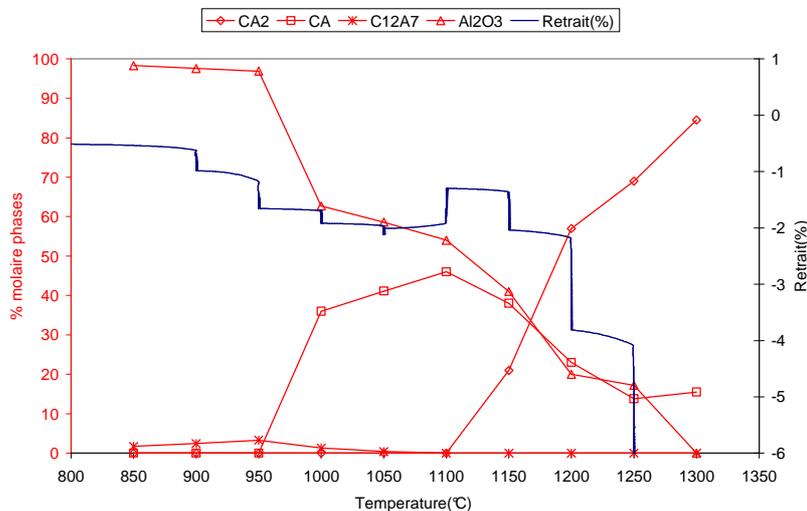
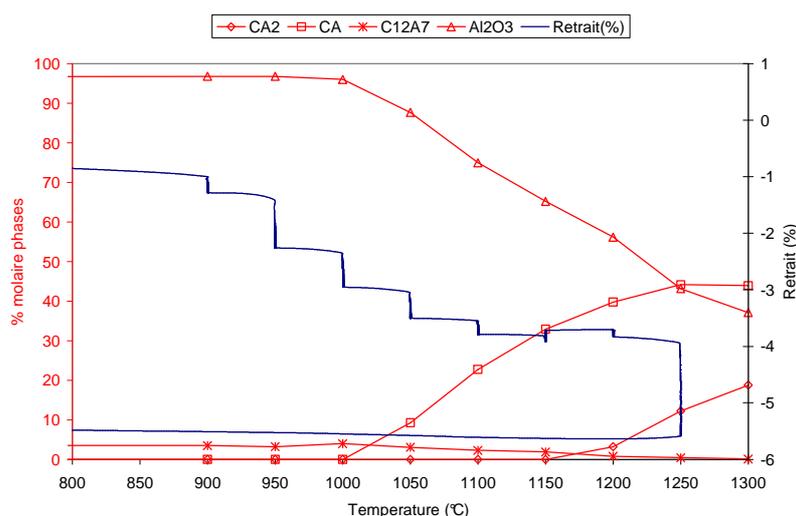


Figure III-11 : Evolution phases calciques et retrait en température pour le matériau CAh-AR07



**Figure III-12 : Evolution phases calciques et retrait en température pour le matériau CAh-AC44**

A 1100°C, on observe une bosse de dilatation pour l'alumine AR07, qui correspond à la formation de la phase CA<sub>2</sub>. Pour l'alumine AC44, cette phase ne commence à se former qu'à partir de 1200°C, on observe pas de pic de dilatation, d'autant plus qu'à cette température le phénomène est opposé au retrait de frittage.

En cours de montée en température, le retrait observé entre 900°C et 1100°C peut être attribué à la formation de la phase CA qui s'accompagne d'une légère diminution de volume. Vers 1100°C, on peut observer une certaine dilatation plus ou moins importante selon la teneur en phase CA<sub>2</sub> formée. Au-delà, on observe le phénomène de densification dû au frittage, qui peut être contrebalancé par la formation de la phase CA<sub>2</sub> se produisant à partir de clinker CA et d'alumine avec un accroissement de volume.

L'ensemble de ces courbes permet de mettre en évidence que la densification est d'autant plus avancée que l'alumine a une forte surface spécifique, ce qui est un résultat attendu. A partir de 1100°C, nous avons vu que la porosité ouverte diminue quelle que soit l'alumine, donc la densification s'opère. Elle ne correspond pas dans tous les cas à un retrait car celui-ci est parfois compensé par l'expansion volumique liée à la formation des phases. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur ces discussions à propos de la tenue mécanique du béton.

### II.1.3.3 Influence sur la microstructure en général - analyse qualitative

Des observations microstructurales à 900°C, 1000°C, 1100°C et 1260°C après six heures de palier ont été réalisées sur tous les matériaux fabriqués à partir de chacun des mélanges (Annexe III.2). Les évolutions des microstructures en température de deux matériaux, dont les alumines possèdent des surfaces spécifiques extrêmes (AC44 : BET < 1 m<sup>2</sup>/g, et PFR boehmite : BET ~100m<sup>2</sup>/g), sont présentées sur la Figure III-13.

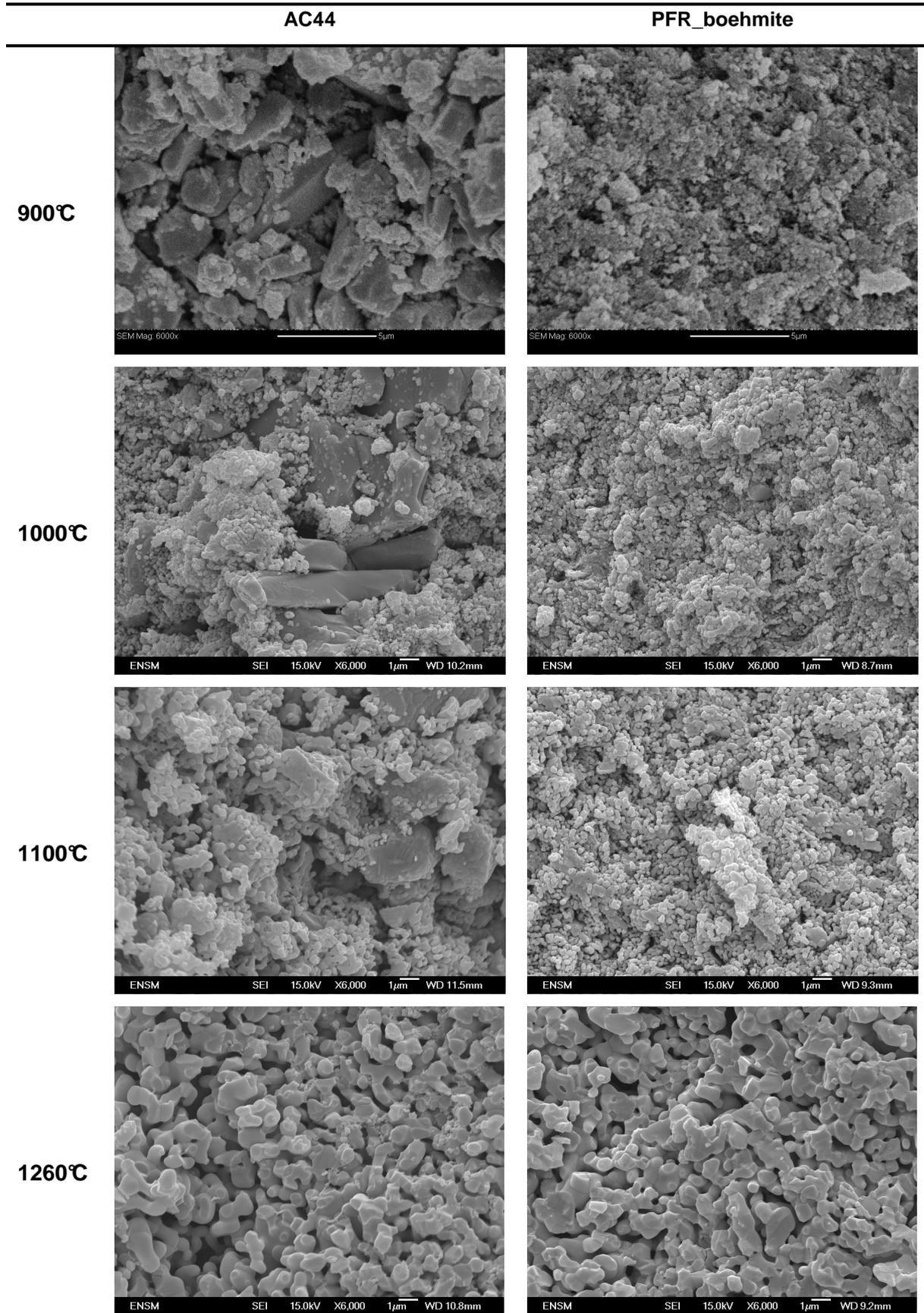
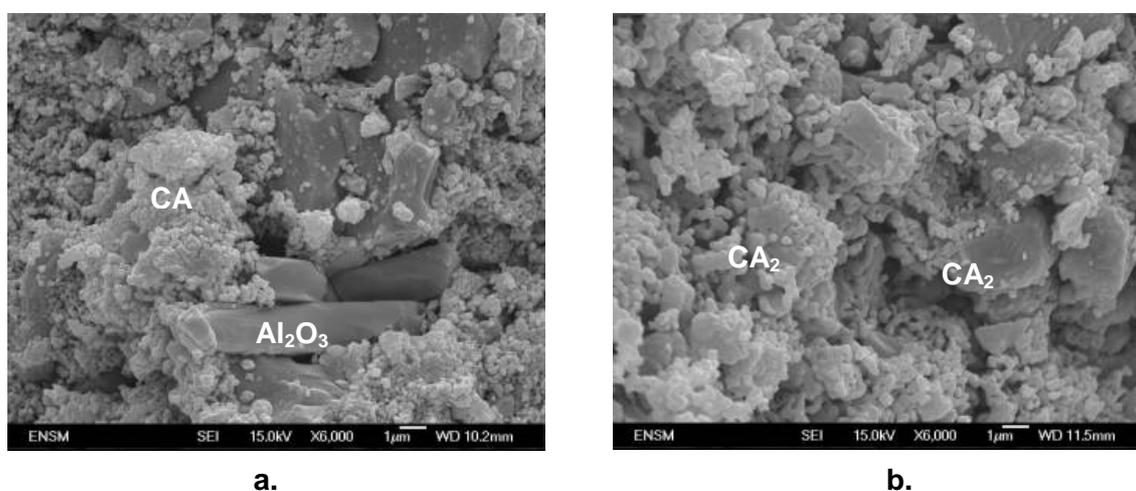


Figure III-13 : Microstructures des matériaux CAh-AC44 (colonne de gauche) et CA-PFR-boehmite (colonne de droite) à 900, 1000, 1100, et 1260°C après 6h de palier.

Ces microstructures montrent que selon la surface spécifique de l'alumine choisie, la taille de grains et l'homogénéité des microstructures finales après traitement thermique, sont très différentes. En effet, une alumine de faible surface spécifique, type AC44, tend à donner des microstructures grossières et plutôt hétérogènes (agglomérats), alors qu'une alumine plus fine (PFR-boehmite) privilégie des microstructures fines et homogènes. Par contre, nous voyons que, quelle que soit la réactivité de l'alumine, à 1260°C la microstructure devient de type vermiculé avec des tailles de grains similaires. La granulométrie de l'alumine a donc une influence sur la taille de la microstructure et permet de former des microstructures plus ou moins homogènes.

De plus, une relation entre la morphologie de l'alumine et celle de la phase cimentaire formée a été mise en évidence.

En comparant les observations microstructurales du compact fritté CAh-AC44 traité à 1000°C et à 1100 °C (Figure III-14.a et Figure III- 14.b), on peut noter que la morphologie de la phase  $CA_2$  formée à 1100°C est voisine de la morphologie de l'alumine de départ. En effet, les agrégats de  $CA_2$  formés à 1100°C ont la même morphologie et la même taille que l'alumine de départ, ce qui conduit à formuler l'hypothèse que ces agrégats ont une certaine mémoire de la morphologie de l'alumine.



**Figure III-14 : Observations microstructurales du compact fritté CAh-AC44 à 1000°C (a) et à 1100°C (b)**

La même observation a été faite pour le mélange  $C_{12}A_7$ -P152 traité à 900°C et 1000°C (Figure III-15.a et Figure III-15.b). Entre ces deux températures, une grande quantité de CA s'est formée aux dépens de  $C_{12}A_7$  et d' $Al_2O_3$ . On voit que la forme et la taille des agrégats de CA formés sont proches de ceux de l'alumine P152SB.

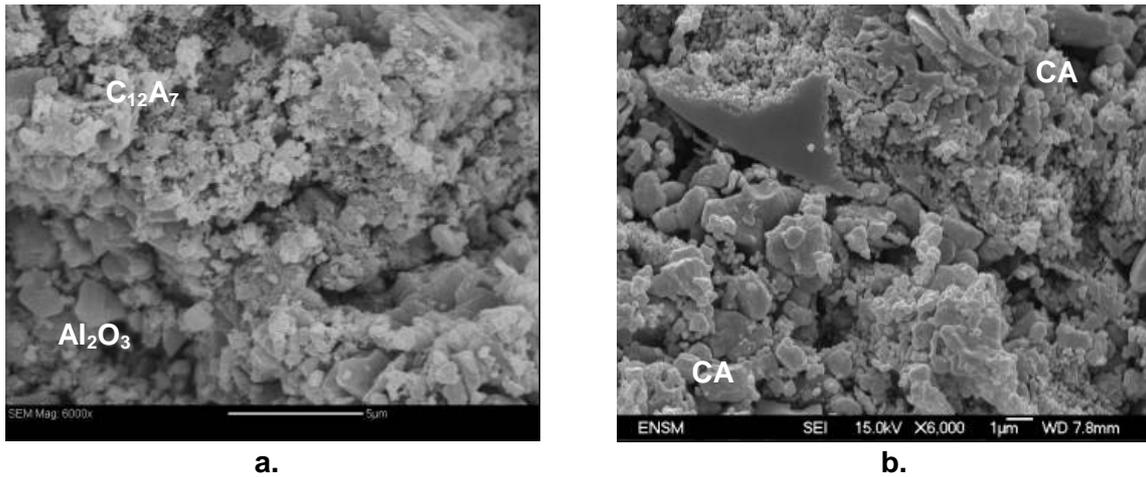


Figure III-15 : Observations microstructurales du compact fritté  $C_{12}A_7h$ -P152 à 900°C (a) et à 1000°C (b)

Comme nous l'avons décrit au chapitre I (III.1.2.3) à partir d'une étude bibliographique, Ali et al. (Ali, Agarwal et al. 1997) ont montré que la réaction se produit par diffusion de l'ion possédant l'affinité en oxygène la plus faible, à savoir ici l'ion calcium  $Ca^{2+}$ .

Si on schématise les interfaces, nous pouvons expliquer les réactions entre l'alumine et les aluminates de calcium, comme décrites sur la Figure III-16. A la température  $T$ , les ions  $Ca^{2+}$  diffusent dans un aluminate riche en chaux vers l'alumine, puis quand les températures de stabilité des phases CA ( $T_1$ ) et  $CA_2$  ( $T_2$ ) sont atteintes, les ions calcium diffusent dans un aluminate plus riche en chaux que celui qui va être formé par réaction avec  $Al_2O_3$ . Les interfaces sont donc en réalité des interphases.

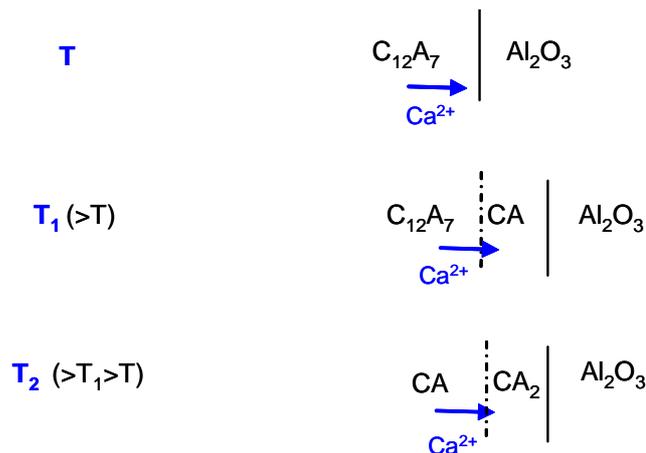


Figure III-16 : Schémas des réactions aux interfaces alumine et phases calciques en température

Dans notre cas, nous pouvons faire l'hypothèse que les ions  $Ca^{2+}$  d'un aluminate de calcium diffusent vers l'alumine pour former un aluminate de calcium plus riche en alumine.

Des petits grains vont germer à la surface de l'alumine et les agrégats de cette nouvelle phase vont donc garder la mémoire de la forme du grain d'alumine qui réagit avec l'aluminate de calcium.

Selon nos observations, l'alumine impose donc sa morphologie aux agrégats qu'elle forme avec les phases cimentaires avoisinantes, comme le schématise la Figure III-17. Cette hypothèse confirme le fait que l'on a tout intérêt à utiliser des alumines fines pour une meilleure réactivité, et cela pose aussi le problème de la taille du clinker qui doit être aussi suffisamment fin pour mieux réagir avec les grains d'alumines à proximité, ainsi que de l'intimité du mélange clinker/alumine (cf. problème de réactivité de la PFR).

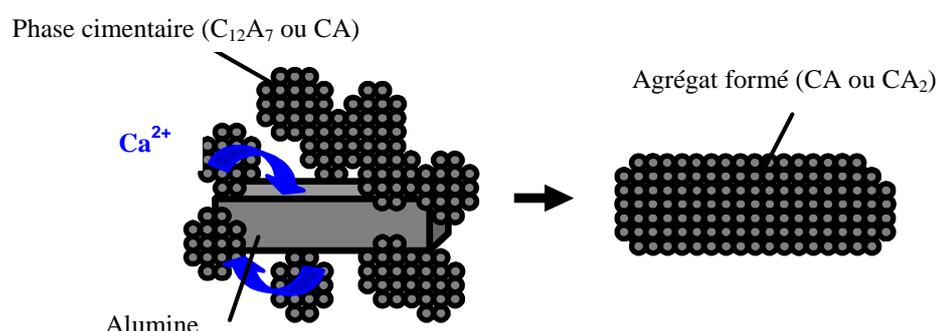


Figure III-17 : Schéma explicatif de la formation de la phase cimentaire par réaction avec l'alumine

Nous avons vu que la surface spécifique et la morphologie de l'alumine avaient une influence sur la microstructure et sur la cinétique de formation des phases. On s'intéresse maintenant à l'influence de la surface spécifique sur l'homogénéité et la taille de grains de façon plus quantitative.

#### II.1.3.4 Influence sur l'homogénéité et la taille de grains – analyse semi-quantitative

Les tailles de grains et l'homogénéité des matériaux formés ont été notées qualitativement par rapport aux observations microstructurales réalisées sur ces matériaux.

La taille de grains du système est notée de 0 à 3, les microstructures les plus grossières ayant la note de 3 sur 3 et les plus fines la note de 0 sur 3. Les figures suivantes présentent deux exemples de microstructure : grossière (Figure III-18.a) et fine (Figure III-18.b). Il en est de même pour les caractérisations de l'homogénéité des microstructures, celles-ci ont été notées de 0 à 6, les microstructures les plus hétérogènes ayant la note de 0 sur 6 (Figure III-19.a) et les plus homogènes la note de 6 sur 6 (Figure III-19.b). L'ensemble des observations microstructurales des matériaux formés est présenté en Annexe III.2.

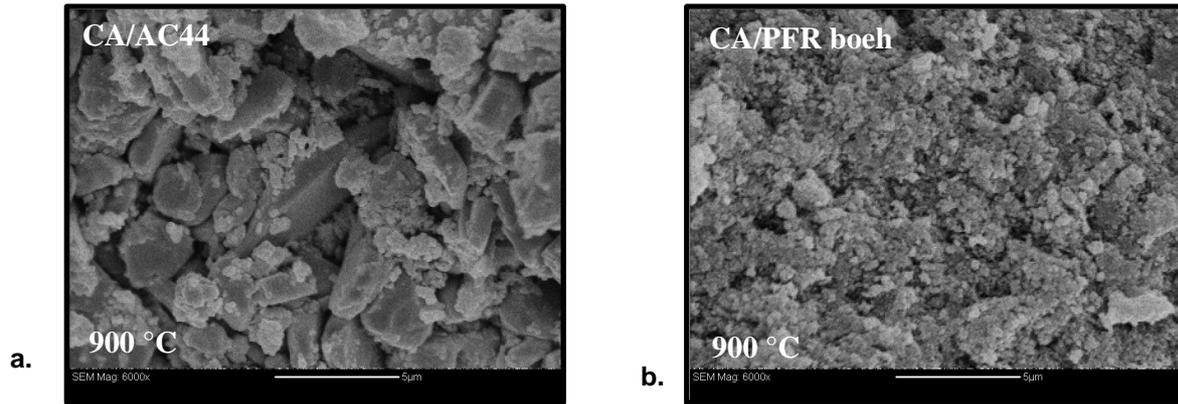


Figure III-18 : Microstructures des matériaux CAh-AC44 à 900°C (a.), et CAh-PFR-boehmite à 900°C (b.)

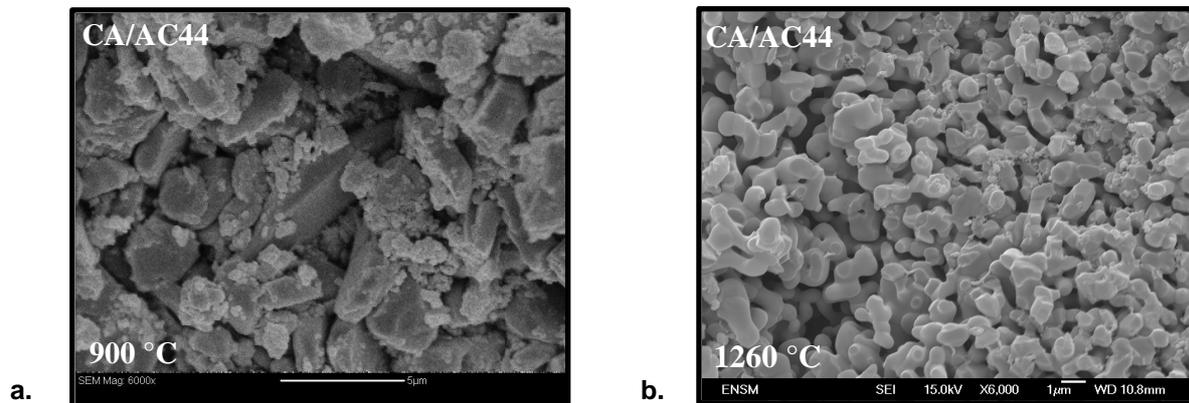


Figure III-19 : Microstructures des matériaux CAh-AC44 à 900°C (a.), 1260°C (b.)

Les notations de taille de grains (TDG) et d'homogénéité (Homog.) de chacune des microstructures des matériaux, réalisées à partir des observations au microscope électronique à balayage, sont présentées dans le tableau suivant (Tableau III-1) :

	900°C		1000°C		1100°C		1260°C	
	TDG	Homog.	TDG	Homog.	TDG	Homog.	TDG	Homog.
CAh-AC44	3	0	3	0	2	1	3	6
CAh-P152	2	1	2	1	2	2	2	5
CAh-PFR	0	2	0	3	1	3	2	6
CAh-PFRboehmite	0	2	0	3	0	5	2	6

Tableau III-1 : Taille de grains et homogénéité des microstructures des matériaux fabriqués à partir du CA hydraté-déshydraté

Comme nous l'avons décrite précédemment, l'évolution des microstructures, quelle que soit l'alumine initiale, tend à 1260°C vers une microstructure vermiculée, ce qui explique la note 6/6. Pour les températures inférieures, c'est la surface spécifique de l'alumine fine qui va naturellement influencer sur la microstructure du matériau fritté. En effet, on voit que la

microstructure du matériau fabriqué avec l'AC44 ( $BET < 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est beaucoup plus grossière et hétérogène que celle du matériau formé avec le mélange d'alumine PFR-boehmite. En ce qui concerne le clinker  $C_{12}A_7h$ , les notes de taille de grains et d'homogénéité sont présentées dans le tableau suivant (Tableau III-2) :

	900°C		1000°C		1100°C		1260°C	
	TDG	Homog.	TDG	Homog.	TDG	Homog.	TDG	Homog.
$C_{12}A_7h$ -AC44	3	0	3	0	3	0	3	3
$C_{12}A_7h$ -P152	1	1	1	2	1	3	2	5
$C_{12}A_7h$ -PFR	1	2	1	0	1	3	2	5
$C_{12}A_7h$ -PFRboehm	1	1	1	2	1	3	3	5

**Tableau III-2 : Taille de grains et homogénéité des microstructures des matériaux fabriqués à partir du  $C_{12}A_7$  hydraté-déshydraté**

Pour les matériaux fabriqués à partir du clinker  $C_{12}A_7h$ , les microstructures sont plus grossières et hétérogènes que ceux fabriqués à partir du clinker CAh de manière générale. Cependant les mêmes observations sont faites pour les matériaux fabriqués à partir de CAh quant à l'augmentation de la taille de grains avec la température, et l'influence de la surface spécifique sur celle-ci.

La taille de grains a tendance à augmenter avec la température. Elle est difficile à estimer, car ce sont des agrégats de petits grains qui se forment par réaction des aluminates riches en calcium et de l'alumine, cette dernière imposant la taille des agrégats formés. Au sein de ces agrégats, une coalescence des grains se produit ensuite de façon plus ou moins prononcée.

## **II.2 Influence des impuretés de l'alumine sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante**

Après avoir identifiée l'influence de la surface spécifique des aluminés sur la réactivité du système, on s'intéresse à l'influence des impuretés de l'alumine sur la réactivité des phases. L'étude ici s'est appuyée sur une série d'aluminés, dans la même gamme de surface spécifique [ $7-9 \text{ m}^2/\text{g}$ ], mais ayant des teneurs en impuretés différentes. Les impuretés étudiées ici sont la silice et la soude. On trouve dans la littérature des informations sur l'influence de ces impuretés sur la microstructure de frittés d'alumine, mais peu d'informations sur l'influence de ces impuretés sur les formations des phases calciques ou les coefficients de diffusion du calcium.

### II.2.1 Influence des impuretés sur la microstructure de l'alumine – analogie avec le système clinker - alumine

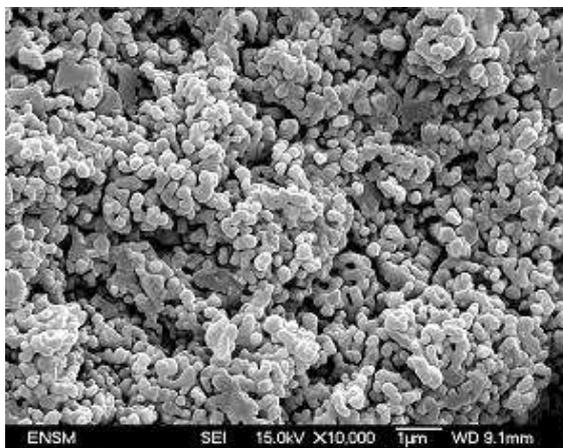
Comme nous l'avons décrit au chapitre I (II.2.3.5), l'impureté  $\text{Na}_2\text{O}$  limite le grossissement des grains, et l'impureté  $\text{SiO}_2$  permet de limiter la taille des grains également, mais mène à un grossissement anormal des grains à haute température. Par contre, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de travaux concernant l'influence des impuretés de l'alumine sur l'interaction physico-chimique avec les aluminates de calcium dans la zone de température qui nous intéresse, à savoir 800-1300°C, domaine de température beaucoup plus bas que celui du frittage de l'alumine. Les effets, dus aux impuretés, sur les frittés d'alumine ont lieu à des températures dépassant notre domaine d'étude, l'analogie avec le système clinker-alumine est donc impossible. En revanche, nous allons voir que les impuretés des aluminés peuvent avoir une influence sur la réactivité du système à ces températures.

Dans notre cas, nous avons comparé les microstructures des matériaux, CAh-C et CAh-AR07, traités thermiquement à 1100°C (6h), dont les aluminés C et AR07 possèdent la même surface spécifique et se distinguent par leur teneur en impuretés  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$ , comme le rappelle le Tableau III-3 :

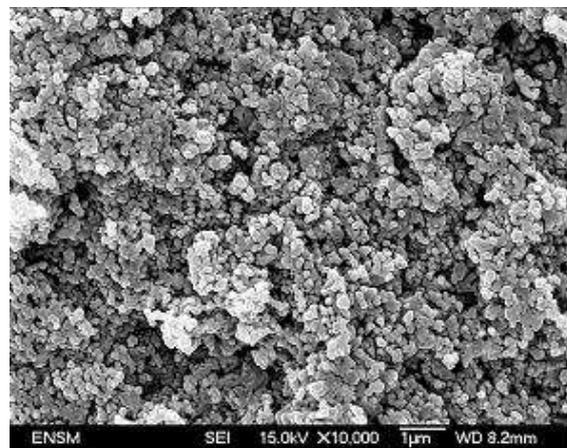
Alumine	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\text{Na}_2\text{O}$ (ppm)	$\text{SiO}_2$ (ppm)	$\text{CaO}$ (ppm)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ppm)
C	9	600	680	160	150
AR07	8,9	3300	200	150	100

**Tableau III-3 : Caractéristiques des aluminés C et AR07**

Les microstructures de ces deux matériaux sont présentées sur les figures suivantes (Figure III-20.a et b) :



**a. (% molaire  $\text{CA}_2=91,4\%$ )**



**b. (% molaire  $\text{CA}_2=82,2\%$ )**

**Figure III-20 : Microstructures des matériaux CAh-AR07 (a.) et CAh-C (b.), à 1100°C (6h)**

D'après ces observations, on voit que la taille de grains de la microstructure du matériau CAh-C est plus fine que celle du matériau CAh-AR07. Pour une surface spécifique similaire, on peut faire l'hypothèse que l'impureté  $\text{SiO}_2$ , plus importante pour l'alumine C, peut diminuer la taille de grains, comme l'ont montré Bae et al dans leur étude sur des frittés d'alumine. Cependant l'alumine AR07 possède une teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  plus importante, il y a donc un effet de balance attendu, et ici ce serait l'effet de la silice qui prédominerait.

### II.2.2 Influence des impuretés sur la réactivité de la phase liante

L'influence des impuretés silice et soude a été étudiée avec une série d'alumines, de surface spécifique semblable, qui se distinguent uniquement de part leur teneur en impuretés. Ces alumines provenant du même fournisseur ont des morphologies identiques (Chapitre II, II.2).

La figure suivante (Figure III-21) représente la composition en impuretés  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$  de ces alumines.

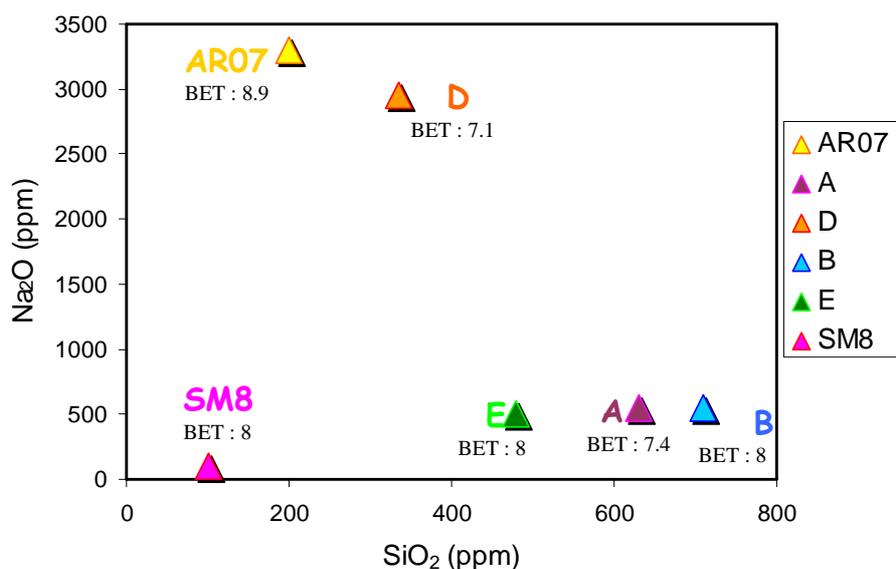
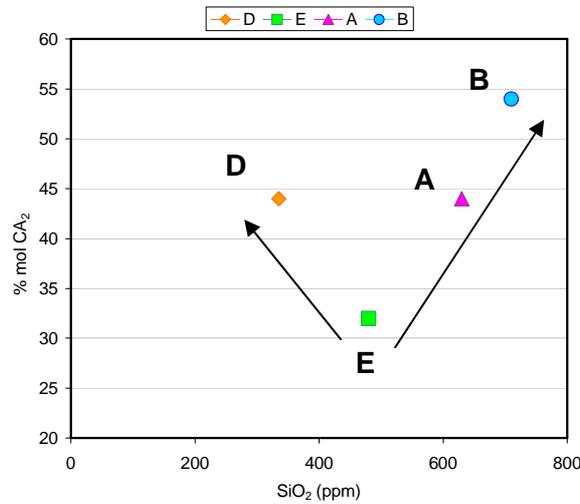


Figure III-21 : Classement des alumines en fonction de leur teneur en soude et silice

La comparaison des alumines D et E, qui ont un taux de silice semblable, permettra d'identifier l'influence de l'impureté soude, et la comparaison des alumines B et E permettra de connaître l'influence de l'impureté silice.

La figure suivante (Figure III-22) représente la formation en phase  $\text{CA}_2$  des matériaux fabriqués à partir de clinker CA anhydre non broyé ( $\text{CA} > 99\%$ ) et les alumines A, B, D, et E, à la température de  $1100^\circ\text{C}$  pendant six heures, en fonction du taux d'impuretés en silice des

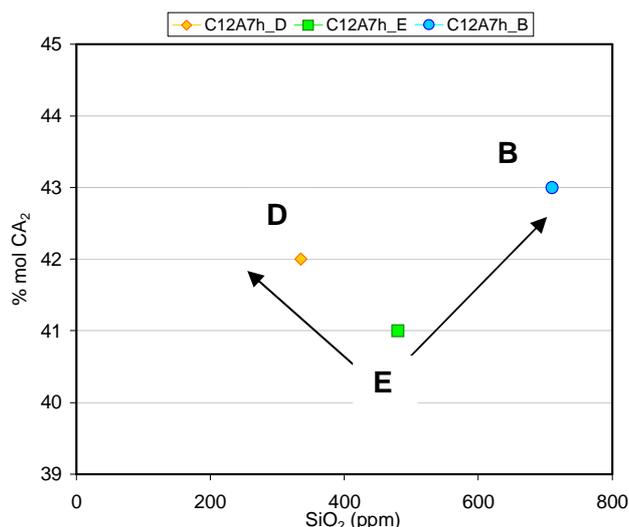
alumine. Ce clinker CA anhydre, du fait qu'il ne soit pas broyé, présente des agrégats de CA grossiers et est donc peu réactif, par rapport au clinker CA hydraté-déshydraté (CAh).



**Figure III-22 : Formation en phase CA<sub>2</sub> des matériaux fabriqués à partir de CA anhydre non broyé et des alumines, à 1100°C (6h)**

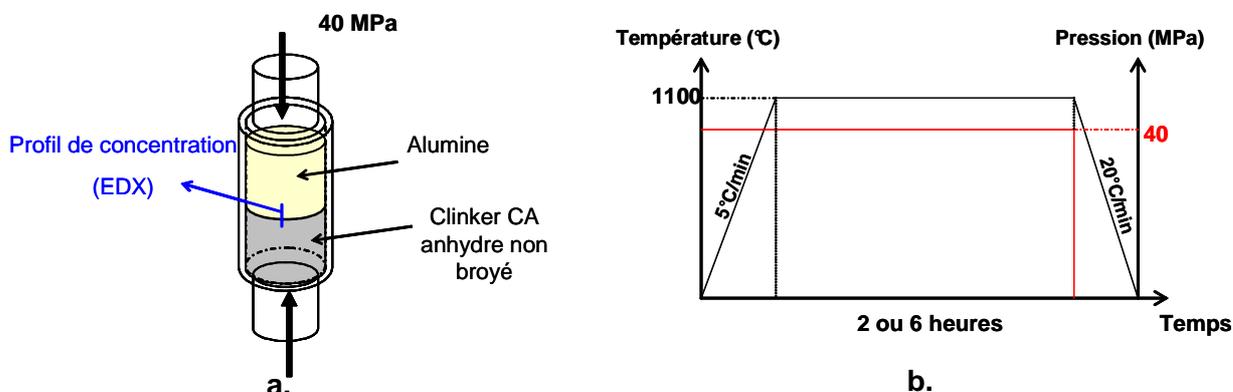
En comparant la réactivité des matériaux fabriqués à partir des alumines D et E, on voit que la formation en phase CA<sub>2</sub> est plus importante pour le mélange avec l'alumine D. La soude semble donc avoir un effet positif sur la réactivité des phases. Même observation pour la comparaison entre les alumines A, B et E, la silice semble également favoriser une meilleure réactivité. Quant à la comparaison quantitative, on se rend compte que pour une différence d'environ 2500 ppm de soude, on a une différence de réactivité environ de 10 % molaire de phase CA<sub>2</sub> formée, alors que pour une différence de l'ordre de 200 ppm de silice, on a une différence de réactivité autour de 20 % molaire. La silice semble avoir un effet prépondérant, en considérant des effets linéaires, ce que nous n'avons pas vérifié sur la gamme testée.

La même démarche a été réalisée en utilisant le clinker C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h. La figure suivante (Figure III-23) représente la formation en phase CA<sub>2</sub> des matériaux fabriqués à partir de clinker C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h et les alumines A, B, D et E. En comparant la réactivité de ces matériaux, on retrouve le même ordre de réactivité que pour les matériaux fabriqués à partir de clinker CA anhydre, à savoir B>D>E, avec des écarts moins importants. On peut donc confirmer une influence positive des impuretés SiO<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>O, avec un effet marqué de SiO<sub>2</sub>.



**Figure III-23 : Taux de phase CA<sub>2</sub> dans les matériaux fabriqués à partir de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-h et des alumines B, D et E, en fonction de la teneur en SiO<sub>2</sub> des alumines, à 1100°C (6h)**

Pour confirmer ces résultats et comparer le chemin réactionnel de chacun de ces mélanges, des couples de diffusion ont été réalisés en presse à chaud, et caractérisés en établissant des profils de concentrations en analyse EDX. Trois couples de diffusion ont été réalisés, avec les alumines B, D, et E, et le clinker anhydre CA, de phase pure supérieure à 99 %. Dans une matrice graphite, une couche de poudre de clinker CA anhydre est déposée, puis tassée, suivi d'une couche d'alumine, comme l'illustre la Figure III-24.a. Une pression uniaxiale de 40 MPa est exercée sur les pistons de la matrice dès le début du cycle de frittage. Le système est porté à une température de 1100°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, pendant des paliers de 2 ou 6 heures (Figure III-24.b). Une coupe polie est ensuite réalisée à l'interface entre les deux constituants, qui va être ensuite observée au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés et sur laquelle un profil de concentration par élément est réalisé sur l'épaisseur de l'interphase, à l'aide de la technique EDX.



**Figure III-24 : Synoptique de préparation des couples de diffusion (a.), et cycle thermique (b).**

Les figures suivantes (Figure III-25.a et Figure III-25.b) représentent des images réalisées au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés, et à droite sont représentés les pourcentages atomiques des éléments calcium et aluminium en fonction de l'épaisseur analysée en microns, pour le couple de diffusion avec l'alumine B.

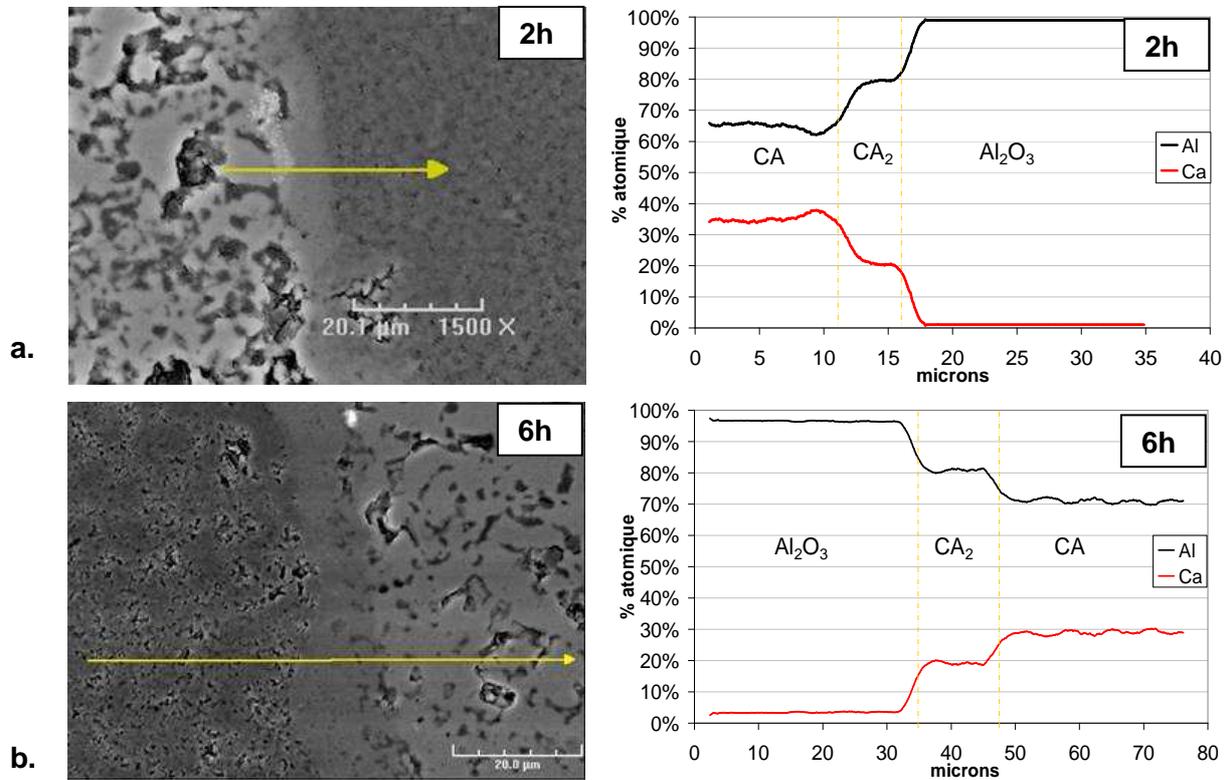


Figure III-25 : Couples de diffusion CA-B traités à 1100°C, 2h (a.), et 6h (b.)

Les compositions atomiques en élément Al et Ca pour chaque aluminat de calcium sont présentées dans le Tableau III-4 :

	Al (% atomique)	Ca (% atomique)
CA <sub>2</sub>	80	20
CA	67	33
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	54	46

Tableau III-4 : Concentrations atomiques en éléments Al et Ca pour chaque aluminat de calcium

Pour les deux couples de diffusion à 1100°C, avec des paliers en température de 2 et 6 heures, on observe à l'interface entre l'alumine et le clinker CA, une zone composée de CA<sub>2</sub>.

Pour le matériau fritté à 1100°C, pendant un palier de 2 heures (Figure III-25.a), la moyenne d'épaisseur de l'interphase mesurée est de l'ordre de 6 microns, si on mesure les zones entre les deux points d'inflexion, et pour un palier de six heures, elle est d'environ de 10 microns.

La même démarche a été utilisée pour étudier les couples de diffusion fabriqués à partir des aluminés D et E. Le tableau suivant (Tableau III-5) regroupe toutes les moyennes d'épaisseurs des interphases de  $CA_2$  mesurées pour chacun des matériaux, avec trois mesures par échantillon.

Aluminés	B	D	E
Moyenne épaisseur interphase ( $\mu\text{m}$ ) <b>2h</b>	$6 \pm 0,8$	$5 \pm 0,5$	$3 \pm 0,2$
Moyenne épaisseur interphase ( $\mu\text{m}$ ) <b>6h</b>	$10 \pm 0,8$	$9 \pm 0,5$	$6 \pm 0,2$

**Tableau III-5 : Epaisseurs de zones des interphases alumine - clinker**

Ces résultats confirment ceux du paragraphe précédent, en effet les zones de réactions les plus importantes sont obtenues avec les aluminés à haut taux d'impuretés en silice et en soude. Nous pouvons donc dire que la silice et la soude ont une influence positive sur la réactivité du système, avec un effet plus marqué pour la silice.

Pour confirmer cet effet de la silice, plus important que celui de la soude, nous avons réalisé deux couples de diffusion avec l'alumine très pure SM8 et un mélange SM8 avec ajout de gel de silice. Ce gel a été incorporé à l'alumine SM8 en barbotine alcoolique à teneur de 700 ppm, et a été mélangé une nuit au mélangeur à rouleaux. Le mélange a ensuite subi un cycle thermique de plus de 20h à 600°C, pour faire diffuser la silice dans l'alumine. Le cycle thermique subi est le même que précédemment (1100°C pendant 6 heures). Les épaisseurs de zones de réaction à l'interface ont été comparées. Les figures suivantes (Figure III-26.a et Figure III-26.b) représentent les observations en électrons rétrodiffusés de ces deux couples de diffusion avec les teneurs en pourcentage atomique des éléments en fonction de l'épaisseur analysée. L'épaisseur de la zone  $CA_2$  mesurée pour le couple sans gel de silice est de l'ordre de 5 microns, alors que celle pour le couple avec gel de silice est de l'ordre de 9 microns. Nous pouvons donc affirmer que la silice favorise la formation des phases.

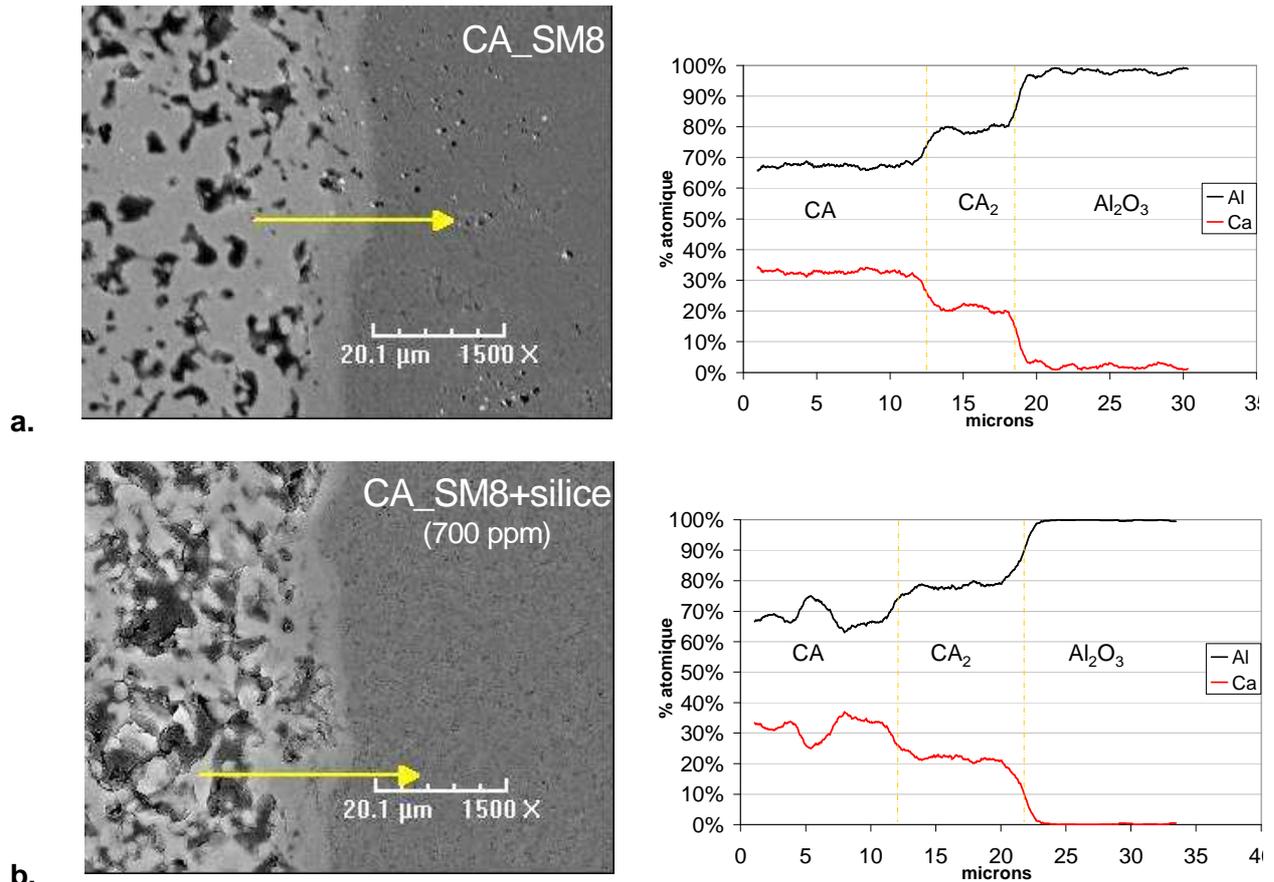


Figure III-26 : Couples de diffusion CA-SM8 (a.), et CA-SM8+silice (b), traités à 1100°C (6h)

Comme nous l'avons rappelé au paragraphe II.2.1, on trouve des informations sur l'influence des impuretés sur la microstructure d'un fritté d'alumine, mais peu d'informations sur l'influence de ces impuretés sur la formation des phases dans ces systèmes. Le frittage de nos composés ici, se fait en « phase solide », c'est-à-dire que tous les constituants restent solides à la température de cuisson du système. Cependant, dans certains cas, même en frittage dit en « phase solide », la présence d'impuretés peut conduire à la formation d'un film liquide confiné au niveau des joints de grains, pouvant favoriser les diffusions d'espèces (Bernache-Assolant 1997), (Denape 1996). Ces phases secondaires sont généralement caractérisées par des eutectiques à basse température.

Nous avons recherché si, dans les systèmes  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , et  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , des phases liquides pouvaient se former aux températures étudiées (800-1200°C). Si oui, nous pourrions alors attribuer l'effet positif des impuretés à la diffusion du calcium favorisée par une phase liquide aux interfaces.

Le diagramme de phases ternaire  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  révèle les présences d'eutectiques ternaires dont les températures sont égales à 1170°C et 1265°C pour des compositions relativement riches en silice (Figure III-27).

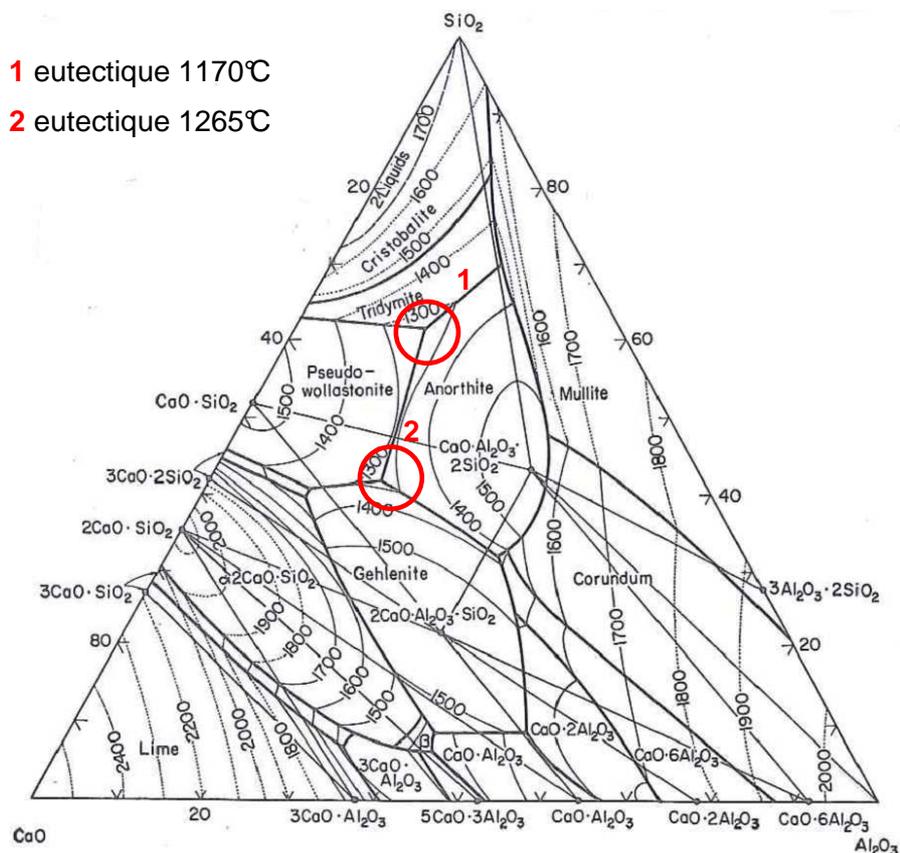
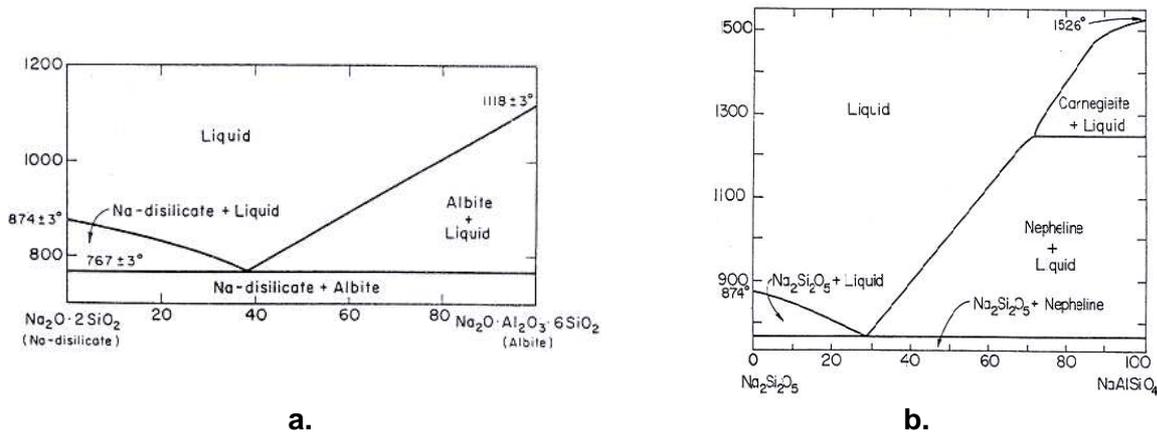


Figure III-27 : Diagramme ternaire  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Levin, Robbins et al. 1969)

Dans notre cas, nous observons des influences des impuretés à 1000°C et 1100°C, en dessous du premier eutectique. En revanche, quand on s'intéresse au diagramme de phases ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , on remarque que pour certaines compositions riches en soude et en silice, il peut apparaître des phases liquides à très basse température.

Dans les mélanges étudiés ici, on peut considérer que localement les teneurs en impuretés  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  de l'alumine peuvent être très importantes. En effet, les taux de solubilité de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$  étant faibles, ces oxydes se concentrent aux interfaces. Les figures suivantes (Figure III-28.a et b) présentent deux diagrammes binaires,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , issus du diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Levin, Robbins et al. 1965).



**Figure III-28 : Diagrammes binaires  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (a) et  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (b) (Levin, Robbins et al. 1965)**

Ces diagrammes montrent que pour des compositions comprises entre le disilicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) et l'albite ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) et entre le disilicate de sodium et la néphéline ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), on peut avoir respectivement des points eutectiques à 767°C et 768°C. Ces formations de phases liquides pourraient donc expliquer, une meilleure diffusion des espèces calcium, et donc ainsi une meilleure réactivité du système.

Pour compléter cette étude sur l'influence des impuretés, des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées en température, en respectant le cycle thermique vu au paragraphe II.1.3.2. Les résultats sont rapportés sur la Figure III-29, qui représente le pourcentage molaire en phase  $\text{CA}_2$  en fonction de la température. Entre 1000°C et 1150°C, l'alumine D, c'est-à-dire l'alumine plus riche en soude, est plus réactive que les deux autres, et à partir de 1150°C, la tendance s'inverse et c'est l'alumine B, plus riche en silice, qui devient plus réactive. D'après le diagramme ternaire de phases  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  vu précédemment, il y a possibilité de former des phases liquides à basse température (à partir de 767°C), pour des compositions locales riches en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , ce qui pourrait expliquer une réactivité plus importante des alumines riches en  $\text{Na}_2\text{O}$  entre 1000 et 1150°C.

D'après le diagramme ternaire de phases,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  (Figure III-27), les phases liquides riches en silice sont susceptibles d'être formées vers 1170°C, et pourraient expliquer un effet plus important des alumines riches en silice sur la réactivité des phases à partir de 1150°C.

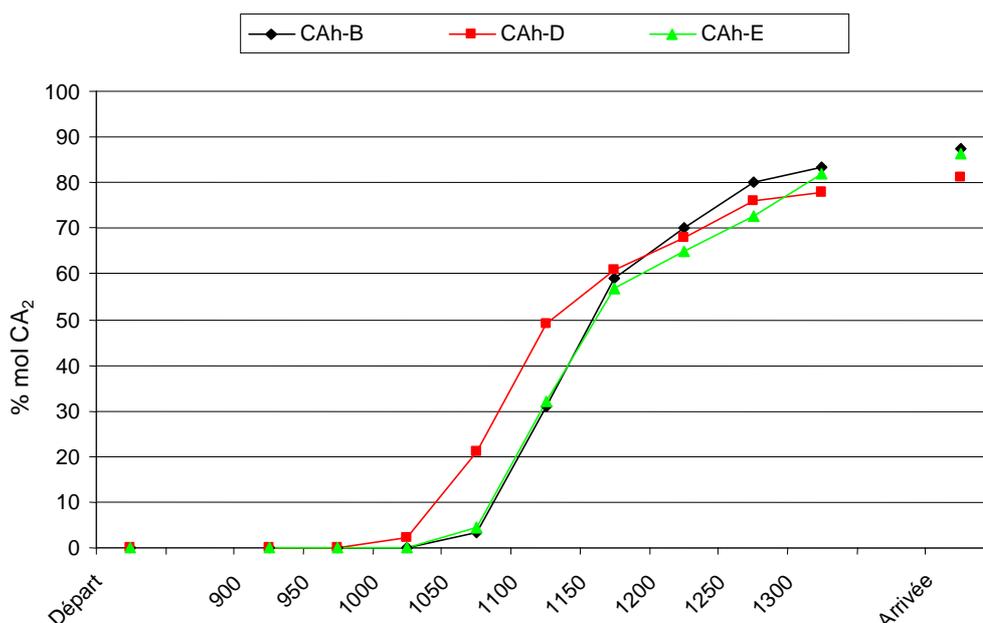


Figure III-29 : Evolution du % molaire en phase CA<sub>2</sub> en fonction de la température pour les matériaux CAh-B, D, et E

Les impuretés de l'alumine fine ajoutée au système, peuvent donc avoir une influence sur le chemin réactionnel de la formation des phases calciques dans le domaine de température 900-1300°C. En effet, la formation de phases liquides, qui peut se produire à ces températures pour des compositions locales riches en alumine, en chaux, en silice et en soude, peut favoriser la diffusion des ions Ca<sup>2+</sup> aux surfaces entre grains d'aluminates de calcium.

### II.3 Influence de la granulométrie du clinker sur les caractéristiques microstructurales de la phase liante

Nous avons vu précédemment que la granulométrie de l'alumine avait un effet sur la microstructure et la réactivité des matériaux, nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la granulométrie du clinker sur la microstructure et la réactivité. Jusqu'ici, nous avons travaillé avec des clinkers hydratés et déshydratés, nous allons maintenant comparer les résultats de ces clinkers hydratés-déshydratés avec un clinker anhydre de phase CA pure (CA>99%).

#### II.3.1 Influence de la granulométrie du clinker sur la microstructure

Les figures suivantes représentent respectivement les faciès de rupture des matériaux CAh-AC44 et CA anhydre-AC44 cuits à 1100°C (Figure III-30.a et Figure III-30.b),

et les matériaux CAh-P152-boehmite et CA anhydre-P152boehmite cuits à 1100°C (Figure III-31.a, et Figure III-31.b).

On observe dans ces deux cas, que pour les mélanges réalisés avec un clinker CA anhydre (Figure III-30.b et Figure III-31.b), les microstructures sont plus hétérogènes et plus grossières. On voit ici qu'il y a une influence très importante de l'état initial (morphologie) du clinker sur la microstructure finale. De plus, les échantillons étant plus friables, on peut s'attendre à des tenues mécaniques des matériaux très différentes dans les deux cas.

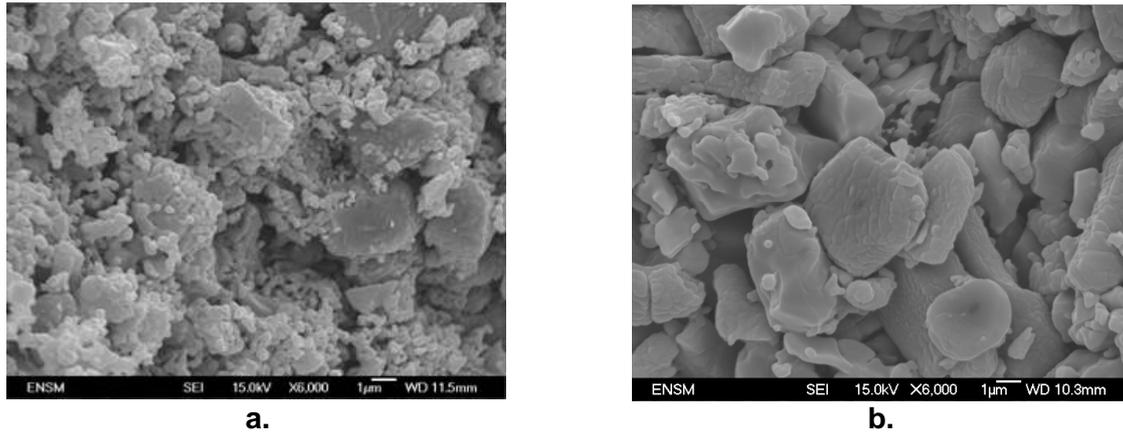


Figure III-30 : Observations microstructurales des matériaux CAh-AC44 (a.) et CA anhydre-AC44 (b.) à 1100°C (6h)

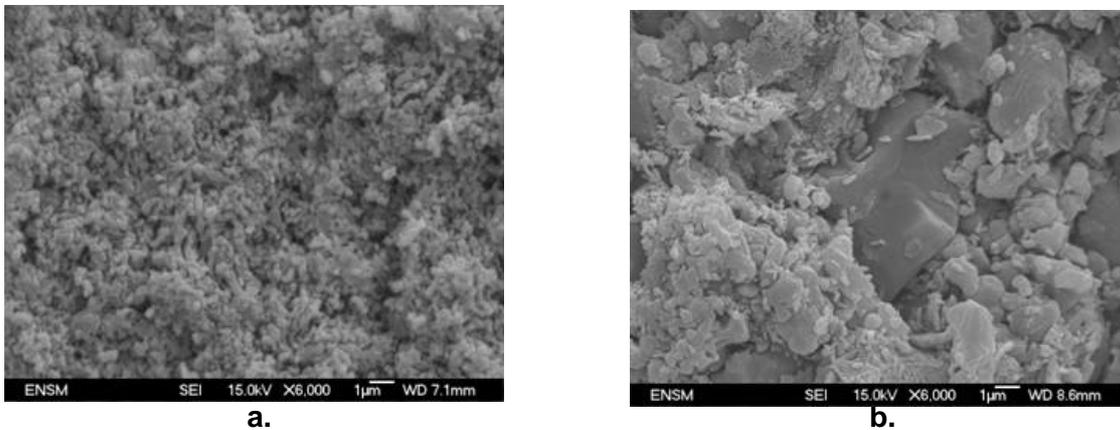


Figure III-31 : Observations microstructurales des matériaux CAh-P152-boehmite (a.) et CA anhydre-P152-boehmite (b.) à 1100°C (6h)

On retrouve dans le cas du matériau CA anhydre-AC44 à 1100°C, les mêmes observations concernant l'hypothèse que l'alumine impose sa morphologie aux agrégats qu'elle forme avec les phases cimentaires avoisinantes (diffusion de  $\text{Ca}^{2+}$  vers  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), comme le montre la Figure III-30.b. En effet, les phases  $\text{CA}_2$  formées sont sous forme d'agrégats de taille importante. Autre point observé pour le mélange CA anhydre-P152-boehmite : la partie du clinker CA anhydre qui réagit, correspond aux plus petits grains, les

plus gros restant sous forme de CA non réagi. Si le clinker est sous forme grossière, il réagira donc très peu, nous avons vérifié ce point pour plusieurs alumines.

### II.3.2 Influence de la granulométrie du clinker sur la réactivité des phases

La figure suivante (Figure III-32) représente la concentration molaire en phase  $CA_2$  de matériaux fabriqués à partir de clinker hydraté et déshydraté, ainsi que leurs homologues fabriqués à partir d'un clinker CA anhydre en fonction de la surface spécifique des alumines. On voit que pour une alumine grossière (AC44), les teneurs en phase  $CA_2$  sont similaires pour les deux clinkers ; la morphologie du clinker de départ n'a donc pas d'influence sur la réactivité des phases pour une alumine grossière de type AC44. Au contraire, pour les alumines plus fines (P152-boehmite, B et D), on observe une grande différence, entre 20 et 30 % molaire de  $CA_2$  formé selon l'alumine, et donc la morphologie du clinker a réellement une influence sur la réactivité du système. On peut supposer que ce sont les grains fins du clinker anhydre qui réagissent avec l'alumine, quand ces petits grains sont consommés la réaction est interrompue, d'où une réactivité plus faible par rapport au clinker CA hydraté-déshydraté. Cette différence de réactivité est d'autant plus sensible que l'alumine est elle-même fine et réactive.

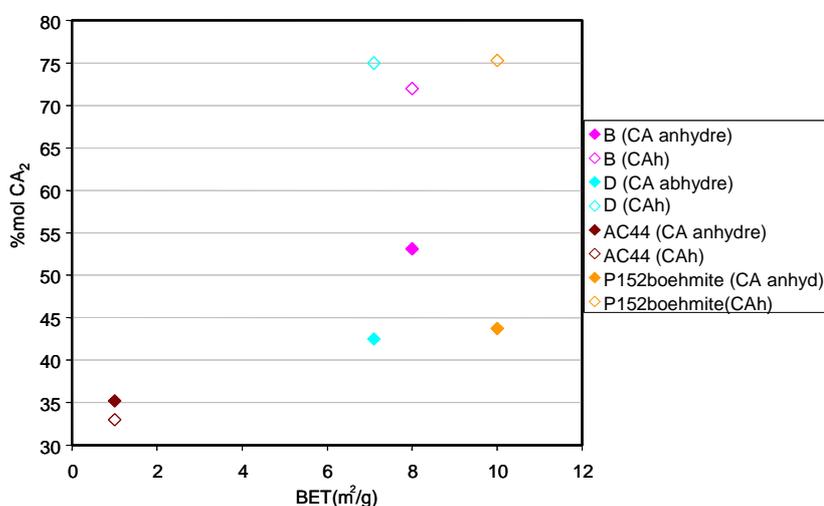


Figure III-32 : Formation en phase  $CA_2$  des matériaux fabriqués à partir de CA anhydre et de CA hydraté-déshydraté et d'alumine en fonction de la BET des alumines

## II.4 Conclusion Relations Elaboration - Microstructure

Cette partie nous a permis de décrire l'interaction entre les paramètres d'élaboration et ceux de microstructure des matériaux modèles fabriqués en voie sèche à partir de clinker CA et de clinker  $C_{12}A_7$ . Elle nous a permis également de mettre en exergue les paramètres

de l'alumine qui ont une influence sur les paramètres de microstructure tels que le taux de porosité ouverte, l'évolution des phases calciques qui s'opèrent en température, la morphologie, la taille de grains, ainsi que l'homogénéité du système. Dans un premier temps, nous avons vu que la surface spécifique de l'alumine a une influence sur la réactivité du système. Cette dernière croît généralement avec la surface spécifique de l'alumine, à l'exception des alumines qui se dispersent mal, ou des mélanges avec ajout d'alumine de transition qui peut modifier les chemins réactionnels. En effet, selon l'alumine utilisée, les chemins réactionnels ne sont pas les mêmes : l'ajout d'alumine très fine, alumine de transition, permet de modifier les températures de réaction des phases, elle joue donc un rôle d'accélérateur en température de la formation de phases. De plus, nous avons montré que quelle que soit l'alumine contenue dans la phase liante, le taux de porosité varie peu dans le domaine de température 900°C-1100°C. Au-delà de 1100°C, le taux de porosité ouverte dépend de la surface spécifique de l'alumine. En effet, au plus la surface spécifique de l'alumine est importante, au plus le taux de porosité diminue ensuite. Les évolutions dilatométriques et l'étude de l'évolution des phases calciques en température ont permis de comprendre les différents comportements dilatométriques des matériaux, et d'associer aux retraits et dilatations observés les phases calciques formées.

Les alumines de surfaces spécifiques les plus élevées permettent également de conférer aux matériaux des microstructures finales plus fines et homogènes, ces microstructures étant toutes de type vermiculé à 1260°C. Le mode de formation des phases calciques se fait par diffusion de l'espèce  $\text{Ca}^{2+}$  dans des phases calciques riches en chaux vers l'alumine ou vers des phases calciques plus riches en alumine. De part ce mode de formation, c'est donc l'alumine du système qui va imposer la morphologie des agrégats de phases calciques formées, ceci explique qu'au plus l'alumine est fine, au plus la microstructure des phases formées à plus haute température sera fine.

Outre la surface spécifique et la morphologie des alumines qui ont une influence sur la réactivité, on observe également une influence des impuretés de ces alumines. Les alumines à haut taux de soude et silice favorisent la réactivité des phases. L'étude des diagrammes ternaires des systèmes  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ , nous oriente vers l'hypothèse que des phases liquides peuvent se former à l'interface entre les réactifs et favoriser ainsi la diffusion de l'espèce calcium vers l'alumine. Ces phases liquides ont des bas points de fusion qui sont compris dans notre domaine de température d'étude (800-1200°C).

Dans un dernier point, nous avons vu qu'il y avait également une influence de la granulométrie du clinker de départ sur la réactivité, mais également sur la microstructure du système.

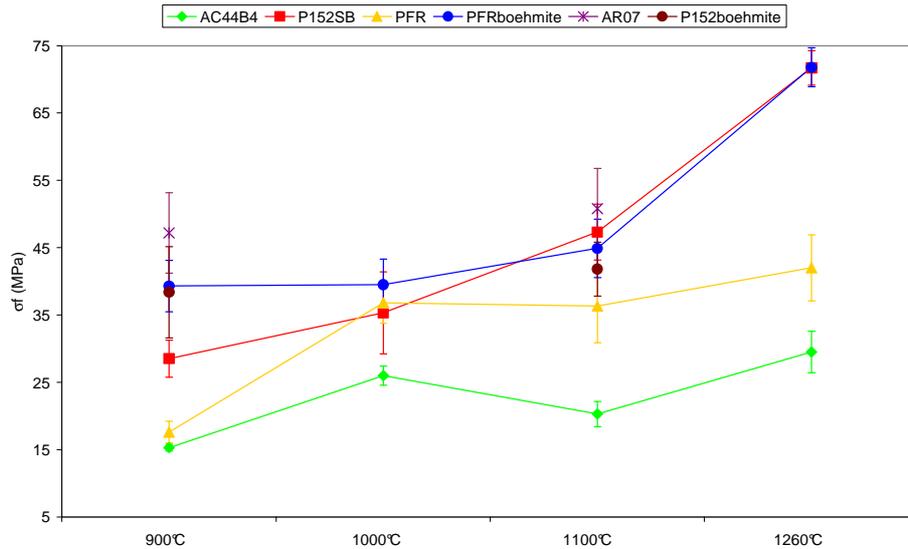
Cette partie a donc mis en avant les paramètres de l'alumine qui influent sur les paramètres de microstructure du système phase liante. La partie suivante va nous permettre d'identifier parmi les paramètres de microstructure évoqués, lesquels ont un effet sur les propriétés mécaniques de la phase liante.

### III. Relations Microstructure – Propriétés mécaniques

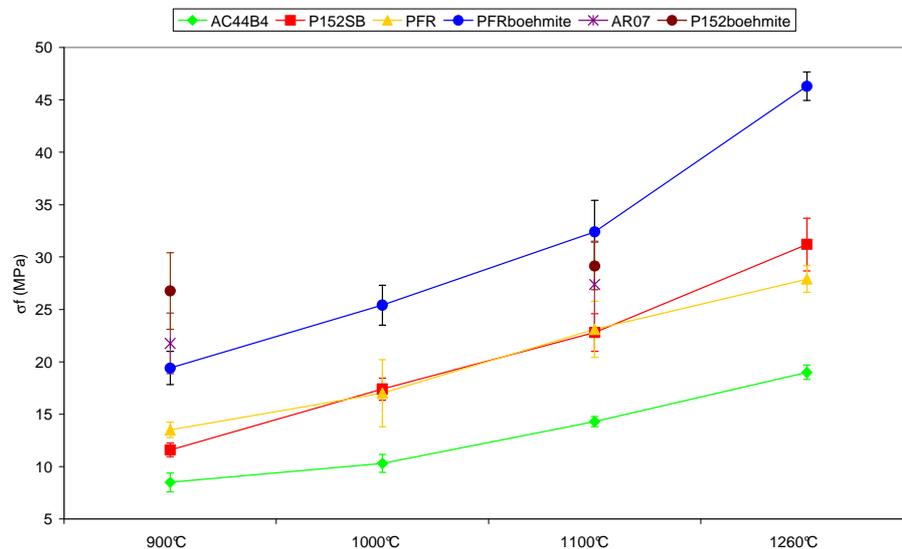
L'ensemble des essais sur des matériaux modèles, élaborés selon le protocole décrit au chapitre précédent, nous a conduit à un panel de matériaux. A partir de l'analyse de ceux-ci, nous avons dans un premier temps identifié les paramètres d'élaboration qui ont une influence sur les paramètres de microstructure de la phase liante. Il s'agit maintenant dans cette deuxième partie de déterminer quels sont les paramètres de microstructure qui ont une influence sur la tenue mécanique de la phase liante. Les paramètres de microstructure utilisés ici sont le taux de porosité ouverte, l'évolution de phases calciques, l'homogénéité, et la taille de grains. Ces résultats expérimentaux ont ensuite été traités à l'aide de matrices à coefficients de corrélation, un outil statistique dont l'intérêt est de « visualiser » l'ensemble des corrélations (positives ou négatives) ou de l'absence de corrélation de ces paramètres entre eux.

#### **III.1 Evolution générale de la tenue mécanique en fonction de la température**

Les figures suivantes (Figure III-33 et Figure III-34) représentent respectivement les évolutions des résistances mécaniques des matériaux fabriqués à partir des mélanges CAh et  $C_{12}A_7h$  avec les différentes aluminés en fonction des températures d'étude 900°C, 1000°C, 1100°C, et 1260°C. Les résistances à la rupture ont été mesurées en flexion trois points selon le protocole décrit dans le chapitre II (partie III.3).



**Figure III-33 : Evolution de la tenue mécanique des matériaux fabriqués à partir de CAh en fonction de la température**



**Figure III-34 : Evolution de la tenue mécanique des matériaux fabriqués à partir de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h en fonction de la température**

D'une manière générale, les tenues mécaniques de ces matériaux augmentent avec la température de manière plus ou moins continue selon l'alumine du mélange. Dans le domaine de température 900°C-1100°C, quels que soient l'alumine et le clinker de départ, la phase liante ne présente pas de chutes de propriétés mécaniques contrairement au matériau béton. En effet, en ce qui concerne le système béton avec des aluminés fins identiques, on observe des chutes de propriétés mécaniques à partir de 800°C. Ce point, concernant les propriétés mécaniques du matériau béton, sera abordé sans le chapitre suivant.

### III.2 Influence de la porosité sur la résistance à la flexion

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre, l'influence des paramètres de l'alumine sur les paramètres de microstructure tels que le taux de porosité ouverte, l'homogénéité, la taille de grains, et la formation des phases calciques. Il s'agit maintenant de déterminer l'influence que peuvent avoir ces paramètres de microstructure sur la tenue mécanique des matériaux. L'analyse de la rupture développée par Griffith et ses successeurs sur le sujet ont conduit à formuler la contrainte de rupture selon l'équation suivante :

$$\sigma_f = \frac{\sqrt{E.G_c}}{Y\sqrt{a_c}} \quad \text{Équation III-1}$$

Où E est le module d'Young,  $G_c$  l'énergie de propagation de la fissure ( $K_{Ic} = \sqrt{E.G_c}$  étant le facteur critique d'intensité de contrainte qui caractérise la ténacité du matériau), Y le paramètre de forme géométrique de la fissure (constant pour une géométrie de défaut donnée), et  $a_c$  la taille du défaut critique conduisant à la rupture du matériau.

La résistance à la rupture va donc dépendre :

- de la nature des phases dont dépend E (donc  $K_{Ic}$ ). Nous n'avons pas de données sur les ténacités mais les modules d'Young des phases pures sont accessibles dans la littérature permettant des calculs prédictifs selon des modèles présentés en annexes.

- de la taille du défaut critique, qui lui-même dépend de la porosité, taille de grains, et défauts (que l'on peut relier à la notion d'homogénéité présentée au paragraphe précédent).

L'influence du paramètre "taux de porosité" sur les propriétés mécaniques est déjà connue, mais il existe peu d'informations sur le rôle de la formation des phases sur les propriétés mécaniques intrinsèques de la phase liante. Nous reprenons dans un premier temps l'influence du paramètre porosité. La porosité est un facteur microstructural important car elle peut avoir des effets significatifs sur certaines propriétés. En effet, quel que soit le clinker, la résistance mécanique augmente avec la température, nous cherchons à savoir si nous pouvons la mettre en relation avec la porosité.

Dans un premier temps, nous présenterons les modèles utilisés pour expliciter les relations entre  $\sigma_f$  et la porosité, ces modèles seront développés en annexe (Annexe III.3). Ensuite, nous présenterons les résultats expérimentaux de  $\sigma_f$  par température, pour les différentes alumines, que nous confronterons à ces modèles. Après avoir regardé quels paramètres de microstructure ont un effet sur les propriétés mécaniques, nous traiterons nos données de façon statistique pour une analyse semi quantitative de ces effets.

**III.2.1 Modèles et relations résistance mécanique – porosité :**

Rice (Rice 1998) a étudié l'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques, et sur la prévision de cet effet. Il a réalisé une classification qui permet d'identifier les types de dépendance propriétés-porosité (Tableau III-6).

Catégorie / type de dépendance	Exemple de propriété
<b>Pas de dépendance</b>	Coefficient de dilatation thermique
<b>Dépendance seulement vis à vis de la quantité de porosité</b>	Masse volumique, constante diélectrique, chaleur spécifique
<b>Dépendance vis à vis de la quantité et des caractéristiques de la porosité :</b>	
- le flux ou la contrainte sont transmis par la phase solide	Propriétés mécaniques, conductivités électriques et thermiques (pour une température modérée et une porosité fine)
- le flux est transmis par la phase poreuse	Surface spécifique et tortuosité (pour des applications catalytiques)
- le flux est transmis à la fois par la phase solide et la phase poreuse	Conductivité thermique (pour des températures élevées, des pores larges et ouverts)

**Tableau III-6 : Hiérarchisation des dépendances propriété-porosité (Rice 1998)**

Les dépendances vis-à-vis de la porosité peuvent être classées en trois catégories. La première catégorie regroupe les propriétés qui sont indépendantes de la porosité. Il s'agit de propriétés qui dépendent de liaisons atomiques à une échelle locale. La deuxième classe de dépendance rassemble les propriétés qui dépendent uniquement de la quantité de porosité contenue dans le matériau. Et la dernière classe, qui regroupe la plupart des propriétés, et notamment les propriétés mécaniques, concerne une dépendance vis-à-vis de la quantité de porosité et des autres caractéristiques de la porosité (taille, facteur de forme,...).

On trouve dans la littérature des modèles basés sur des approches différentes. Certains auteurs proposent des modèles basés soit sur des considérations géométriques, c'est le cas de Wagh (Equation III-2) (Wagh, Singh et al. 1993) et Duckworth (Equation III-3) (Duckworth 1953), soit sur des approches micromécaniques, c'est le cas de Boccaccini (Equation III-4) (Boccaccini 1994). Ces modèles, dont les équations figurent ci-après, sont développés en Annexe III.3 :

$$\sigma_f = \sigma_0 \times (1 - P)^m \quad \text{Équation III-2}$$

$$\sigma_f = \sigma_0 e^{-b_\sigma P} \quad \text{Équation III-3}$$

$$\sigma_f = \sigma_0 \times (1 - P)^K$$

Équation III-4

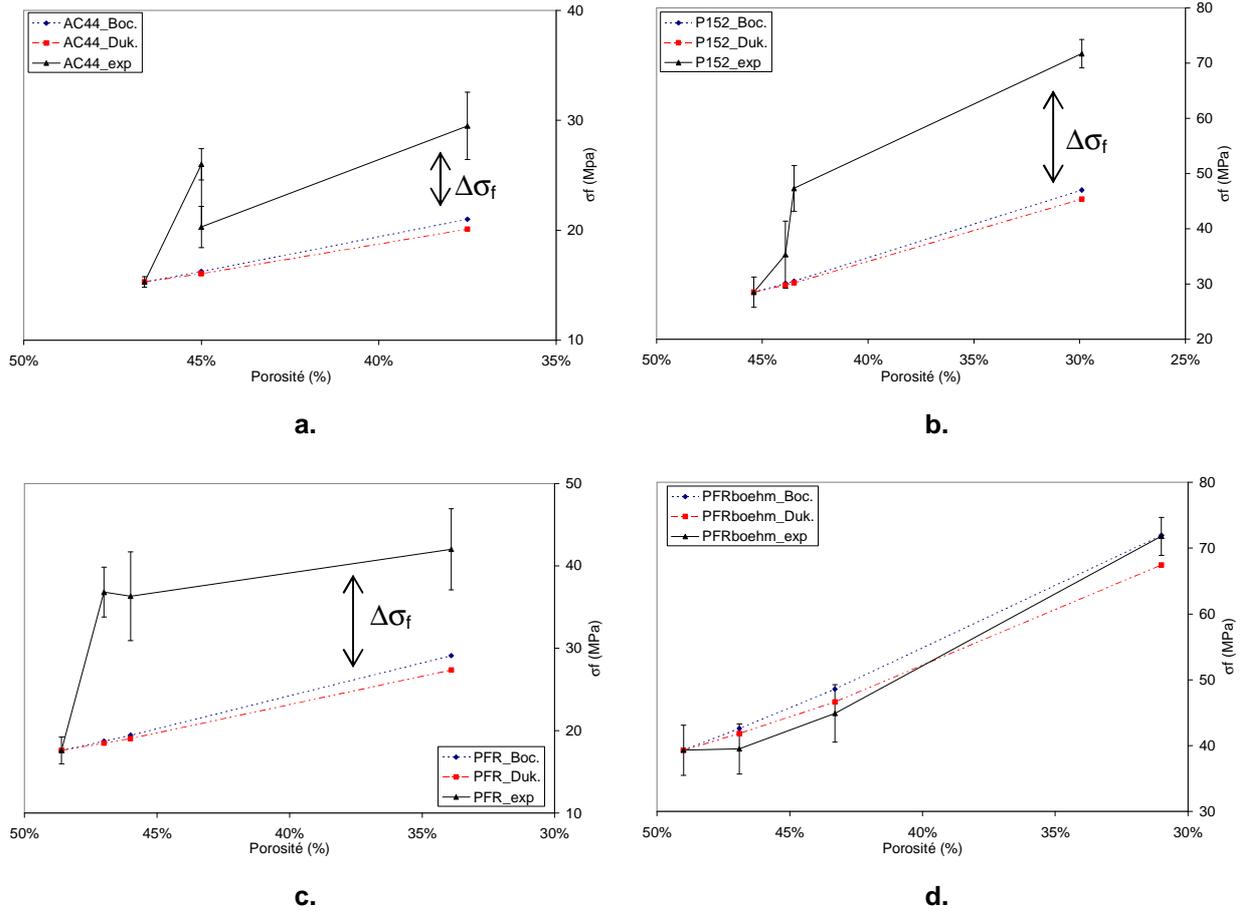
### III.2.2 Applications aux matériaux fabriqués à partir de clinker CAh

Les modèles de Boccaccini et Duckworth ont été appliqués aux matériaux fabriqués en voie sèche à partir de clinker CAh et des différentes alumines. Pour le modèle de Boccaccini, le facteur K a été choisi à partir de l'abaque présentée en Annexe III.3 (Figure 3.a), en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'orientations préférentielles de la direction des contraintes, c'est-à-dire  $\alpha_p = 54^\circ$  (Boccaccini 1994), (Jordan, Montero et al. 2008). De plus, en considérant les pores sphériques, on prendra un facteur de forme égal à 1, donc nous fixons la valeur du facteur de concentration de contraintes K des pores sphériques à 2 d'après l'abaque.

On trouve dans la littérature des considérations analogues pour des frittés d'alumine. Coble (Coble, Kingery 1956), dans une étude de l'influence de la porosité sur des propriétés physiques de frittés d'alumine, détermine une porosité de forme quasi sphérique, avec un facteur de forme proche de 1 ( $z/x = 0,8$ ), et des pores sans orientation préférentielle, donc la direction de contraintes est prise avec  $\alpha_p = 54^\circ$ , ce qui donne d'après l'abaque un facteur K autour de 2,2. En ce qui concerne, le modèle de Duckworth, le facteur préexponentiel  $b_\sigma$  est compris entre 3 et 7, nous fixons la valeur de ce facteur préexponentiel à 3, valeur pour laquelle nous obtenons des valeurs de  $\sigma_0$  des matériaux plus plausibles.

Nous savons que la nature des phases dans les matériaux testés varie avec à la fois l'alumine choisie et la température de traitement, et qu'ils ne sont jamais monophasés. Nous avons néanmoins voulu représenter l'évolution de la résistance à la rupture due à la porosité des matériaux, en faisant abstraction de ces évolutions de phases, c'est-à-dire en considérant qu'ils gardent la composition du point de température le plus bas testé, qui est  $900^\circ\text{C}$ . Pour chaque alumine choisie, le point à  $900^\circ\text{C}$  permettra de calculer un " $\sigma_0$ " du mélange obtenu.

Les courbes théoriques des modèles de Boccaccini et Duckworth, et expérimentales de la contrainte à rupture en fonction du taux de porosité des matériaux fabriqués à partir des alumines AC44, P152, PFR, et du mélange PFR-boehmite, pour les températures 900, 1000, 1100, et  $1260^\circ\text{C}$ , sont présentées respectivement sur les Figure III-35.a, b

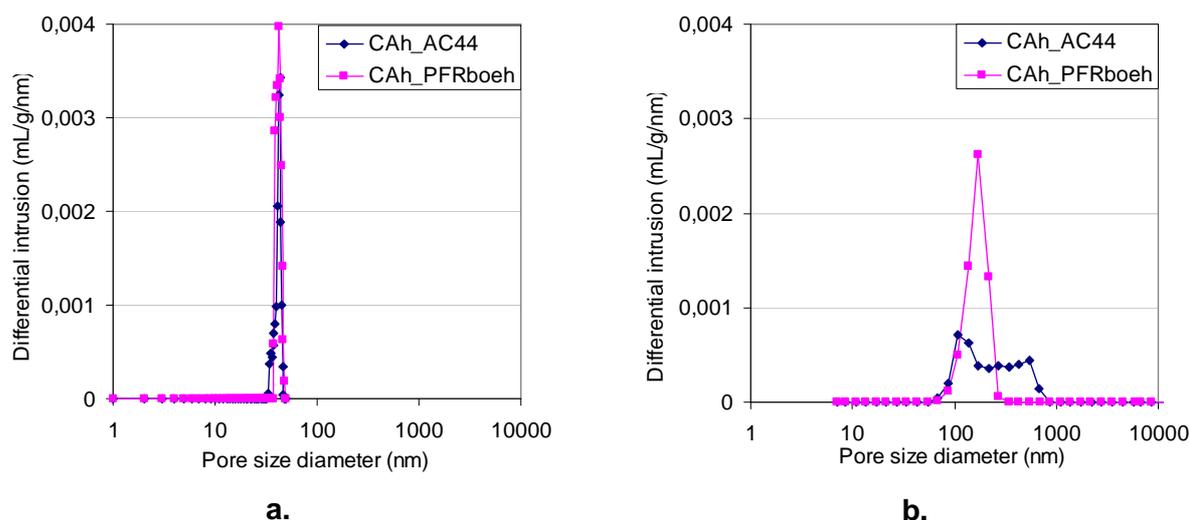


**Figure III-35 : Courbes théoriques (modèles de Boccaccini et de Duckwoth) et expérimentales de la tenue mécanique en fonction de la température pour les matériaux CAh-AC44 (a.), CAh-P152 (b.), CAh-PFR (c.), et CAh-PFR-boehmite (d.)**

Pour les matériaux CAh-AC44, CAh-P152, et CAh-PFR (Figure III-35.a, b, et c), on observe un delta de contrainte en rupture à 1000, 1100, et 1260°C relativement important par rapport aux courbes théoriques. Les points à 900°C sont évidemment superposés car c'est à partir de ce point expérimental que la valeur de  $\sigma_0$  a été calculée. Les courbes expérimentales ne suivent donc pas les modèles polynomiaux et exponentiels, proposés respectivement par Boccaccini et Duckwoth. Ces modèles nous renseignent toutefois sur le gain de résistance attendu lié à l'évolution de porosité pour les matériaux obtenus à 900°C (mélanges de phases CA, CA<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...). L'évolution de  $\sigma_f$  avec la porosité dans ces systèmes est assez faible (une augmentation de porosité de 10% conduit à un gain inférieur à 10 MPa dans tous les cas). Pour les alumines sans boehmite, cette augmentation de porosité est faible face au saut de  $\sigma_f$  constaté en début de courbe, lié à un autre paramètre, ce que nous allons détailler dans les paragraphes suivants. Nous reviendrons également sur le cas du matériau CAh-PFR-boehmite.

### III.2.3 Porosimétrie Hg

Quelques essais de mesure de porosimétrie Hg ont été effectués. Les figures suivantes (Figure III-36 a et b) représentent la distribution de la taille des pores pour les matériaux CAh-AC44 et CAh-PFR-boehmite à 900°C et 1 100°C (palier 6h). Ces distributions de porosimétrie ont été établies avec la technique de porosimétrie mercure détaillée au chapitre II.



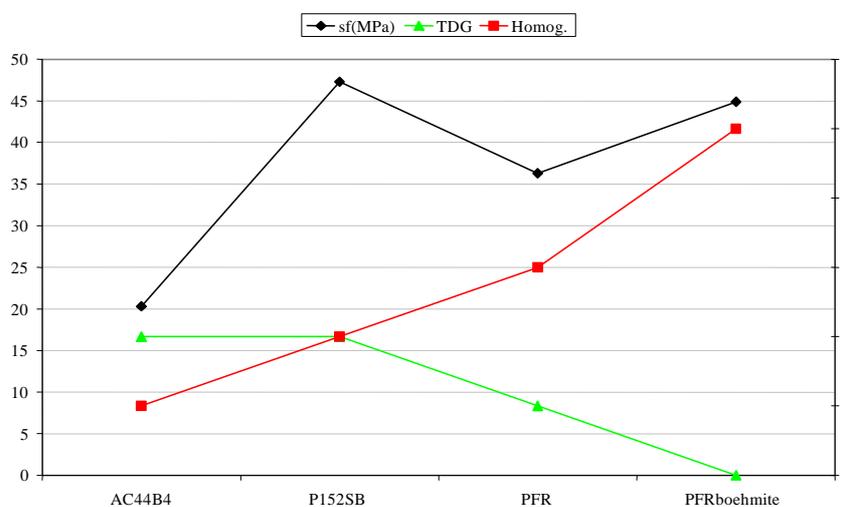
**Figure III-36 : Porosimétrie Hg des matériaux CAh-AC44, et CAh-PFR-boehmite à 900°C (a) et 1100°C (b) (palier 6h)**

A 900°C, les deux matériaux présentent les mêmes tailles de porosité, taille de pore égale à 80 nm, ainsi qu'une distribution monomodale de la taille des pores. A 1100°C, on voit que la taille des pores augmente, et que le taux de porosité diminue. Pour le matériau CAh-PFR-boehmite, la distribution est monomodale (taille de pores autour de 200 nm). Pour le matériau CAh-AC44, le taux de porosité observé est très faible, on peut supposer que la porosité inter-agrégat n'est pas visible car les mesures de taux de porosité ouverte par poussée d'Archimède nous conduisent pourtant à une porosité plus importante que le matériau CAh-PFR-boehmite. Ces résultats de porosimétrie nous permettent de dire que la répartition de la porosité mesurable peut être qualifiée de monomodale quelles que soient l'alumine et la température de traitement thermique. Il est donc impossible de mettre en évidence ici une relation entre les résistances mécaniques et la taille de la porosité.

### III.3 Influence de la taille de grains et de l'homogénéité

Si l'on considère le Tableau III-1 présenté au paragraphe II.1.3.4, la taille de grains (notée TDG) des matériaux n'évolue quasiment pas entre 900°C et 1100°C quelle que soit

l'alumine d'ajout, mais elle augmente à 1260°C. On considèrera donc que l'on ne peut pas quantifier l'influence de la taille de grains en température dans ce panel de matériaux à base de CAh. L'homogénéité des matériaux (notée Homog.) augmente quant à elle progressivement avec la température de traitement, ce qui contribue à l'augmentation de  $\sigma_f$ , mais n'explique pas les variations brutales observées pour certaines températures. Notons que pour une température de traitement égale, comme par exemple 1100°C, et pour des matériaux élaborés à partir de différentes alumines, on peut attribuer les valeurs les plus élevées de  $\sigma_f$  aux tailles de grains les plus faibles et à l'homogénéité la plus grande. C'est ce que montre la Figure III-37, à l'exception du point correspondant à l'ajout de P152SB qui présente le plus haut  $\sigma_f$ .



**Figure III-37 : Indices de taille de grains et d'homogénéité, et contrainte à rupture des matériaux fabriqués à partir du clinker CAh à 1100°C (palier 6h)**

Les paramètres TDG et Homog ne semblent pas à l'instar de la porosité influencer de façon importante sur les résistances mécaniques des matériaux testés à partir de CAh et  $C_{12}A_7h$ , nous avons cherché à relier celles-ci à l'évolution des phases calciques formées.

### III.4 Relations propriétés mécaniques et formation des phases

#### III.4.1 À partir de clinker CAh

Les figures suivantes (Figure III-38, Figure III-39, Figure III-40, et Figure III-41) représentent l'évolution de la résistance à rupture, et des paramètres de microstructure tels que le taux de porosité ouverte, et les compositions molaires des phases calciques formées en fonction de l'alumine étudiée, aux températures 900, 1000, 1100, et 1260°C avec un palier de six heures. A la température de 900°C, qu'elle que soit l'alumine, le taux de porosité

ouverte varie peu et les évolutions de résistance mécanique semblent suivre les évolutions de la phase CA à cette température, comme le montre la Figure III-38.

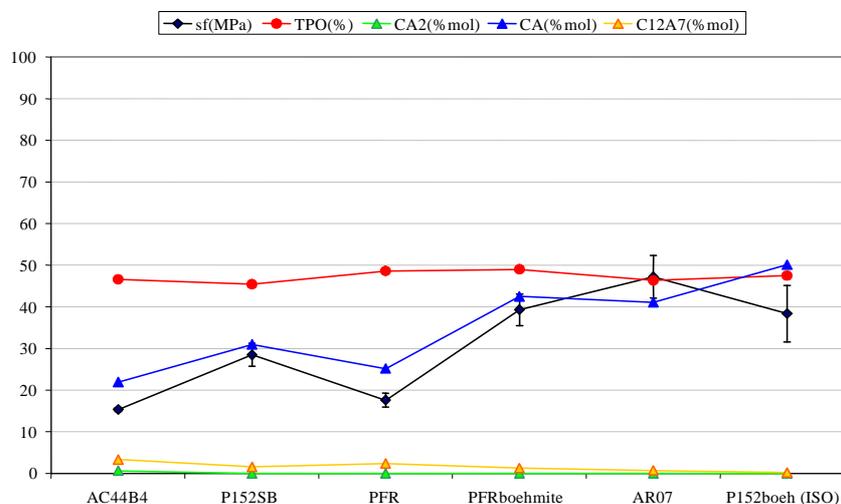


Figure III-38 : Résistance à rupture, taux de porosité ouverte, phases calciques pour chaque alumine à 900°C (CAh)

A partir de 1000°C (Figure III-39), la phase  $CA_2$  commence à se former, deux formations de phases s'opèrent en même temps : la formation de CA à partir de  $C_{12}A_7$  et  $Al_2O_3$  (Equation I-16), et la formation de  $CA_2$  à partir de CA et d' $Al_2O_3$  (Equation I-18).

Au bout de six heures de palier à cette température, la phase mayenite  $C_{12}A_7$  est totalement consommée. Les résistances mécaniques semblent être toujours associées aux concentrations en phase CA.

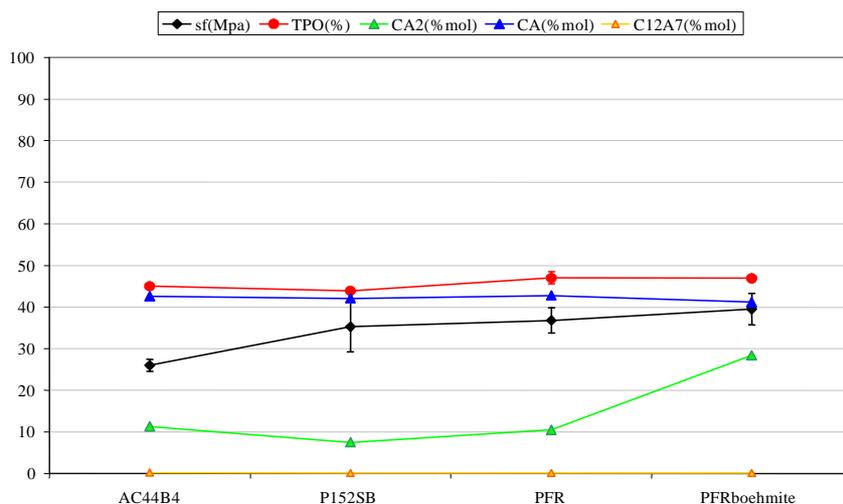


Figure III-39 : Résistance à rupture, taux de porosité ouverte, phases calciques pour chaque alumine à 1000°C (CAh)

En revanche à 1100°C, seule la réaction de formation de  $CA_2$  à partir de CA a lieu. Les résistances mécaniques à cette température, sont associées aux teneurs en phase  $CA_2$  (Figure III-40). En effet, quelle que soit l'alumine utilisée, à taux de porosité ouverte quasiment constant, la différence de résistance mécanique entre deux matériaux semble être liée à leur concentration en phase  $CA_2$  différente.

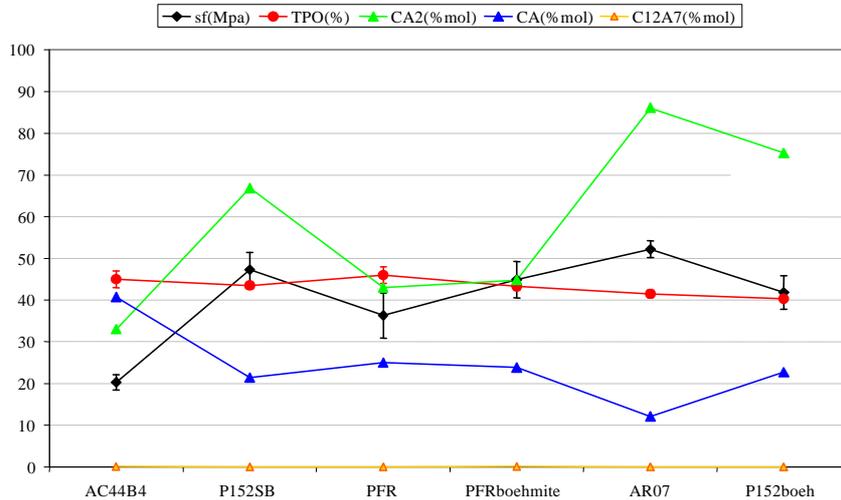


Figure III-40 : Résistance à rupture, taux de porosité ouverte, et évolution des phases calciques pour chaque alumine à 1100°C (CAh)

A la température de 1260°C, l'alumine ajoutée au système est totalement consommée, la teneur maximale en  $CA_2$  qui peut être formée est atteinte. Les résistances mécaniques pour chacun des matériaux semblent être proportionnelles aux teneurs en phase  $CA_2$  (Figure III-41).

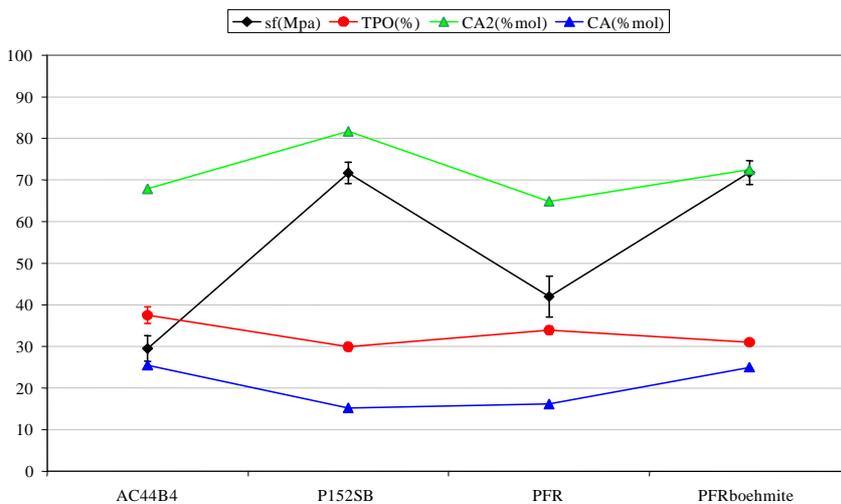


Figure III-41 : Résistance à rupture, taux de porosité ouverte, et évolution des phases calciques pour chaque alumine à 1260°C (CAh)

En conclusion, les évolutions de résistances mécaniques des matériaux frittés observées dans presque tous les cas, ne sont pas liées uniquement à l'évolution des taux de porosité ouverte des matériaux, mais plutôt à la formation des phases qui s'opère pendant le traitement thermique. Ceci conforte ce que nous avons vu dans le paragraphe précédent. A partir de modèles reliant les propriétés mécaniques à la porosité : le paramètre taux de porosité ouverte ne suffit pas à expliquer le comportement mécanique des matériaux. En revanche, le matériau PFR-boehmite, pour lequel les formations des phases ont lieu à plus basse température, semble suivre le comportement prédit par le modèle.

Une autre représentation permet de confirmer l'effet bénéfique de la formation des phases CA et CA<sub>2</sub> sur  $\sigma_f$  : la figure suivante (Figure III-42) représente le delta des propriétés entre les matériaux cuits à 900°C et les matériaux cuits à 1000°C. L'augmentation de la résistance à rupture entre 900°C et 1000°C suit l'accroissement de la proportion de la phase CA formée, alors que nous avons vu que le taux de porosité ouverte n'évolue pas entre ces deux températures de cuisson. Pour le mélange avec l'alumine PFR-boehmite, la tenue mécanique suit également la teneur en phase CA formée entre ces deux températures, on remarque par contre que pour ce mélange d'alumines le  $\Delta CA_2$  entre 900°C et 1000°C est très important car contrairement aux autres alumines, l'ajout de boehmite permet de former les phases à plus basse température, comme nous l'avons discuté dans la partie précédente.

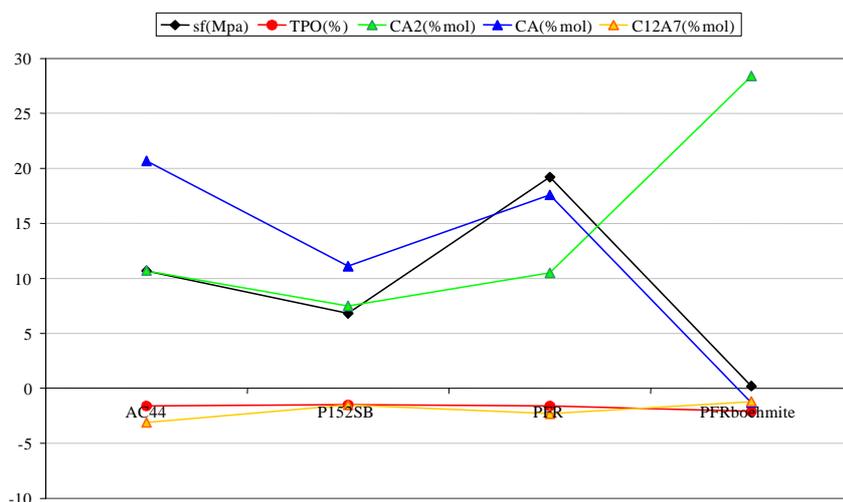


Figure III-42 : Delta de la résistance à rupture, du taux de porosité ouverte, et de l'évolution des phases calciques pour chaque alumine entre 900°C et 1000°C (CAh)

L'évolution des propriétés mécaniques entre 1000°C et 1100°C semble suivre l'évolution de la phase calcique CA<sub>2</sub> formée, comme le montre la Figure III-43, à l'exception du matériau CAh-PFR-boehmite. En effet pour ce matériau, le comportement mécanique

peut s'expliquer par les variations de porosité ouverte du système. Pour ce matériau, les formations importantes de phase CA et CA<sub>2</sub> ont déjà eu lieu à 1000°C, la phase CA<sub>2</sub> continue à se former de manière progressive jusqu'à 1260°C, mais sans variation brusque. L'évolution de tenue mécanique pour ce matériau évolue donc à partir de 1000°C, selon l'évolution de porosité, comme on l'a montré précédemment avec les modèles de Boccaccini et Duckworth.

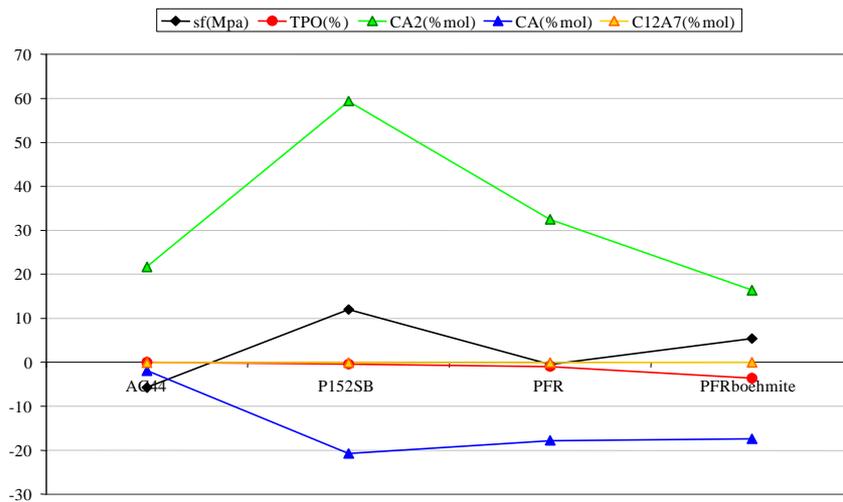


Figure III-43 : Delta de la résistance à rupture, du taux de porosité ouverte, et de l'évolution des phases calciques pour chaque alumine entre 1000°C et 1100°C (CAh)

Les résistances mécaniques semblent donc bien liées aux formations des phases et notamment à celle de la phase CA<sub>2</sub>. En effet, la formation de la phase CA<sub>2</sub> (Equation I-18) et la consommation de la phase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (Equation I-16) sont associées à une évolution positive de la résistance mécanique alors que le taux de porosité ouverte des matériaux frittés évolue peu. On peut donc associer à ces réactions, une augmentation de la tenue mécanique des compacts frittés.

#### III.4.2 A partir de clinker C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h

Les mêmes observations ont été réalisées pour les matériaux fabriqués à partir du clinker hydraté-déshydraté C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h). Les évolutions de résistances mécaniques ne semblent pas être liées à la variation du taux de porosité ouverte, mais à la formation de la phase CA. Les matériaux fabriqués à partir d'alumine de transition, boehmite, présentent des taux de formation de CA plus élevés (Figure III-44), car la boehmite permet d'augmenter la vitesse de formation des phases en température en réagissant préférentiellement avec la chaux libre résiduelle du système, comme on l'a vu précédemment dans la "Relation Elaboration-Microstructure" (partie II de ce chapitre). Ces matériaux fabriqués à partir de

boehmite ont des résistances mécaniques plus importantes que leurs homologues sans boehmite, avec des taux de porosité légèrement plus importants. Ces observations montrent là encore que les tenues mécaniques dépendent de la formation des phases.

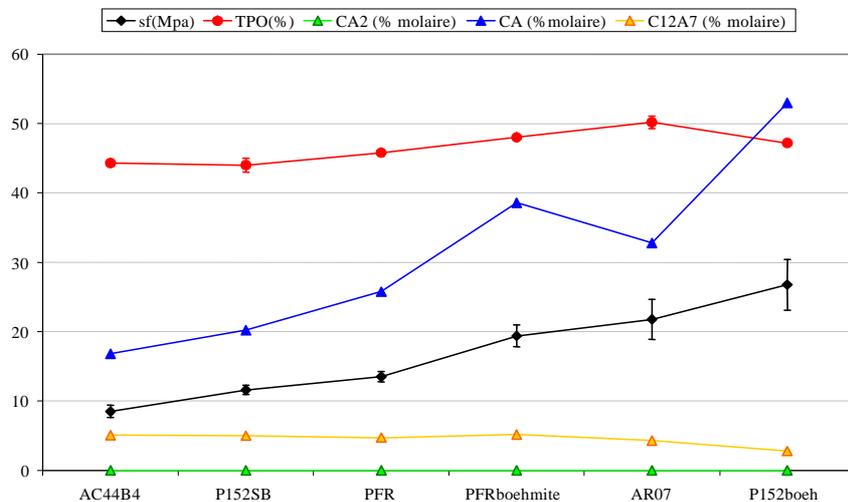


Figure III-44 : Résistance à rupture, taux de porosité ouverte, et évolution des phases calciques pour chaque alumine à 900°C ( $C_{12}A_7$ h)

A la température de 1100°C (Figure III-45), l'évolution de résistance mécanique semble suivre l'évolution de la formation des phases calciques, même si par rapport aux matériaux fabriqués avec le clinker CAh, la variation de résistance mécanique entre les différents matériaux est beaucoup plus faible. En effet, la formation de la phase dicalcique  $CA_2$  étant plus faible à cette température, par rapport aux matériaux fabriqués à partir de clinker CAh, les tenues mécaniques observées sont plus faibles.

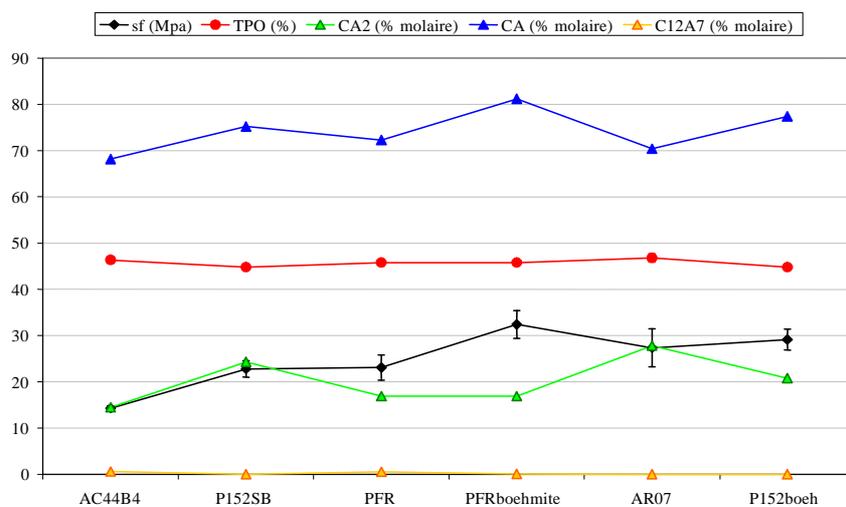


Figure III-45 : Résistance à rupture, taux de porosité ouverte, et évolution des phases calciques pour chaque alumine à 1100°C ( $C_{12}A_7$ h)

### III.4.3 Interprétation

Jordan et al (Jordan, Montero et al. 2008) dans l'étude de la résistance à la flexion de certaines argiles en fonction de la porosité dans le domaine de température 800-1150°C, ont montré également que les taux de porosité ne suffisaient pas à expliquer l'évolution des résistances mécaniques. L'étude de la formation des phases, se produisant dans ce domaine de température, les a conduit à montrer que les résistances mécaniques dépendaient de la concentration des phases cristallines du système. En effet, ils ont montré que les tenues mécaniques dépendaient du pourcentage en carbonate de calcium et en aluminates de calcium formés entre 950°C et 1050°C.

Nous allons essayer d'expliquer maintenant comment les formations des aluminates de calcium en température, et notamment la formation de la phase  $CA_2$ , peuvent être à l'origine d'une augmentation des propriétés mécaniques. Pour cela, on va s'intéresser aux modules d'élasticité intrinsèques de chacune des phases calciques, et aux microstructures associées à la formation de la phase  $CA_2$ .

#### III.4.3.1 Modules d'élasticité théoriques des matériaux étudiés (à partir de CAh)

E. Nonnet (Nonnet 1999) a mesuré les modules d'élasticité de chacun des aluminates de calcium et de l'alumine alpha, ces valeurs sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau III-7) :

	CA	$CA_2$	$CA_6$	$\alpha$ -A
$E_0$ (GPa)	118,7	124,4	301,2	416,3

**Tableau III-7 : Modules d'élasticité des aluminates de calcium et de l'alumine  $\alpha$**  (Nonnet 1999)

Ces mesures de modules d'élasticité ont été effectuées par technique ultrasonore. Ces résultats sont issus de la régression linéaire des vitesses ultrasonores en fonction de la porosité. L'erreur sur la pente de la régression linéaire se situe entre 4 et 10 %, ils fixent donc une incertitude sur les modules inférieure à 2%. On remarque que le module d'élasticité croît lorsque la phase devient plus riche en alumine :  $E_{CA} < E_{CA_2} < E_{CA_6} < E_A$ . Les températures de fusion de ces différentes phases croissent en suivant le même ordre, les deux phénomènes étant liés à une augmentation de l'intensité des liaisons interatomiques quand la phase s'enrichit en alumine.

Il existe dans la littérature, plusieurs modèles qui permettent de calculer les modules d'élasticité d'un matériau hétérogène à partir des modules d'élasticité de chacun de ces constituants. Ces méthodes sont souvent basées sur des considérations géométriques

simplifiées qui permettent, soit de déterminer des bornes définissant un domaine de valeurs possibles, soit de définir, par homogénéisation, une solution unique pour les différentes grandeurs effectives caractéristiques du matériau. Plusieurs géométries peuvent être utilisées pour la description du matériau hétérogène pour l'assemblage des particules dans une matrice. Dans ces modèles, on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions élastiques entre les particules et une parfaite cohésion aux interfaces. Une première catégorie (loi des mélanges) présente deux modèles extrêmes, les modèles de Reuss et Voigt. Dans ces modèles analytiques dits à bornes, les différentes phases sont considérées comme étant des plaques, séparées par une interphase, assemblées soit en parallèle, soit en série (Pialy 2009). Ils sont plus connus sous le nom, respectivement, de bornes de Reuss et de Voigt. Ces modèles sont développés en Annexe III.4. Ces deux modèles correspondent au plus large encadrement possible du module d'Young expérimental. De plus, ils ne prennent pas en compte les paramètres de microstructure pouvant intervenir dans les propriétés des matériaux, comme par exemple la porosité. Ces modèles conduisent parfois à des prédictions assez approximatives des propriétés d'élasticité. Les propriétés d'élasticité d'un matériau poreux dépendent non seulement de la porosité (volume relatif des pores) mais aussi du nombre et des caractéristiques des pores (volume relatif, morphologie, orientation et distribution). Il a été montré dans la littérature que ces propriétés tendent à diminuer quand la porosité augmente et/ou lorsque la forme des pores s'éloigne de celle de la sphère (Tessier-Doyen 2003).

Une définition des bornes plus précises doit passer par une meilleure prise en compte de la microstructure du matériau. Le modèle de Hashin et Shtrikman est également un modèle analytique à deux bornes, mais qui repose sur une distribution aléatoire d'inclusions ou de pores sphériques au sein d'une matrice continue et homogène. C'est un modèle qui permet de déterminer, à partir des propriétés et fractions volumiques de chacune des phases, des bornes de modules d'élasticité pour matériaux hétérogènes biphasés avec une distribution spatiale aléatoire de chacune des phases (Hashin, Shtrikman 1962). Les bornes de Hashin et Shtrikman sont beaucoup plus rapprochées que celles décrites par les modèles de Reuss et Voigt (Annexe III.4).

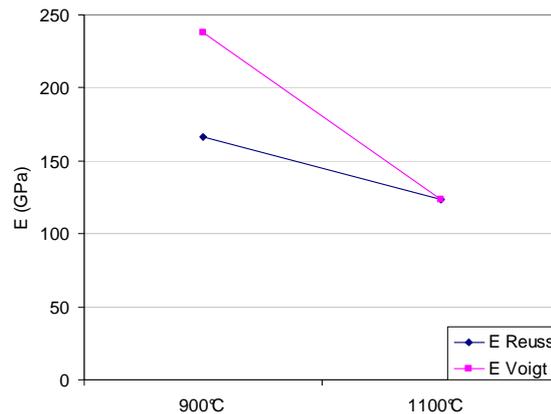
Dans notre cas, les différents matériaux présentent, dans le domaine de température 900°C-1100°C, des taux de porosité ouverte similaires (variation comprise entre 1% et 2% entre 900 et 1100°C), et de plus pour chacun de ces matériaux la taille des pores est similaire quelle que soit l'alumine utilisée, comme nous l'avons vu au paragraphe III.2.3. Nous utiliserons donc pour la suite, les modèles de Voigt et Reuss, donc sans tenir compte des éléments de microstructure, telle que la porosité.

Prenons l'exemple du matériau CAh-PFR-boehmite à la température de 900°C et 1100°C, dans le Tableau III-8 ci-après, sont répertoriées les fractions massiques et

volumiques des phases en présence dans ce matériau à 900°C et 1100°C. En utilisant le modèle de Reuss et de Voigt et à partir des valeurs de modules d'élasticité connues (Tableau III-7), nous avons calculé les modules d'élasticité du matériau CAh-PFR-boehmite à 900°C et 1100°C, qui sont donnés dans ce tableau également, et représentées sur la Figure III-46.

Phase	900°C				1100°C			
	A	CA <sub>2</sub>	CA	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	A	CA <sub>2</sub>	CA	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>
Fraction massique (%)	40	0	47	13	17	62	20	1
Fraction volumique (%)	33	0	51	16	13	66	21	0
E <sub>Reuss</sub> composé (GPa)	156				135			
E <sub>Voigt</sub> composé (GPa)	216				161			

**Tableau III-8 : Composition massique, volumique et module d'élasticité du composé CAh-PFR-boehmite à 900°C et 1100°C**



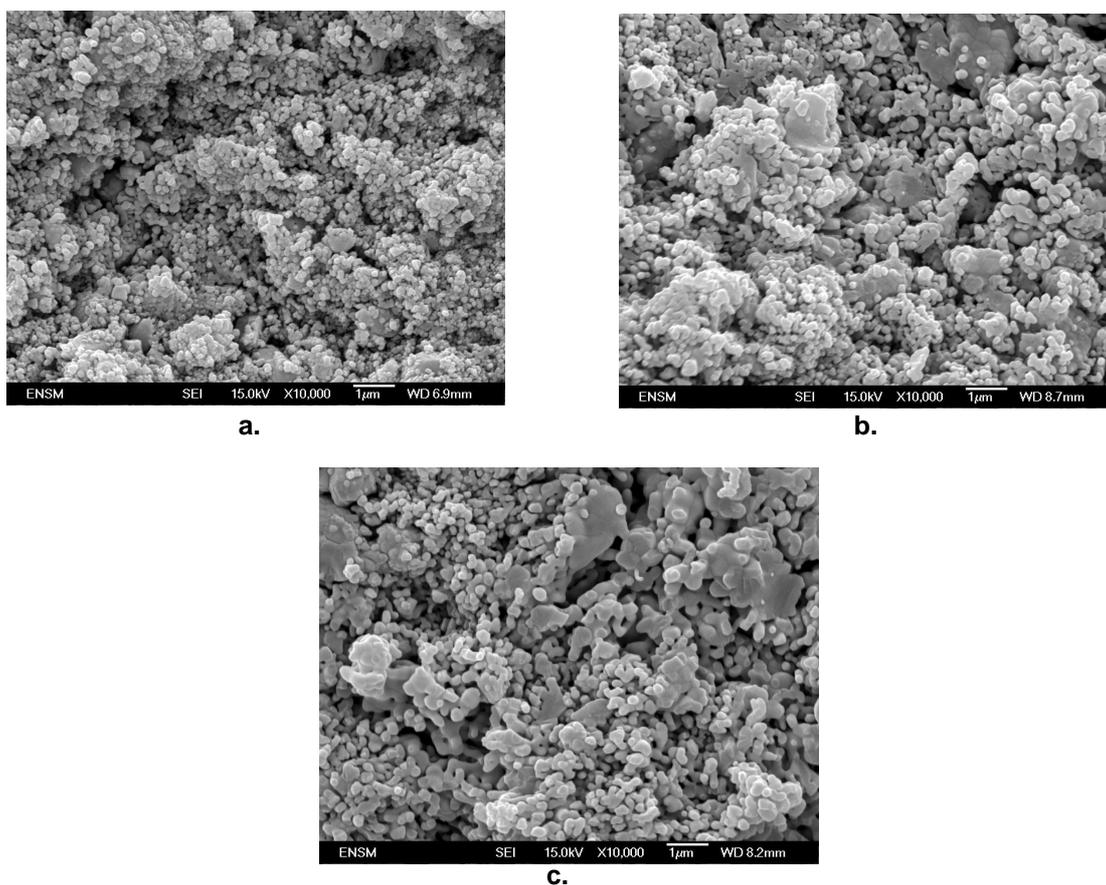
**Figure III-46 : Evolution du module d'élasticité (bornes inférieure et supérieure) du matériau CAh-PFR-boehmite en fonction de la température**

Le calcul des bornes inférieure et supérieure du module d'élasticité du matériau CAh-PFR-boehmite à 900°C et 1100°C montre qu'en augmentant la température, le module d'élasticité du matériau tend à diminuer. La formation de la phase CA<sub>2</sub> ne s'accompagne pas d'après ce modèle d'une augmentation du module (166 GPa à 900°C et 123 GPa à 1100°C), puisqu'elle consomme de l'alumine dont le module d'élasticité est beaucoup plus élevé que les autres phases en présence. Or, nous observons une augmentation des propriétés mécaniques lors de la formation de la phase CA<sub>2</sub>, ce qui est contradictoire avec cette évolution théorique du module. Nous allons donc émettre l'hypothèse que l'accroissement de la résistance est dû à un effet de « consolidation » du matériau par frittage réactif, ce que nous expliciterons dans le paragraphe suivant.

III.4.3.2 A partir de considérations microstructurales

Dans notre cas, les formations de phases caciques ont lieu entre 900°C et 1100°C par diffusion des ions calcium des phases riches en calcium vers l'alumine ou vers les aluminates de calcium moins riches en calcium. Ce phénomène se traduit par des légers retraits et des dilatations dus respectivement à la formation de la phase CA et de la phase CA<sub>2</sub> dans ce domaine de température mais sans densification (Figure III-10). A partir de 1100°C, le taux de porosité commence à diminuer, le phénomène de densification dû au frittage apparaît alors.

Pour mettre en évidence l'effet de la formation des phases sur le  $\sigma_f$ , nous avons observé des matériaux frittés à des temps courts à différentes températures. Les microstructures du matériau CAh-P152 ont été étudiées à différentes températures, à 1050°C, 1150°C et 1250°C, comme présentées respectivement sur les Figure III-47.a, b, et c.



**Figure III-47 : Observations microstructurales du matériau CAh-P152, aux températures 1050°C (a.), 1150°C (b.), et 1250°C (c.), avec un palier de 17 minutes**

Cette étude de microstructure est réalisée afin de pouvoir associer une composition en phase CA<sub>2</sub> à un type particulier de microstructure pouvant expliquer l'augmentation de

tenue mécanique. Le palier de température pour chacune des températures est de 17 minutes pour faire la corrélation entre les compositions en phase  $CA_2$  obtenues lors des essais de DRX à chaud (Tableau III-9) et les microstructures associées à ces teneurs en phase  $CA_2$ .

	1050°C	1150°C	1250°C
% massique $CA_2$	0	31	84
Taux de porosité (%)	46,5 ± 0,2	42,4 ± 0,3	39,8 ± 0,2

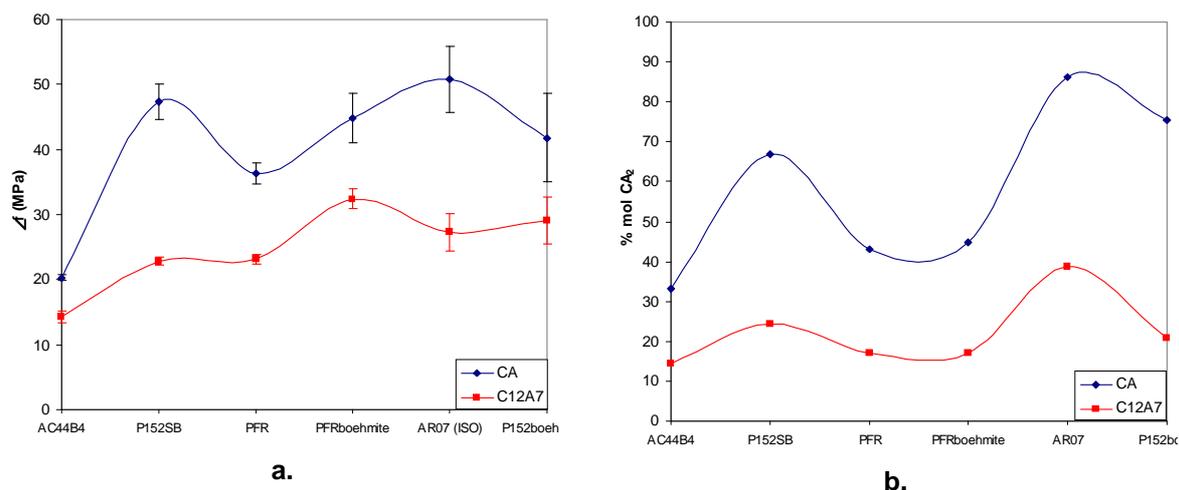
**Tableau III-9 : Teneur massique en phase  $CA_2$  formée pour la matériau CAh-P152, à 1050, 1150, et 1250°C (palier de 17 minutes)**

On voit clairement que la composition riche en  $CA_2$  correspond à une microstructure de type vermiculé. Les deux premières microstructures à 1050°C et 1150°C, ont des taux de porosité ouverte respectifs autour de 46 et 42%, la température de 1150°C correspond à la première étape du frittage réactif dit en « phase solide » au cours de laquelle on peut supposer la formation de liens entre les grains en contact, et l'apparition de cous entre les grains, sans densification importante. C'est lors de cette étape que les ions  $Ca^{2+}$  commencent à diffuser vers l'alumine dans les aluminates riches en chaux, d'où la formation de la phase  $CA_2$  à cette température. Rappelons qu'à cette étape, une faible quantité de liquide est formée, qui au niveau local, peut jouer aussi un rôle de « collage » entre les grains. En conclusion, la consolidation du matériau passe par une évolution des phases qui permet des pontages (solide-solide et/ou par l'intermédiaire d'une phase liquide) entre grains, aboutissant à haute température à une structure vermiculaire de grains enchevêtrés. A 1250°C, cette formation de phase s'accroît et la microstructure devient homogène. De plus à cette température, le taux de porosité est plus faible, les pores restent ouverts en prenant une forme cylindrique (canaux). La densification, correspondant à la deuxième étape du frittage, a débuté.

### III.5 Complément : influence de la composition du clinker sur les propriétés mécaniques

#### III.5.1 Comparaison CAh- $C_{12}A_7$ h :

Les figures suivantes (Figure III-48.a et b) représentent respectivement les résistances à la flexion, et les concentrations molaires en phase  $CA_2$  pour chacun des mélanges fabriqués à partir de clinker CAh et  $C_{12}A_7$ h traités à 1100°C pendant un palier de six heures.



**Figure III-48 : Résistance à la flexion (a) et concentration molaire en  $CA_2$  (b) en fonction de l'alumine ajoutée, pour les matériaux fabriqués à partir de clinker CAh et  $C_{12}A_7$ h cuits à 1100°C (6h)**

On remarque d'une manière générale, quelle que soit l'alumine ajoutée au système, les résistances mécaniques des matériaux fabriqués avec le clinker CAh sont plus importantes que celles des matériaux fabriqués avec le clinker  $C_{12}A_7$ h, et que l'alumine influe sur la résistance mécanique.

De part leur composition initiale, les matériaux fabriqués avec  $C_{12}A_7$ h ont une composition plus faible en phase  $CA_2$  formée. En effet, à cette température l'alumine fine ajoutée au système va réagir avec la phase  $C_{12}A_7$  pour former la phase CA, la quantité d'alumine fine ajoutée nécessaire à la formation de la phase  $CA_2$  n'étant pas assez importante. En revanche, pour le clinker CAh, la formation de la phase  $CA_2$  est presque totale.

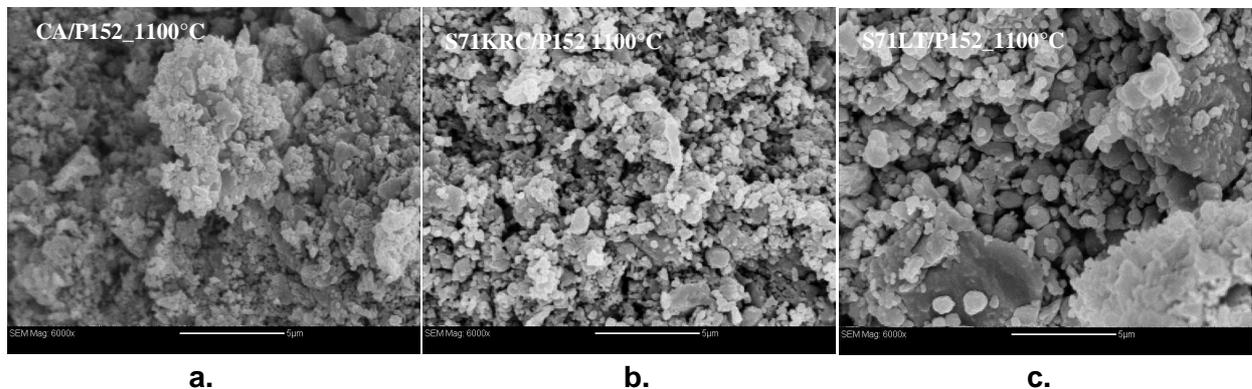
### III.5.2 Cas de l'alumine P152 avec les clinkers CAh, S71h (KRC) et S71h (LT)

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur des résultats de l'étude de l'alumine P152 avec différents clinkers de nature différente. Le tableau suivant (Tableau III-10) présente les résultats de résistances mécaniques, de taux de porosité ouverte, et les compositions molaires en phases calciques pour les mélanges réalisés avec les clinkers hydratés-déshydratés CAh, S71h (KRC) (formulation pure réalisée en laboratoire) et S71h (LT) (formulation industrielle) et l'alumine P152. On rappelle que le clinker S71 est une composition industrielle de phases calciques CA et  $CA_2$ , dont la phase majoritaire est la phase CA.

	$\sigma_f$ (Mpa)	T.P.O (%)	CA <sub>2</sub> (%mol.)	TDG	Homog.
CAh -P152	47,3	43,5	67	2	1
S71h(KRC)-P152	34,9	43,9	77,5	3	1
S71h(LT)-P152	16,4	37,6	63,3	3	0

**Tableau III-10 : Propriétés mécaniques et paramètres de microstructure des matériaux fabriqués à partir des clinkers CAh, S71h (KRC), et S71h (LT) et d'alumine P152**

D'après les données du tableau précédent, les matériaux CAh-P152 et S71h (KRC) - P152 ont des taux de porosité presque identiques et des compositions chimiques similaires, cependant on voit que la résistance mécanique du matériau CAh-P152 est quatre fois supérieure à celle du matériau S71h (LT)-P152. Les figures suivantes (Figure III-49.a, b, et c) représentent respectivement les observations microstructurales des matériaux CAh-P152, S71h (KRC)-P152 et S71h (LT)-P152. On voit que la microstructure du matériau S71h (LT)-P152 (Figure III-49.c) est beaucoup plus hétérogène et grossière que la microstructure du matériau CAh-P152. On voit également ici que la taille de grains et l'homogénéité de la microstructure sont des facteurs importants qui influent sur la tenue mécanique des matériaux.



**Figure III-49 : Observations microstructurales des matériaux CAh-P152 (a), S71h (KRC)-P152 (b) et S71h (LT)-P152 (c) à 1100°C**

Ces observations montrent, que pour les clinkers qui ont mal été hydratés, comme le S71(LT) vu dans le paragraphe II.3 du chapitre II, le fait de former du CA<sub>2</sub> en teneur importante ne suffit pas à augmenter les propriétés mécaniques. De part leur morphologie, conditionnée par leur état d'hydratation, ces clinkers ne permettent pas des conditions optimales de microstructure, car ils conduisent à des matériaux grossiers et peu homogènes.

**Résumé :**

D'une manière générale, quels que soient l'alumine et le clinker de départ constituant la phase liante du béton, l'évolution de la résistance mécanique de cette phase liante ne peut pas être reliée aux variations de taux de porosité du matériau qui sont stables dans ce domaine de température. De plus, la taille de grains et l'homogénéité ne semblent pas influencer de façon importante sur les résistances mécaniques des matériaux. Les variations de propriétés mécaniques intrinsèques de la phase liante semblent être liées aux formations des phases calciques qui s'opèrent dans ce domaine de température. En effet, l'augmentation de la résistance mécanique entre 900 et 1000°C suit l'accroissement de la proportion de phase CA formée, et suit l'accroissement de la proportion de CA<sub>2</sub> entre 1000 et 1100°C alors que les taux de porosité ouverte n'évoluent pas dans le domaine de température 900-1100°C. Les contraintes à rupture des matériaux semblent d'autant plus importantes que la quantité de phase CA formée est élevée entre 900 et 1000°C, et que la quantité de CA<sub>2</sub> est élevée entre 1000 et 1100°C.

Comme nous l'avons évoqué plus haut, cette consolidation est due au frittage réactif qui permet une consolidation et une faible densification du système.

Nous avons ici mis en exergue les paramètres de microstructure à prendre en compte pour optimiser la tenue mécanique de la phase liante. Les résultats expérimentaux de chacun des matériaux ont été traités statistiquement dans la partie suivante à l'aide de matrices à coefficients de corrélation, pour confirmer et présenter de manière synthétique les corrélations des paramètres de microstructure sur le paramètre contrainte en rupture en flexion 3 points. Cette analyse permet de dégager séparément les effets de chaque paramètre, en utilisant les données portant sur les matériaux.

### **III.6 Etude statistique (matrices à coefficients de corrélation)**

Tous les résultats expérimentaux obtenus pour chacun des matériaux, classés dans un tableau (Annexe III.5), ont été traités statistiquement afin d'identifier quels paramètres de microstructure ont un effet important sur la contrainte à rupture, et de les classer.

A partir du tableau précédent, le tracé de  $\sigma_f$  en fonction de chacun des paramètres suivants a été effectué : taux de porosité ouverte, quantité de phases (CA<sub>2</sub>, CA, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), homogénéité et taille de grains (Figure III-50 à Figure III-53). Les valeurs d'homogénéité et de taille de grains sont des valeurs qualitatives établies selon une échelle de 0 à 6 pour l'homogénéité et de 0 à 3 pour la taille de grains, par rapport aux observations

microstructurales réalisées. La régression linéaire de chacune des courbes a également été tracée.

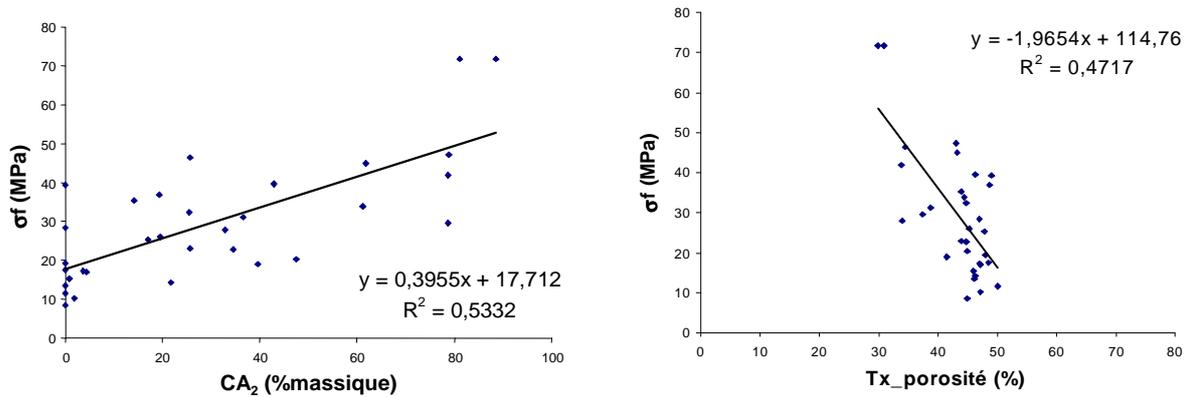


Figure III-50 : Courbes de résistance mécanique en flexion ( $\sigma_f$ ) en fonction de  $CA_2$  (% massique) et du taux de porosité ouverte (%)

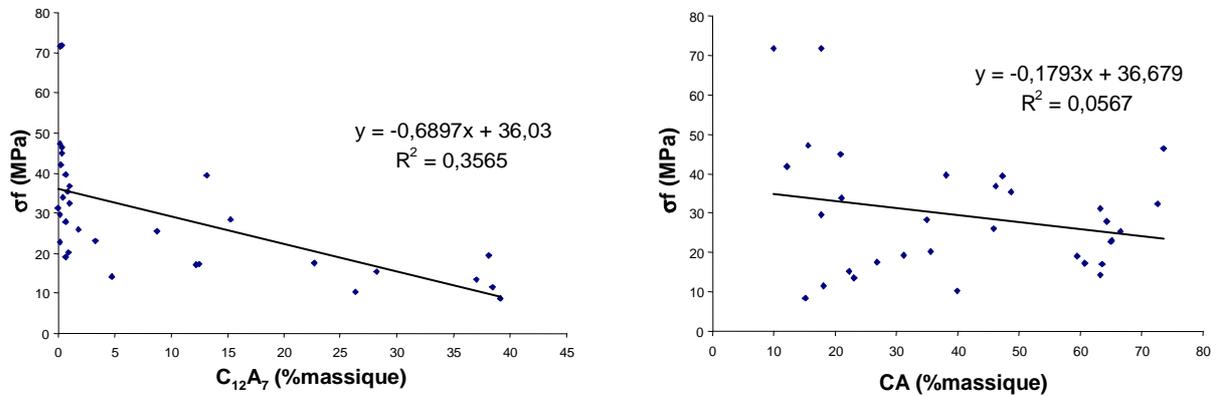


Figure III-51 : Courbes de  $\sigma_f$  en fonction de  $C_{12}A_7$  (% massique) et CA (% massique)

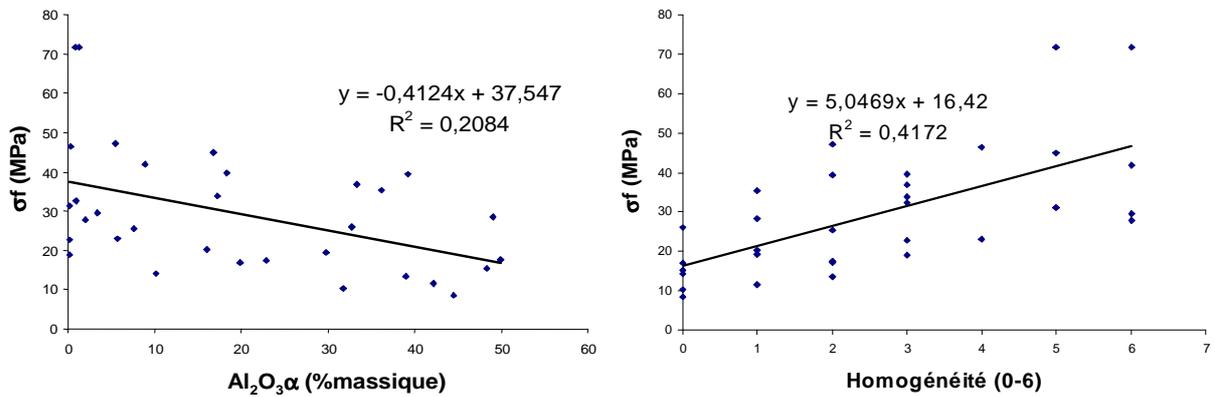


Figure III-52 : Courbes de  $\sigma_f$  en fonction de  $Al_2O_3$  (% massique) et homogénéité (0-6)

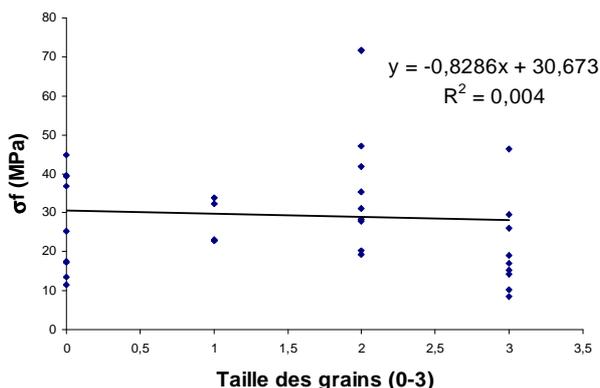


Figure III-53 : Courbe de  $\sigma_f$  en fonction de la taille de grains (0-3)

Les points sont très dispersés dans certains cas, mais nous pouvons distinguer une tendance linéaire, ce qui permet d'utiliser les matrices à coefficients de corrélation. En effet, ces matrices sont utilisées dans le cas où chaque individu, ici les matériaux, possède plusieurs valeurs de paramètres (taux de porosité ouverte, quantités de phases en présence, homogénéité et taille de grains).

L'intérêt principal du coefficient de corrélation est de visualiser l'ensemble des corrélations positives, négatives ou de l'absence de corrélation des différents paramètres entre eux, que l'on notera ici  $X_i$ .

Le coefficient de corrélation, noté  $\rho$ , des variables  $X_1$  et  $X_2$  est noté (avec  $\sigma$  l'écart-type) :

$$\rho = \frac{\text{cov}(X_1, X_2)}{\sigma(X_1)\sigma(X_2)} \quad \text{Équation III-5}$$

La valeur de  $\rho$  est toujours comprise entre  $-1$  et  $1$ .

$0,5 < \rho < 1$  : corrélation linéaire positive

$-1 < \rho < -0,5$  : corrélation linéaire négative

$-0,5 < \rho < 0,5$  : absence de corrélation linéaire

Deux variables dont le coefficient de corrélation a une valeur proche de 0 sont dites décorréliées. En l'absence de certitude sur la linéarité de la relation entre  $X_1$  et  $X_2$ , il n'est pas possible de tirer de conclusion d'une faible valeur du coefficient de corrélation. Le tableau suivant (Tableau III-11) représente la matrice à coefficients de corrélation réalisée avec les deux clinkers CAh et  $C_{12}A_7$ h confondus :

	$\sigma_f$	T.P.O	CA <sub>2</sub>	CA	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	Homog.	TDG
$\sigma_f$ (MPa)	1	-0,69	0,73	-0,24	-0,60	-0,46	0,65	-0,06

Tableau III-11 : Matrice à coefficients de corrélation (avec les deux clinkers)

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, on observe que l'homogénéité et la teneur en phase  $CA_2$  ont un effet positif sur la tenue mécanique ( $\rho > 0,5$ ). La présence de  $C_{12}A_7$  et le taux de porosité ouverte ont un effet négatif sur le module de rupture ( $\rho < -0,5$ ).

Cette analyse statistique conforte les hypothèses émises précédemment quant à l'effet respectivement négatif et positif du  $C_{12}A_7$  et du  $CA_2$  sur  $\sigma_f$ .

La même démarche a ensuite été réalisée, mais cette fois par clinker. Les tracés de la résistance mécanique en flexion en fonction des différents paramètres pour les clinkers CAh et  $C_{12}A_7$ h sont présentés respectivement en Annexes III.6 et III.7. Les courbes obtenues sont à tendance linéaire, les matrices à coefficients de corrélation ont donc été calculées et sont présentées en Annexe III.8, les premières colonnes étant respectivement présentées dans les Tableau III-12.a et Tableau III-12.b pour les clinkers CAh et  $C_{12}A_7$ h.

a.		b.	
	$\sigma_f$ (MPa)		$\sigma_f$ (MPa)
$\sigma_f$ (MPa)	1	$\sigma_f$ (MPa)	1
Tx porosité (%)	-0,74	Tx porosité (%)	-0,72
$CA_2$	0,66	$CA_2$	0,62
CA	-0,41	CA	0,71
$C_{12}A_7$	-0,54	$C_{12}A_7$	-0,67
$Al_2O_3 \alpha$	-0,68	$Al_2O_3 \alpha$	-0,75
Homogénéité	0,66	Homogénéité	0,66
Taille de grains	-0,07	Taille de grains	0,04

Tableau III-12 : Premières colonnes des matrices de corrélation pour le clinker CAh (a) et le clinker  $C_{12}A_7$ h (b)

D'une manière générale, l'homogénéité et la phase  $CA_2$  ont un effet positif sur le  $\sigma_f$ , alors que la présence de  $C_{12}A_7$  et le taux de porosité ouverte semblent avoir un effet négatif d'après la valeur des coefficients de corrélation de la première colonne des deux matrices. En effet, nous avons vu précédemment que les formations des phases étaient à l'origine d'une consolidation du système dans ce domaine de température. Donc les mélanges contenant plus de  $C_{12}A_7$ , c'est-à-dire les mélanges moins réactifs, ont des tenues mécaniques moindres.

Pour le clinker CAh, la phase en présence CA a un effet négatif sur le  $\sigma_f$  car la formation de phase  $CA \rightarrow CA_2$  provoque une augmentation de  $\sigma_f$ . Et en ce qui concerne le clinker  $C_{12}A_7$ h, la phase CA a cette fois un effet positif sur le  $\sigma_f$  car la formation  $C_{12}A_7 \rightarrow CA$  provoque elle aussi une augmentation de  $\sigma_f$ ; c'est pourquoi il est plus adéquat de distinguer les deux clinkers dans cette étude. Dans les deux cas, la taille des grains ne semble pas influencer le  $\sigma_f$ , par contre l'homogénéité de la microstructure est un facteur important.

Les résultats obtenus dans cette étude, quant à l'effet négatif du  $C_{12}A_7$  et positif de l'homogénéité et du  $CA_2$  sur le  $\sigma_f$ , confortent les résultats.

### III.7 Conclusion relations Microstructure-Propriétés Mécaniques

Cette deuxième partie de l'étude nous a permis de mettre en avant les paramètres de microstructure à prendre en compte quant à l'optimisation de la résistance mécanique de la phase liante. Pour cela, nous avons considéré un panel de matériaux issus de conditions d'élaboration différentes : clinker initial, aluminés, température de cuisson. Ces matériaux présentent des microstructures différentes par le degré d'homogénéité, la taille de grains, la porosité et la composition en aluminates de calcium à chaque température. Nous avons vu dans un premier temps, que les résistances mécaniques augmentaient avec la température quelle que soit l'alumine choisie. En identifiant les paramètres de microstructure qui ont une influence sur les tenues mécaniques, nous avons montré que le comportement mécanique des matériaux ne s'expliquait pas totalement à partir de leurs taux de porosité, de leur taille de grains et de leur degré d'homogénéité respectifs. L'étude de la formation des phases calciques qui s'opère dans ce même domaine de température nous a permis de mettre en avant l'importance de ces formations de phase sur la tenue mécanique. En effet, ces matériaux en température se consolident par le phénomène de frittage réactif, c'est-à-dire que le traitement thermique permet, d'une part de former un nouveau composé chimique, et d'autre part de densifier ce nouveau matériau. Dans notre cas, les formations des phases ont lieu entre 900°C et 1100°C, et ce n'est que vers 1200°C que les densifications dues au frittage apparaissent. Dans le domaine 900°C-1100°C, les phases se forment par diffusion des ions calcium vers les grains d'alumine ou vers les grains d'aluminates de calcium plus riches en alumine, l'augmentation des propriétés mécaniques se fait donc vraisemblablement par formation de cols et/ou « collage » des grains par un liquide lié aux impuretés des phases.

## IV. Modèles prévisionnels

---

L'objectif de ce chapitre était la compréhension de l'influence des paramètres du système « phase liante », en particulier liée à l'alumine, de façon à orienter d'un point de vue industriel, le choix de celle-ci. Dans ce chapitre où le critère résistance mécanique de la phase liante est choisi, nous avons donné une analyse des relations « Elaboration–Microstructures -Propriétés » en fonction des paramètres de l'alumine, du clinker, et de la température de traitement thermique. Dans cette dernière partie du chapitre, nous proposons des modèles simples (linéaires) pour relier tous les paramètres possibles au sein

du tryptique « Process- Microstructure- Résistance mécanique », modèles permettant l'extra/intrapolation de nos résultats, ce qui pourra aider d'un point de vue industriel au choix de nouvelles alumines dans l'optimisation des propriétés.

Tous ces résultats expérimentaux ont été traités statistiquement, avec un logiciel d'analyse statistique nommé « R », en utilisant des régressions linéaires à variables multiples. Le langage R est un langage de programmation et un environnement mathématique utilisés pour le traitement de données et l'analyse statistique. Des modèles statistiques ont été tirés de cette étude, permettant d'identifier des relations reliant les paramètres d'élaboration, de microstructure, et de propriétés mécaniques, comme le montre la tableau suivant (Tableau III-13). L'étude a porté essentiellement sur les clinkers hydratés et déshydratés, CAh et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h.

ELABORATION		MICROSTRUCTURE		PROPRIETES MECANQUES
		Taux porosité ouverte		
Température		Phase CA <sub>2</sub>		
BET	↔	Phase C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	↔	σ <sub>f</sub>
Impuretés		Taille des grains		
		Homogénéité		

**Tableau III-13 : Schéma Relations Elaboration – Microstructure - Propriétés mécaniques**

Plusieurs modèles ont été établis et sont divisés en deux groupes, le premier groupe correspond aux modèles « Microstructure – Propriétés mécaniques », et le deuxième groupe concerne les modèles « Elaboration – Propriétés mécaniques ».

## IV.1 Relations Microstructure –Propriétés mécaniques

### IV.1.1 Matériaux fabriqués à partir de clinker CAh

Le logiciel, après analyse des résultats, nous a conduit à une relation à variables multiples de premier ordre, reliant les paramètres de microstructure, tels que la teneur molaire en phase CA<sub>2</sub> et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et l'interaction taux de porosité ouverte et phase CA<sub>2</sub>, au paramètre de propriété mécanique (contrainte à rupture). Pour le clinker CAh, un modèle pertinent a été déterminé, reliant la résistance mécanique et les paramètres de propriétés mécaniques et de microstructure, mais tout en prenant en compte un paramètre d'élaboration, la température de traitement. La relation déterminée est la suivante :

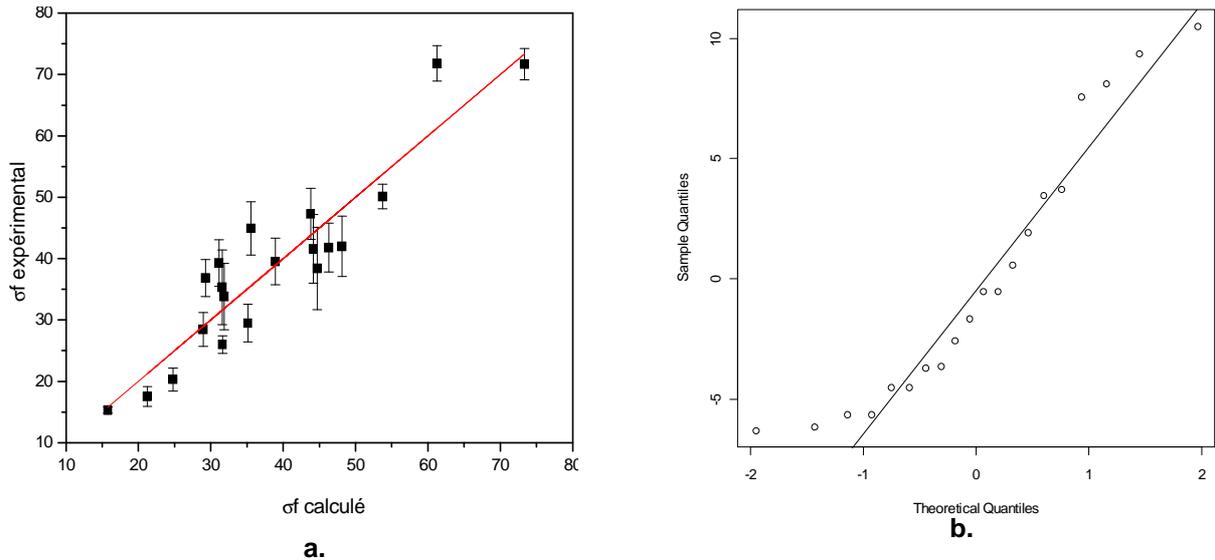
$$\sigma_f = 209 - 0,18.[T] + 2,5.[CA_2] - [C_{12}A_7] - 0,05.[TPO : CA_2] \quad \text{Équation III-6}$$

Où T, CA<sub>2</sub>, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, TPO, sont respectivement la température (°C), la concentration molaire en phase CA<sub>2</sub> (%), la concentration molaire en phase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (%), et le taux de porosité ouverte (%). Les valeurs des coefficients et les écarts-types sont présentés dans le tableau suivant (Tableau III-14), ainsi que l'indice de signification de chacun de ces paramètres :

	Intercept	T	CA <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	TPO : CA <sub>2</sub>
Coefficients	209	-0,18	2,5	-1,04	-0,046
Ecart-type	36,4	0,03	0,34	0,20	0,01
Indice signification	***	***	***	***	***

**Tableau III-14 : Tableau regroupant les valeurs des coefficients du modèle, les écart-types et indices de signification des paramètres (Signif. Codes : 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1)**

Le coefficient de détermination de cette régression est de 0,83. Ce coefficient est un indicateur spécifique simple de la variance du modèle, qui s'approche de 1, au plus le modèle est pertinent. En revanche, il ne permet pas de savoir si le modèle est statistiquement juste pour expliquer les valeurs de « y ». Pour déterminer si le modèle est pertinent, il faut étudier les résidus. Si l'hypothèse du modèle linéaire est validée, les résidus ne devraient pas montrer d'irrégularité, et être centrés sur la valeur 0. Pour cela, il faut donc tracer les résidus contre chaque prédicteur, et tracer les résidus contre la réponse estimée. Les résidus doivent également être normaux (tracé de la droite de Henry). Tous les tracés des résidus sont présentés en Annexe III.9, et sont tous centrés sur 0. Les figures suivantes (Figure III-54.a et Figure III-54.b) représentent respectivement le tracé des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées, et le tracé de la droite de Henry. La droite de Henry met en relation les valeurs observées des résidus (abscisses) avec des valeurs y construites sous l'hypothèse que la distribution des résidus est normale. Idéalement, on doit avoir l'identité, c'est-à-dire tous les points du graphe situés sur la droite y=x. Ici, le résultat est assez satisfaisant, encore qu'un très léger biais apparaît aux valeurs extrêmes (Figure III-54.b).



**Figure III-54 : Tracé des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées (a) et tracé de la droite de Henry (b) pour le clinker CAh**

D'après l'étude des résidus, et le tracé des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées dont la régression linéaire s'approche de l'équation «  $y=x$  », on voit que le modèle de régression linéaire proposé peut être validé. Ce modèle peut donc être utilisé pour faire des prévisions à partir de matériaux fabriqués à partir de clinker CAh, en connaissant les paramètres de microstructure, tels que le taux de porosité, et les teneurs en phase  $CA_2$  et  $C_{12}A_7$ .

A partir de ce modèle, et en fixant un certain nombre de paramètres, nous avons créé des abaques (Figure III-55), permettant ainsi la lecture des propriétés en fonction des paramètres de microstructure influant. On voit sur ce graphique, qu'à température fixée ( $T=1100^\circ\text{C}$ ), le taux de porosité ouverte et la concentration molaire de la phase  $CA_2$  ont une influence sur la tenue mécanique. En effet, les microstructures conduisant à un faible taux de porosité ouvrent une tenue mécanique importante. De plus, à taux de porosité fixé, il y a une influence positive de la teneur en  $CA_2$ .

Les Figure III-56.a, b, c, et d représentent les abaques reliant la contrainte à rupture aux concentrations molaires en phase  $C_{12}A_7$  et  $CA_2$ , pour des taux de porosité de 30% (Figure III-56.a), 35% (Figure III-56.b), 40% (Figure III-56.c) et de 45% (Figure III-56.d), et pour  $T = 1100^\circ\text{C}$ . On voit qu'à température et taux de porosité ouverte fixés, il existe une influence positive de la phase  $CA_2$ , et négative de la phase  $C_{12}A_7$ . Ces résultats illustrent les conclusions émises précédemment, quant à l'effet positif de l'évolution des phases calciques sur la tenue mécanique, et négatif du taux de porosité. Ces abaques nous permettent donc de prédire l'évolution de la tenue mécanique de la phase liante du béton, selon la température à laquelle est porté le système, à partir des paramètres de microstructure, comme le taux de porosité ouverte et la quantité en phases  $C_{12}A_7$  et  $CA_2$  formées.

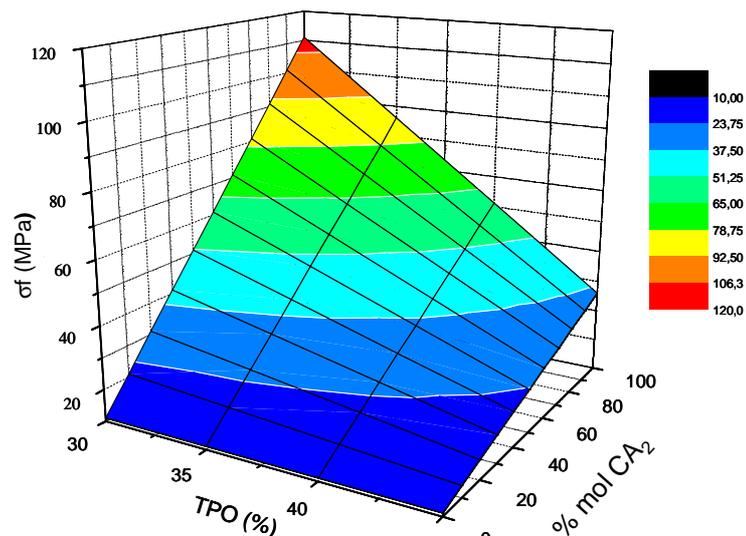


Figure III-55 : Abaques, graphique représentant la contrainte à rupture, en fonction du taux de porosité ouverte et de la concentration molaire en  $CA_2$ , pour  $T=1100^\circ C$

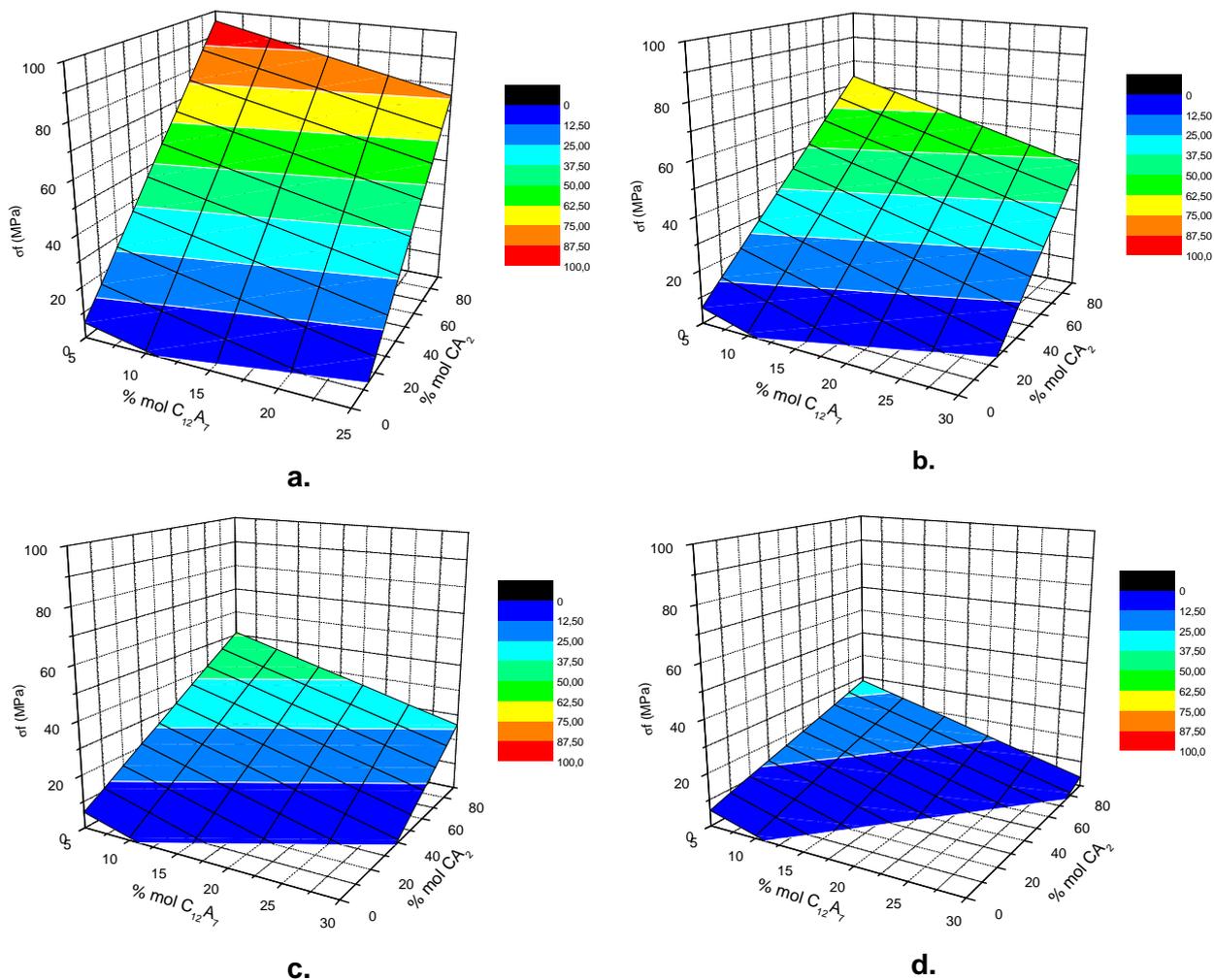


Figure III-56 : Abaques représentant le  $\sigma_f$ , en fonction de la concentration molaire en  $CA_2$  et  $C_{12}A_7$ , pour des taux de porosité de 30% (a), 35% (b), 40% (c), et 45% (d), et pour  $T = 1100^\circ C$

**IV.1.2 Matériaux fabriqués à partir de clinker C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h**

La même démarche a été utilisée pour les matériaux fabriqués à partir de clinker C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h. Un modèle pertinent a été déterminé, reliant les paramètres de propriétés mécaniques et de microstructure, mais tout en prenant en compte un paramètre d'élaboration, la surface spécifique de l'alumine de départ. La relation déterminée est la suivante :

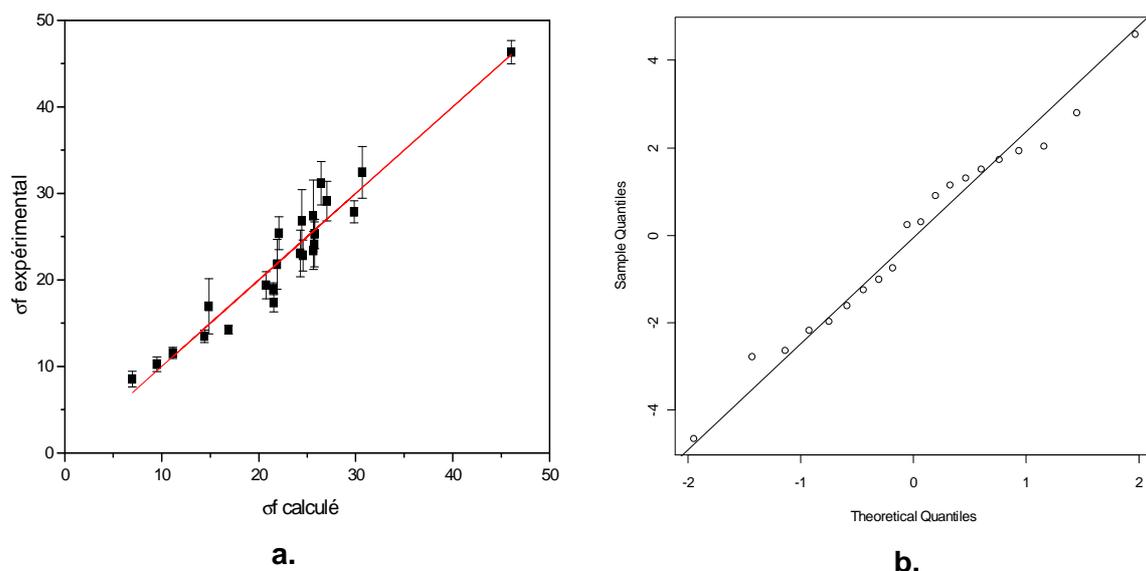
$$\sigma_f = 59 - 0,7.[TPO] - 0,3.[C_{12}A_7] - 2,6.[TDG] + 0,06.[TDG : BET] \quad \text{Équation III-7}$$

où TPO, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, TDG, BET, sont respectivement le taux de porosité ouverte (%), la concentration molaire en phase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (%), la taille de grains (0-3), et la surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) de l'alumine ajoutée. Les valeurs des coefficients et les écarts-types sont présentés dans le tableau suivant (Tableau III-15), ainsi que l'indice de signification de chacun de ces paramètres :

	Intercept	TPO	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	TDG	TDG : BET
Coefficients	59,3	-0,72	-0,31	-2,6	0,06
Ecart-type	7,7	0,16	0,04	0,48	0,01
Indice de signification	***	***	***	***	***

**Tableau III-15 : Tableau regroupant les valeurs des coefficients du modèle, écart-types et indices de signification des paramètres (Signif. Codes : 0 '\*\*\*\*' 0.001 '\*\*\*' 0.01 '\*\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1)**

Le coefficient de détermination de cette régression est de 0,92. Comme précédemment pour déterminer si le modèle est pertinent, il est nécessaire de montrer la régularité et la linéarité des résidus. Les tracés des résidus contre chaque prédicteur et contre la réponse estimée sont présentés en Annexe III.10, et semblent réguliers et centrés sur la valeur 0. Les figures suivantes (Figure III-57.a et Figure III-57.b) représentent le tracé des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées, et le tracé de la droite de Henry.



**Figure III-57 : Tracé des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées (a) et tracé de la droite de Henry (b) pour le clinker  $C_{12}A_7h$**

D'après l'étude des résidus, on peut confirmer la pertinence du modèle établi, qui nous permet de prédire les valeurs de tenue mécanique des matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7h$ .

De la même manière que pour le clinker CAh, à partir de ce modèle, et en fixant un certain nombre de paramètres, nous avons créé des abaques (Figure III-58.a, b, c, et d), permettant ainsi la lecture des propriétés en fonction des paramètres de microstructure influents. Les figures suivantes représentent la contrainte à rupture des matériaux en fonction de la teneur molaire en  $C_{12}A_7$  et en fonction de la surface spécifique de l'alumine choisie, pour une taille de grains fixée à 1, avec des taux de porosité fixés respectivement à 35% et 45% pour les Figure III-58.a et b, et une taille de grains fixée à 3, avec des taux de porosité de l'ordre de 35 % et 45% respectivement pour les Figure III-58.c et d. D'après la Figure III-58.a, à taille de grains et taux de porosité fixés, on voit que la concentration molaire de la phase  $C_{12}A_7$  et la surface spécifique de l'alumine ont une influence sur la tenue mécanique. En effet, les matériaux conduisant à une concentration molaire en  $C_{12}A_7$  faible et composés d'une alumine de surface spécifique élevée privilégient une tenue mécanique importante. De plus, à taille de grains fixée (Figure III-58.a et b), on constate une influence négative du taux de porosité. Et, à taux de porosité fixé, on montre également une influence positive d'une taille de grains fine de la microstructure finale (Figure III-58.b et d).

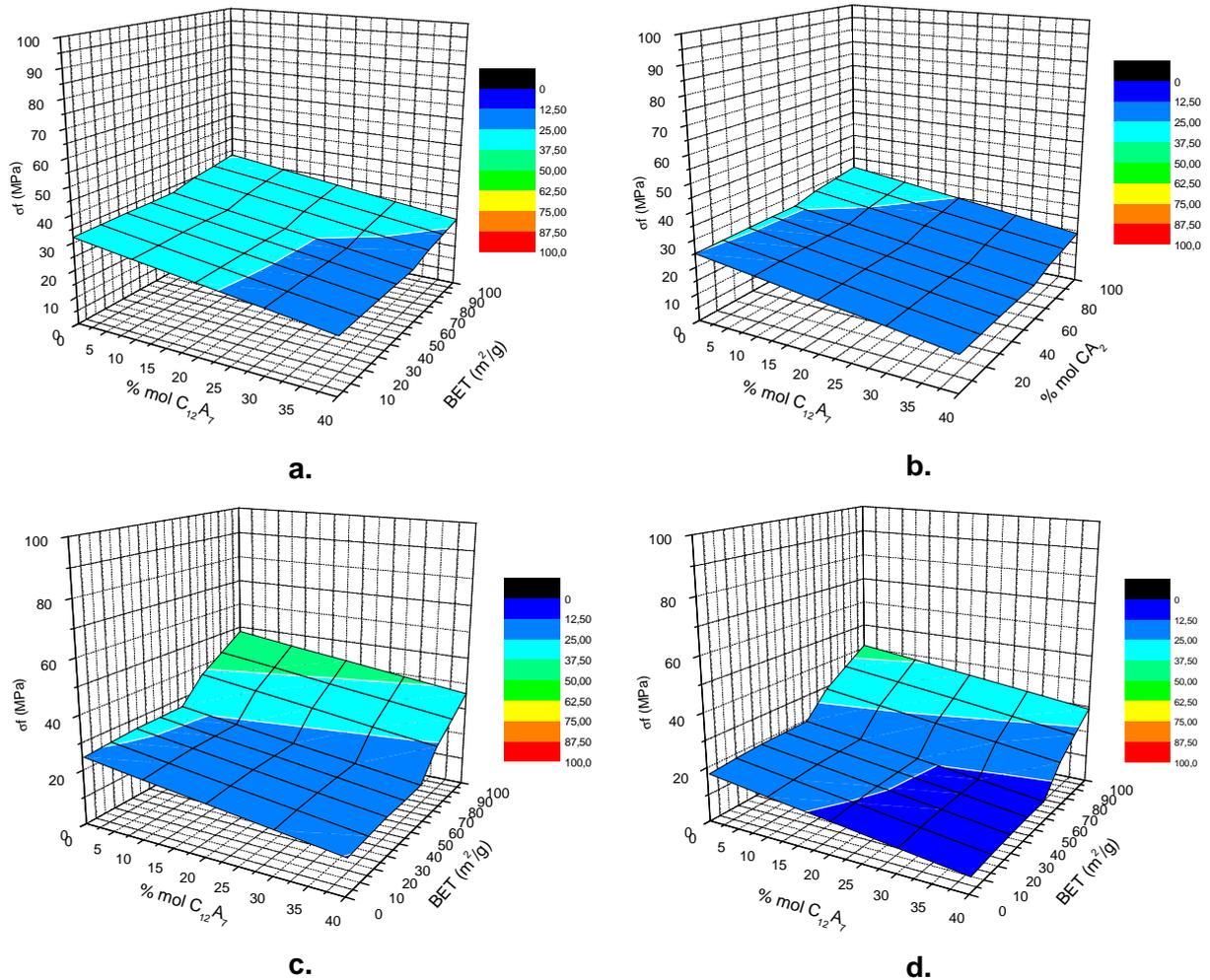


Figure III-58 : Abaques représentant la contrainte à rupture, en fonction de la concentration molaire en phases  $C_{12}A_7$  et de la BET de l'alumine, pour une taille de grain fine de l'ordre de 1 avec des taux de porosité de 35% (a), 45%(b), et pour une taille de grains de l'ordre de 3, avec des taux de porosité de 35%(c), et de 45%(d)

### IV.1.3 Validations expérimentales

Une validation expérimentale a été effectuée pour chacun des modèles présentés précédemment. En effet, avec les clinkers CAh et  $C_{12}A_7$ h, nous avons réalisé de nouveaux mélanges avec de nouvelles aluminés, pour comparer les valeurs de  $\sigma_f$  expérimentales avec celles calculées à partir de ces modèles.

#### IV.1.3.1 Cas du clinker CAh

Pour le clinker CAh, l'alumine utilisée pour la validation est également une alumine, nommée C, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau III-16 :

	BET (m <sup>2</sup> /g)	Na <sub>2</sub> O(ppm)	SiO <sub>2</sub> (ppm)	CaO (ppm)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)
Alumine C	9	600	680	160	150

**Tableau III-16 : Caractéristiques de l'alumine C**

Le mélange CAh-C a été réalisé à partir de cette alumine et du clinker CA hydraté-déshydraté, dans les mêmes proportions que les matériaux précédents, et traité thermiquement à la température de 1100°C, pendant un palier de six heures. Les paramètres de microstructure mesurés pour ce matériau, ainsi que la contrainte à rupture expérimentale et calculée à partir de l'équation III-6 sont présentés dans le tableau suivant (Tableau III-17) :

	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (%mol)	CA <sub>2</sub> (%mol)	TPO (%)	σ <sub>f</sub> exp. (MPa)	σ <sub>f</sub> calculé (MPa)
CAh-C	0	82,2	41,8	<b>42,1 ± 3,2</b>	<b>44,6</b>

**Tableau III-17 : Paramètres de microstructure du matériau CAh-C, σ<sub>f</sub> expérimental et calculé à 1100°C (6h)**

La valeur de σ<sub>f</sub> établie avec le modèle est comprise dans l'écart type de la valeur du σ<sub>f</sub> expérimental. Le modèle permettant de prédire la tenue mécanique des matériaux fabriqués à partir de clinker CAh, en fonction des paramètres de microstructure, peut donc être validé.

#### IV.1.3.2 Cas du clinker C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h

Une validation expérimentale a été réalisée également pour le modèle établi à partir des matériaux fabriqués avec le clinker C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h. Le mélange d'alumine P152-boehmite a été choisi pour cette validation dans les proportions massiques suivantes P152 (75%) et boehmite (25%). Le matériau formé à partir ce mélange d'alumine et du clinker C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> hydraté-déshydraté, a été traité thermiquement à 1100°C pendant un palier de six heures. Ses caractéristiques de microstructure et les tenues mécaniques expérimentales et calculées à partir de l'équation III-7, sont présentées dans le tableau suivant (Tableau III-18) :

	BET (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (%mol)	TPO (%)	σ <sub>f</sub> exp. (MPa)	σ <sub>f</sub> calculé (MPa)
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> h-P152 (75%) -boehmite (25%)	50	0	47,1	<b>24,3 ± 2</b>	<b>26,4</b>

**Tableau III-18 : Paramètres de microstructure du matériau C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h-P152 (75%) -boehmite (25%) et σ<sub>f</sub> expérimental et calculé à 1100°C (6h)**

La valeur de  $\sigma_f$  établie avec le modèle est comprise dans l'écart type de la valeur du  $\sigma_f$  expérimental. Le modèle permettant de prédire la tenue mécanique des matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7h$ , en fonction des paramètres de microstructure, peut donc être validé.

On peut noter que pour les matériaux fabriqués à partir de clinker CAh, les paramètres de microstructure, tels que les teneurs en phase  $C_{12}A_7$  et  $CA_2$  et le taux de porosité, peuvent expliquer l'évolution de la résistance mécanique des matériaux en fonction de la température. Cependant, pour les matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7h$ , ce sont plutôt les paramètres, tels que la taille de grains et la surface spécifique de l'alumine, qui influent sur la tenue mécanique.

#### IV.2 Relations Elaboration – Propriétés mécaniques

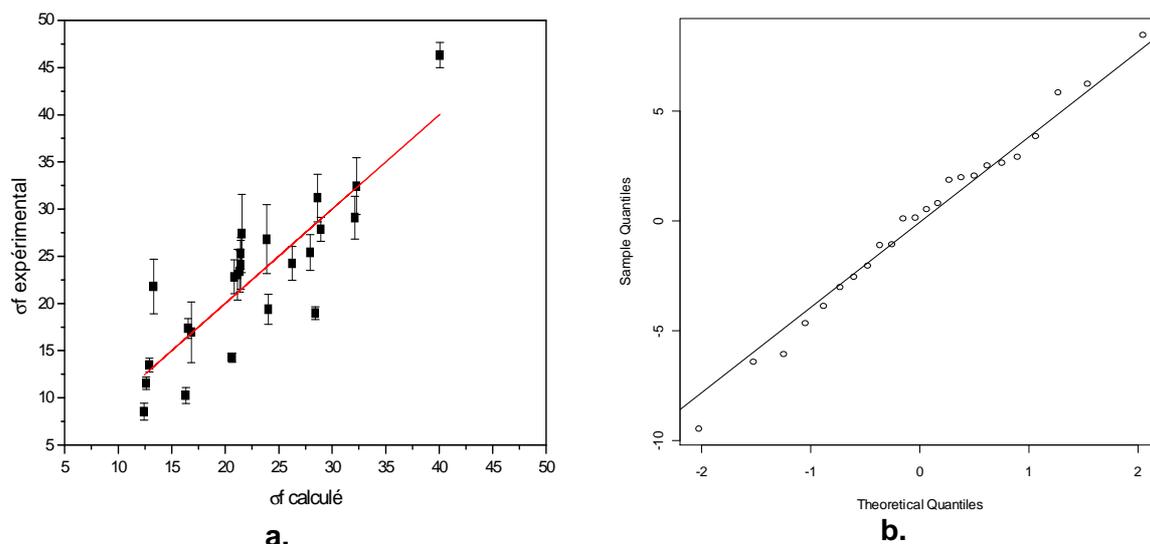
Il s'agit maintenant de déterminer des modèles reliant directement les paramètres d'élaboration au paramètre des propriétés mécaniques. Nous avons essayé au préalable de relier les paramètres d'élaboration aux paramètres de microstructure, mais de part le degré trop important de l'influence de la température, l'effet des autres paramètres est masqué. Le classement des données par température, ne nous permet pas de déterminer d'équation, de part le nombre d'échantillons pas assez important.

L'étude statistique en vue de déterminer une relation directe entre les paramètres d'élaboration et de propriétés mécaniques pour les matériaux, n'a pu s'appliquer qu'aux matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7h$ , car le panel de matériaux fabriqués à partir de clinker CAh et d'alumine, n'est pas assez important et ne nous permet pas de déterminer un modèle capable de prédire les propriétés à partir des paramètres d'élaboration pour toutes les alumines.

Cette démarche a donc été effectuée avec les matériaux fabriqués à partir du clinker  $C_{12}A_7h$  uniquement, l'équation déterminée reliant le paramètre résistance mécanique et les paramètres d'élaboration est présentée ci-dessous :

$$\sigma_f = -4,4 + 1,14 \cdot 10^{-1} \cdot [BET] + 2 \cdot 10^{-5} \cdot [T]^2 \quad \text{Équation III-8}$$

Le paramètre de contrainte à rupture dépend uniquement de la température considérée, et de la surface spécifique de l'alumine. Le traitement des résidus est présenté en Annexe III.11. Les figures suivantes (Figure III-59.a et b) représentent le tracé des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées, ainsi que le droite de Henry :



**Figure III-59 : Tracé des valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées (a) et tracé de la droite de Henry (b) pour le clinker  $C_{12}A_7h$**

Le coefficient de détermination de cette régression est de 0,80. Pour valider ce modèle, le mélange  $C_{12}A_7h-C$  a été réalisé, dans les mêmes proportions que les matériaux précédents, et traité thermiquement à la température de 1100°C, pendant un palier de six heures. Les paramètres de microstructure mesurés pour ce matériau, ainsi que la contrainte à rupture expérimentale et calculée à partir de l'équation III-8, sont présentés dans le tableau suivant (Tableau III-19) :

	T (°C)	BET	$\sigma_f$ exp. (MPa)	$\sigma_f$ calculé (MPa)
$C_{12}A_7h-C$	1100	9	<b>23,9 ± 2,2</b>	<b>21,6</b>

**Tableau III-19 : Paramètres de microstructure du matériau  $C_{12}A_7h-C$  et  $\sigma_f$  expérimental et calculé à 1100°C (6h)**

La valeur de  $\sigma_f$  établie avec le modèle est comprise dans l'écart type de la valeur du  $\sigma_f$  expérimental. Le modèle permettant de prédire la tenue mécanique des matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7h$ , directement en fonction des paramètres d'élaboration, peut donc être validé. On remarque que pour ce clinker  $C_{12}A_7h$ , l'évolution mécanique des matériaux peut s'expliquer uniquement à partir des paramètres de température et de surface spécifique de l'alumine.

Si ces modélisations ont leurs limites, et ne permettent notamment pas de modéliser l'influence des impuretés sur la réactivité de l'alumine que nous avons démontrée plus haut, nous pensons qu'elles sont un outil prédictif qui peut être utilisé, et dans des études futures perfectionné dans le cadre du choix d'une alumine.

## V. Conclusion

---

Ce chapitre nous a permis de décrire les propriétés intrinsèques des matériaux constituant la phase liante des bétons, dans le domaine de température 900-1260°C. Pour cela, nous avons dans un premier temps identifié les paramètres d'élaboration des matériaux ayant une influence sur les paramètres de microstructure et plus précisément quelles sont les caractéristiques des alumines à prendre en compte, en terme de surface spécifique, de morphologie et d'impuretés, dans l'optimisation des microstructures. De cette analyse, nous avons confirmé que les surfaces spécifiques les plus importantes des alumines permettent une meilleure réactivité au sein du système. De plus, la morphologie de l'alumine est très importante, car c'est elle qui va orienter la morphologie de la microstructure finale, les aluminates de calcium se formant par diffusion des ions calcium vers l'alumine. Outre la surface spécifique et la morphologie des alumines, les impuretés de celles-ci ont également une influence sur la réactivité avec les aluminates de calcium et sur la microstructure finale des matériaux. En effet, les alumines riches en impuretés permettent une meilleure réactivité de ces alumines, car à ces températures des phases liquides peuvent se former localement et ainsi favoriser la diffusion de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Dans un deuxième temps, nous avons déterminé l'influence des paramètres de microstructure, tels que le taux de porosité ouverte, la taille de grains, l'homogénéité et la composition en phases calciques, sur l'évolution des propriétés mécaniques de la phase liante. Cette partie de l'étude a permis de mettre en exergue, que le taux de porosité ouverte des matériaux n'est pas le seul paramètre qui permet de justifier l'évolution de tenue mécanique dans le domaine de température 900-1260°C. En effet, la nature des phases présentes en température joue un rôle déterminant dans l'évolution de ces propriétés. Pour optimiser ces tenues mécaniques dans cette gamme de température, on a montré que les phases calciques ont tout intérêt à être formées à basse température. Des mélanges d'alumine alpha avec des alumines de transition, telle que la boehmite, permettent de former les aluminates de calcium à plus basse température.

L'influence des paramètres d'élaboration et de microstructure sur la tenue mécanique, a été mise en évidence et quantifiée à l'aide d'une modélisation statistique de tous ces résultats expérimentaux. Selon le type de clinker utilisé au départ, certains paramètres d'élaboration et de microstructure ont plus ou moins d'influence sur la tenue mécanique.

D'une manière générale, quels que soient le clinker et l'alumine de la phase liante choisis au départ, on observe dans le domaine de température 900-1260°C, une évolution continue positive de la contrainte à rupture des matériaux. La chute de propriétés mécaniques du béton n'est donc pas directement liée à une chute des propriétés

intrinsèques de la phase liante. Les formations de phases, qui ont lieu au sein de la phase liante dans ce domaine de température, s'accompagnent de variations dimensionnelles importantes qui peuvent être à l'origine de fissures et de décohésion entre phase liante et agrégats d'alumine tabulaire responsables de ces chutes de propriétés.

De plus, ces interfaces phase liante/agrégats d'alumine tabulaire peuvent être le lieu de réactions chimiques. C'est pourquoi, dans le chapitre IV, nous allons maintenant nous intéresser à l'interaction de la phase liante et des agrégats d'alumine tabulaire composant le système.

## Chapitre IV : Interaction phase liante/agrégats d'alumine tabulaire

I.	Introduction.....	123
II.	Matériaux en voie sèche .....	124
II.1	Influence de l'alumine sur le comportement dilatométrique de la phase liante .....	124
II.2	Influence des impuretés de l'alumine sur l'interaction agrégat/phase liante (XPS) .....	126
II.2.1	Influence de la température .....	126
II.2.2	Répartition relative des impuretés .....	128
II.2.3	Calcul des paramètres Auger de l'élément Na .....	130
II.3	Microstructures (faciès de rupture entre phase liante et granulats d'alumine tabulaire) .....	132
II.3.1	Interface clinker- agrégat d'alumine tabulaire .....	132
II.3.2	Interphase phase liante – agrégat d'alumine tabulaire .....	134
II.4	Cohésion de l'interphase agrégat/matrice.....	135
II.5	Synthèse sur l'influence de l'alumine .....	138
II.6	Influence de la teneur en chaux de la phase liante :.....	139
II.6.1	Influence de la teneur en chaux du clinker sur l'interaction clinker/agrégat .....	139
II.6.2	Influence de la teneur en chaux du clinker sur les propriétés physico-chimiques de la phase liante .....	143
II.7	Synthèse sur l'influence de la teneur en chaux du clinker .....	149
III.	Conclusion .....	150

### I. Introduction

Après avoir étudié au chapitre précédent l'influence de l'alumine sur les propriétés en voie sèche des matériaux correspondants à une phase liante de béton réfractaire, en mettant en avant les relations entre les paramètres d'élaboration, et/ou de microstructure et les propriétés mécaniques, nous allons nous intéresser dans le chapitre qui suit à l'interaction entre cette phase liante et les agrégats d'alumine tabulaire qui constituent le squelette du béton. Cette étude sera menée également en voie sèche, avant de s'intéresser dans une dernière partie au matériau final béton gâché en voie humide. Cette partie s'intéresse plus précisément au rôle de l'alumine sur l'interaction phase liante – agrégat. Il s'agit d'élucider le rôle des alumines d'ajout sur l'accord dilatométrique et l'interaction chimique phase liante – agrégat.

Dans un premier temps, nous décrivons le comportement dilatométrique des matériaux de la phase liante élaborés en voie sèche, étudiés dans le chapitre précédent. En effet, nous savons que d'une part les granulats d'alumine tabulaire se dilatent, d'autre part que la phase cimentaire subit des variations dimensionnelles en lien avec l'évolution des phases et le retrait de frittage. On peut imaginer qu'une variation dimensionnelle trop importante de la matrice cimentaire peut entraîner des décohésions aux interfaces granulats - matrice cimentaire. Nous traiterons ensuite de l'influence de la composition de la matrice

cimentaire sur son interaction avec les granulats d'alumine tabulaire, ainsi que de l'interaction chimique possible à l'interface granulat - matrice.

De plus, nous verrons que les impuretés de l'alumine d'ajout peuvent jouer un rôle important sur cette interaction. Une étude de microstructure sera également réalisée à ces interphases.

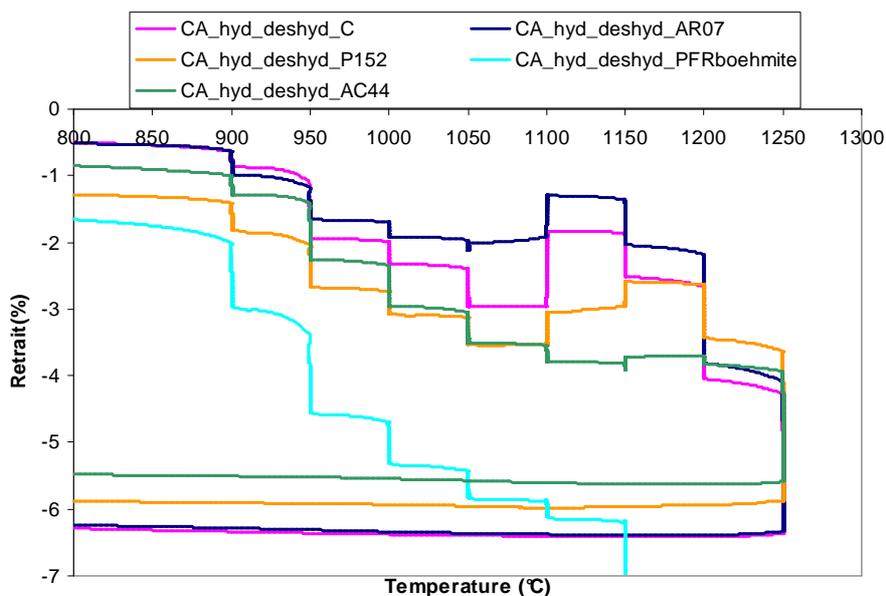
## II. Matériaux en voie sèche

---

### II.1 Influence de l'alumine sur le comportement dilatométrique de la phase liante

Nous avons vu dans le chapitre précédent (chapitre III, II.1.3.2) que la nature de l'alumine réactive ajoutée au système, en termes de surface spécifique, de morphologie et d'impuretés, pouvait influencer le comportement dilatométrique des matériaux "phase liante". La figure suivante (Figure IV-1) représente les courbes dilatométriques de plusieurs matériaux formés à partir de clinker CAh, et d'alumines. Le cycle thermique utilisé pour tous les résultats exposés dans ce chapitre est détaillé au chapitre précédent (chapitre III, II.1.2).

En cours de montée en température, nous avons montré que le retrait observé entre 900°C et 1100°C est attribué à la formation de la phase calcique CA qui s'accompagne d'une légère diminution de volume. Vers 1100°C, on peut observer une certaine dilatation plus ou moins importante selon la teneur en phase CA<sub>2</sub> formée se produisant à partir de clinker CA et d'alumine avec un accroissement de volume. Au-delà, on observe le phénomène de densification dû au frittage, qui peut s'opposer à la formation de la phase CA<sub>2</sub>.



**Figure IV-1 : Courbes dilatométriques des matériaux phase liante (voie sèche), avec un cycle thermique : vitesse de montée en température 300°C/h, palier 1h30 à chaque température.**

Donc selon la réactivité de l'alumine ajoutée au système «phase liante», le comportement dilatométrique de celui-ci va différer au cours de la montée en température. Si on considère le domaine de température 900°C-1200°C, on voit qu'une alumine peu réactive (exemple AC44) conduit à un retrait de la matrice (courbe verte, Figure IV-1), alors qu'une alumine réactive (exemple AR07) permet une stabilité dimensionnelle de part la dilatation provoquée par la formation de la phase  $CA_2$  qui s'oppose au retrait dû à la formation de CA et à la densification du système. L'utilisation d'une alumine de transition (boehmite) conduit à un retrait de frittage qui prédomine sur la dilatation liée à la formation de  $CA_2$ .

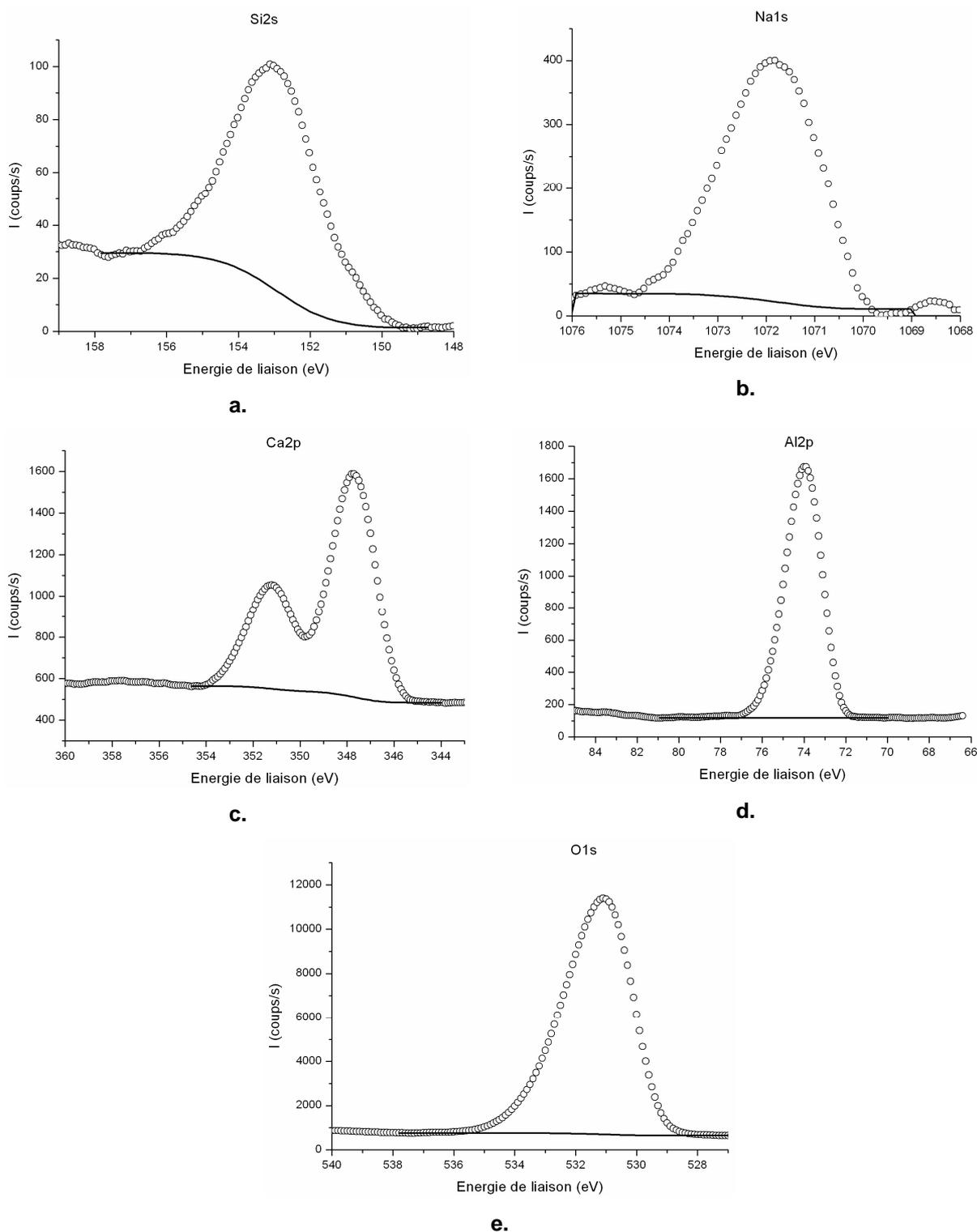
Ce comportement dilatométrique entre 900 et 1200°C de la matrice cimentaire, prend toute son importance s'il existe une liaison chimique entre les granulats d'alumine tabulaire et la matrice cimentaire. L'alumine tabulaire, qui est une alumine calcinée, est souvent caractérisée par une forte inertie chimique et une haute réfractarité, et confère au matériau sa résistance aux chocs thermiques et joue le rôle de squelette du béton. Malgré l'inertie chimique de cette phase, nous verrons dans les paragraphes suivants, qu'il peut exister des réactions à l'interface entre la matrice cimentaire et les granulats d'alumine tabulaire.

## **II.2 Influence des impuretés de l'alumine sur l'interaction agrégat/phase liante (XPS)**

### **II.2.1 Influence de la température**

Nous avons vu dans le chapitre III, au paragraphe II.2.2, que la présence d'impuretés dans les aluminés, conduit à une meilleure réactivité. En effet, ces impuretés permettent de former un film liquide favorisant ainsi la diffusion de l'espèce  $\text{Ca}^{2+}$ , et donc la formation des phases calciques en température. Nous allons voir si les impuretés permettent également de favoriser les interactions chimiques entre granulats d'alumine tabulaire et phase cimentaire.

Pour cela, nous avons réalisé des faciès de rupture aux interfaces entre la matrice cimentaire CAh-P152 et un granulats d'alumine tabulaire, à deux températures différentes 1000°C et 1100°C (palier 6 h). Après la fracture, nous avons identifié et comparé les espèces présentes à l'interface du côté du granulats d'alumine tabulaire, avec la technique de spectroscopie à photons X (XPS) entre ces deux températures. Le principe de cette technique de caractérisation XPS est présenté au chapitre II (III.2.3). Les spectres sur les figures suivantes (Figure IV-2.a, b, c, d, et e) représentent les intensités des pics des photoélectrons en fonction de leurs énergies de liaison respectivement, pour les niveaux Si 2s, Na 1s, Ca 2p, Al 2p, O 1s, pour le matériau CAh-P152 à 1000°C (6h).



**Figure IV-2 : Intensités des pics des photoélectrons en fonction de leurs énergies de liaison, pour les niveaux Si 2s, Na 1s, Ca 2p, Al 2p, O 1s, pour le matériau CAH-P152 (1000°C-6h)**

Le tableau suivant (Tableau IV-1) présente les concentrations molaires en éléments Ca, Al, Na, Si, et O pour les deux faciès de rupture à 1000°C, et à 1100°C (6h), ainsi que le rapport Na/Al et Si/Al. Le calcul des concentrations molaires en éléments est détaillé au chapitre II (paragraphe III.2.3.4).

Eléments	Ca	Al	Na	Si	O	Na/Al	Si/Al
$\lambda(\text{Al}_2\text{O}_3)$	2,77	3,27	1,34	3,13	2,42	/	/
$\sigma$	5,07	0,54	8,52	0,95	2,93	/	/
<b>Concentrations :</b>							
CAh-P152 1000°C (6h)	3,8	29,5	1,2	1,3	64,2	0,04	0,04
CAh-P152 1100°C (6h)	3,2	24,2	4,7	0,9	67	0,19	0,04

**Tableau IV-1 : Concentration (% atomique) en éléments à la surface granulats d'alumine tabulaire, après interaction avec la matrice CAh-P152 à 1000°C (6h) et 1100°C (6h)**

A 1100°C, la concentration en élément sodium, à l'interface granulats d'alumine tabulaire et matrice cimentaire, est plus importante qu'à 1000°C. On peut donc imaginer que les ions  $\text{Na}^+$  migrent à l'interface granulats/matrice avec la température. Quant à l'élément Si, les concentrations sont identiques.

Nous avons cherché à déterminer la répartition de ces impuretés à l'interface en faisant des analyses angulaires XPS.

## II.2.2 Répartition relative des impuretés

Les mesures angulaires avec la technique de spectroscopie photons X permettent de déterminer la répartition relative en profondeur des espèces chimiques.

Une mesure XPS angulaire, aux angles de 35° et 65°, a été effectuée à l'interface entre une matrice cimentaire CAh-AC44, et un agrégat fritté d'alumine SM8, comme l'illustre la Figure IV-3.a. Ce matériau bicouche a été fabriqué en pressage à chaud, à une température de 1100°C avec un palier de 6 heures, sous une contrainte de 40 MPa, et la fracture a été réalisée in situ pour limiter la pollution extérieure.

La Figure IV-3.b représente une répartition relative des espèces, cette répartition est estimée selon un modèle simple.

Si on considère le signal  $I$  d'une espèce provenant d'une couche enfouie à une profondeur  $d$ . Celui-ci correspond à l'intensité  $I_0$  (intensité pour un élément s'il était en extrême surface), atténuée par un facteur dont voici l'équation (Briggs, Seah 1990), (Seah, Qiu et al. 1994) :

$$I = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right)} \quad \text{Équation IV-1}$$

Où  $d$ ,  $\theta$ , et  $\lambda$  sont respectivement la profondeur d'une espèce, l'angle de mesure et le libre parcours moyen de l'espèce considérée dans son environnement.

En mesurant l'intensité à deux angles différents, ici avec  $\theta_1=35^\circ$  et  $\theta_2=65^\circ$ , on peut alors calculer le rapport d'intensité :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{e^{\left(\frac{-d}{\lambda \cos \theta_1}\right)}}{e^{\left(\frac{-d}{\lambda \cos \theta_2}\right)}} \quad \text{Équation IV-2}$$

d'où

$$d = \frac{-\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)}{\left(\frac{1}{\lambda \cos \theta_1} - \frac{1}{\lambda \cos \theta_2}\right)} \quad \text{Équation IV-3}$$

Comme le terme  $\left(\frac{1}{\lambda \cos \theta_1}\right) - \left(\frac{1}{\lambda \cos \theta_2}\right)$  est constant, si on mesure toujours les deux mêmes angles, le logarithme népérien du rapport d'intensité entre ces deux angles donne une mesure directe de la valeur relative de  $d$ . La Figure IV-3.b présente la répartition relative des espèces chimiques à l'interface entre l'alumine SM8 et matrice cimentaire CAh-AC44, après une cuisson à 1100°C pendant 6 heures. Les analyses angulaires sont réalisées côté matrice cimentaire.

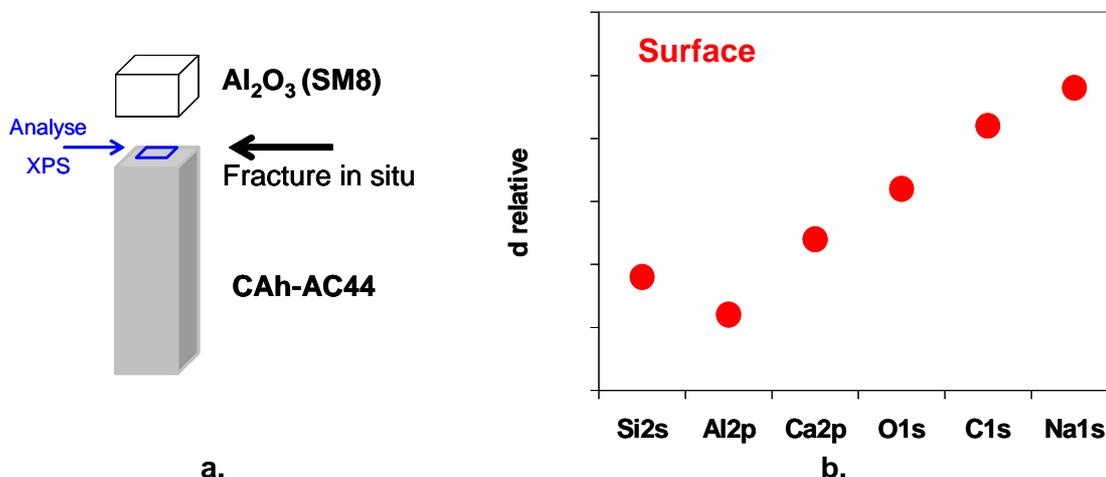


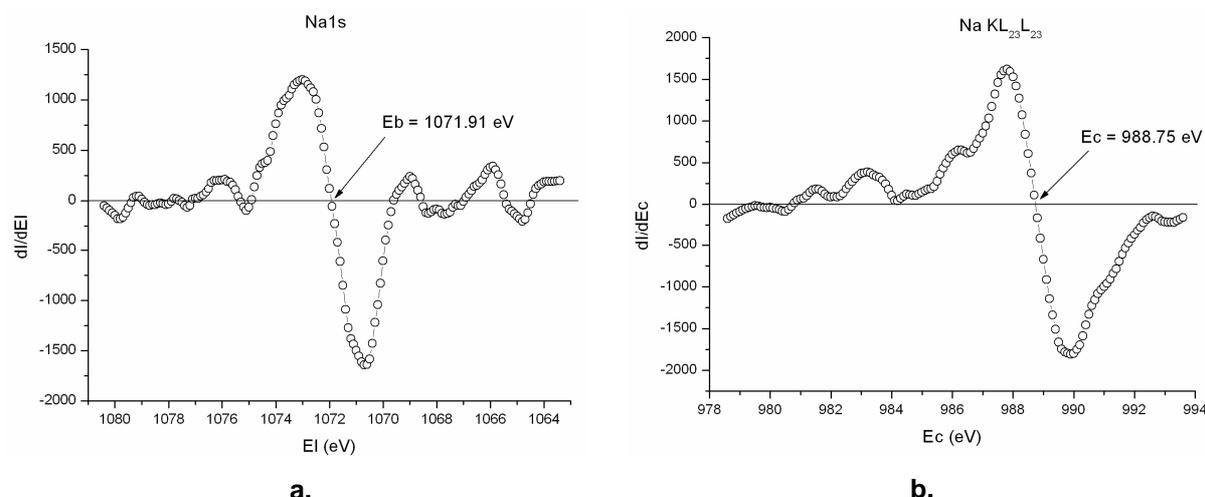
Figure IV-3 : Schéma de l'analyse à l'interface CAh-AC44 et granulat SM8 (a) et répartition relative des espèces (b)

D'après la répartition relative des espèces à l'interface agrégat/matrice, l'élément Na est plus concentré à l'interface que l'élément Si. Il faut préciser qu'il s'agit d'une estimation des positions relatives des espèces par rapport à la surface, c'est-à-dire que ces points représentent les zones en profondeur où les espèces sont les plus concentrées.

Ces analyses angulaires confirment le fait que l'espèce Na se concentre à l'interface entre les deux constituants. Il s'agit maintenant de savoir quelle est l'origine de cette concentration en impuretés à l'interface entre matrice cimentaire et granulats d'alumine tabulaire sur la réactivité chimique. Pour cela, nous avons fait appel toujours grâce à la technique XPS, au calcul des paramètres Auger à partir des pics d'électrons Auger des espèces.

### II.2.3 Calcul des paramètres Auger de l'élément Na

Le paramètre Auger modifié permet de déterminer l'environnement des éléments avec moins d'ambiguïté que ne le permettent les seuls déplacements XPS ou Auger, car ce paramètre est indépendant de l'énergie incidente, et des effets de charge. Le principe du calcul du paramètre Auger modifié ( $\alpha'$ ) est présenté au chapitre II (paragraphe III.2.3.2). Les figures suivantes (Figure IV-4.a et b) représentent les dérivées des intensités des pics des photoélectrons (par rapport à l'énergie de liaison) et Auger (par rapport à l'énergie cinétique), pour l'élément sodium pour le matériau CAh-P152 après cuisson à 1000°C (6h).



**Figure IV-4 : Dérivées de l'intensité du pic des photoélectrons par rapport à l'énergie de liaison (a) et la dérivée de l'intensité du pic Auger par rapport à l'énergie cinétique (b)**

Ces dérivées nous permettent de calculer le paramètre Auger modifié de l'élément sodium  $\alpha'$  (Na), qui est la somme de l'énergie de liaison du pic photoélectron ( $E_b$ ) et de l'énergie cinétique du pic Auger  $E_c$  (pour cet exemple  $\alpha'$  (Na)=2060,7).

Les analyses XPS effectuées nous ont permis de calculer le paramètre Auger modifié de l'élément sodium ( $\alpha'$  (Na)) pour chacun des essais réalisés (Tableau IV-2). Seul le pic Auger de l'élément Na est détectable dans le domaine d'énergie étudié ici.

	CAh-P152 (1000°C-6h)	CAh-P152 (1100°C-6h)	CAh-AC44 1100°C (θ=35°)	CAh-AC44 1100°C (θ=65°)
α'(Na)	2060,7	2060,9	2060,9	2060,8

**Tableau IV-2 : Paramètres Auger modifiés de Na**

Toutes ces valeurs de paramètre Auger, quelles que soient l'alumine et la température, sont très proches. Dans la littérature, on trouve des tables regroupant les valeurs de paramètre Auger des éléments dans un environnement donné. Le Tableau IV-3 présente les valeurs de paramètre Auger de l'espèce sodium trouvées dans la littérature.

Etat chimique de l'élément Na	α'(Na)	Références
Na <sub>2</sub> O	2062,3	(Barrie, Street 1975)
...	...	...
Albite (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	2061,1	(Wagner, Passoja et al. 1982)
Natrolite (Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )	2060,9	(Wagner, Passoja et al. 1982)
Zeolithe (NaAlSiO <sub>4</sub> )	2060,6	(Wagner, Passoja et al. 1982)

**Tableau IV-3 : Valeurs de paramètre Auger autour de l'espèce Na de la littérature**

On voit que les valeurs de paramètre Auger de Na, mesurées à l'interface des matériaux, CAh-P152 et CAh-AC44 (Tableau IV-2), sont toutes comprises entre les valeurs de paramètre Auger du sodium sous forme « natrolite » (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) ou sous forme « zéolithe » (NaAlSiO<sub>4</sub>). Il semble donc se former aux interfaces entre matrices cimentaires et agrégat d'alumine tabulaire, un film liquide correspondant à une forme feldspathique, capable d'aider à la diffusion des espèces Ca<sup>2+</sup>. Cette hypothèse rejoint les conclusions apportées au chapitre III (paragraphe II.2.2) quant à la formation de phase liquide (eutectiques à bas point de fusion) localement, favorisant la diffusion du calcium et donc la réactivité du système. L'étude du diagramme ternaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (chapitre III) nous a conduit vers les phases liquides comprises entre le disilicate de sodium et l'albite (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>) et la néphéline (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), qui fait partie de la famille des zéolithes. Les zéolithes sont une famille de minéral dont la formule chimique, très variable, respecte le squelette suivant : Na<sub>x1</sub>Ca<sub>x2</sub>Mg<sub>x3</sub>Ba<sub>x4</sub>K<sub>x5</sub>Al<sub>x6</sub>[Si<sub>x7</sub>O<sub>x8</sub>], x<sub>9</sub> H<sub>2</sub>O, où x<sub>1</sub> à x<sub>9</sub> sont des entiers positifs ou nuls.

Des analyses XPS ont également été réalisées à l'interface (côté matrice cimentaire) entre la matrice cimentaire CAh-AC44 et un agrégat d'alumine pure SM8, et à l'intérieur d'un échantillon référence CAh-AC44, traités tous deux à 1100°C (6h), pour comparer les concentrations en impuretés à l'interface phase liante/granulat et au cœur de la matrice

cimentaire. Les concentrations atomiques en impuretés obtenues et les paramètres Auger modifiés du sodium sont présentées dans le Tableau IV-4.

	Na	Si	Al	Ca	O	C	$\alpha'(\text{Na})$
<b>Référence</b>							
CAh-AC44	2,6	2,2	25,3	10,4	56,3	3,1	2061,7
<b>Interface</b>							
CAh-AC44/SM8	6,5	2	23,9	9,6	54,7	3,2	2060,6

**Tableau IV-4 : Concentration (% atomique) en éléments à la surface granulats d'alumine tabulaire, après interaction avec la matrice CAh-AC44 à 1000°C (6h) et 1100°C (6h)**

Ces résultats montrent que la concentration en élément sodium est plus importante à l'interface agrégat/matrice qu'au cœur de la matrice même. De plus, nous remarquons que le paramètre Auger modifié du sodium mesuré à l'interface est proche des paramètres mesurés précédemment au niveau des autres interfaces et des formes feldspathiques évoquées précédemment dans le Tableau IV-3. De plus on remarque que le paramètre Auger modifié du sodium mesuré au cœur de la matrice est proche de celui de la soude (Tableau IV-3).

Le calcul des paramètres Auger modifiés de l'élément sodium confirme l'hypothèse qu'un film liquide peut se former localement, pour des compositions riches en silice et en soude et à bas point de fusion, favorisant ainsi la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , et donc conduire à plus basse température à la formation des aluminates de calcium riches en alumine, qui peuvent constituer une interphase entre agrégat et phase liante. Le film liquide, conduisant très probablement à une phase vitreuse entre l'agrégat et les aluminates, peut contribuer lui aussi à l'accroche chimique phase liante/agrégat.

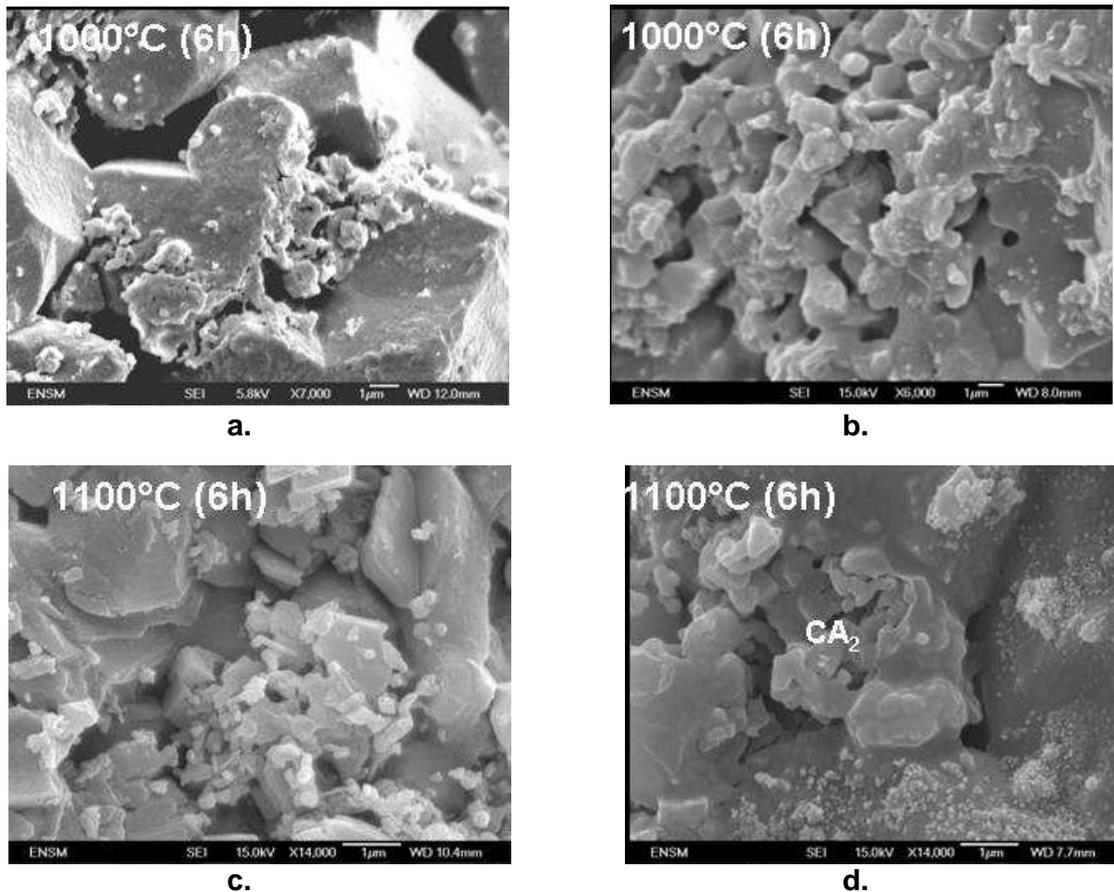
## **II.3 Microstructures (faciès de rupture entre phase liante et granulats d'alumine tabulaire)**

### **II.3.1 Interface clinker- agrégat d'alumine tabulaire**

Des observations microstructurales ont été réalisées sur les faciès de rupture à l'interface entre le clinker et un agrégat d'alumine tabulaire. Dans une matrice cimentaire, nous avons introduit un agrégat d'alumine tabulaire, un pressage uniaxial a ensuite été réalisé, suivi d'un frittage naturel sans charge appliquée. Ces essais ont été réalisés aux températures de 1000°C et 1100°C, en palier de six heures, avec les clinkers CAh et  $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{h}$ .

Les Figure IV-5.a et c représentent les faciès de rupture pour le clinker  $C_{12}A_7h$  à 1000°C et 1100°C, et les Figure IV-5.b et d, les mêmes observations pour le clinker CAh.

Ces observations montrent que les ruptures n'ont pas lieu au même endroit. En effet, on voit que pour le clinker  $C_{12}A_7h$ , quelle que soit la température à 1000°C ou 1100°C, la rupture a lieu à l'interface agrégat/clinker. Alors que pour le clinker CAh, à 1000°C, la rupture a lieu à l'intérieur de la matrice et à 1100°C à l'interface agrégat/clinker.



**Figure IV-5 : Observations microstructurales des faciès de rupture à l'interface agrégat d'alumine tabulaire et clinker  $C_{12}A_7h$  (a et c) et clinker CAh (b et d) à 1000°C et 1100 °C (6h)**

On observe une décohésion entre l'agrégat d'alumine tabulaire et l'interface dans tous les cas sauf pour le clinker CAh à 1000°C, car l'interphase de  $CA_2$  doit être très fine. On peut donc supposer que les contraintes créées à l'interphase agrégat/aluminates de calcium, engendrées au cours du refroidissement de part les coefficients de dilatation thermique différents entre l'alumine et la phase dicalcique  $CA_2$ , sont très faibles ; ce qui peut expliquer que la fracture a donc lieu à l'intérieur de la matrice cimentaire et non à l'interphase dans ce cas là. On reviendra sur ce point dans le paragraphe II.4 de ce chapitre.

### II.3.2 Interphase phase liante – agrégat d'alumine tabulaire

La même étude a été réalisée aux interfaces entre matrice cimentaire et agrégat d'alumine tabulaire. Les deux matrices cimentaires étudiées sont CAh-AC44 et CAh-P152. Les figures suivantes présentent les observations des faciès de rupture aux interfaces entre les deux constituants après un traitement thermique à 1000°C (Figure IV-6.a et b), et à 1100°C (Figure IV-7.a et b), pendant un palier de six heures. A 1000°C, et encore plus à 1100°C, les agrégats sont recouverts de grains d'aluminates de calcium qui sont «soudés» à l'alumine. Dans certaines zones, l'agrégat et la phase liante semblent reliés par une phase vitreuse. En effet, la Figure IV-7.a représente un pont entre l'agrégat d'alumine tabulaire et la phase liante pouvant s'apparenter à une phase vitreuse. Quelle que soit l'alumine, on observe des interphases entre les granulats d'alumine tabulaire et les matrices cimentaires.

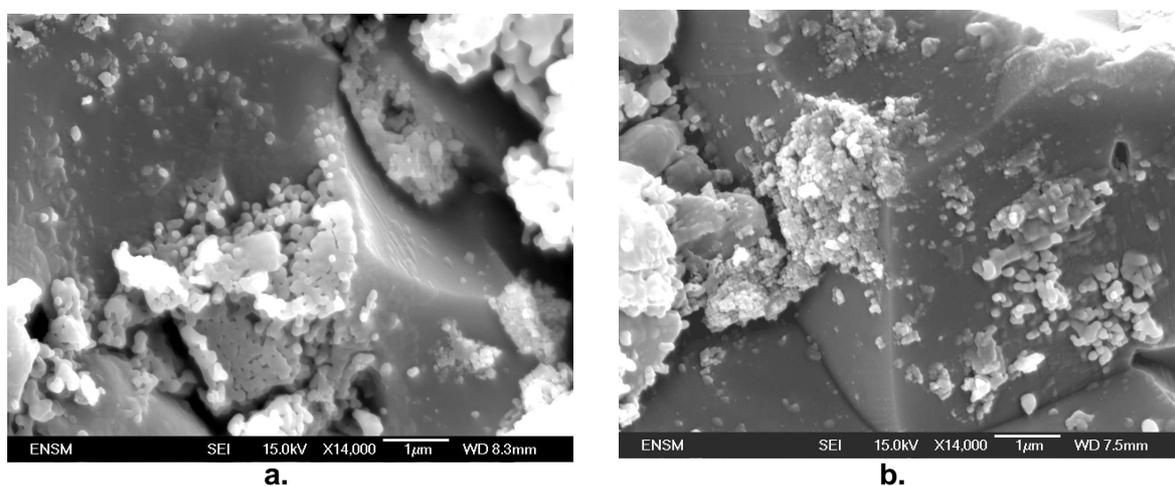


Figure IV-6 : Observations microstructurales à l'interphase CAh-AC44 (a), et CAh-P152 (b), et un granulats d'alumine tabulaire à 1000°C (6h)

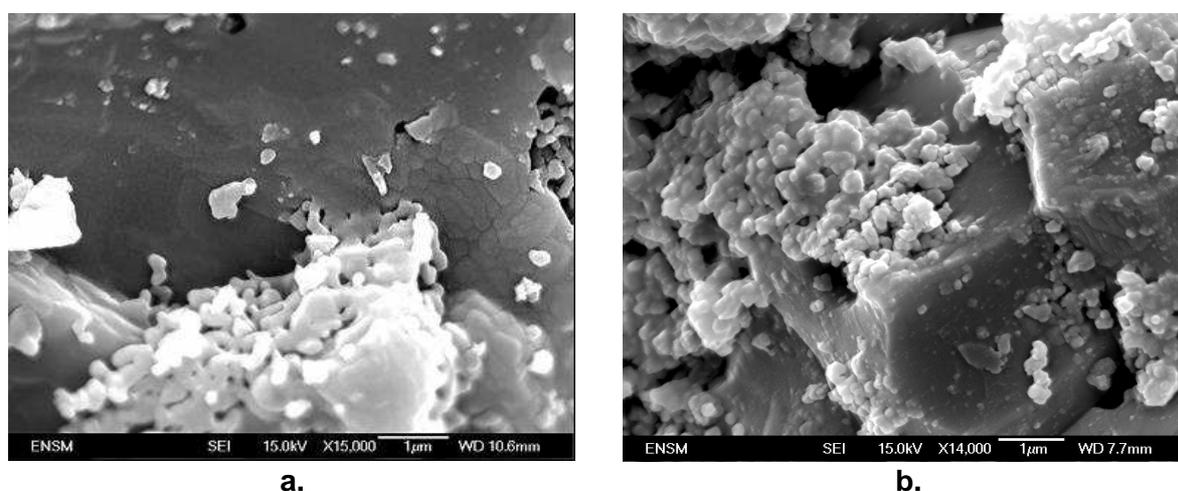


Figure IV-7 : Observations microstructurales à l'interface CAh-AC44 (a), et CAh-P152 (b), et un granulats d'alumine tabulaire à 1100°C (6h)

De plus, les analyses XPS nous ont permis de montrer que les impuretés, comme Na, se concentrent à l'interphase entre les deux constituants, pour former localement des phases liquides qui sont favorables à une diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  vers l'alumine, et qui permettent donc de faciliter une réaction chimique entre la matrice cimentaire et les agrégats d'alumine tabulaire.

L'ensemble de ces observations confirment la possibilité de création d'interphase entre les agrégats d'alumine tabulaire et la matrice cimentaire dans le domaine de température 1000-1100°C.

## II.4 Cohésion de l'interphase agrégat/matrice

Pour montrer la cohésion de l'interphase agrégat/matrice, nous allons ici identifier les effets des coefficients de dilatation thermique différents entre l'alumine et les aluminates de calcium au cours du refroidissement. En effet, l'introduction de particules dans une matrice de nature chimique différente, de sa température d'élaboration jusqu'au refroidissement, induit l'apparition de contraintes d'origine thermique. Certains auteurs (Zhuang L., Bradt 1989) (Selsing 1961) ont étudié les contraintes mécaniques engendrées par une inclusion d'alumine dans une matrice composite.

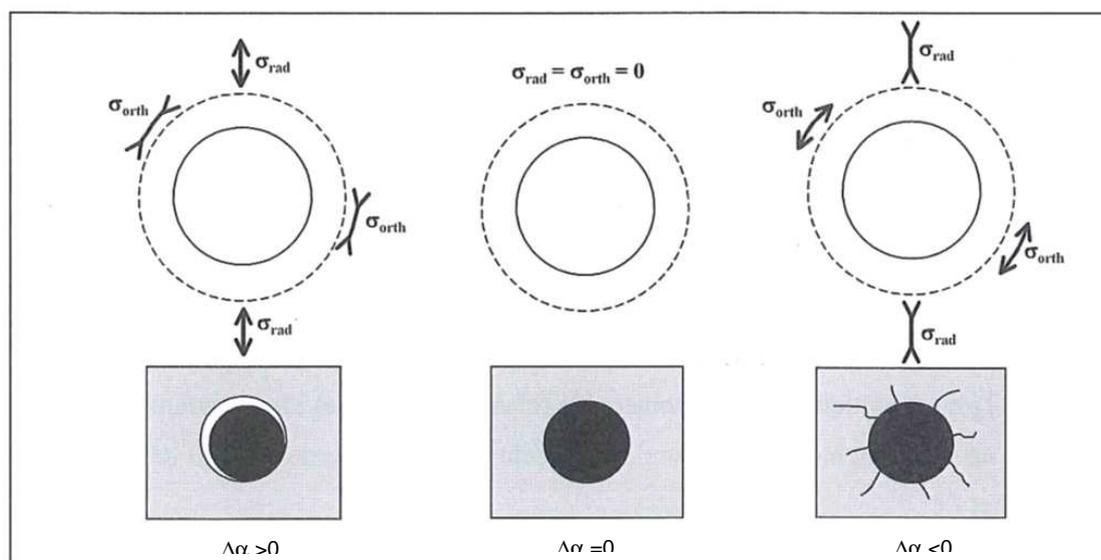
En faisant l'hypothèse que l'inclusion est sphérique, avec des propriétés d'élasticité isotropes, ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique isotrope, les contraintes radiales (Equation IV-4) et tangentielles ou orthoradiales (Equation IV-5) engendrées par la présence de cette inclusion, à l'interphase de celle-ci, se calculent de la manière suivante :

$$\sigma_{rr} = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{(1+\nu^M)}{2E^M} + \frac{(1-2\nu^I)}{E^I}} \quad \text{Équation IV-4}$$

Où  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta T$ ,  $\nu^M$ ,  $\nu^I$ ,  $E^M$ , et  $E^I$  sont respectivement les différences de coefficient de dilatation thermique entre l'inclusion et la matrice ( $\alpha^I - \alpha^M$ ), de température ( $T-T_0$ ), la fraction volumique de la matrice, et de l'inclusion, et les modules d'élasticité de la matrice et de l'inclusion :

$$\sigma_{\theta\theta} = -\frac{\sigma_{rr}}{2} \quad \text{Équation IV-5}$$

En fonction de la différence entre les coefficients de dilatation thermique entre l'inclusion et la matrice  $\Delta\alpha$  ( $\Delta\alpha = \alpha^I - \alpha^M$ ), les trois configurations microstructurales, présentées sur la Figure IV-8 sont envisageables.

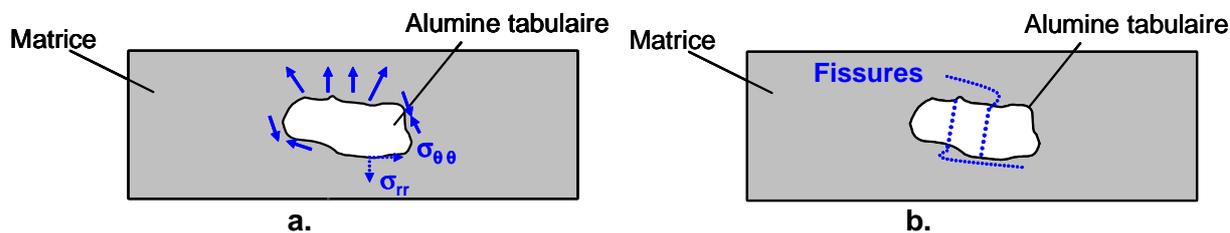


**Figure IV-8 : Contraintes résiduelles thermiques formées au cours du refroidissement d'un matériau à renfort particulaire (Tessier-Doyen 2003)**

Un désaccord dilatométrique peut conduire à un endommagement du matériau avec l'apparition de microfissures, voire microcavités (Selsing 1961). Lorsque  $\Delta\alpha > 0$ , la contraction de la matrice est inférieure à celle de l'inclusion. La matrice est sollicitée en traction radiale et en compression tangentielle ou orthoradiale. Selon l'intensité de cette contrainte en traction radiale et si l'interphase est cohésive au début du refroidissement, on peut assister à une décohésion à l'interphase inclusion/matrice partielle ou totale. D'autre part, si  $\Delta\alpha < 0$ , la matrice est sollicitée en compression radiale et en traction tangentielle, et l'inclusion en compression. La contrainte orthoradiale peut atteindre une valeur critique, à partir de laquelle des microfissures radiales peuvent apparaître à l'interphase inclusion/matrice. En revanche, dans le cas d'un accord dilatométrique parfait,  $\Delta\alpha = 0$ , la matrice et l'inclusion se contractent de la même manière, aucune contrainte n'apparaît au cours du refroidissement.

Les coefficients de dilatation thermique de chacun des composants de notre étude sont présentés au chapitre I (Tableau I-5). Bien que l'alumine tabulaire ait des grains en forme de tablettes avec des angles saillants, nous faisons l'hypothèse que cette inclusion est sphérique pour le calcul des contraintes thermiques exercées à l'interphase agrégat d'alumine tabulaire/matrice cimentaire au cours du refroidissement. De plus, dans notre cas, le coefficient de dilatation thermique de l'inclusion d'alumine tabulaire est toujours supérieur à celui des aluminates de calcium présents dans la matrice et ce quelle que soit la température de traitement thermique. Le  $\Delta\alpha$  est donc toujours positif, ce qui signifie que les

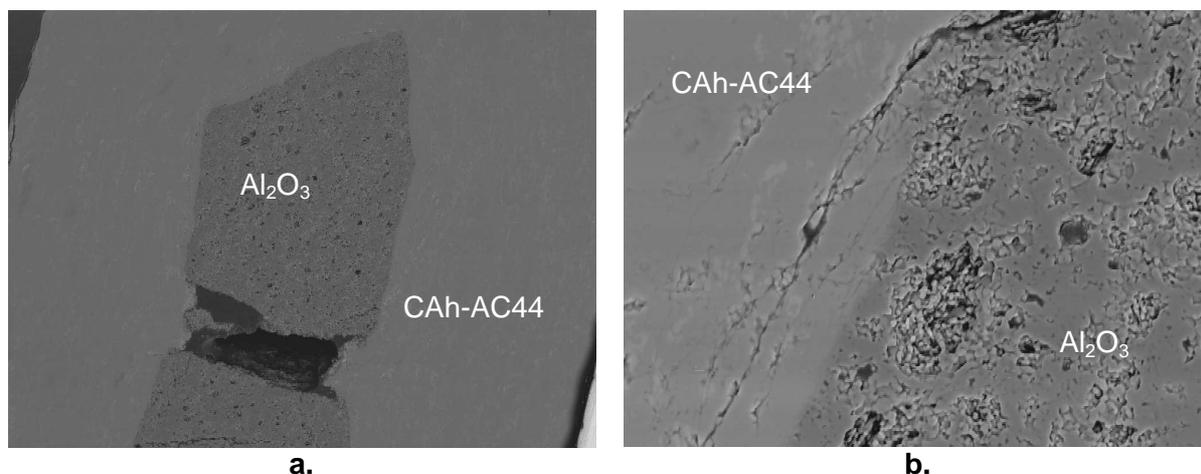
contraintes radiales et les contraintes dans l'inclusion sont en traction et les contraintes tangentielles en compression, comme l'illustre la figure suivante (Figure IV-9.a) :



**Figure IV-9 : Illustrations des contraintes radiales et tangentielles causées par une inclusion d'alumine dans une matrice (a) et des fissures engendrées avec un  $\Delta\alpha > 0$  (b)**

La matrice cimentaire est donc sollicitée en traction radiale et en compression orthoradiale. Or, nous avons vu dans les paragraphes précédents qu'il se forme des interphases cohésives entre les granulats d'alumine tabulaire et la matrice cimentaire, plus ou moins épaisses selon la teneur en chaux de la matrice cimentaire et selon la température à laquelle est porté le système. La contrainte en traction peut conduire à des fissures se produisant soit à l'intérieur de l'agrégat, soit à l'interphase agrégat/matrice au cours du refroidissement, et donc causer une décohésion interfaciale partielle ou totale (Figure IV-9.b).

Pour identifier quel type de fissure nous pouvons observer dans notre cas, nous avons réalisé des couples de diffusion en presse à chaud entre une matrice cimentaire et un agrégat d'alumine tabulaire (protocole détaillé au chapitre II, paragraphe I.5.3). Les observations de la coupe polie en électrons rétrodiffusés d'un agrégat d'alumine tabulaire noyé dans une matrice de CAh-AC44, et traité thermiquement à 1100°C pendant un palier de 6 heures, sont présentées sur la figure suivante (Figure IV-10.a et b).



**Figure IV-10 : Observations (en électrons rétrodiffusés des coupes polies) des couples de diffusion agrégat d'alumine tabulaire / matrice cimentaire CAh-AC44, à 1100°C (6h)**

Des fissures apparaissent à l'intérieur de l'agrégat (Figure IV-10.a) et à l'intérieur de la matrice cimentaire parallèlement à l'interphase agrégat/matrice (Figure IV-10.b). Ces fissures observées correspondent bien au type de fissures attendues dans l'agrégat. Par contre, on remarque que des fissures sont parallèles à l'interphase, mais dans la matrice cimentaire, ce qui montre que l'interphase agrégat/matrice est cohésive, et que les contraintes de traction ne sont pas assez intenses pour provoquer une décohésion à cette interphase. Ces essais ont été réalisés avec d'autres aluminés (B, D, et E), et on constate que la propagation des fissures est la même quelle que soit l'alumine choisie.

## II.5 Synthèse sur l'influence de l'alumine

Nous avons dans cette première partie du chapitre IV étudié l'influence de l'alumine sur l'interaction entre la matrice cimentaire et les agrégats d'alumine tabulaire en voie sèche. Dans un premier temps, nous avons vu que la surface spécifique de l'alumine a une influence sur les variations dimensionnelles de la phase liante. On peut donc supposer que ces variations dimensionnelles de la matrice cimentaire ont un effet sur la cohésion avec les granulats d'alumine tabulaire qui ont tendance à se dilater légèrement avec un accroissement de la température. Cette étude oriente le choix de l'alumine vers une alumine réactive qui permet une stabilité dimensionnelle de part la dilatation provoquée par la formation de la phase  $CA_2$  qui s'oppose au retrait dû à la formation de  $CA$  et à la densification du système. Cependant les aluminés de transition (type boehmite), qui permettent une meilleure réactivité à plus basse température, conduisent à un retrait de frittage prédominant sur la dilatation liée à la formation de  $CA_2$ .

Nous avons montré également que des interactions chimiques peuvent exister à l'interface entre la phase liante et les granulats d'alumine tabulaire. Les aluminates de calcium riches en alumine se forment à l'interphase entre le granulats d'alumine tabulaire et la matrice cimentaire par diffusion de l'espèce  $Ca^{2+}$  qui est favorisée par la présence d'un film liquide à l'interphase. Nous avons montré que les impuretés Na et Si permettent de former à ces températures des phases liquides pouvant favoriser ces réactions, de plus le sodium est une espèce qui diffuse à l'interphase entre le granulats d'alumine tabulaire et la matrice cimentaire. La présence d'impuretés, apportées par l'alumine ajoutée au système, permet donc de favoriser les interactions chimiques entre le granulats d'alumine tabulaire et la matrice cimentaire. Il est donc préférable de choisir dans la composition du ciment une alumine impure. De plus, nous avons vu également que ces interphases agrégat/matrice sont très cohésives. En effet, au cours du refroidissement, les contraintes formées à l'interphase inclusion d'alumine tabulaire et matrice cimentaire, de part les coefficients de dilatation thermique très différents, peuvent engendrer la formation de microfissures à

l'intérieur de cette inclusion même ou une décohésion à l'interphase. Dans notre cas, nous observons des fissures à l'intérieur même du granulats d'alumine tabulaire mais aussi à l'intérieur de la matrice cimentaire parallèlement à l'interphase granulats/matrice. Cette observation confirme le fait que les interphases formées sont cohésives et que la tenue mécanique de la matrice cimentaire a son importance dans la résistance mécanique du béton. Il s'agit donc de choisir une alumine dans ce cas qui permette une bonne tenue mécanique de la matrice cimentaire pour résister à la propagation de ces fissures. Le chapitre III, pour optimiser les tenues mécaniques de la phase liante, oriente le choix de l'alumine vers une alumine réactive.

Il s'agit dans la deuxième partie de ce chapitre d'étudier l'influence de la composition chimique de la phase liante sur son interaction avec les agrégats d'alumine tabulaire. Nous allons donc regarder si la teneur en chaux du clinker a une influence sur l'interaction agrégat/matrice et étudier l'influence de matrices cimentaires enrichies en chaux sur cette interaction.

## **II.6 Influence de la teneur en chaux de la phase liante :**

### **II.6.1 Influence de la teneur en chaux du clinker sur l'interaction clinker/agrégat**

Pour savoir s'il existe des interphases formées par réaction chimique entre la matrice cimentaire et les granulats d'alumine tabulaire, des couples de diffusion en presse à chaud ont été réalisés entre un clinker et un granulats d'alumine tabulaire. Le mode d'élaboration de ces couples de diffusion est détaillé au chapitre II (II.5.3). Ces essais ont été réalisés pour les clinkers hydratés-déshydratés CAh et  $C_{12}A_7h$ , aux températures de 900, 1000, et 1100°C, avec un palier de six heures.

Les figures suivantes (Figure IV-11.a et b, Figure IV-12.a et b, et Figure IV-13.a et b) représentent respectivement les couples de diffusion aux interfaces entre CAh et  $C_{12}A_7h$  et un granulats d'alumine tabulaire, aux températures de 900°C, 1000°C, et 1100°C, avec un palier de 6 heures. Les courbes à droite des couples de diffusion représentent les pourcentages atomiques en éléments Ca et Al correspondant à la zone analysée. Pour le matériau avec le clinker  $C_{12}A_7h$  à 900°C, nous n'avons pu faire de couple de diffusion, car le matériau a subi des arrachements de grains pendant le polissage, ce qui donne des porosités trop importantes empêchant de faire des profils de concentration.

Le Tableau IV-5 donne les pourcentages atomiques en élément Ca et Al pour chacun des aluminates de calcium :

% atomique	$C_{12}A_7$	CA	$CA_2$
Ca	44	33	20
Al	56	67	80

Tableau IV-5 : Pourcentages atomiques en éléments Ca et Al pour les aluminates de calcium  $C_{12}A_7$ , CA, et  $CA_2$

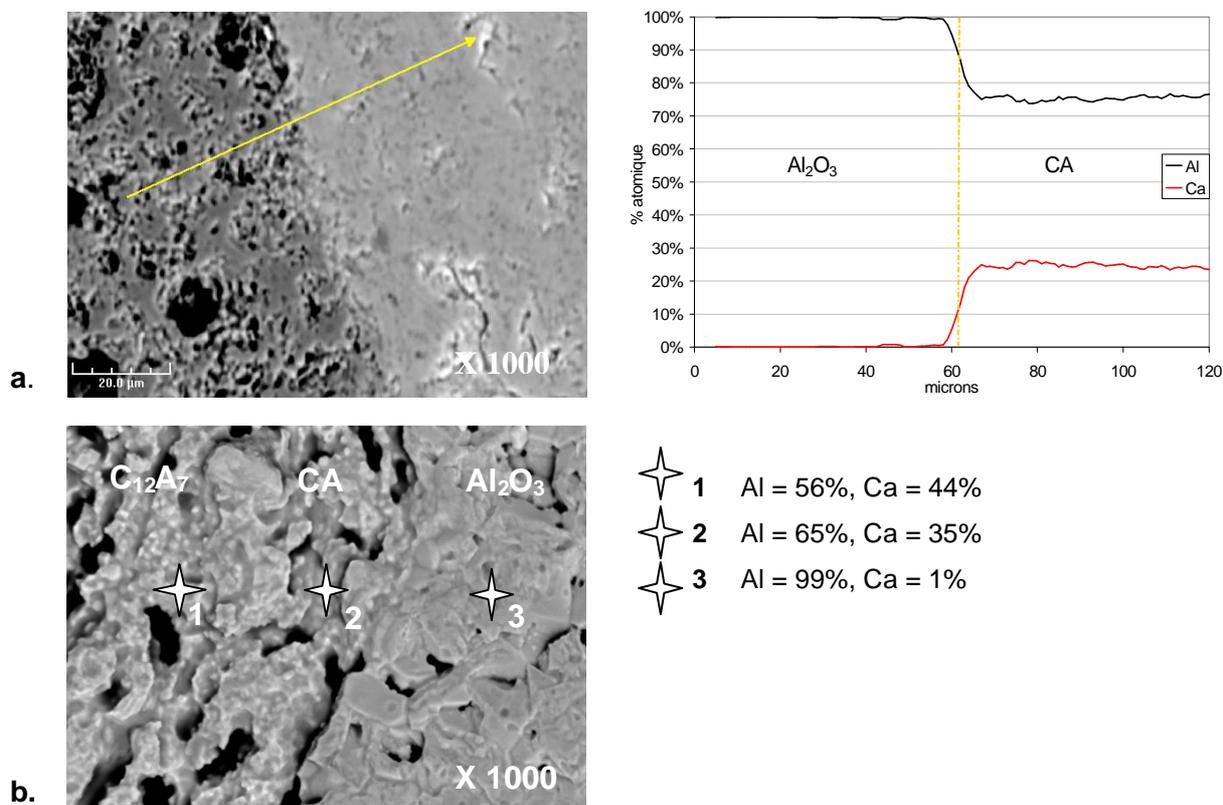


Figure IV-11 : Couples de diffusion (électrons rétrodiffusés) entre les clinkers hydratés-déshydratés CAh (a) et  $C_{12}A_7$ h (b), avec un granulats d'alumine tabulaire, à 900°C (6h)

Les profils à 900°C, montrent qu'il n'existe pas d'interphase entre CAh et l'alumine tabulaire, alors qu'il existe une interphase composée de phase CA entre  $C_{12}A_7$ h et l'alumine tabulaire, comme le montre les pointés EDX sur la Figure IV-11.b. **Donc à 900°C, la présence de  $C_{12}A_7$  dans la matrice cimentaire permet de former une interphase entre matrice et granulats d'alumine tabulaire.**

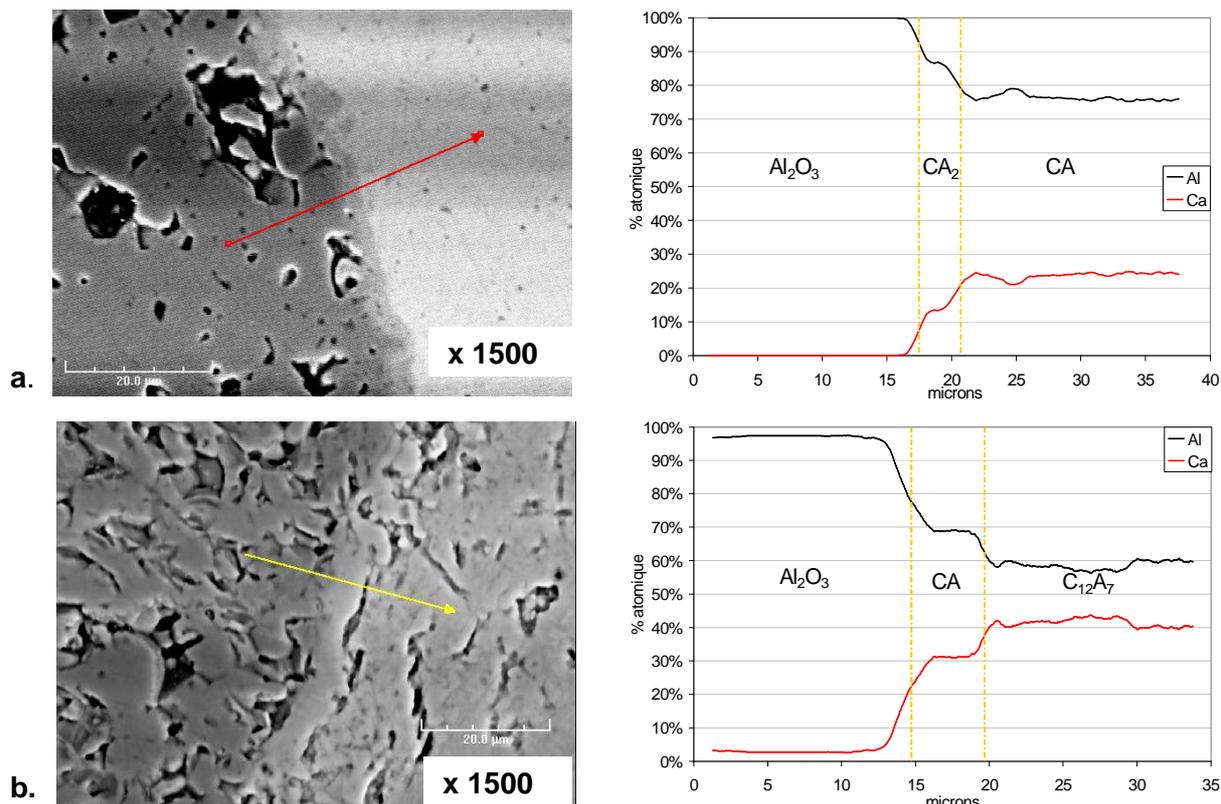


Figure IV-12 : Couples de diffusion (électrons rétrodiffusés) entre les clinkers hydratés-déshydratés CAh (a) et  $C_{12}A_7$ h (b), avec un granulats d'alumine tabulaire, à 1000°C (6h)

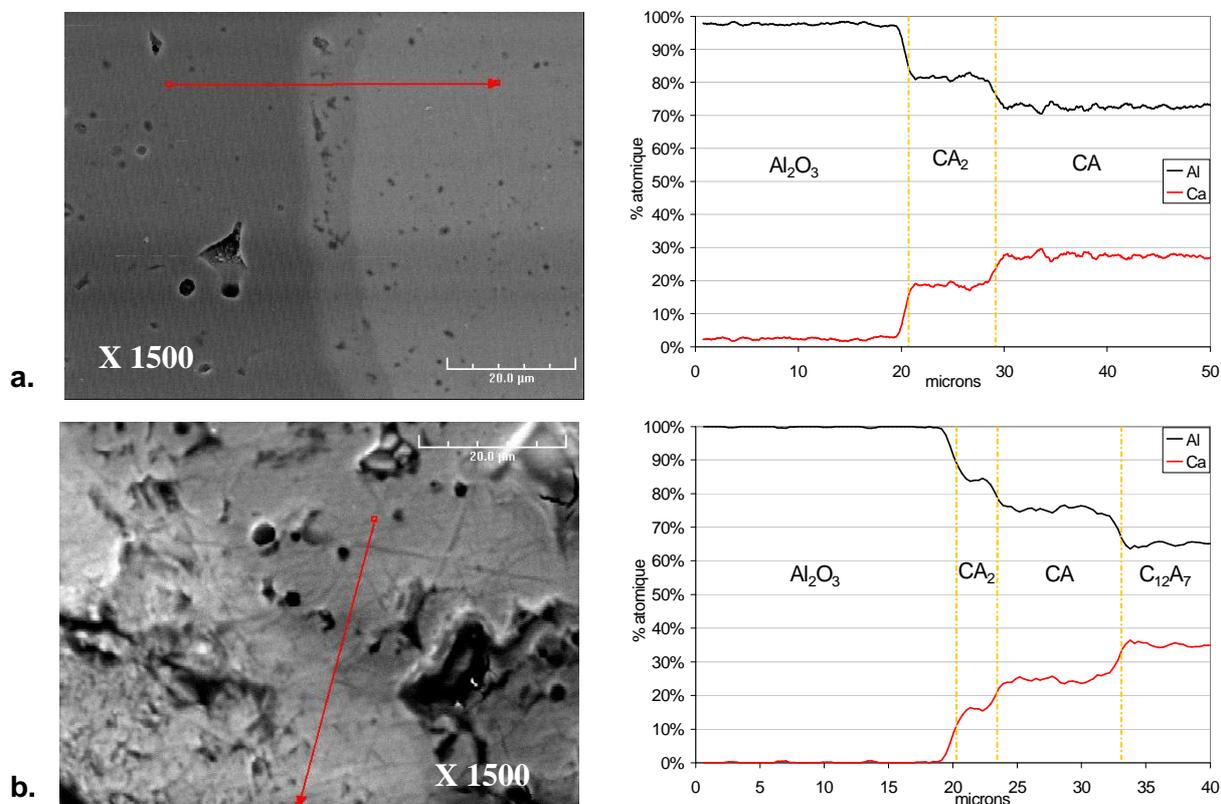


Figure IV-13 : Couples de diffusion (électrons rétrodiffusés) entre les clinkers hydratés-déshydratés CAh (a) et  $C_{12}A_7$ h (b), avec un granulats d'alumine tabulaire, à 1100°C (6h)

A la température de 1000°C, il existe une interphase pour les deux clinkers, une interphase  $CA_2$  pour le clinker CAh d'une épaisseur autour de 3  $\mu\text{m}$ , et une interphase de CA autour de 5  $\mu\text{m}$  pour le clinker  $C_{12}A_7$ h (Figure IV-12.a et b). L'interphase est plus importante pour le clinker  $C_{12}A_7$ h.

A 1100°C, les épaisseurs des interphases entre clinker et granulat d'alumine tabulaire augmentent, ce qui confère pour le clinker CAh une interphase de  $CA_2$  d'épaisseur environ 10  $\mu\text{m}$ . Pour le clinker  $C_{12}A_7$ h, on voit apparaître une double interphase composée de CA et de  $CA_2$ , d'épaisseur totale autour de 15  $\mu\text{m}$ .

On peut représenter les différentes interphases présentes entre clinker et granulat d'alumine tabulaire, selon la teneur en chaux du clinker et la température de traitement thermique selon les schémas suivants (Figure IV-14).

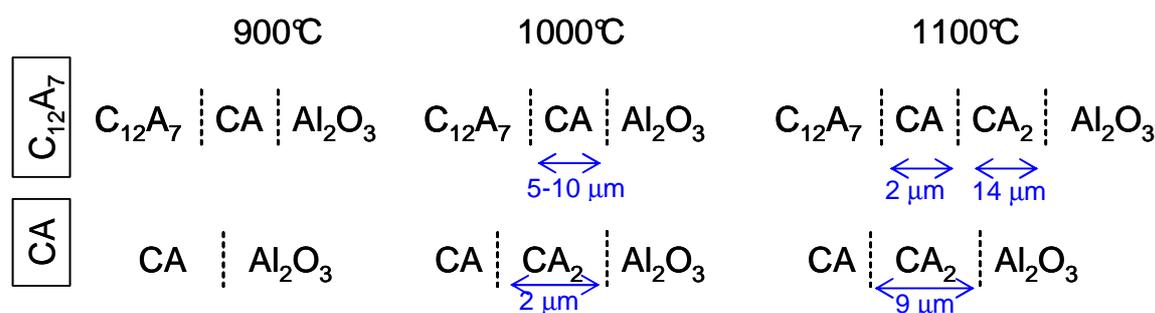


Figure IV-14 : Interphases entre les clinkers CAh et  $C_{12}A_7$ h, et les granulats d'alumine tabulaire à 900°C, 1000°C, et 1100°C (palier 6h)

On peut donc affirmer que la teneur en chaux de la matrice cimentaire a une influence sur la réactivité du système et sur les interphases formées entre phase liante et granulats d'alumine tabulaire. En effet, la présence de  $C_{12}A_7$  dans la phase liante permet de former des interphases plus importantes et surtout à plus basse température. En conclusion, dans le domaine de température 900-1200°C, une matrice cimentaire composée en partie de  $C_{12}A_7$  est favorable à une cohésion chimique entre les deux constituants du béton. Nous avons conscience que ces manipulations menées sous pression favorisent les interactions observées, mais nous avons mis en évidence précédemment dans ce chapitre (paragraphe II.3.1 et II.3.2) que ces interactions entre agrégat et matrice sont possibles sans exercer de pression sur l'échantillon.

## II.6.2 Influence de la teneur en chaux du clinker sur les propriétés physico-chimiques de la phase liante

De nouveaux essais de réactivité de la matrice cimentaire ont été réalisés en enrichissant celle-ci en chaux, tout en respectant le même rapport chaux alumine que les mélanges précédents. Un ajout de  $C_{12}A_7h$  a été réalisé sur ces mélanges à hauteur de 9% massique. Pour respecter le rapport alumine sur chaux (A/C), de l'alumine est ajoutée au système. Les nouvelles compositions massiques des matrices cimentaires sont présentées dans le tableau suivant (Tableau IV-6) :

	$C_{12}A_7h$	CAh	$Al_2O_3$	Rapport A/C
Matrice cimentaire précédente		66,7%	33,3%	3,23
Matrice cimentaire enrichie en chaux	9%	54,4%	36,6%	3,23

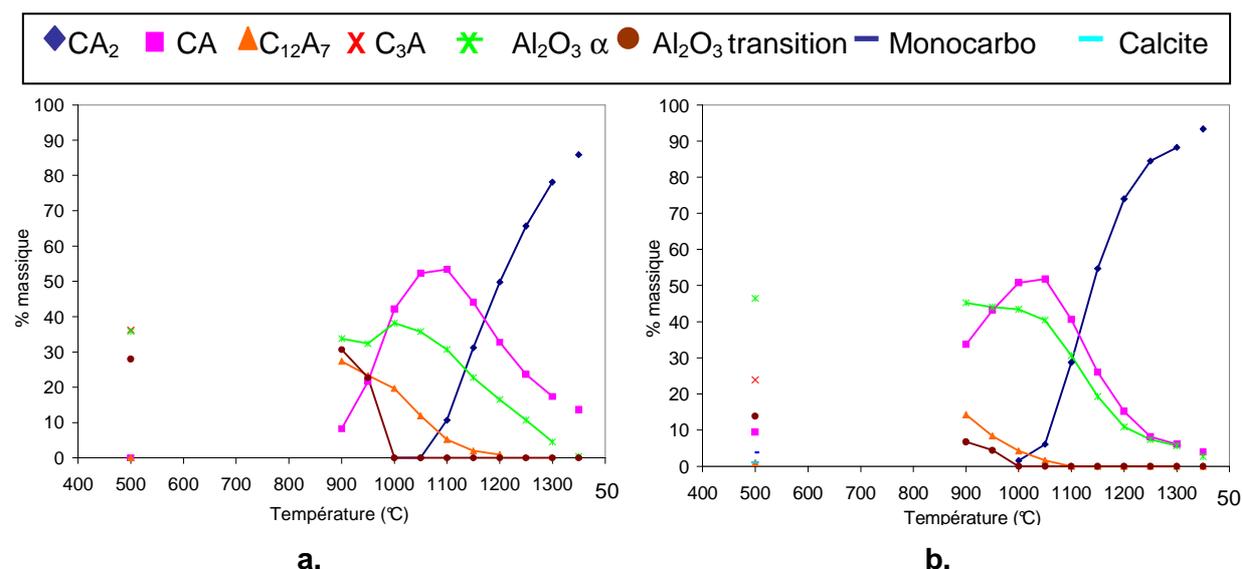
**Tableau IV-6 : Compositions massiques des matrices cimentaires enrichies en chaux**

Deux mélanges ont été réalisés à partir de cette composition, les matériaux  $C_{12}A_7$ -CAh-P152, et  $C_{12}A_7$ -CAh-AC44. Des essais de DRX en température et de dilatométrie ont été effectués pour faire le parallèle entre les variations dimensionnelles de la matrice cimentaire et les phases formées.

### II.6.2.1 Influence de la teneur en chaux du clinker sur la réactivité de la phase liante

Nous avons comparé dans ce paragraphe les compositions en phases calciques des matériaux  $C_{12}A_7$ -CAh-P152 et  $C_{12}A_7$ -CAh-AC44, avec leurs homologues sans ajout de  $C_{12}A_7h$ . Les diffractogrammes des matériaux CAh-P152 et  $C_{12}A_7$ -CAh-P152 sont présentés en Annexe IV.1. Le cycle thermique utilisé pour ces essais est détaillé au chapitre III (paragraphe II.1.2).

Les figures suivantes (Figure IV-15.a et b) représentent les compositions en phases calciques des matériaux  $C_{12}A_7$ -CAh-P152 et CAh-P152 en fonction de la température. Elles montrent que la phase dicalcique  $CA_2$  se forme à plus basse température, 1050°C (Figure IV-15.b), pour le matériau  $C_{12}A_7$ -CAh-P152, alors que cette phase n'apparaît qu'à 1100°C pour le matériau CAh-P152 (Figure IV-15.a).



**Figure IV-15 : Compositions massiques en phases calciques des matériaux CAh-P152 (a) et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-P152 (b) en fonction de la température**

Pour le matériau CAh-P152 (Figure IV-15.a), à 900°C, la concentration en phase CA est faible, et les concentrations en C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de transition sont importantes. A cette température, la réaction de formation de la phase CA à partir de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et d'alumine n'a pas encore eu lieu. Alors que pour le matériau C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-P152 (Figure IV-15.b), à cette température, la concentration en phase CA est importante et les alumines de transition ont été consommées. On peut expliquer cette réactivité prédominante par le fait que la phase CA se forme directement à partir de chaux libre, présente ici sous forme de calcite et de monocarbonate de calcium, comme on l'a vu au chapitre I (équation I-17) (Rivas Mercury, De Aza et al. 2004). A 1100°C, pour le matériau CAh -P152, la concentration en phase CA est maximale, et c'est à cette température que la phase CA<sub>2</sub> commence à se former. De même pour le matériau C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-P152, la concentration en phase CA est maximale entre 1000°C et 1050°C, où l'on voit se former la phase d'icalcique CA<sub>2</sub>.

**La présence de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, à rapport A/C équivalent, permet de former la phase CA<sub>2</sub> à plus basse température, 50°C en dessous de la température à laquelle cette phase se forme pour le mélange sans addition de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.**

Nous avons effectué la même étude avec une alumine grossière AC44. Les résultats sont présentés en Annexe IV.2 : malgré une pollution accidentelle par la silice, la même conclusion semble pouvoir être faite.

Nous allons dans le paragraphe suivant identifier le comportement dilatométrique de ces matériaux en température et le comparer aux mélanges sans ajout de  $C_{12}A_7$ , et faire la corrélation avec les phases formées.

### II.6.2.2 Influence de la teneur en chaux du clinker sur le comportement dilatométrique de la phase liante

Les Figure IV-16 et Figure IV-17 représentent les teneurs en phases CA et  $CA_2$ , et les courbes dilatométriques en fonction de la température respectivement pour les matériaux CAh-P152 et  $C_{12}A_7$ -CAh-P152.

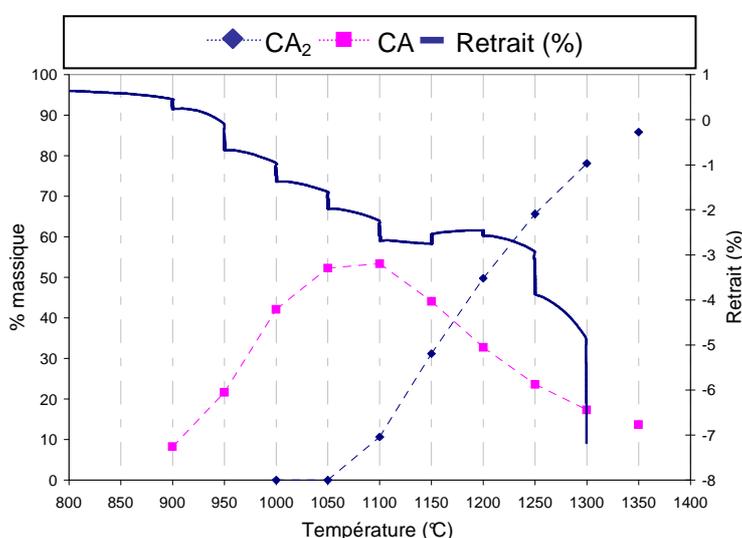


Figure IV-16 : Composition massique en phases CA et  $CA_2$  et courbe dilatométrique du matériau CAh-P152 en fonction de la température

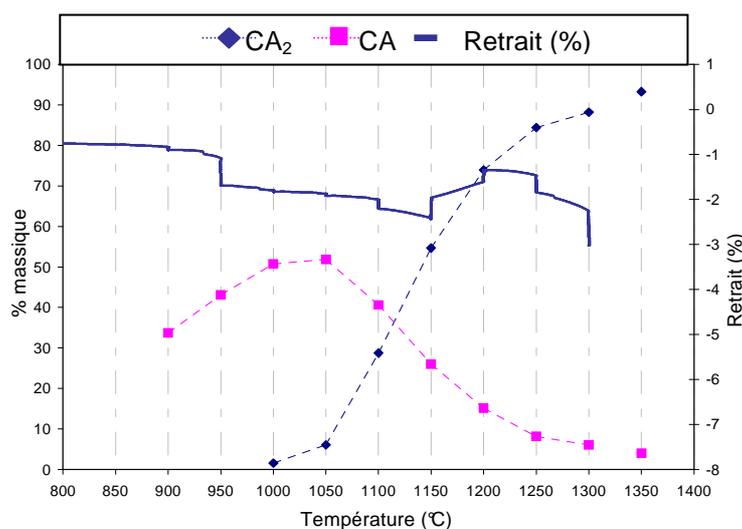
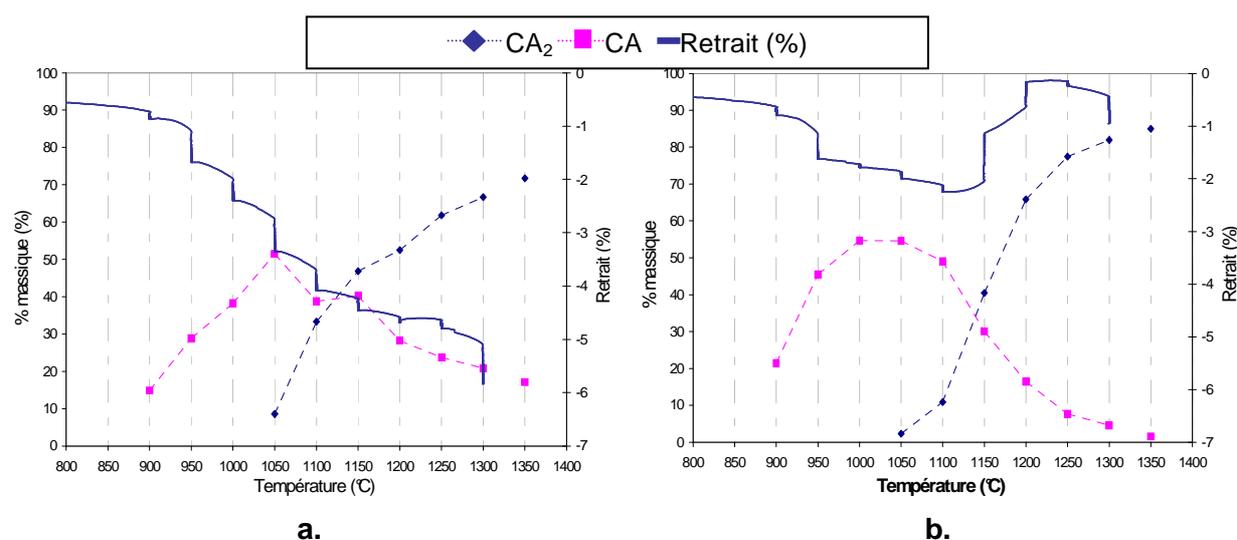


Figure IV-17 : Composition massique en phase CA et  $CA_2$  et courbe dilatométrique du matériau  $C_{12}A_7$ -CAh-P152 en fonction de la température

Pour le matériau CAh-P152 (Figure IV-16), entre 900 et 1100°C, la phase CA se forme, accompagnée d'un retrait dimensionnel, (cf. chapitre I, paragraphe III.1.2.1). Entre 1100°C et 1300°C, les phases CA et CA<sub>2</sub> se forment simultanément, donc le retrait dû à la formation de CA et la dilatation due à la formation de CA<sub>2</sub> s'opposent, ces deux phénomènes sont contrebalancés ne procurant ainsi aucune variation dimensionnelle, d'où le palier observé dans ce domaine de température.

Le matériau C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-P152 (Figure IV-17), entre 900 et 1000°C, subit un retrait dû à la seule formation de CA. Le delta de formation de CA entre 900°C et 1000°C est plus faible que pour le matériau CAh-P152, car la phase CA se forme à plus basse température directement à partir de chaux libre. Entre 1000°C et 1150°C, les formations simultanées de CA et CA<sub>2</sub> permettent d'atténuer voire d'annuler les variations dimensionnelles. Entre 1150°C et 1300°C, une bosse de dilatation apparaît due à la formation de CA<sub>2</sub> et la phase CA est totalement consommée.

Les figures suivantes (Figure IV-18.a et b) présentent les résultats des mélanges contenant l'alumine AC44 :



**Figure IV-18 : Composition massique en phase CA et CA<sub>2</sub> et courbe dilatométrique des matériaux CAh-AC44 (a) et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-AC44 (b) en fonction de la température**

De même que précédemment, pour le matériau sans ajout de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CAh-AC44, entre 900 et 1050°C, la formation de CA s'accompagne d'un retrait dimensionnel plus important que son homologue avec ajout de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, car le delta de formation de CA est plus grand. Entre 1100°C et 1300°C, ce retrait est atténué par la formation de la phase CA<sub>2</sub>. Pour le matériau C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-AC44, entre 1000°C et 1150°C, le retrait dû à la formation de CA et la dilatation due à la formation de CA<sub>2</sub> sont contrebalancés, donc on n'observe pas de variation dimensionnelle dans ce domaine de température. De plus, entre 1150°C et 1300°C, on

observe une bosse de dilatation importante due à la seule formation de  $CA_2$ , CA ne se formant plus.

**L'ajout de  $C_{12}A_7$  dans la matrice cimentaire, à rapport A/C équivalent, permet de former la phase dicalcique  $CA_2$  à plus faible température, et ainsi de présenter dans le domaine de température 900-1150°C, un palier dilato métrique.**

On sait que dans une phase cimentaire CA/ $CA_2$ , c'est la phase CA qui évolue par hydratation et au cours du traitement thermique. On peut donc penser, et ce point sera prouvé plus loin dans le chapitre, que l'ajout de  $C_{12}A_7$  dans un ciment CA/ $CA_2$  peut provoquer les mêmes phénomènes.

### II.6.2.3 Influence de la teneur en chaux du clinker sur les microstructures associées

Nous allons dans ce paragraphe présenter les observations des microstructures des matériaux avec et sans ajout de  $C_{12}A_7$ . Les observations du matériau CAh-P152 traité aux températures 1050, 1150, et 1250°C (palier 17 minutes) sont présentés respectivement sur les Figure IV-19.a, c, et e, et leurs homologues avec ajout de  $C_{12}A_7$ ,  $C_{12}A_7$ -CAh-P152, aux mêmes températures sont présentés sur les Figure IV-19.b, d, et f.

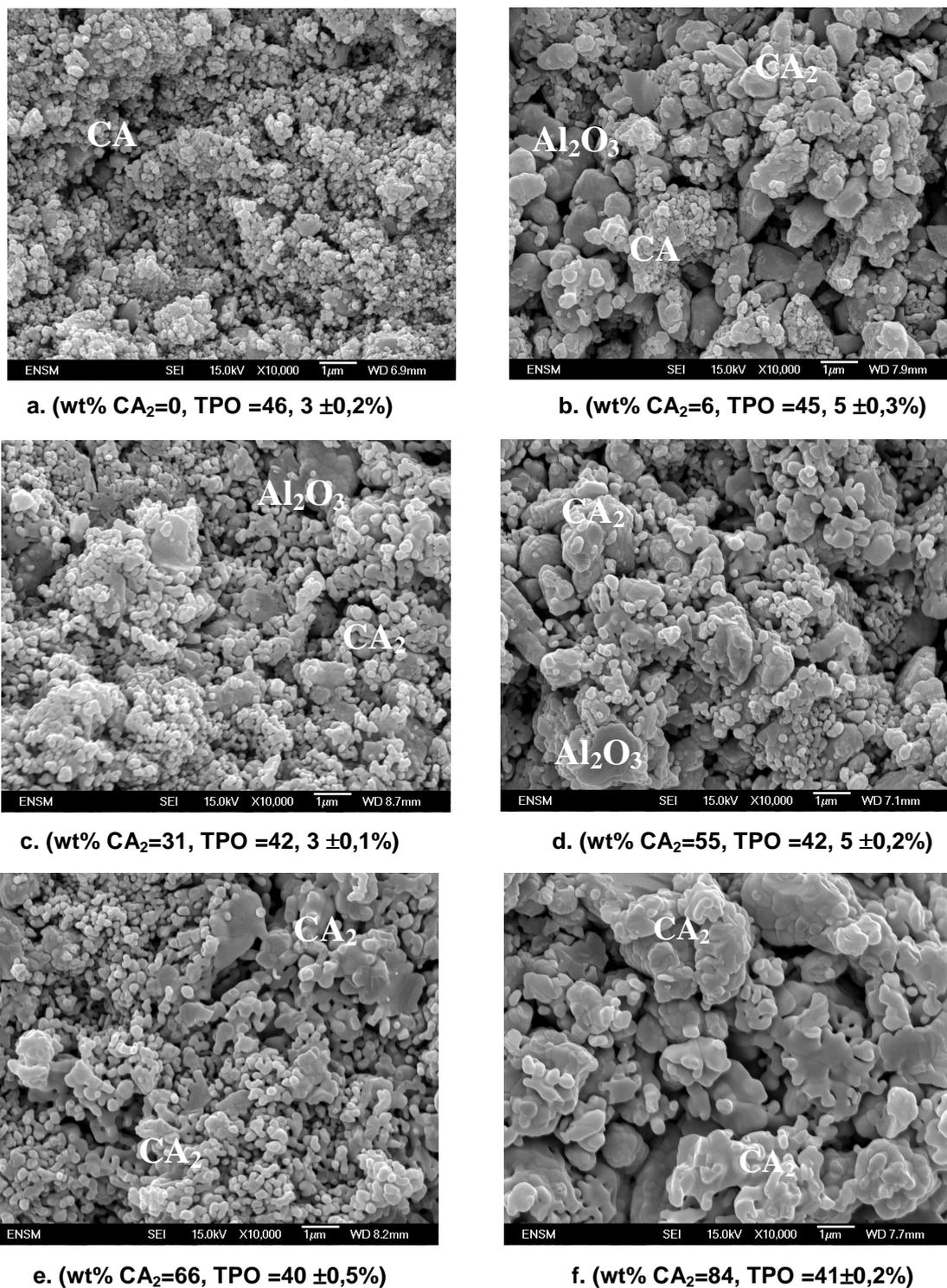


Figure IV-19 : Observations microstructurales des matériaux CAH-P152 (a, c, e), et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAH-P152 (b, d, f) à 1050°C (a et b), 1150°C (c et d), et 1250°C (e et f), palier de 17 minutes

Ces observations nous montrent que la microstructure vermiculée apparaît dès 1150°C pour le matériau C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAH-P152, et ce type de microstructure est associé à la formation de la phase CA<sub>2</sub> comme on l'a vu au chapitre III, au paragraphe « **A partir de considérations microstructurales** » (III.4.3.2). A 1250°C, le matériau C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAH-P152 est

plus riche en  $CA_2$ , sa microstructure est en grande partie vermiculaire. Ce type de microstructure à 1250°C (palier 17minutes) pour le matériau avec ajout de  $C_{12}A_7$  correspond aux microstructures des matériaux sans ajout de  $C_{12}A_7$  que l'on obtient après un traitement thermique à la même température mais avec un palier de 6 heures. Or, ce type de microstructure est associé, comme on l'a vu au chapitre III, aux meilleures tenues mécaniques des matériaux « phase liante ». De plus, on remarque que ces matériaux présentent des taux de porosité ouverte semblables. On peut donc s'attendre à avoir de meilleures tenues mécaniques avec cet ajout de  $C_{12}A_7$ , de part la réactivité du système amplifiée.

## II.7 Synthèse sur l'influence de la teneur en chaux du clinker

L'ajout de  $C_{12}A_7$ , permet dans un premier de temps d'accélérer la formation des phases en température, ce qui permet de former à plus basse température la phase dicalcique  $CA_2$ . Cette formation de phase, accompagnée d'une dilatation volumique, s'oppose au retrait dû à la formation de CA, ce qui permet dans le domaine de température 900-1100°C, de limiter les variations dimensionnelles. De plus, la microstructure vermiculaire associée à  $CA_2$  apparaît à plus basse température, ce qui est favorable à la tenue mécanique de la phase liante (chapitre III). Transposé au cas d'une phase liante d'un béton réfractaire, ces réactions mettant en jeu la phase la plus réactive, CA précurseur de  $CA_2$ , laissent prévoir une meilleure tenue du béton par un bon accord dilatométrique entre phase liante et granulats d'alumine tabulaire. De plus, un enrichissement en chaux de la matrice cimentaire, à rapport A/C équivalent, permet également localement de former des interphases entre matrice cimentaire et granulats d'alumine tabulaire dès 900°C.

## III. Conclusion

---

Ce chapitre a été consacré au rôle de l'alumine ajoutée au clinker pour constituer le ciment sur, d'une part les variations dilatométriques de cette phase liante, et d'autre part sur l'interaction chimique phase liante/agrégat. Rappelons que ces deux points influent sur la tenue mécanique des bétons. Le comportement dilatométrique du ciment résulte d'un compromis entre la formation de  $CA_2$  produisant une dilatation du produit et les retraits liés à la formation de CA et à haute température à la densification. Le fait d'utiliser une alumine assez réactive (surface spécifique autour de 10 m<sup>2</sup>/g) permet d'annuler quasiment les variations dimensionnelles du produit en montée de température.

De plus, les impuretés de l'alumine de la phase liante jouent également un rôle dans la formation des interphases entre alumine tabulaire et matrice cimentaire. En effet, les impuretés semblent se concentrer à l'interphase, comme le sodium, pour former localement des phases feldspathiques à bas point de fusion, favorisant ainsi la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  vers les granulats d'alumine tabulaire, et la formation d'aluminates de calcium entre ces deux constituants. Sur les observations des faciès de rupture au niveau des interphases, on observe des « ponts » confirmant l'existence de ces interphases. Nous avons montré indirectement que ces interphases sont cohésives car les fissures éventuelles liées à des contraintes thermiques apparaissent à l'intérieur de la matrice cimentaire et non à l'interphase agrégat/matrice.

D'autre part, une composition chimique de la matrice cimentaire plus riche en chaux libre, à rapport alumine/chaux égal à 4, permet de former des interphases à plus basse température. Cet enrichissement en  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  de la phase liante permet également de former les aluminates de calcium riches en alumine à plus basse température, la microstructure de type vermiculaire associée à la formation de la phase  $\text{CA}_2$  confère donc à la phase liante une tenue mécanique plus importante et à plus basse température. De plus, la dilatation volumique due à la formation de la phase  $\text{CA}_2$  s'oppose au retrait dimensionnel provoqué par la formation de  $\text{CA}$  dans le domaine de température 900-1100°C. Cette stabilité dimensionnelle dans le domaine de température 900°C-1100°C pour les matrices cimentaires plus riches en  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  permet de favoriser le développement des ponts chimiques entre cette matrice et l'alumine tabulaire, gamme de température dans laquelle peuvent se produire des réactions chimiques interfaciales entre l'alumine tabulaire et les aluminates de calcium constituant la phase liante. Tout porte à croire que la teneur en chaux libre de la matrice cimentaire, respectant les mêmes rapports alumine/chaux que les autres compositions moins riches en chaux libre, est bénéfique à une meilleure interaction entre granulats d'alumine tabulaire et matrice cimentaire.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était d'identifier le rôle de l'alumine sur les évolutions physico-chimiques des matériaux du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à haute température, qui reste un point peu développé dans la littérature. Un autre objectif de ces travaux de recherche était d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension du comportement mécanique de matériaux du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tels que les bétons réfractaires conventionnels, en vue de l'optimisation des propriétés mécaniques de ces derniers, observée dans le domaine de température 800°C-1200°C au cours de leur mise en œuvre. Lorsqu'un béton est soumis à un traitement thermique, sa microstructure subit des modifications physico-chimiques entraînant déshydratation et formation de phases calciques au sein des matrices cimentaires. Ces changements de phase engendrent des évolutions microstructurales du matériau, et par conséquent des évolutions de tenue mécanique. De plus, les modifications subies simultanément par la matrice cimentaire, jouant le rôle de phase liante, et les granulats d'alumine tabulaire, conférant au béton son squelette, induisent une évolution importante de la microstructure du béton. Les propriétés du béton découlent des interactions intrinsèques de chacun des constituants, mais aussi de l'interaction entre ses constituants qu'il convient de maîtriser.

La présente étude a consisté dans un premier temps à identifier l'influence de l'alumine, ajoutée au clinker, sur les propriétés intrinsèques de la matrice cimentaire. Pour cela, nous avons choisi d'étudier des matériaux de microstructure simplifiée et maîtrisée, que l'on a qualifié de matériaux modèles, et de relier les paramètres d'élaboration, de microstructure, et de propriétés mécaniques de ces matériaux. Ces derniers ont été élaborés en voie sèche pour s'affranchir des paramètres liés à l'élaboration en voie humide, comme par exemple la demande en eau influant sur la porosité du système.

Cette première partie de l'étude a permis de montrer que la surface spécifique de l'alumine a une influence sur la réactivité du système. L'ajout d'alumine très fine (type boehmite) peut jouer le rôle d'accélérateur de formation des phases calciques en température. De plus, les aluminés de surface spécifique élevée permettent également de conférer aux matériaux des microstructures finales plus fines et homogènes. L'explication qui peut être donnée (appuyée par la littérature) est que de part le mode de formation des phases calciques riches en alumine, qui se fait par diffusion des ions Ca<sup>2+</sup> à travers les aluminates de calcium riches en chaux vers l'alumine et/ou les aluminates de calcium riches en alumine, l'alumine impose sa morphologie aux agrégats des phases calciques formées. Outre la surface spécifique et la morphologie, les impuretés de l'alumine peuvent jouer un

rôle sur la réactivité du système. En effet, la présence d'impuretés, telles que la soude et la silice, dans le système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent former des phases liquides type zéolithes dans le domaine de température 800-1200°C, dont on peut supposer l'effet favorable sur la diffusion de Ca<sup>2+</sup> vers l'alumine.

De plus, en identifiant les paramètres de microstructure qui ont une influence sur la tenue mécanique des matériaux, nous avons montré que celle-ci ne s'expliquait pas totalement à partir de leur taux de porosité, de leur taille de grains, ou de leur degré d'homogénéité. En effet, nos résultats montrent que la formation des phases calciques s'opérant dans ce domaine de température a un rôle primordial sur cette tenue mécanique. La formation des aluminates de calcium mettant en jeu des processus de diffusion (notamment de Ca<sup>2+</sup>), on peut faire l'hypothèse que l'augmentation des propriétés mécaniques se fait vraisemblablement par formation de cols entre les grains, amplifiée par la présence d'un film liquide lié aux impuretés de l'alumine. Ce processus de consolidation semble donc s'apparenter à un frittage réactif dans le système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'influence des paramètres d'élaboration et de microstructure sur la tenue mécanique d'une phase liante a été mise en évidence et quantifiée à l'aide de modélisations statistiques. Ces dernières ont des limites, cependant elles pourraient permettre de prédire le comportement mécanique des matrices cimentaires dans le cadre du choix de l'alumine.

D'une manière générale, quels que soient le clinker et l'alumine de la phase liante, on observe dans le domaine de température 900-1260°C, une évolution de la résistance mécanique de la phase liante différente de celle du béton. Le comportement mécanique du béton n'est donc pas directement lié à l'évolution des propriétés mécaniques intrinsèques de la phase liante dans ce domaine de température. C'est pourquoi la deuxième partie de l'étude a été consacrée à l'interaction phase liante/granulats d'alumine tabulaire. Les formations de phases, qui ont lieu au sein de la matrice cimentaire, s'accompagnent de variations dimensionnelles importantes qui peuvent être à l'origine de décohésion à l'interphase granulats/phase liante. Nos résultats montrent que pour pallier ces variations dimensionnelles de la phase liante, le choix de l'alumine peut être orienté vers une alumine réactive, qui permet une stabilité dimensionnelle par un effet de balance, au cours de la montée en température, de la dilatation provoquée par la formation de CA<sub>2</sub> et du retrait dû à la formation de la phase CA. Nous avons montré également que des interactions chimiques existent entre la phase liante et les granulats d'alumine tabulaire. Ces interphases se forment aussi par diffusion de l'espèce Ca<sup>2+</sup> favorisée par la présence d'un film liquide à l'interphase, grâce notamment aux impuretés apportées par l'alumine de la phase liante. De plus, ces interphases sont très cohésives, car elles résistent aux contraintes thermiques liées aux différences de dilatation thermique entre granulats et phase liante.

A la question « quelles sont les caractéristiques de l'alumine que nous devons privilégier pour l'optimisation de la tenue mécanique du béton dans le domaine de température 800-1200°C », l'étude des propriétés intrinsèques des matériaux modèles de la phase liante (chapitre III) et l'étude de l'interaction entre la matrice cimentaire et les granulats d'alumine tabulaire (chapitre IV) nous mènent à la conclusion que des alumines réactives et contenant des impuretés ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) favorisant la formation des liquides feldspathiques, sont favorables à une meilleure tenue mécanique du béton. Les alumines de transition (type boehmite), qui permettent une meilleure réactivité à plus basse température, conduisent à un retrait de frittage de la matrice cimentaire prédominant sur la dilatation liée à la formation de  $\text{CA}_2$ , et donc sont défavorables à une bonne tenue mécanique du béton.

De plus, nous avons montré dans cette étude que la teneur en chaux de la matrice cimentaire du béton a une influence sur la température de formation des aluminates de calcium et de ce fait, une influence sur les variations dimensionnelles de celle-ci. Nous avons vu également que les interphases granulats d'alumine tabulaire/phase liante sont d'autant plus importantes et se forment à plus basse température que le clinker est riche en chaux.

Le fait d'enrichir la matrice cimentaire du béton en chaux libre (par exemple en ajoutant du  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  dans le ciment initial), en respectant les mêmes rapports alumine/ciment, est une solution pour favoriser une interaction entre les granulats d'alumine tabulaire et la matrice cimentaire, et semble donc être une solution pour l'optimisation de la résistance mécanique du béton dans le domaine de température 800-1200°C.

En terme de perspectives, il serait judicieux d'effectuer des analyses chimiques de surface (XPS) aux interphases entre matrices cimentaires enrichies en chaux et granulats d'alumine tabulaire pour vérifier si les impuretés (type sodium), à l'origine de phases visqueuses favorisant la diffusion des ions calcium, se concentrent plus facilement.

De plus, il serait utile de perfectionner les modèles prévisionnels « Elaboration – Propriétés mécaniques », à partir de clinker  $\text{CA}/\text{CA}_2$ , dans le but de choisir l'alumine adéquate, en terme de surface spécifique, morphologie, et impuretés, pour l'optimisation des propriétés mécaniques de la phase liante.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALI, M.M., AGARWAL, S.K. and HANDOO, S.K., 1997. Diffusion studies in formation and sintering of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ : a comparative evaluation. *Cement and Concrete Research*, **27**(7), 979-982.

ALI, M.M., RAINA, S.J. and SINGH, V.K., 1989. Kinetics and diffusion studies in  $\text{CA}_2$  formation. *Cement and Concrete Research*, **19**, 47-52.

ALTUN, I.A., 2001. Effect of temperature on the mechanical properties of self-flowing low cement refractory concrete. *Cement and Concrete Research*, **31**, 1233-1237.

AUVRAY, J.M., 2003. *Élaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle*, Université de Limoges.

AUVRAY, J.M., GAULT, C. and HUGER, M., 2007. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 3489-3496.

BAE, I.J. and BAIK, S., 1997. Abnormal grain growth of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, **80**(5), 1149-1156.

BAE, S.I. and BAIK, S., 1994. Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, **77**(10), 2499-2504.

BALUCH, M.H., AL-GADHIB, A.H., KHAN, A.R. and SHAALAN, A., 2003. CDM model for residual strength of concrete under cyclic compression. *Cement and Concrete Composites*, **25**(4-5), 503-512.

BARRIE, A. and STREET, F.J., 1975. An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **7**(1), 1-31.

BERNACHE-ASSOLANT, D., 1997. Le frittage des céramiques et des métaux (1ère partie) - Le frittage en phase solide. *L'industrie céramique et verrière*, **932**, 857-865.

BOCCACCINI, A.R., 1994. Comment on "dependence of ceramic fracture properties on porosity". *Journal of Materials Science Letters*, **13**, 1035-1037.

BRIEBACH, A.V., 1972. A review of refractory hydraulic cements. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, **71**, 153-158.

BRIGGS, D. and SEAH, M.P., 1990. Practical Surface Analysis, Vol1 : Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Wiley Interscience edn. Chichester: .

BURTIN, P., BRUNELLE, J.P., PIJOLAT, M. and SOUSTELLE, M., 1987a. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data. *Applied Catalysis*, **34**, 225-238.

BURTIN, P., BRUNELLE, J.P., PIJOLAT, M. and SOUSTELLE, M., 1987b. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: Kinetic model and interpretation. *Applied Catalysis*, **34**, 239-254.

CHATTERJEE, A.K. and ZHMOIDIN, G.I., 1972. Phase equilibrium diagram of the system calcium oxide-aluminum oxide-calcium fluoride. *Journal of Materials Science*, **7**(1), 93-97.

CHOU, K.S. and BURNET, G., 1981. formation of calcium aluminates in the lime-sinter process. II. Kinetics. *Cement and Concrete Research*, **11**(2), 167-174.

CLARKE, D.R., 1987. On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramics materials. *Journal of the American Ceramic Society*, **70**(1), 15-22.

COBLE, R.L. and KINGERY, W.D., 1956. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, **39**(11), 377.

CRIADO, E., ESTRADA, D.A. and DEAZA, S., 1976. Dilatometric study of the formation of CA<sub>2</sub> and CA<sub>6</sub> in cements and refractory concretes. *Bulletin special Ceramics Glass Society*, **15**(5), 319-321.

DENAPE, J., 1996. Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques. *Techniques de l'ingénieur*, **A2010a**, pp. 1-17.

DÍAZ, L.A., TORRECILLAS, R., SIMONIN, F. and FANTOZZI, G., 2008. Room temperature mechanical properties of high alumina refractory castables with spinel, periclase, and dolomite additions. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2853-2858.

DUC, T.M., 1998. Analyse de surface par ESCA. *Techniques de l'ingénieur*, **dossier p2625**, pp. 2-33.

DUCKWORTH, W., 1953. Discussion of Ryshkewitch paper. *Journal of the American Ceramic Society*, **36**, 68.

FU, Y., DING, J. and BEAUDOIN, J.J., 1996. Effect of different calcium aluminate hydrates on ettringite formation and expansion of high alumina cement-based expansive cement pastes. *Cement and Concrete Research*, **26**(3), 417-426.

GAJDA, J. and MCGEE, T.D., 1997. Elastic Properties of a Calcium Aluminate-Cement-Based Concrete. *The American Ceramic Society Bulletin*, **76**(4), 81-85.

GEETHA, K., UMARJI, A.M. and KUTTY, T.R.N., 2000. Ceramic joining through reactive wetting of alumina with calcium aluminate refractory cements. *Bulletin of Materials Science*, **23**(4), 243-248.

GIVAN, G.V., HART, L.P., HEILICH, R.P. and MACZURA, G., 1975. Curing and firing high purity calcium aluminate-bonded tabular alumina castables. *Ceram. Bull.*, **54**(8), 710-713.

GUIRADO, F., GALI, S. and CHINCHON, J.S., 1998. Thermal decomposition of hydrated alumina cement  $CAH_{10}$ . *Cement and Concrete Research*, **28**(3), 381-390.

HASHIN, Z. and SHTRIKMAN, S., 1962. On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **10**(4), 335-342.

HIND, A.R. and BHARGAVA, S.K., GROCCOTT, S.G., 1999. The surface chemistry of Bayer Process Solids : a review. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **146**, 359-374.

HUGER, M., 1992. *Oxydation et endommagement d'origine thermique, évaluation par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC "non protégés"*, Université de Limoges.

IFTEKHAR, S., GRINS, J., SVENSSON, G., LÖÖF, J., JARMAR, T., BOTTON, G.A., ANDREI, C.M. and ENGQVIST, H., 2008. Phase formation of  $CaAl_2O_4$  from  $CaCO_3-Al_2O_3$  powder mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**(4), 747-756.

JEREBTISOV, D.A. and MIKHAILOV, G.G., 2001. Phase diagram of  $CaO-Al_2O_3$  system. *Ceramics International*, **27**, 25-28.

JOHNSON, D.L., 1969. New method for obtaining volume, grain boundary and surface diffusion from sintering data. *Journal of Applied Physics*, **40**, 192-200.

JORDAN, M.M., MONTERO, M.A., MESEGUER, T. and SANFELIU, T., 2008. Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, **42**, 266-271.

KOPANDA, J.E. and MACZURA, G., 1990. Production processes, properties, and applications for calcium aluminate cements. In: H. L.D., ed, *Alumina, Science and Technology Handbook Chemicals*. Westerville: pp. 171-183.

LEE, W.E. and MOORE, R.E., 1998. Evolution of in situ refractories in the 20th Century. *Journal of the American Ceramic Society*, **81**(6), 1385-1410.

LEFÈVRE, B., 2004. *Corrosion des aciers revêtus de zinc dans des zones confinées des carrosseries automobiles*, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

LEVIN, E.M., ROBBINS, E.R. and MURDIE, H.F.P., 1969. Phase diagrams for ceramists. *American ceramic society*, .

LEVIN, E.M., ROBBINS, E.R. and MURDIE, H.F.P., 1965. Phase diagrams for ceramists. American ceramic society edn.

LOUET, N., GONON, M. and FANTOZZI, G., 2005. Influence of the amount of Na<sub>2</sub>O and SiO<sub>2</sub> on the sintering behavior and on the microstructural evolution of a Bayer alumina powder. *Ceramics International*, **31**(7), 981-987.

MARZAGUI, H. and CUTARD, T., 2004. Characterisation of microstructural evolutions in refractory castables by in situ high temperature ESEM. *Journal of Materials Processing Technology*, **155-156**, 1474-1481.

MEHTA, P.K. and LESNIKOFF, G., 1998. Conversion of CAH<sub>10</sub> en C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, **54**(4),.

MINH DUC, T., 1998. Analyse de surface par ESCA. *Techniques de l'ingénieur*, **P2 626**, pp. 1-30.

MOHAMED, B.M. and SHARP, J.H., 2002. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Thermochimica Acta*, **388**(1-2), 105-114.

MOHAMED, B.M. and SHARP, J.H., 1997. Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Materials Chemistry*, **7**(8), 1595-1599.

MÖHMEL, S. and GEBNER, W., 1997. The influence of alumina reactivity on the hydration behaviour of mono calcium aluminate. *Solid State Ionics*, **101**(103), 937-943.

NECHNECH, W., 2000. *Contribution à l'étude numérique du comportement du béton et de structures en béton armé soumises à des sollicitations thermiques et mécaniques couplées : Une approche thermo-élasto-plastique endommageable*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

NONNET, E., 1999. *Etude de la température ambiante à 1600°C, par méthode ultrasonore, de réfractaires monolithiques*, Université de Paris VI.

NONNET, E., LEQUEUX, N. and BOCH, P., 1999. Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. *Journal of the European Ceramic Society*, **19**(8), 1575-1583.

NOUMOWE, A., 1995. *Effet de hautes températures (20°C-600°C) sur les bétons - Cas particulier du béton à hautes performances*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

OKADA, K., HATTORI, A., KAMESHIMA, Y., YASUMORI, A. and DAS, R.N., 2000a. Effect of monovalent cation additives on the gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-to-alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transition. *Journal of the American Ceramic Society*, **83**(5), 1233-1236.

OKADA, K., HATTORI, A., TANIGUCHI, T., NUKUI, A. and DAS, R.N., 2000b. Effect of divalent cation additives on the gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-to-alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transition. *Journal of the American Ceramic Society*, **83**(4), 928-932.

PARK, C.W. and YOON, D.Y., 2000. Effects of SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO additions on the grain growth of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, **83**(10), 2605-2609.

PIALY, P., 2009. *Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité*, Université de Limoges.

PY, A., 2005. *Étude de l'évolution microstructurale de bétons réfractaires. Rapport de projet industriel* edn. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne: .

RETTEL, A., GESSNER, W., MÜLLER, D. and SCHELLER, G., 1985. On the hydration of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at various temperature. *British ceramic Transaction Journal*, **84**, 25-28.

REYNAUD, C., 2002. *Céramiques lamellaires monolithiques et composites en SiC*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

RICE, R.W., 1998. Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area. M. Pecker Inc. edn. New-York: .

RIVAS MERCURY, J.M., DE AZA, A.H. and PENA, P., 2005a. Synthesis of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from powders: Particle size effect. *Journal of the European Ceramic Society*, **25**(14), 3269-3279.

RIVAS MERCURY, J.M., DE AZA, A.H. and PENA, P., 2005b. Synthesis of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from powders: Particle size effect. *Journal of the European Ceramic Society*, **25**(14), 3269-3279.

RIVAS MERCURY, J.M., DE AZA, A.H., TURRILLAS, X. and PENA, P., 2004. The synthesis mechanism of Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> from soft mechanochemically activated precursors studied by time-resolved neutron diffraction up to 1000°C. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 866-874.

SAITO, Y., TAKEI, T., HAYASHI, S., YASUMORI, A. and OKADA, K., 1998. Effects of amorphous and crystalline SiO<sub>2</sub> additives on gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-to-alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transitions. *Journal of the American Ceramic Society*, **81**(8), 2197-2200.

SARPOOLAKY, H., AHARI, K.G. and LEE, W.E., 2002. Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories. *Ceramics International*, **28**(5), 487-493.

SCHAEFER, W., 1984. Technology of monolithic refractories. Plibrico edn. Japan: Plibrico Japan company.

SCHMITT, N. and HERNANDEZ, J.F., 2000. Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable. *Cement and Concrete Research*, **30**, 1597-1607.

SCIEN, A.N., PORTO LOPEZ, J.M. and PEREIRA, E., 1987a. High Alumina Cements. Study of CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation.II. Kinetics. *Cement and Concrete Research*, **17**, 525-531.

SCIEN, A.N., PORTO LOPEZ, J.M. and PEREIRA, E., 1987b. High Alumina Cements.Study of CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation. I. Stoichiometric Mechanism. *Cement and Concrete Research*, **17**, 198-204.

SEAH, M.P., QIU, J.H., CUMPSON, P.J. and CASTLE, J.E., 1994. Simple method of depth profiling (Stratifying) contamination layers, illustrated by studies on stainless steel. *Surface and Interface Analysis*, **21**, 336-341.

SELSING, J., 1961. Internal Stresses in Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **44**(8), 419.

SERRY, M.A., TELLE, R. and MOSTAFA, A.A., 2000. Thermomechanical properties of high-alumina castables. *The American Ceramic Society Bulletin*, **79**(11), 71-74.

SIMONIN, F., 2000. *Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

SINGH, V.K., 1999. Sintering of calcium aluminate mixes. *British Ceramic Transaction Journal*, **98**(4), 187-191.

SINGH, V.K., 1997. Sintering of calcium aluminate. *Transactions-Indian Ceramic Society*, **55**, 46-50.

SINGH, V.K., 1996. Sintering study of calcium aluminate. *Journal of Materials Science*, **31**, 5163-5168.

SINGH, V.K., ALI, M.M. and MANDAL, U.K., 1990. Formation Kinetics of Calcium Aluminates. *Journal of the American Ceramic Society*, **73**(4), 872-876.

SORO, J., 2005. *Élaboration par coulage en bande et caractérisation de composites fibreux à matrice à base de ciment alumineux*, Université de Limoges.

TESSIER-DOYEN, N., 2003. *Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles*, Université de Limoges.

VISWANATH, B. and RAVISHANKAR, N., 2006. Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites. *Scripta Materialia*, **55**, 863-866.

WAGH, A.S., SINGH, J.P. and POEPEL, R.B., 1993. Dependence of ceramic fracture properties on porosity. *Journal of Materials Science*, **28**, 3589-3593.

WAGNER, C.D., PASSOJA, D.E., HILLEY, H.F., KINISKY, T.G., SIX, H.A., JANSEN, W.T. and TAYLOR, J.A., 1982. Auger and Photoelectron line energy relationships in aluminum-

oxygen and silicon-oxygen compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **21**(4), 933-944.

YEUGO-FOGAING, E., 2006. *Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires*, Université de Limoges.

ZHUANG L. and BRADT, R.C., 1989. Micromechanical Stresses in SiC-Reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Journal of the American Ceramic Society*, **72**(1), 70-77.

## TABLE DES ANNEXES

<b>Annexe II</b>	
<b>Annexe II</b>	Mesure de Module d'Young en température
<b>Annexes III</b>	
<b>Annexe III.1</b>	Influence de la surface spécifique sur le chemin réactionnel (cas du matériau CAh-P152+boehmite)
<b>Annexe III.2</b>	Observations microstructurales à 900°C, 1000°C, 110 0°C et 1260°C (6h de palier) des matériaux modèles
<b>Annexe III.3</b>	Modèles $\sigma_f$ – Porosité
<b>Annexe III.4</b>	Modèles pour la détermination des modules d'élasticité de matériaux hétérogènes
<b>Annexe III. 5</b>	Résultats expérimentaux des matériaux fabriqués avec les clinkers hydratés - déshydratés CA et $C_{12}A_7$
<b>Annexe III.6</b>	Courbes $\sigma_f = f(\text{paramètres})$ des matériaux fabriqués avec le clinker hyd-deshyd CA
<b>Annexe III.7</b>	Courbes $\sigma_f = f(\text{paramètres})$ des matériaux fabriqués avec le clinker hyd-deshyd $C_{12}A_7$
<b>Annexe III.8</b>	Matrice des coefficients de corrélation pour leclinker hyd-deshyd CA
<b>Annexe III.9</b>	<b>Relations Microstructure – Propriétés mécaniques :</b> Tracé des résidus contre chaque prédicteur et la réponse estimée pour les matériaux fabriqués à partir de clinker <b>CA</b> hyd-deshyd
<b>Annexe III.10</b>	<b>Relations Microstructure – Propriétés mécaniques :</b> Tracé des résidus contre chaque prédicteur et la réponse estimée pour les matériaux fabriqués à partir de clinker <b><math>C_{12}A_7</math></b> hyd-deshyd
<b>Annexe III.11</b>	<b>Relations Elaboration – Propriétés mécaniques :</b> Tracé des résidus contre chaque prédicteur et la réponse estimée pour les matériaux fabriqués à partir de clinker <b><math>C_{12}A_7</math></b> hyd-deshyd
<b>Annexes IV</b>	
<b>Annexe IV.1</b>	Diffractogrammes en température des matériaux CAh-P152 et $C_{12}A_7$ -CAh-P152
<b>Annexe IV.2</b>	Evolution de la formation des phases calciques en température pour les matériaux CAh-AC44 et $C_{12}A_7$ -CAh-AC44

## ANNEXE II

## Mesure de Module d'Young en température

Les mesures de module d'Young à chaud permettent de connaître les évolutions de propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la température. Cette technique a été utilisée dans plusieurs études, dont celle de Nonnet qui a consisté à étudier le comportement des réfractaires monolithiques par technique ultrasonore (Nonnet 1999).

Les mesures de Module d'Young à haute température ont été réalisées au centre de recherche Kerneos. Cette technique utilise un mode de propagation d'onde longitudinale dit « barre longue », qui implique que les dimensions latérales  $d$ , du milieu de propagation soient faibles devant la longueur d'onde ultrasonore  $\lambda$  (Soro 2005) :

$$\frac{d}{\lambda} \leq 0,2 \quad \text{Équation 1}$$

Pour la mesure du module d'Young à haute température, la propagation de l'onde ultrasonore à travers l'échantillon placé dans le four et assuré par un guide d'onde en alumine (Figure 1). Les différents éléments de la ligne ultrasonore sont assemblés par collage. La partie active du transducteur est un barreau ferromagnétique, collé sur le guide d'ondes (diamètre 5 mm). Le couplage entre le guide d'alumine et l'échantillon est assuré par un ciment réfractaire à base d'alumine. Les sections du guide en alumine et de l'échantillon sont optimisées pour ajuster au mieux les coefficients de réflexion et de transmission, et donc d'optimiser l'amplitude des différents échos entre lesquels s'effectue la mesure (adaptation des impédances) (Auvray 2003).

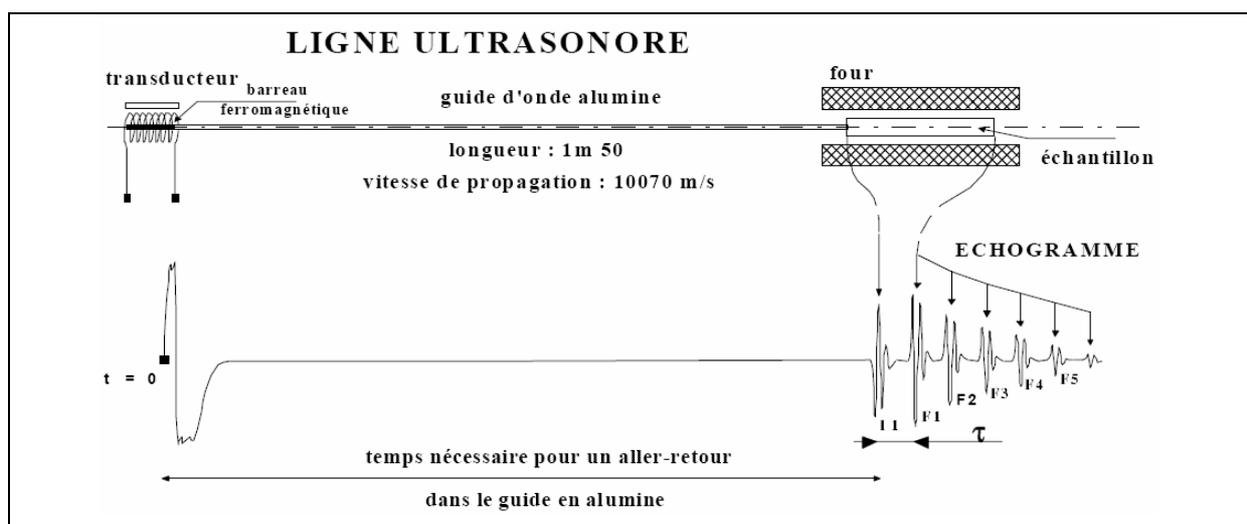


Figure 1 : Ligne ultrasonore du dispositif de mesure de module d'Young en mode « barre longue » à haute température.

Après un premier écho de l'interface alumine/échantillon, chaque aller-retour dans l'échantillon se traduit par de échos de fonds (F1, F2, F3,...). La mesure du temps  $\tau$  séparant deux échos successifs, conduit à la détermination de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore dans l'échantillon,  $V_L$ , en mode barre longue selon la relation suivante :

$$V_L = \frac{2l}{\tau} \quad \text{Équation 2}$$

Où  $l$  représente la longueur de l'échantillon.

Le module d'Young du matériau constituant l'échantillon est alors exprimé par la relation :

$$E = \rho V_L^2 \quad \text{Équation 3}$$

Un logiciel de traitement de signal, mis au point, permet la détermination du temps  $\tau$  (Huger 1992).

Les équations précédentes montrent que la variation du module d'Young en fonction de la température doit prendre en compte d'éventuelles variations dimensionnelles ou massiques suivant la relation :

$$\frac{E(T)}{E_0} = \left( \frac{\tau_0}{\tau} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\Delta l(T)}{l_0} \right) \cdot \left( 1 + \frac{\Delta m(T)}{m_0} \right) \quad \text{Équation 4}$$

Où  $\Delta l(T)$  et  $\Delta m(T)$  sont respectivement déduits d'expériences de dilatométrie et d'analyse thermogravimétrique effectuées dans des conditions semblables à celles des essais d'échographie ultrasonore. Les indices zéro correspondent à l'éprouvette dans son état initial, à température ambiante.

Les échantillons sont en forme de parallélépipèdes d'autour 120 mm de longueur. La largeur et l'épaisseur de l'échantillon sont imposées par les dimensions du guide d'ondes d'alumine disponible et par l'épaisseur de la bande réalisée.

## ANNEXES III

## Annexe III.1

### Influence de la surface spécifique sur le chemin réactionnel (cas du matériau CAh-P152+boehmite)

Les figures suivantes (Figure 1 et Figure 2) représentent les concentrations molaires en phases  $C_{12}A_7$ , CA et  $CA_2$  en fonction de la température pour les matériaux CA-P152 et CAh-P152boehmite. De la même manière que pour le mélange PFR boehmite, on voit ici qu'à 900°C il se forme plus de CA pour la P152boehmite par rapport à son homologue sans boehmite.

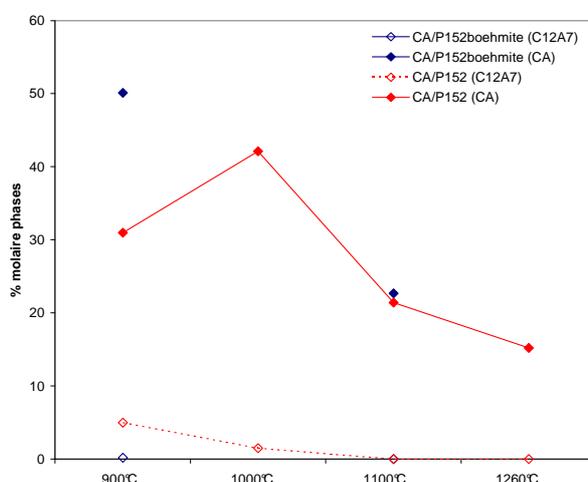


Figure 1 : Evolution des quantités molaires des phase  $C_{12}A_7$  et CA des matériaux formés CAh-P152 et CAh-P152-boehmite en fonction de la température (en palier 6h).

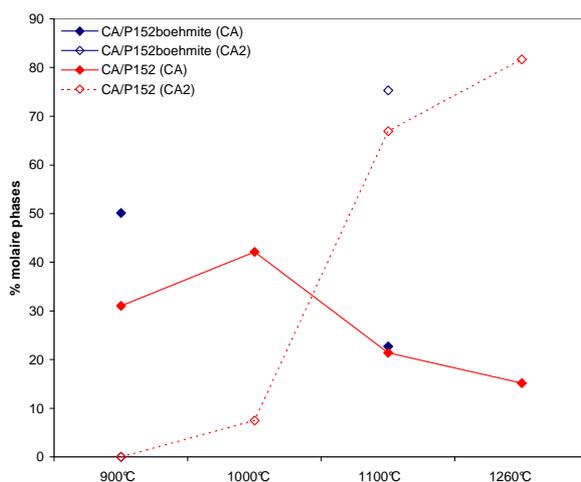
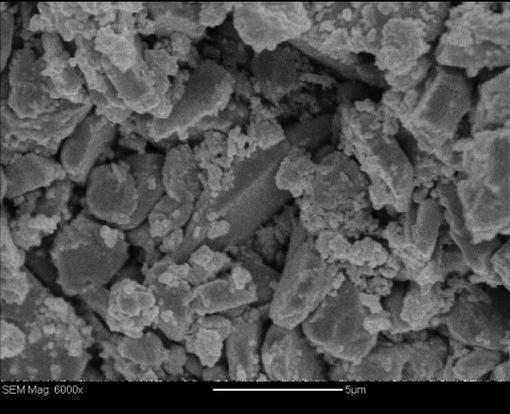
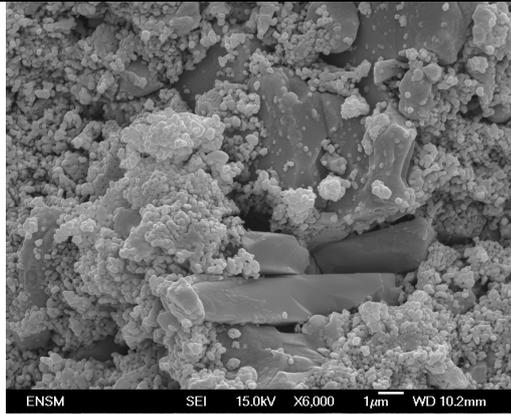
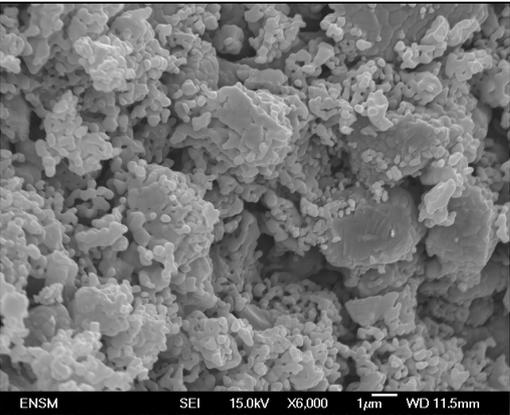
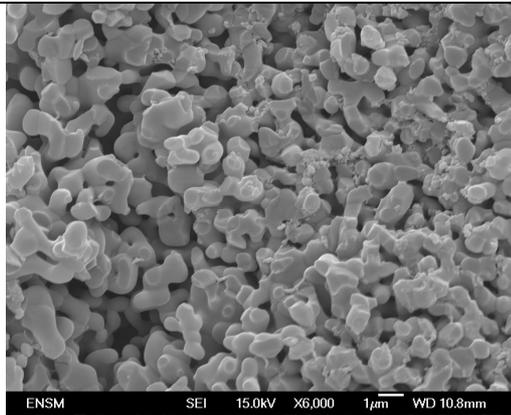


Figure 2 : Evolution des quantités molaires des phases CA et  $CA_2$  des matériaux CAh-P152 et CAh-P152-boehmite en fonction de la température (en palier 6h).

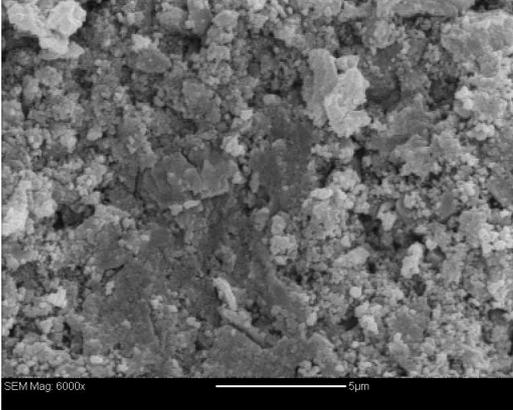
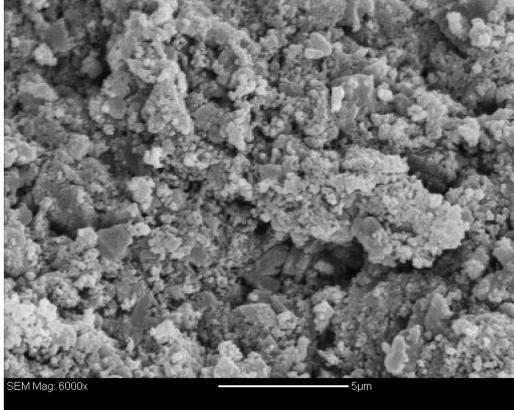
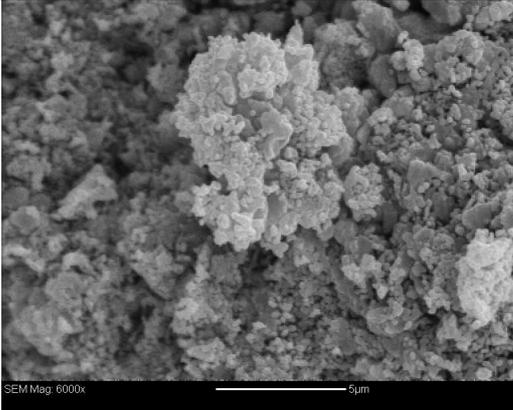
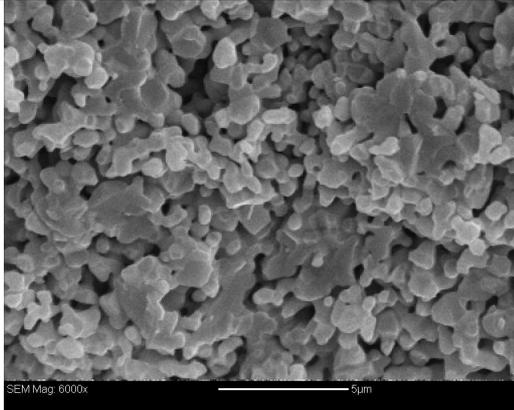
## Annexe III.2

Observations microstructurales à 900°C, 1000°C, 1100°C et 1260°C (6h de palier) des matériaux modèles

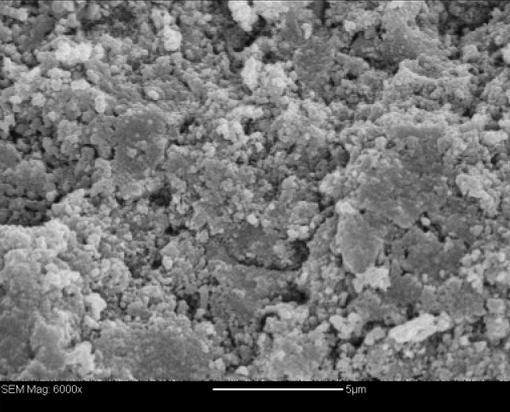
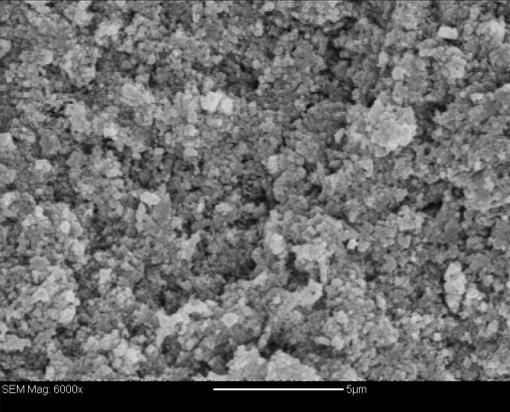
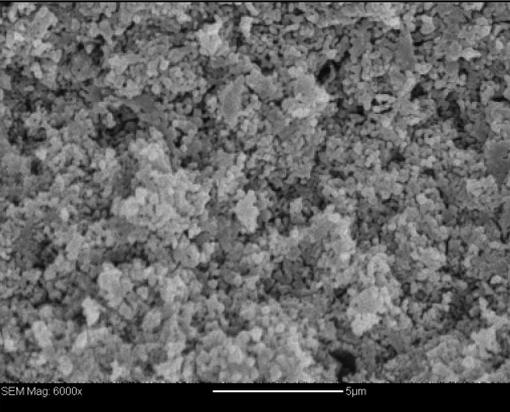
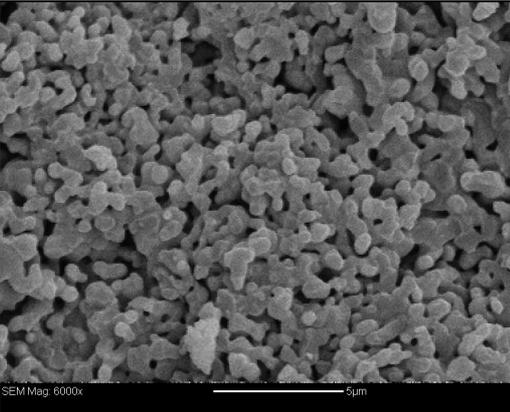
## CAh-AC44

 <p>SEM Mag: 6000x 5µm</p>	 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 10.2mm</p>
<p><b>900°C</b></p> <p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 15,3 \pm 0,5</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 46,6 \pm 1</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 48,4 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 28,2 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 22,3 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 0,9 \pm 1</math> %</p>	<p><b>1000°C</b></p> <p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 26 \pm 1,4</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 45 \pm 0,5</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 32,7,1 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 1,8 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 46 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 19,5 \pm 1</math> %</p>
 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 11.5mm</p>	 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 10.8mm</p>
<p><b>1100°C</b></p> <p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 20,3 \pm 1,9</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 45 \pm 2</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 16 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,9 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 36,6 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 47,5 \pm 1</math> %</p>	<p><b>1260°C</b></p> <p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 29,5 \pm 1,9</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 37,5 \pm 2</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 3,45 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,15 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 17,8 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 78,6 \pm 1</math> %</p>

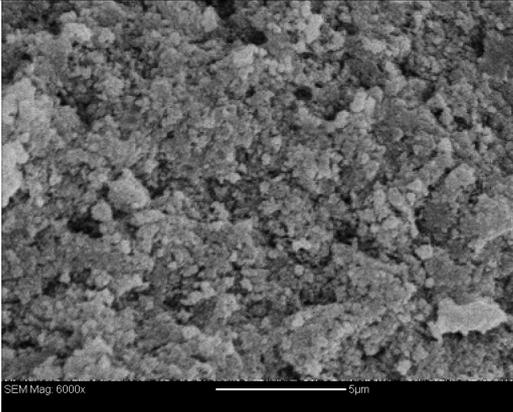
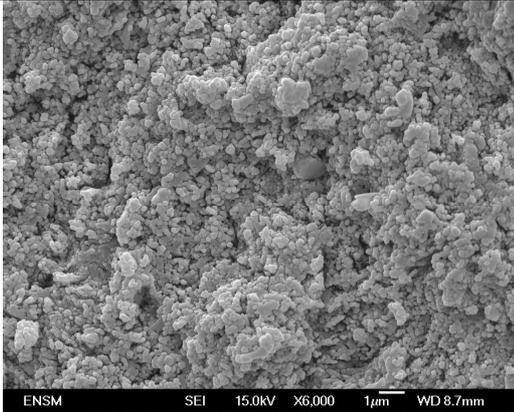
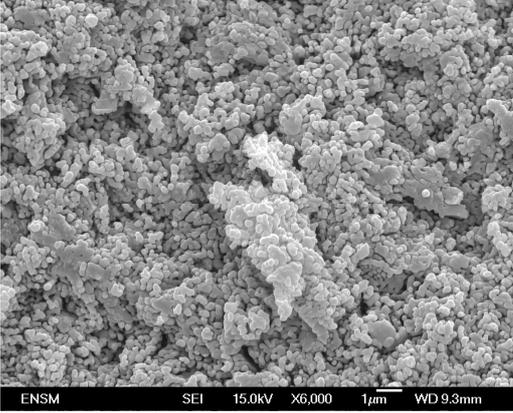
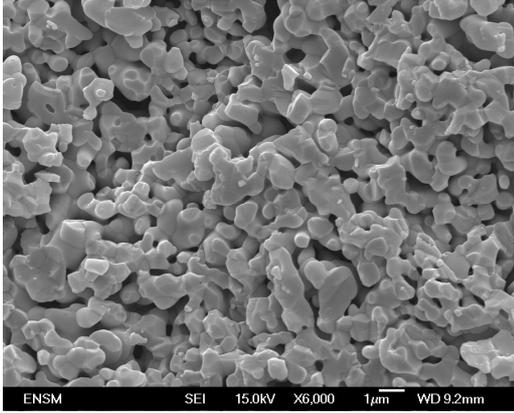
## CAh-P152

 <p style="text-align: center;"><b>900°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1000°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 28,45 \pm 2,8</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 45,4 \pm 0,5</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 49,1 \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 15,25 \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = 35,05 \pm 2</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 35,31 \pm 6</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 43,9 \pm 0,2</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 36,25 \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,85 \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = 46,7 \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = 14,2 \pm 1</math> %</p>
 <p style="text-align: center;"><b>1100°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1260°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 47,27 \pm 4,2</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 43,5 \pm 0,3</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 5,5 \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,15 \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = 15,5 \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = 78,75 \pm 1</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 71,7 \pm 2,6</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 29,9 \pm 1</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 1,3 \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,2 \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = 10,1 \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = 88,4 \pm 1</math> %</p>

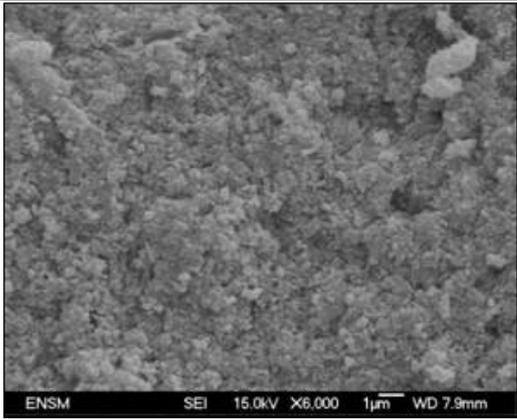
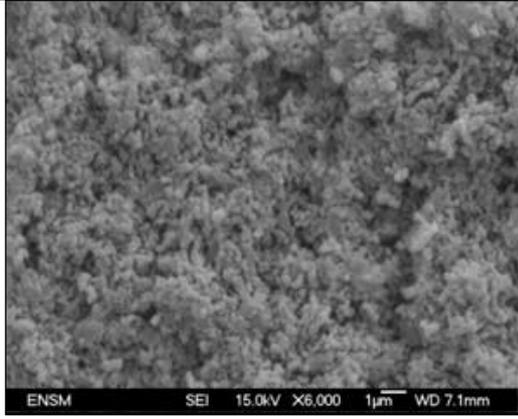
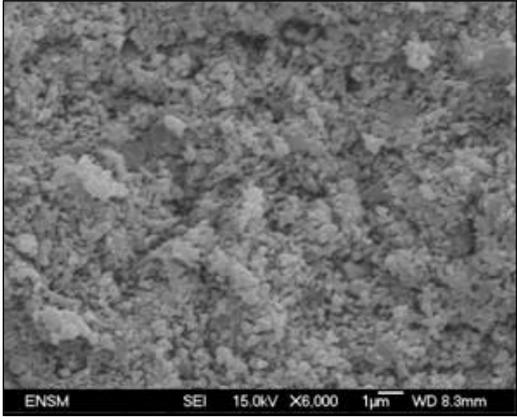
## CAh-PFR

 <p style="text-align: center;"><b>900°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1000°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 17,55 \pm 1,6</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 48,6 \pm 1</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 50 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 22,7 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 26,9 \pm 2</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 36,84 \pm 3</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 47 \pm 1,5</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 33,3 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 1 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 46,3 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 19,4 \pm 1</math> %</p>
 <p style="text-align: center;"><b>1100°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1260°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 36,3 \pm 5,4</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 46 \pm 2</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 17,25 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,45 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 21,15 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 61,15 \pm 1</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 42 \pm 4,9</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 33,9 \pm 1</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 9 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,25 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 12,2 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 78,55 \pm 1</math> %</p>

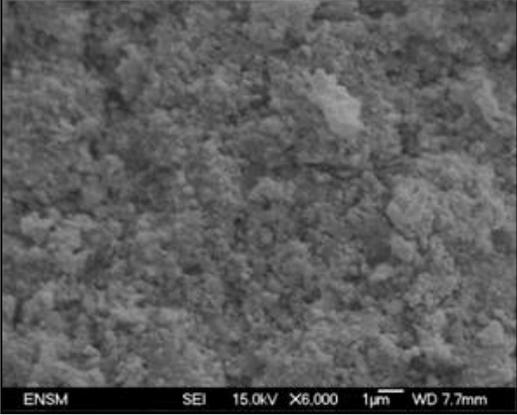
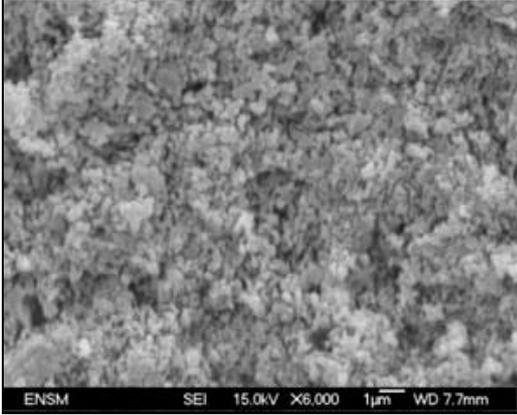
## CAh-PFR-boehmite

 <p>SEM Mag. 6000x 5µm</p>	 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 8.7mm</p>
<p><b>900°C</b></p> <p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 39,28 \pm 3,8</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 49 \pm 0,8</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> <math>\alpha = 39,3 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 13,15 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 47,3 \pm 2</math> %</p>	<p><b>1000°C</b></p> <p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 39,52 \pm 3,8</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 46,9 \pm 0,8</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> <math>\alpha = 18,4 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,65 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 38,1 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 42,85 \pm 1</math> %</p>
 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 9.3mm</p>	 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 9.2mm</p>
<p><b>1100°C</b></p> <p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 44,91 \pm 4,35</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 43,3 \pm 1</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> <math>\alpha = 16,85 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,3 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 20,95 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 61,9 \pm 1</math> %</p>	<p><b>1260°C</b></p> <p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 71,79 \pm 2,9</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 31 \pm 0,7</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> <math>\alpha = 0,9 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,3 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 17,7 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 81,1 \pm 1</math> %</p>

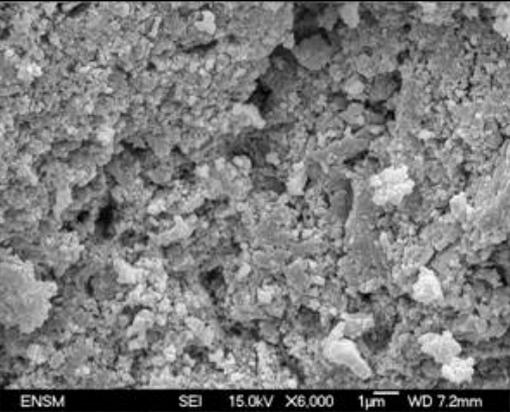
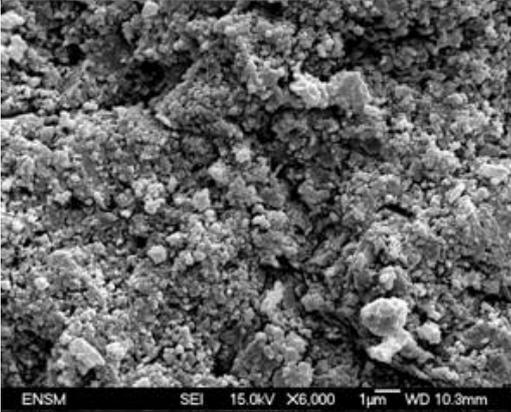
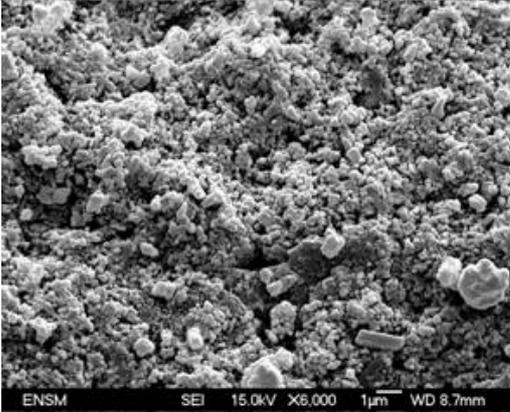
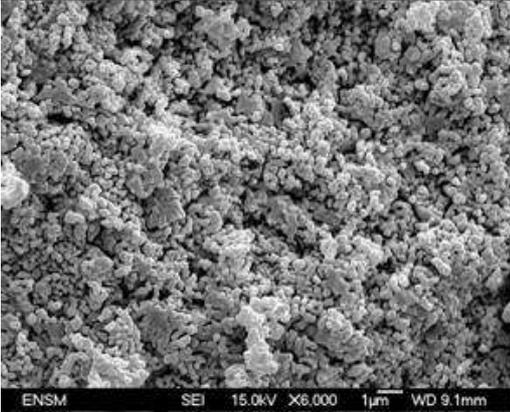
## CAh-P152-boehmite (non ISO et ISO)

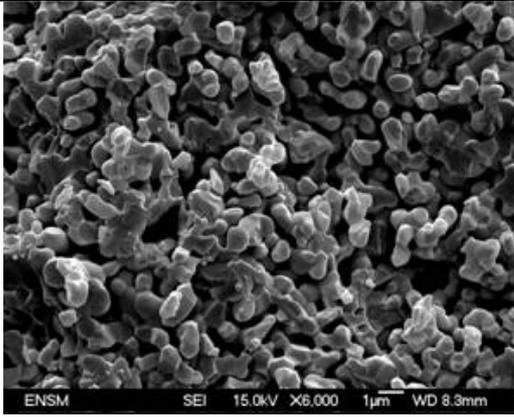
 <p style="text-align: center;"><b>900°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1100°C (non ISO)</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 38,38 \pm 6,8</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 47,5 \pm 0,3</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 38,5 \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 1,72 \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = 59,9 \pm 2</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 30,12 \pm 2</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 40,3 \pm 0,5</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 1,34 \pm 5</math> %  <math>\text{CA} = 15,61 \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = 83,05 \pm 1</math> %</p>
	 <p style="text-align: center;"><b>1100°C (ISO)</b></p>
	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 41,82 \pm 4</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 42 \pm 1,5</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 0,9 \pm 5</math> %  <math>\text{CA} = 15,3 \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = 83,8 \pm 1</math> %</p>

## CAh-AR07 (non ISO)

 <p style="text-align: center;"><b>900°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1100°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 33,8 \pm 5,9</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 46,5 \pm 0,4</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 44 \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 7 \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = 48,6 \pm 2</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 38,6 \pm 5,9</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 42,6 \pm 0,6</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 0,73 \pm 5</math> %  <math>\text{CA} = 7,83 \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = 91,44 \pm 1</math> %</p>

## CAh-AR07 (ISO)

 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 7.2mm</p> <p style="text-align: center;"><b>800°C</b></p>	 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 10.3mm</p> <p style="text-align: center;"><b>900°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 41,6 \pm 5</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 45,7 \pm 0,3</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> <math>\alpha = \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = \pm 2</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 47,2 \pm 5,1</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 46,3 \pm 0,05</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> <math>\alpha = \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = \pm 1</math> %</p>
 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 8.7mm</p> <p style="text-align: center;"><b>1000°C</b></p>	 <p>ENSM SEI 15.0kV X6,000 1µm WD 9.1mm</p> <p style="text-align: center;"><b>1100°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 50,1 \pm 2,3</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 44,5 \pm 0,2</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> <math>\alpha = \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = \pm 1</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 50,8 \pm 2</math> Mpa  Tx porosité <math>\approx 41,5 \pm 0,04</math> %  Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> <math>\alpha = \pm 5</math> %  <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = \pm 1</math> %  <math>\text{CA} = \pm 2</math> %  <math>\text{CA}_2 = \pm 1</math> %</p>



**1260°C**

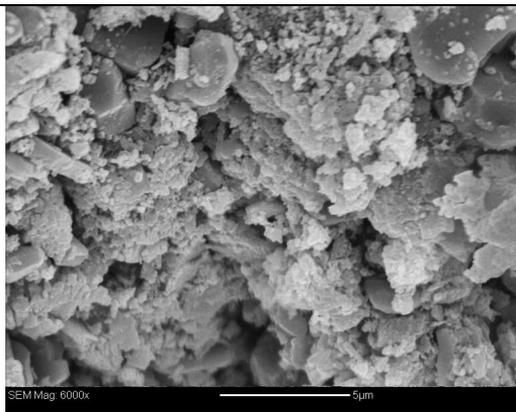
**$\sigma$  rupture  $\approx \pm$  Mpa**

**Tx porosité  $\approx 32,1 \pm 0,05$  %**

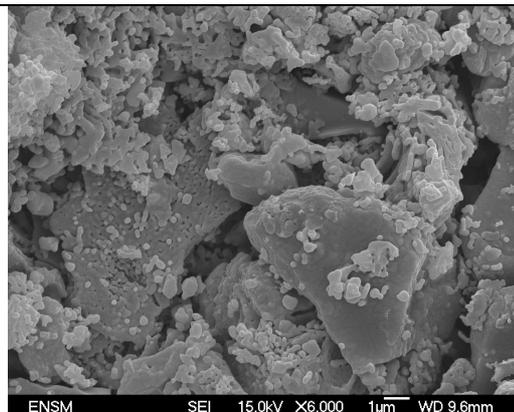
**Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha = \pm 5$  %**

**$\text{C}_{12}\text{A}_7 = \pm 1$  %**

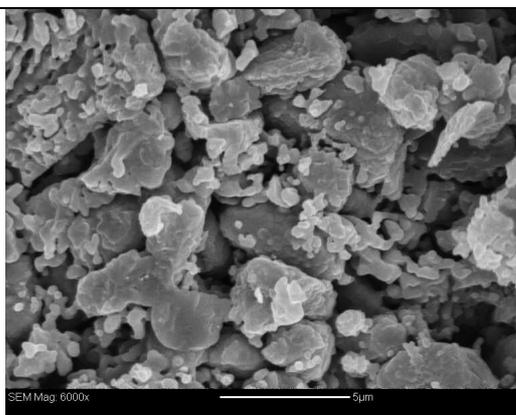
**CA =  $\pm 2$  %**

**C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h-AC44****900°C**

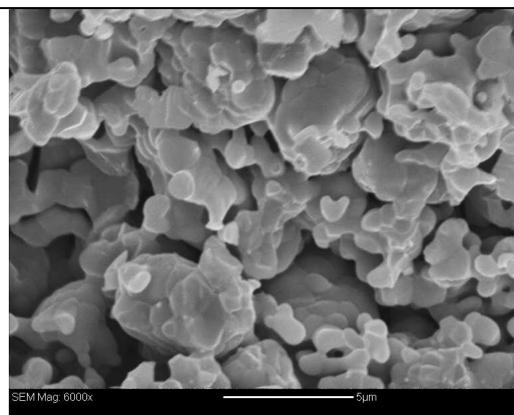
$\sigma$  rupture  $\approx 8,53 \pm 0,9$  Mpa  
 Tx porosité  $\approx 44,3 \pm 0,5$  %  
 Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 44,5 \pm 5$  %  
 $\text{C}_{12}\text{A}_7 = 39,2 \pm 1$  %  
 $\text{CA} = 15,2 \pm 2$  %

**1000°C**

$\sigma$  rupture  $\approx 10,25 \pm 0,85$   
 Tx porosité  $\approx 47,25 \pm 2$  %  
 Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 31,8 \pm 5$  %  
 $\text{C}_{12}\text{A}_7 = 26,3 \pm 1$  %  
 $\text{CA} = 40 \pm 2$  %  
 $\text{CA}_2 = 1,9 \pm 1$  %

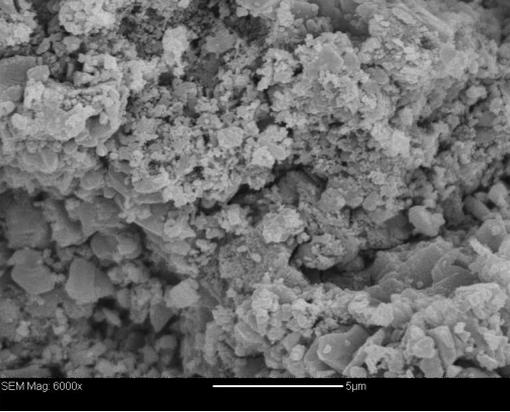
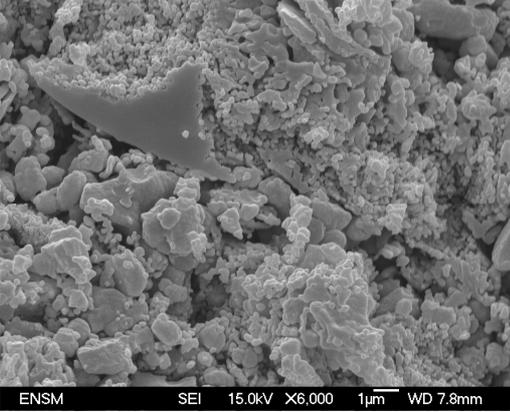
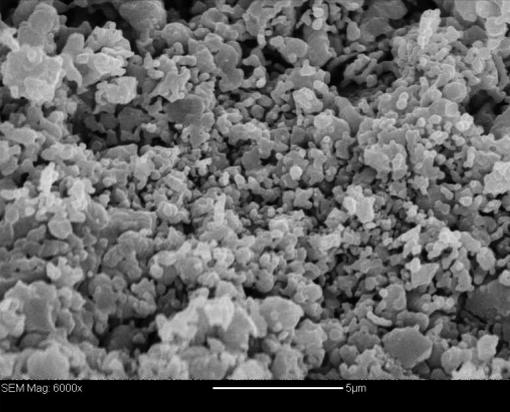
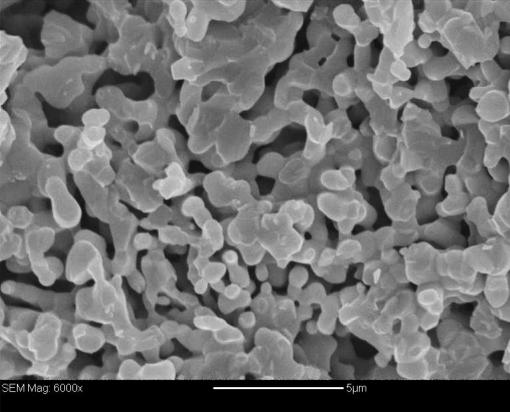
**1100°C**

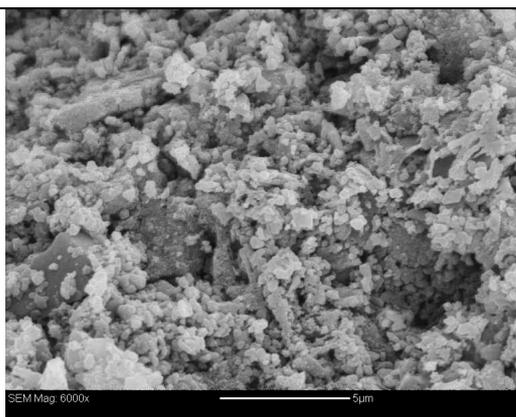
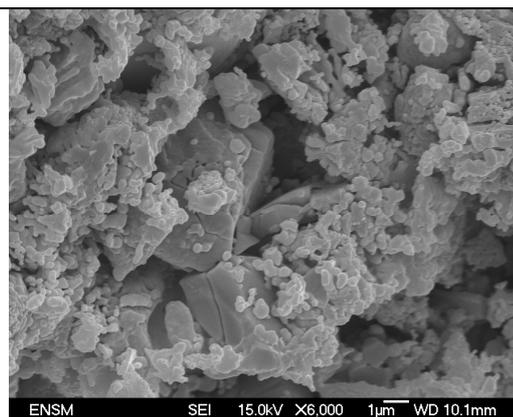
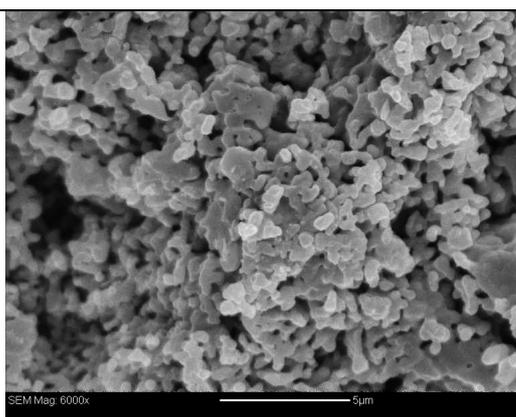
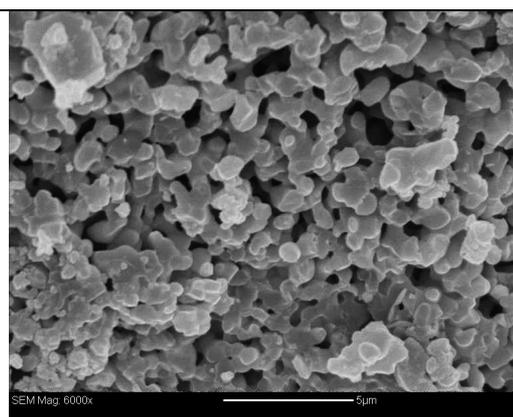
$\sigma$  rupture  $\approx 14,25 \pm 0,5$  Mpa  
 Tx porosité  $\approx 46,4 \pm 0,4$  %  
 Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 10,2 \pm 5$  %  
 $\text{C}_{12}\text{A}_7 = 4,8 \pm 1$  %  
 $\text{CA} = 63,2 \pm 2$  %  
 $\text{CA}_2 = 21,8 \pm 1$  %

**1260°C**

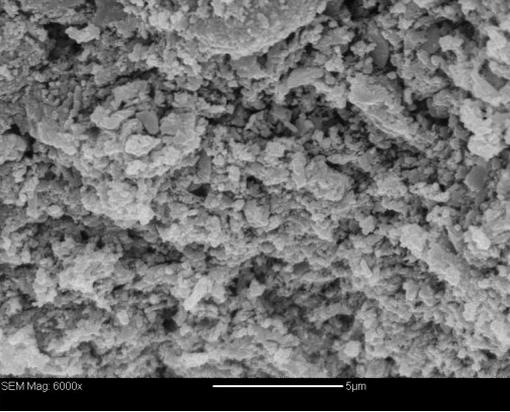
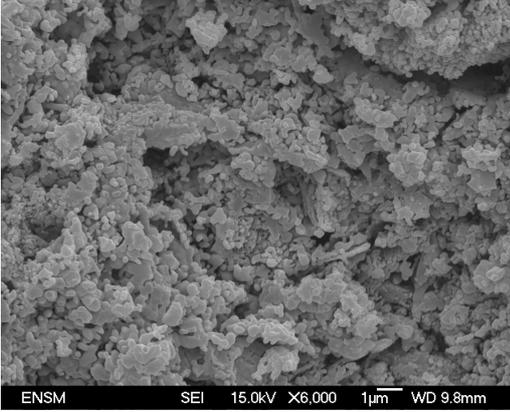
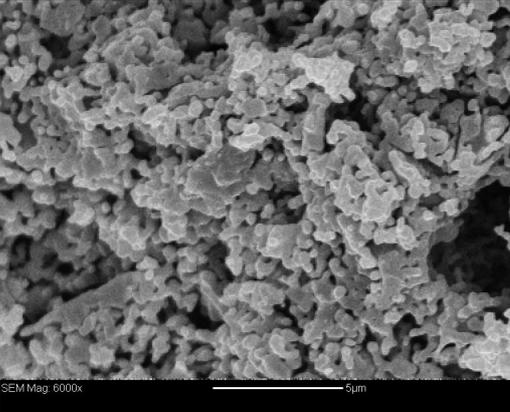
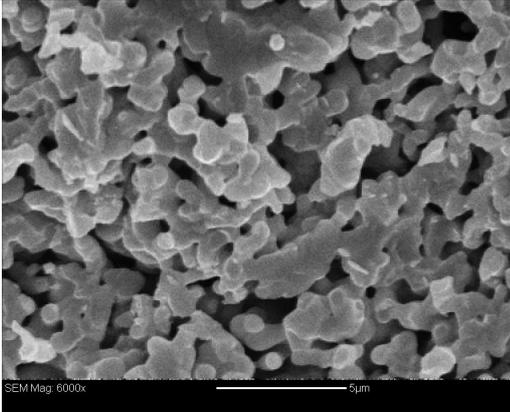
$\sigma$  rupture  $\approx 18,97 \pm 0,7$  Mpa  
 Tx porosité  $\approx 41,6 \pm 0,5$  %  
 Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 0,2 \pm 5$  %  
 $\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,6 \pm 1$  %  
 $\text{CA} = 59,6 \pm 2$  %  
 $\text{CA}_2 = 39,6 \pm 1$  %

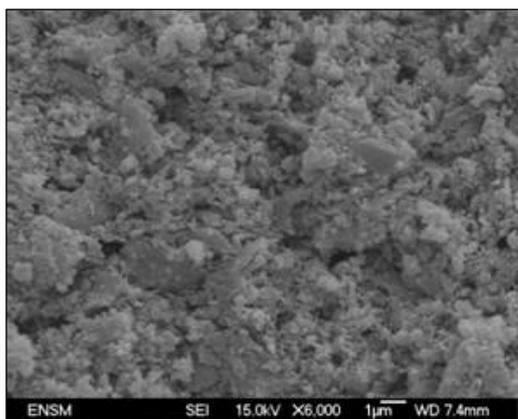
**C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h-P152**

 <p style="text-align: center;"><b>900°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1000°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 11,55 \pm 0,7</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 44 \pm 1</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 42,3 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 38,5 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 18,2 \pm 2</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 17,35 \pm 1,05</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 47 \pm 0,3</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 22,90 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 12,5 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 60,85 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 3,75 \pm 1</math> %</p>
 <p style="text-align: center;"><b>1100°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1260°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 22,83 \pm 1,8</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 44,8 \pm 0,2</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 0,3 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,2 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 65 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 34,6 \pm 1</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 31,18 \pm 2,5</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 38,8 \pm 0,2</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 0,2 \pm 5</math> % <math>\text{CA} = 63,3 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 36,5 \pm 1</math> %</p>

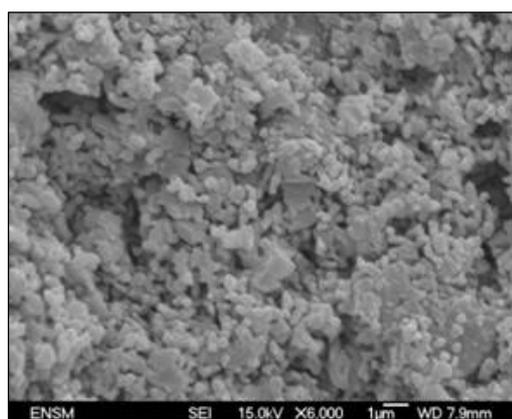
**C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h-PFR****900°C** **$\sigma$  rupture  $\approx 13,48 \pm 0,7$  Mpa****Tx porosité  $\approx 45,8 \pm 0,4$  %****Phases :  $Al_2O_3 \alpha = 40 \pm 5$  %** **$C_{12}A_7 = 37 \pm 1$  %****CA =  $23 \pm 2$  %****1000°C** **$\sigma$  rupture  $\approx 16,95 \pm 3,2$  Mpa****Tx porosité  $\approx 47,1 \pm 2$  %****Phases :  $Al_2O_3 \alpha = 19,85 \pm 5$  %** **$C_{12}A_7 = 12,25 \pm 1$  %****CA =  $63,6 \pm 2$  %****CA<sub>2</sub> =  $4,3 \pm 1$  %****1100°C** **$\sigma$  rupture  $\approx 23,05 \pm 2,7$  Mpa****Tx porosité  $\approx 45,8 \pm 0,6$  %****Phases :  $Al_2O_3 \alpha = 5,6 \pm 5$  %** **$C_{12}A_7 = 3,5 \pm 1$  %****CA =  $65,2 \pm 2$  %****CA<sub>2</sub> =  $25,7 \pm 1$  %****1260°C** **$\sigma$  rupture  $\approx 27,86 \pm 1,3$  Mpa****Tx porosité  $\approx 34,1 \pm 0,5$  %****Phases :  $Al_2O_3 \alpha = 2,1 \pm 5$  %** **$C_{12}A_7 = 0,7 \pm 1$  %****CA =  $64,3 \pm 2$  %****CA<sub>2</sub> =  $32,9 \pm 1$  %**

**C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h-PFRboehmite**

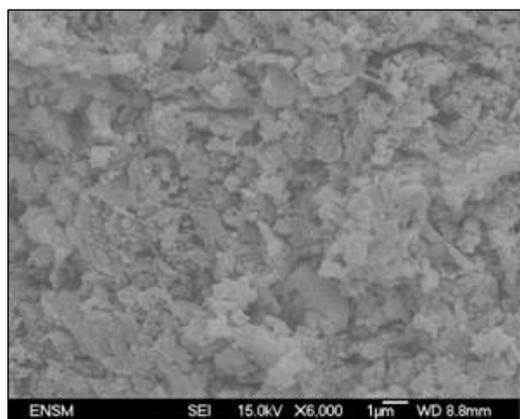
 <p style="text-align: center;"><b>900°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1000°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 19,38 \pm 1,6</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 48 \pm 0,3</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 29,8 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 38,1 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 31,3 \pm 2</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 25,4 \pm 1,9</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 47,9 \pm 1</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 7,65 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 8,75 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 66,5 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 17,10 \pm 1</math> %</p>
 <p style="text-align: center;"><b>1100°C</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>1260°C</b></p>
<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 32,43 \pm 3</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 45,8 \pm 0,5</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 0,95 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 1,1 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 72,6 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 25,4 \pm 1</math> %</p>	<p><math>\sigma</math> rupture <math>\approx 46,31 \pm 1,4</math> Mpa Tx porosité <math>\approx 34,6 \pm 0,5</math> % Phases : <math>\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 0,4 \pm 5</math> % <math>\text{C}_{12}\text{A}_7 = 0,3 \pm 1</math> % <math>\text{CA} = 73,6 \pm 2</math> % <math>\text{CA}_2 = 25,7 \pm 1</math> %</p>

**C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h-P152boehmite****900°C**

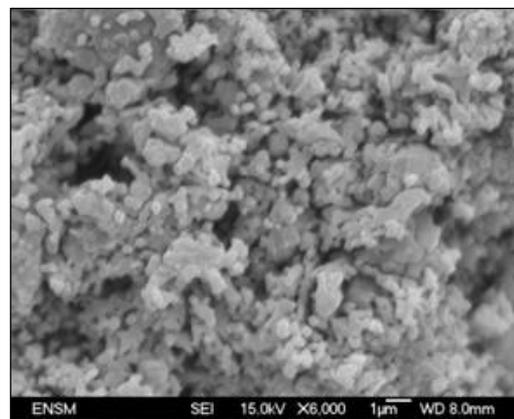
$\sigma$  rupture  $\approx 26,76 \pm 3,7$  Mpa  
 Tx porosité  $\approx 47,2 \pm 0,2$  %  
 Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 33,79 \pm 5$  %  
 $\text{C}_{12}\text{A}_7 = 23,4 \pm 1$  %  
 $\text{CA} = 50,2 \pm 2$  %  
 $\text{CaO} = 1.8$  %

**1100°C**

$\sigma$  rupture  $\approx 29,1 \pm 2,3$  Mpa  
 Tx porosité  $\approx 44,8 \pm 0,03$  %  
 Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 25,7 \pm 5$  %  
 $\text{C}_{12}\text{A}_7 = 34,46 \pm 1$  %  
 $\text{CA} = 29,95 \pm 2$  %  
 $\text{CaO} = 0,7$  %

**C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>h-AR07****900°C**

$\sigma$  rupture  $\approx 21,8 \pm 2,9$  Mpa  
 Tx porosité  $\approx 50,2 \pm 0,9$  %  
 Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 33,79 \pm 5$  %  
 $\text{C}_{12}\text{A}_7 = 34,46 \pm 1$  %  
 $\text{CA} = 29,95 \pm 2$  %  
 $\text{CaO} = 1.8$  %

**1100°C**

$\sigma$  rupture  $\approx 27,4 \pm 4,1$  Mpa  
 Tx porosité  $\approx 46,8 \pm 0,9$  %  
 Phases :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha = 1 \pm 5$  %  
 $\text{CA} = 60 \pm 2$  %  
 $\text{CA}_2 = 39,2 \pm 1$  %

### Annexe III.3

#### Modèles $\sigma_f$ – Porosité

On trouve dans la littérature des modèles basés sur des approches différentes. Certains auteurs proposent des modèles basés sur des considérations géométriques. C'est le cas de Wagh (Wagh, Singh et al. 1993) qui a proposé un modèle pour étudier la dépendance de la résistance à la flexion des céramiques sur la porosité, dont la microstructure du matériau céramique est représentée par un réseau continu de cylindres solides contenant de la porosité. L'équation résultant de ce modèle est la suivante :

$$\sigma_f = \sigma_0 \times (1 - P)^m \quad \text{Équation 1}$$

où  $\sigma_f$ ,  $\sigma_0$ ,  $P$ , et  $m$  représentent respectivement la contrainte à la rupture du matériau poreux, la contrainte à la rupture de la matrice sans porosité, la porosité du système, et l'exposant fonction des caractéristiques de la géométrie des cylindres représentant la microstructure.

Duckworth (Duckworth 1953)(Reynaud 2002) a lui proposé une loi de type exponentielle, cette relation a été reprise ensuite par Rice dans le cadre du modèle de l'aire minimale :

$$\sigma_f = \sigma_0 e^{-b_\sigma P} \quad \text{Équation 2}$$

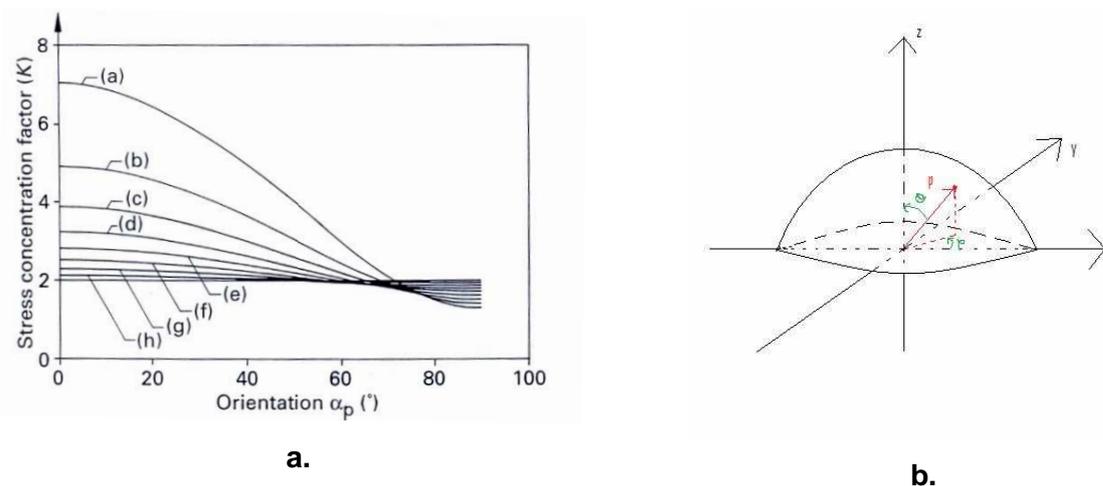
Duckworth a observé expérimentalement une variation du facteur préexponentiel ( $b_\sigma$ ) comprise entre 3 et 7.

D'autres modèles sont basés sur des approches micromécaniques, c'est le cas de Boccaccini (Boccaccini 1994) qui a proposé une loi similaire à celle de Wagh, mais dont l'exposant tient compte cette fois-ci de la concentration de contrainte :

$$\sigma_f = \sigma_0 \times (1 - P)^K \quad \text{Équation 3}$$

$K$  correspond au facteur de concentration de contraintes causées par les pores. Il dépend de la forme, de l'orientation des pores et de la valeur du coefficient de Poisson du matériau. Sur la figure suivante (Figure 1.a), le facteur  $K$  est représenté comme une fonction de l'orientation des pores sphéroïdales pour différents rapports cristallographiques, pour un

matériau ayant un coefficient de Poisson égal à 0,2, proche de celui de notre matériau. S'il n'y a pas d'orientations préférentielles, on prendra  $\alpha_p = 54^\circ$ . Les pores sont définies comme un réseau de sphères ayant un facteur de forme  $z/x$  (Figure 1.b) et une orientation de la direction de contrainte ( $\alpha_p$ ), qui sont des valeurs moyennes représentatives du système. Connaissant l'orientation de la direction des contraintes et le facteur de forme, on peut déterminer grâce aux abaques (Figure 1.a), la valeur du facteur de concentration de contraintes.



**Figure 1 : Facteur de concentration de contrainte K des pores sphériques avec un facteur de forme ( $z/x$ ) = 0,3(a) ; 0,4(b) ; 0,5(c) ; 0,6(d) ; 0,7(e) ; 0,8(f) ; 0,9(g) ; 1(h) par rapport à l'orientation de la direction des contraintes ( $\sigma_p$ ) pour un matériau avec un coefficient de poisson égal à 0,2 (a.) et représentation d'une demi sphère selon les axes x,y,z (b.)**

### Annexe III.4

## Modèles pour la détermination des modules d'élasticité de matériaux hétérogènes

Il existe dans la littérature, plusieurs modèles qui permettent de calculer les modules d'élasticité d'un matériau hétérogène à partir des modules d'élasticité de chacun de ces constituants. Ces méthodes sont souvent basées sur des considérations géométriques simplifiées qui permettent, soit de déterminer des bornes définissant un domaine de valeurs possibles, soit de définir, par homogénéisation, une solution unique pour les différentes grandeurs effectives caractéristiques du matériau.

Plusieurs géométries peuvent être utilisées pour la description du matériau hétérogène pour l'assemblage des particules dans une matrice. Dans ces modèles, on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions élastiques entre les particules et une parfaite cohésion aux interfaces. Une première catégorie (loi des mélanges) présente deux modèles extrêmes, les modèles de Reuss et Voigt. Dans ces modèles analytiques dits à bornes, les différentes phases sont considérées comme étant des plaques, séparées par une interface, assemblées soit en parallèle, soit en série (Pialy 2009). Ils sont plus connus sous le nom, respectivement, de bornes de Reuss et de Voigt.

Reuss propose de calculer le module d'élasticité d'un matériau hétérogène à  $n$  phases de la manière suivante :

$$\frac{1}{E_{\text{Reuss}}} = \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{E_i} \quad \text{Équation 1}$$

Voigt, quant à lui, propose une simple loi des mélanges :

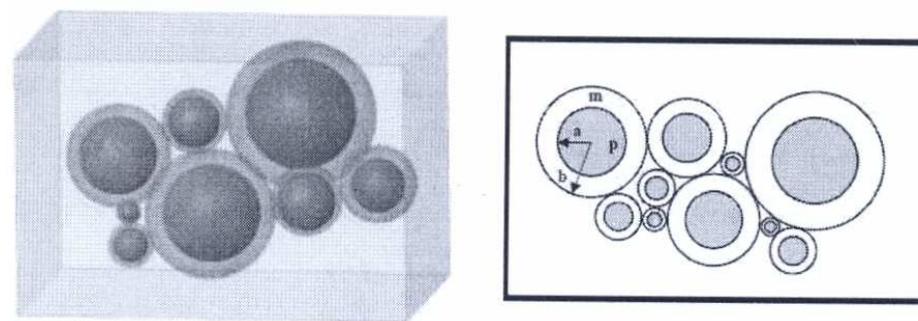
$$E_{\text{Voigt}} = \sum_{i=1}^n v_i \cdot E_i \quad \text{Équation 2}$$

Où  $E_{\text{Reuss}}$  et  $E_{\text{Voigt}}$  sont, respectivement, les bornes inférieure et supérieure du module d'Young effectif d'un matériau.  $E_i$  est le module d'Young de la phase  $i$  et  $v_i$  la fraction volumique de cette phase dans le matériau.

Ces deux modèles correspondent au plus large encadrement possible du module d'Young expérimental. De plus, ces deux modèles ne prennent pas en compte les paramètres de microstructure pouvant intervenir dans les propriétés des matériaux, comme par exemple la porosité. Ces modèles conduisent parfois à des prédictions assez approximatives des propriétés d'élasticité. Les propriétés d'élasticité d'un matériau poreux dépendent non seulement de la porosité (volume relatif des pores) mais aussi du nombre et

des caractéristiques des pores (volume relatif, morphologie, orientation et distribution). Il a été montré dans la littérature que ces propriétés tendent à diminuer quand la porosité augmente et/ou lorsque la forme des pores s'éloigne de celle de la sphère (Tessier-Doyen 2003).

Une définition des bornes plus précises doit passer par une meilleure prise en compte de la microstructure du matériau. Le modèle de Hashin et Shtrikman est également un modèle analytique à deux bornes, mais qui repose sur une distribution aléatoire d'inclusions ou de pores sphériques au sein d'une matrice continue et homogène. C'est un modèle qui permet de déterminer, à partir des propriétés et fractions volumiques de chacune des phases, des bornes de modules d'élasticité pour matériaux hétérogènes biphasés avec une distribution spatiale aléatoire de chacune des phases. Le système est composé d'un assemblage de particules sphériques  $p$  de rayon  $a$ , entourées par d'autres sphères  $m$  de rayon  $b$  (distribution isotrope) (Figure 1) (Hashin, Shtrikman 1962).



**Figure 1 : Schéma de la modélisation géométrique de l'assemblage des sphères composites**  
(Hashin, Shtrikman 1962)

A partir de cette géométrie, le modèle définit les bornes inférieures ( $G^-$ ,  $K^-$ ) et supérieures ( $G^+$ ,  $K^+$ ) des modules de cisaillement  $G$ , et de compressibilité  $K$  par les relations suivantes :

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

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

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

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

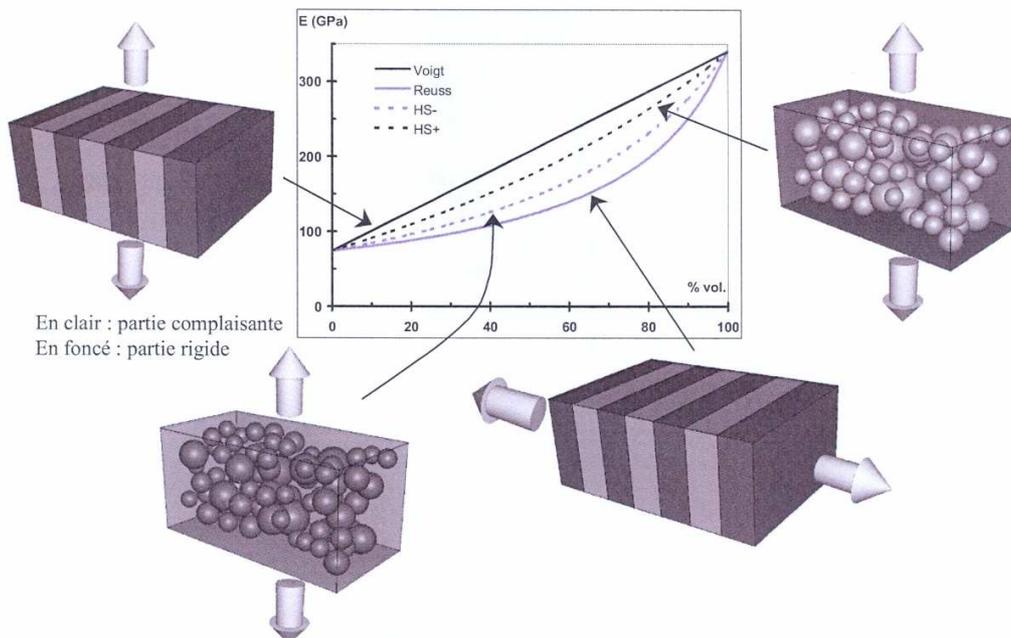
Où m et p désignent respectivement, la matrice et la phase inclusionnaire, V correspondant à la fraction volumique des phases.

La borne inférieure du modèle ( $E^-$ ) correspond à des inclusions rigides isolées et noyées dans une matrice plus souple ( $E_p > E_m$ ). Et la borne supérieure du modèle est représentative d'un matériau dont les inclusions ont un module d'Young inférieur à celui de la matrice ( $E_p < E_m$ ). Ces bornes sont respectivement calculées à partir des équations suivantes :

$$E^- = \frac{9.K^-.G^-}{3K^- + G^-} \quad \text{Équation 7}$$

$$E^+ = \frac{9.K^+.G^+}{3K^+ + G^+} \quad \text{Équation 8}$$

La figure suivante (Figure 2) compare les variations du module d'Young prévues par les approches de Voigt et Reuss, et de Hashin et Shtrikman dans le cas d'un composite formé d'un verre et de particules sphériques d'alumine.



**Figure 2 : Estimation du module d'Young d'un matériau composite constitué de verre et de particules sphériques d'alumine à partir de Reuss, de Voigt, et de Hashin et Shtrikman (Yeugo-Fogaing 2006)**

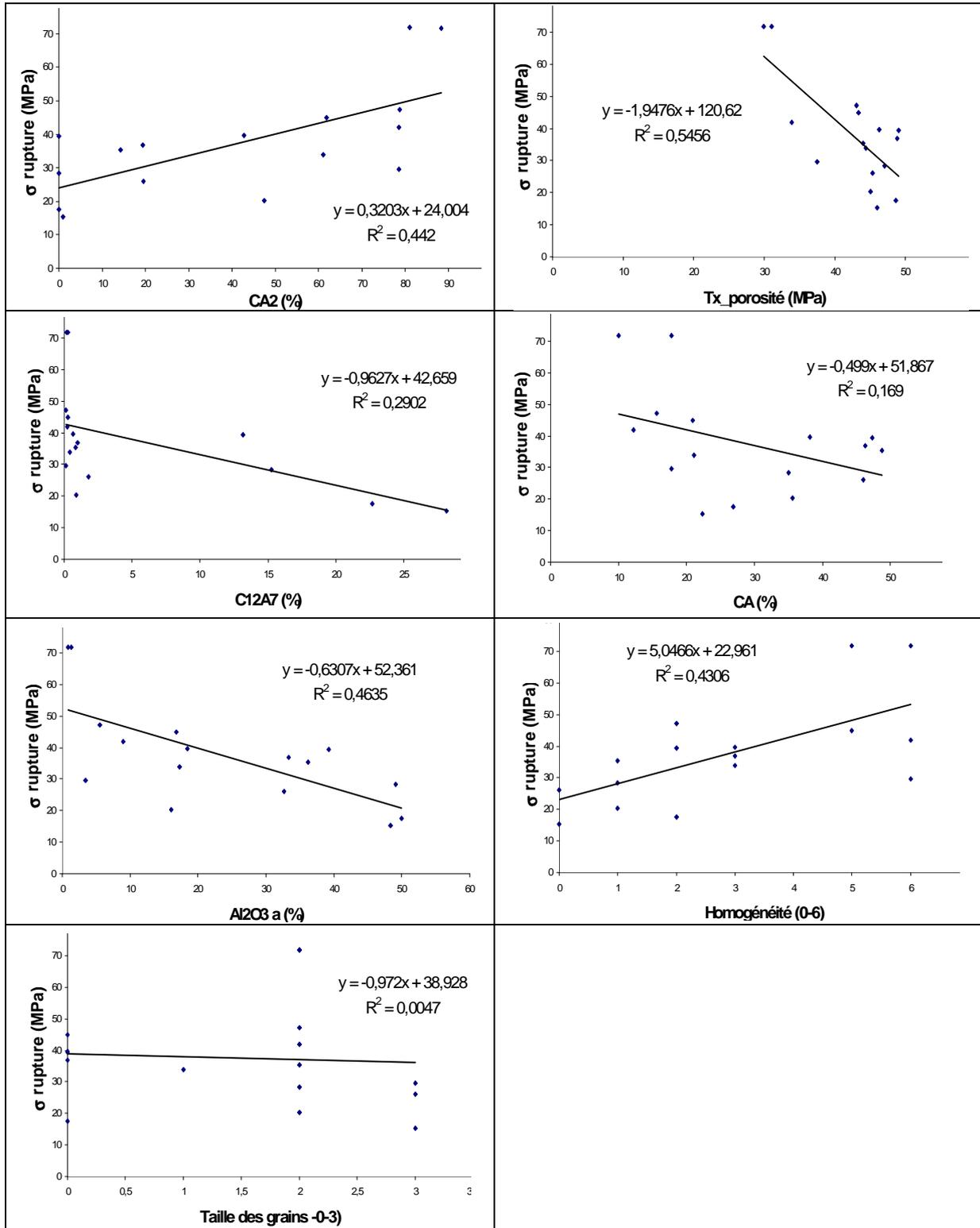
Les bornes de Hashin et Shtrikman sont beaucoup plus rapprochées que celles décrites par les modèles de Reuss et Voigt.

## Annexe III.5

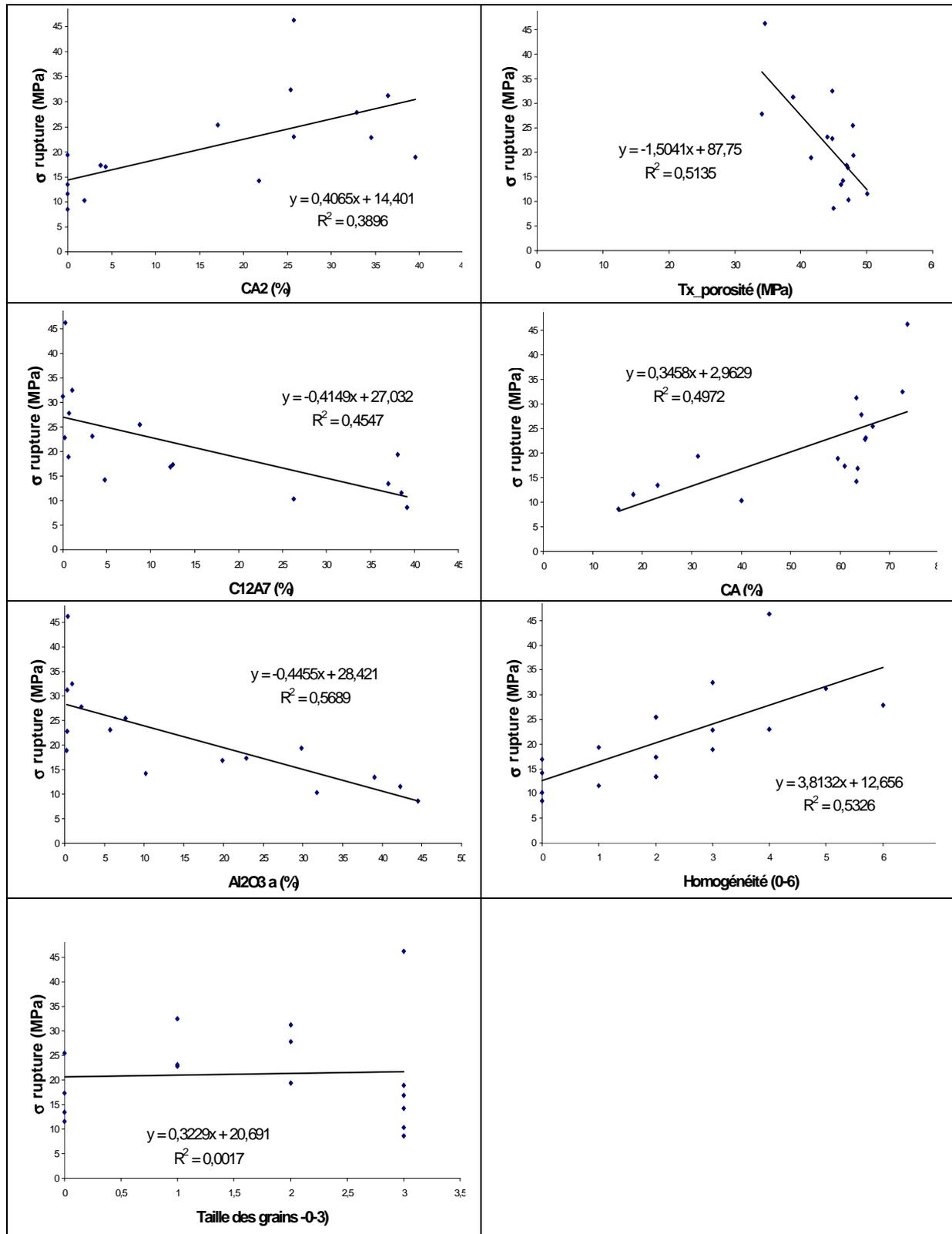
Résultats expérimentaux des matériaux fabriqués avec les clinkers hydratés - déshydratés CA et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>

	$\sigma_f$ (MPa)	Tx porosité (%)	CA <sub>2</sub> (%)	CA (%)	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ (%)	Homogénéité	Taille des grains
C12A7-AC44_900°C	8,5	45	0	15,22	39,2	44,5	0	3
C12A7-P152_900°C	11,6	50	0	18,2	38,5	42,3	1	0
C12A7-PFR_900°C	13,5	46	0	23,1	37	39,1	2	0
CA-PFR_900°C	17,6	49	0	26,9	22,7	50	2	0
C12A7/PFRboehmite_900°C	19,4	48	0	31,3	38,1	29,8	1	2
CA-P152_900°C	28,5	47	0	35,1	15,3	49,1	1	2
CA-PFRboehmite_900°C	39,3	49	0	47,3	13,2	39,3	2	0
CA-AC44_900°C	15,3	46	0,9	22,3	28,2	48,4	0	3
C12A7-AC44_1000°C	10,3	47	1,9	40	26,3	31,8	0	3
C12A7-P152_1000°C	17,4	47	3,8	60,9	12,5	22,9	2	0
C12A7-PFR_1000°C	17	47	4,3	63,6	12,3	19,9	0	3
CA-P152_1000°C	35,3	44	14,2	48,7	0,9	36,3	1	2
C12A7/PFRboehmite_1000°C	25,4	48	17,1	66,5	8,8	7,7	2	0
CA-PFR_1000°C	36,8	49	19,4	46,3	1	33,4	3	0
CA-AC44_1000°C	26	45	19,5	46	1,8	32,7	0	3
C12A7-AC44_1100°C	14,3	46	21,8	63,3	4,8	10,2	0	3
C12A7/PFRboehmite_1100°C	32,4	45	25,4	72,6	1,1	1	3	1
C12A7-PFR_1100°C	23,1	44	25,7	65,2	3,4	5,8	4	1
C12A7/PFRboehmite_1260°C	46,3	35	25,7	73,6	0,3	0,4	4	3
C12A7-PFR_1260°C	27,9	34	32,9	64,3	0,7	2,1	6	2
C12A7-P152_1100°C	22,8	45	34,5	65	0,2	0,3	3	1
C12A7-P152_1260°C	31,2	39	36,5	63,3	0	0,3	5	2
C12A7-AC44_1260°C	19	42	39,6	59,6	0,7	0,25	3	3
CA-PFRboehmite_1000°C	39,5	46	42,9	38,1	0,7	18,4	3	0
CA-AC44_1100°C	20,3	45	47,5	35,6	0,9	16,1	1	2
CA-PFR_1100°C	33,8	44	61,2	21,2	0,5	17,3	3	1
CA-PFRboehmite_1100°C	44,9	43	61,9	21	0,3	16,9	5	0
CA-PFR_1260°C	42	34	78,6	12,2	0,3	9	6	2
CA-AC44_1260°C	29,5	38	78,6	17,8	0,2	3,5	6	3
CA-P152_1100°C	47,3	43	78,8	15,6	0,2	5,5	2	2
CA-PFRboehmite_1260°C	71,8	31	81,1	17,8	0,3	0,9	6	2
CA-P152_1260°C	71,7	30	88,4	10,1	0,2	1,4	5	2

## Annexe III.6

Courbes  $\sigma_f = f(\text{paramètres})$  des matériaux fabriqués avec le clinker hyd-deshyd CA

## Annexe III.7

Courbes  $\sigma_f = f(\text{paramètres})$  des matériaux fabriqués avec le clinker hyd-deshyd  $C_{12}A_7$ 

## Annexe III.8

## Matrice des coefficients de corrélation pour leclinker hyd-deshyd CA

	σf (MPa)	Tx porosité (%)	PHASES (%massique)				Homogénéité	Taille des grains
			CA2	CA	C12A7	Al2O3 α		
σf (MPa)	1	-0,74	0,66	-0,41	-0,54	-0,68	0,66	-0,07
Tx porosité (%)	<b>-0,74</b>	1,00	-0,81	0,71	0,45	0,77	-0,75	-0,43
CA2	<b>0,66</b>	-0,81	1,00	-0,74	-0,72	-0,98	0,77	0,21
CA	-0,41	0,71	-0,74	1,00	0,09	0,61	-0,63	-0,27
C12A7	<b>-0,54</b>	0,45	-0,72	0,09	1,00	0,78	-0,50	-0,02
Al2O3 α	<b>-0,68</b>	0,77	-0,98	0,61	0,78	1,00	-0,74	-0,20
Homogénéité	<b>0,66</b>	-0,75	0,77	-0,63	-0,50	-0,74	1,00	-0,11
Taille des grains	-0,07	-0,43	0,21	-0,27	-0,02	-0,20	-0,11	1

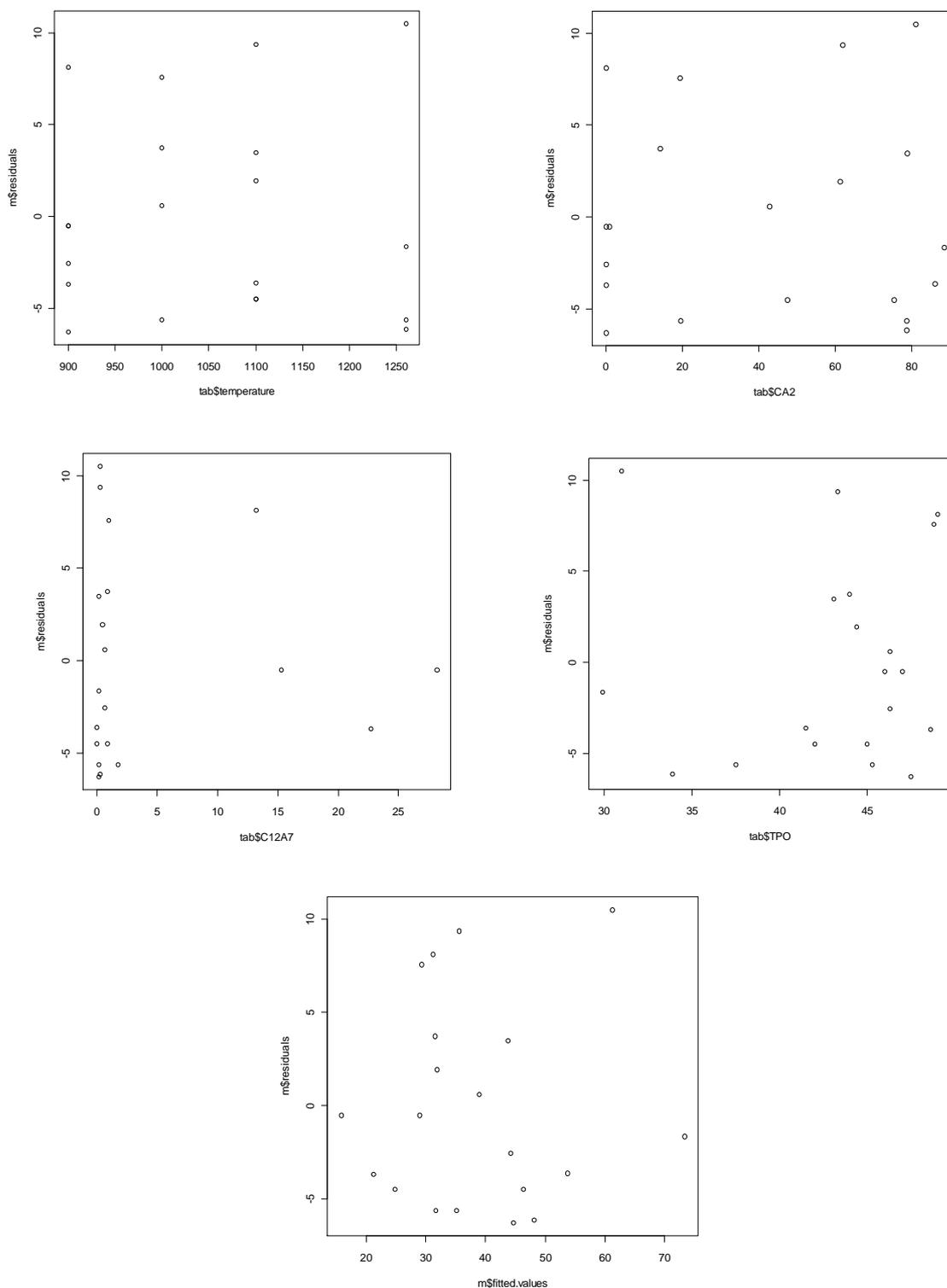
Matrice des coefficients de corrélation pour le clinker hyd-deshyd C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>

	σf (MPa)	Tx porosité (%)	CA2	CA	C12A7	Al2O3 α	Homogénéité	Taille des grains
σf (MPa)	1	-0,72	0,62	0,71	-0,67	-0,75	0,73	0,04
Tx porosité (%)	<b>-0,72</b>	1	-0,67	-0,47	0,58	0,61	-0,80	-0,37
CA2	<b>0,62</b>	-0,67	1	0,7299	-0,88	-0,92	0,75	0,18
CA	<b>0,71</b>	-0,47	0,73	1	-0,96	-0,92	0,53	0,10
C12A7	<b>-0,67</b>	0,58	-0,88	-0,96	1	0,97	-0,63	-0,15
Al2O3 α	<b>-0,75</b>	0,61	-0,92	-0,92	0,97	1	-0,70	-0,14
Homogénéité	<b>0,73</b>	-0,80	0,75	0,53	-0,63	-0,70	1	-0,16
Taille des grains	0,04	-0,37	0,18	0,10	-0,15	-0,14	-0,16	1

## Annexe III.9

## Relations Microstructure – Propriétés mécaniques :

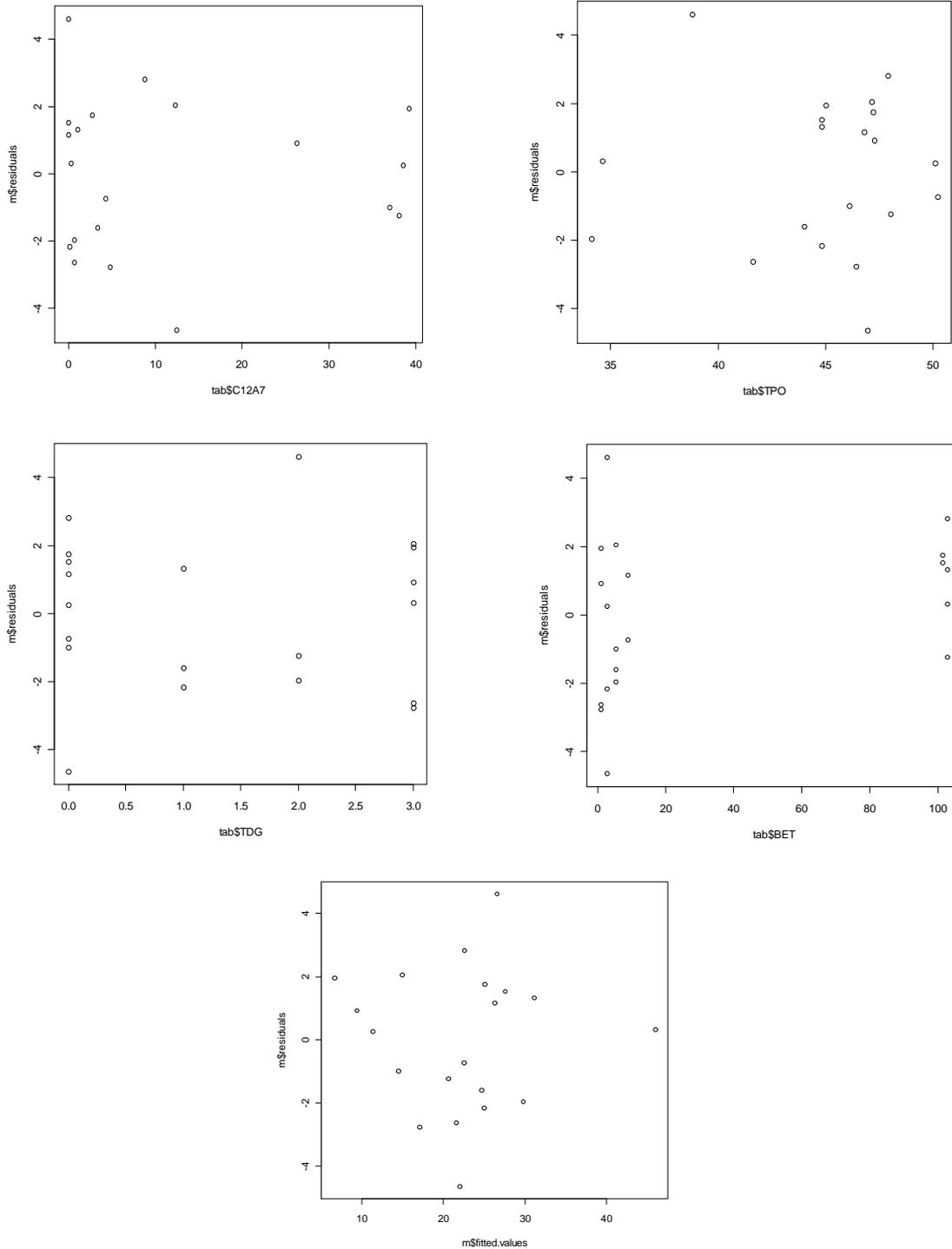
Tracé des résidus contre chaque prédicteur et la réponse estimée pour les matériaux fabriqués à partir de clinker **CA** hyd-deshyd



## Annexe III.10

## Relations Microstructure – Propriétés mécaniques :

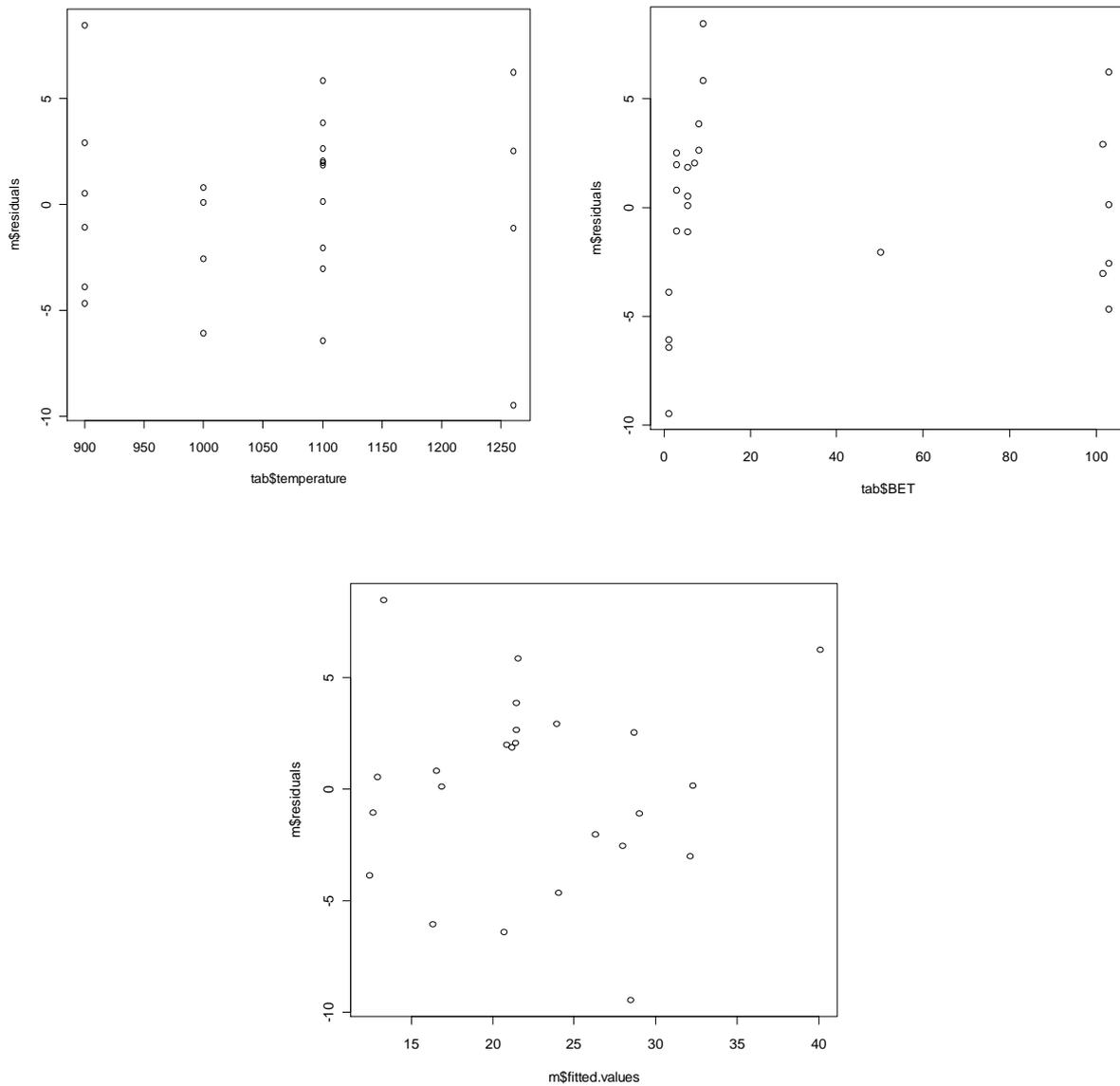
Tracé des résidus contre chaque prédicteur et la réponse estimée pour les matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7$  hyd-deshyd



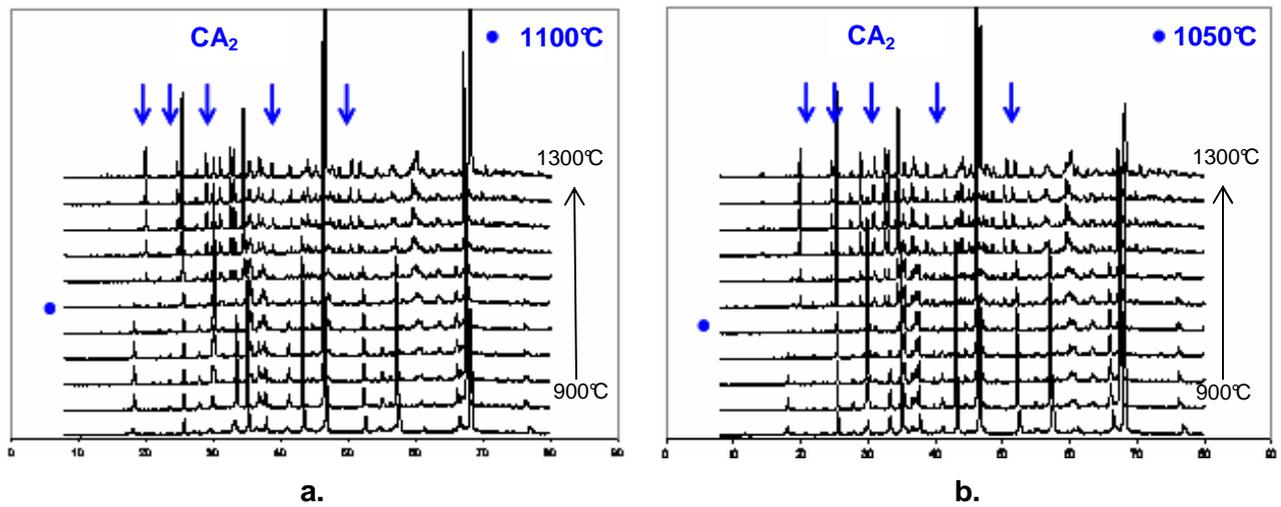
## Annexe III.11

## Relations Elaboration – Propriétés mécaniques :

Tracé des résidus contre chaque prédicteur et la réponse estimée pour les matériaux fabriqués à partir de clinker  $C_{12}A_7$  hyd-deshyd

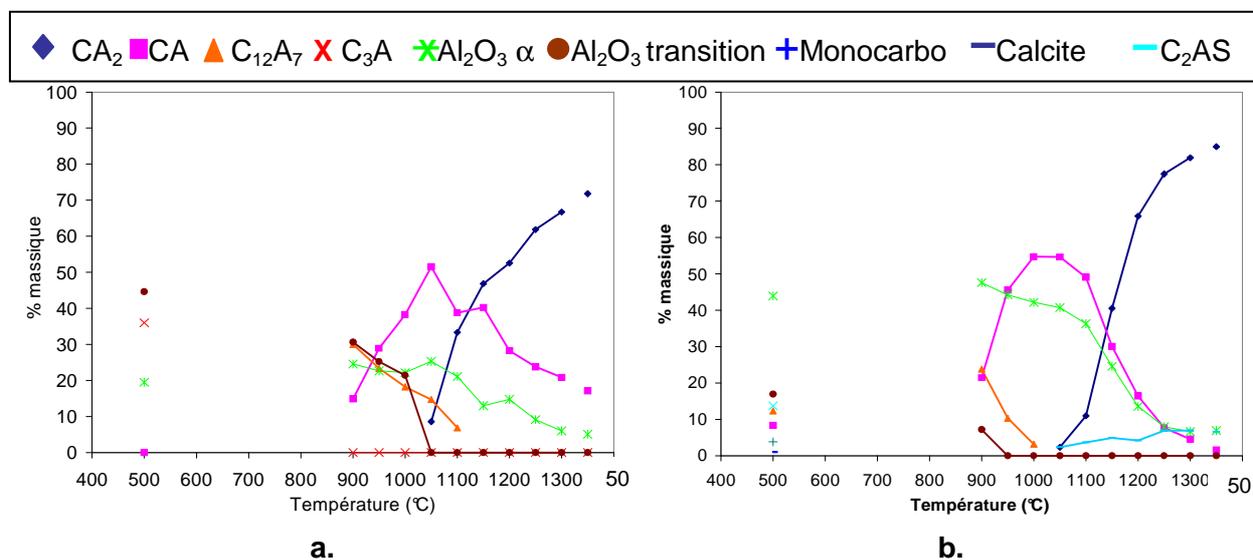


## ANNEXES IV

**Annexe IV.1 : Diffractogrammes en température des matériaux CAh-P152 et  $C_{12}A_7$ -CAh-P152**

**Figure 1 : Diffractogrammes superposés pour chaque température de 900°C à 1300°C pour les matériaux CAh-P152 (a.) et  $C_{12}A_7$ -CAh-P152**

## Annexe IV.2 : Evolution de la formation des phases calciques en température pour les matériaux CAh-AC44 et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-AC44



**Figure 1: Compositions massiques en phases calciques des matériaux CAh-AC44 (a) et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-AC44 (b) en fonction de la température**

Les résultats du mélange C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-AC44 sont faussés par une pollution à la silice qui ne nous permet pas de voir, avec cette alumine, l'effet accélérateur de formation des phases avec l'ajout de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. En effet, cette pollution de silice utilise une part de la chaux et de l'alumine du système qui sont piégées, ce qui est un effet inhibiteur de la formation de la phase CA<sub>2</sub> à plus basse température. Cependant, pour le mélange C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CAh-AC44, nous constatons que la formation de CA<sub>2</sub> est plus importante à partir de 1200°C, de part la concentration initiale en alumine alpha plus importante.