

17/540.808

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2<sup>eme</sup> Année Master



---

---

***Élaboration de matériaux réfractaires antiacides à base de  
matières premières locales KT1 et KT2***

---

---

Filière : Génie des Procédés

Option : Matériaux et génies des procédés : Matériaux et traitements de surfaces

Présenté par :

AMRANE Imane

Sous la direction de :

Dr. Abdallah CHERAITIA

Juin 2015

# REMERCIEMENT

*Par ce modeste travail qui résume le parcours universitaire de nos longues années d'études nous remercions vivement :*

*"Dieu" pour son aide et son bénédiction.*

*Notre encadreur monsieur "Cheraïtia Abdellah" pour ses précieux conseils, son orientation et pour le soutien qui nous a énormément montré jusqu'à l'élaboration de ce projet.*

*Nous remercions vivement monsieur "Frioui" pour tous ses efforts sans oublier nos enseignants du département "Génies des procédés".*

*L'entreprise de <<L'ETER Guelma>> de m'avoir ouvert les portes et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de mon travail.*

*Un très grand merci, à le chef d'atelier des réfractaires M. Belguech Walid et M<sup>me</sup> Abida chef de laboratoire qu'ils trouvent ici l'expression d'une grande reconnaissance de nous avoir encouragé dans les moments les plus difficiles et pour la compétence avec laquelle elle nous a aidé à mener à bien notre travail. Pour leurs aides, leurs conseils et leurs complicités.*

*Et toute personne qui de près ou de loin nous a aidés à la réalisation de ce travail.*

# DEDICACE

*Je dédie mon modeste travail à celle qui continue à me donner l'espoir et le courage pour réaliser tous mes rêves, mon ange gardien ma tendre mère.*

*A mon père qui m'a encouragé sans cesse pour réussir mon parcours universitaire.*

*Merci papa ...*

*A plus beau cadeau de ciel ma grande mère qui m'a toujours guider par sa sagesse et tendresse.*

*A ma perle rare, mon fiancé adoré Seïf Eddîne qui a toujours été à mes coté à tout moment pour me soutenir et me rendre plus fort grâce à ses encouragements.*

*A mes sœurs adorées Amina, nada, aïcha, et chahinez pour leur soutien et leur amour.*

*A mon petit cœur Nidou*

*A mes chères cousins et cousines*

*A mes oncles et mes tantes*

*A mes amies mon vrai trésor : Imane, Sawsen, Meriem, Asma*

*A tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire.*

## *Table des matières*

Liste des abréviations .....	
Liste des figures .....	
Liste des tableaux .....	
Introduction générale .....	

### **CHAPITRE I :**

#### ***Les matériaux réfractaires***

I.1. Introduction.....	02
I.2 .Définition.....	02
I.2.1 .La réfractarité.....	02
I.4 .Les propriétés des matériaux réfractaires.....	02
I.4. Le rôle des réfractaires.....	03
I.5. Classification des matériaux réfractaires .....	03
I.5.1. Classification selon procédés des fabrications .....	03
I.5.2. Classification selon l'usage .....	04
I.5.3. Classification selon la composition chimique.....	05
I.5.4. Classification suivant leur mise en forme .....	06

### **CHAPITRE II :**

#### ***Les réfractaires anti acides***

II.1. Introduction .....	09
II.2. Principaux constituants des réfractaires.....	09
II.2.1. Constituant du squelette des réfractaires.....	09
II. 2.2. Les matières liantes .....	09
II.2.3. Les réfractaires silico-alumineux .....	11
II.2.3.1. Classification des réfractaires silico-alumineux.....	11
II.3. Systèmes chimiques (familles principales).....	21
II.4. Corrosion des réfractaires.....	23

**CHAPITRE III :**  
*Méthodes et appareillages*

III.1. Le choix des matières premières.....	25
III.2. Méthode d'analyse et appareillage.....	25
III.2.1. Analyse chimique.....	25
III.2.1.1. Analyse spectromètre à fluorescence X .....	25
III.2.2. Analyse minéralogique .....	27
III.2.2.1. Analyse minéralogique par diffraction de rayons X (DRX).....	27
III.2.3. Analyses physiques.....	29
III. 2.3.1. Granulométrie.....	29
III. 2.3.2. Humidité:.....	29
III. 2.3.3. Retrait.....	30
III. 2.3.4. Densité.....	31
III. 2.3.5. Porosité.....	32
III.2.4. Tests mécaniques.....	33
III.2.4.1. Essai de compression.....	33
III.2.4.2. flexion: .....	34
III.2.5. Essais thermiques.....	35
III. 2.5.1 Dilatation thermique .....	35
III. 2.5.2. Essai de fusibilité.....	36
III. 2.5.3. Résistance au choc thermique.....	37
III.2.6. Essai de corrosion par les acides.....	37
III.3. Procédé de fabrication des briques réfractaires antiacide .....	38
III.3.1. Schéma du procédé de fabrication.....	38
III.3.2. Les étapes du procédé de fabrication.....	39

**CHAPITRE IV:**  
**Résultats et discussions**

IV.1. Objectif .....	42
IV.1.1. Les matières premières .....	42
IV.1.2. Caractérisation des matières premières .....	43
IV.1.3. Compositions minéralogiques des matières premières.....	44
IV.1.3.1 Granulométrie .....	45
IV.2. Préparation des briques réfractaires antis acides.....	46
IV.2.1. dosage des matières premières .....	46
IV.2.2. Aspect des échantillons élaborés .....	50
IV.3. Résultat minéralogique.....	50
IV.3.1. Diffraction par rayon X.....	50
IV.4. Résultats physiques.....	52
IV.4.1. Retrait.....	52
IV.4.2. Densité.....	52
IV.4.3. Porosité.....	53
IV.4.4. Humidité.....	54
IV.5. Résultats mécaniques .....	55
IV.5.1. Résistance à l'écrasement.....	55
IV.5.2. Flexion.....	56
IV.6. Résultats thermiques.....	57
IV.6.1. Coefficient de dilatation thermique .....	57
IV.6.2. Essai de fusibilité .....	57
IV.6.3. Choc thermique .....	58
IV.7. Essai de corrosion par les acides .....	59
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>61</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## *Liste des abréviations*

**KT1** : kaolin de tamazert 1

**KT2** : kaolin de tamazert 2

**AFNOR** : Agence Française de Normalisation

**DRX** : diffraction par rayons X

**TEA** : Triéthylamine

## *Liste des figures*

<b>Figure 1:</b> Distinction entre les réfractaires structurels et fonctionnels.....	05
<b>Figure 2:</b> Schéma de Classification suivant leur mise en forme.....	07
<b>Figure 3:</b> Aspect des matières premières Chamotte(A), KBB (B), KT1(C), KT2(D), Tesson(E) et Quartz(F).....	10
<b>Figure 4:</b> Transformations de phase de la silice à différentes températures.....	13
<b>Figure 5:</b> structure de quartz $\alpha$ , $\beta$ , tridymite $\alpha$ , $\beta$ , cristobalite $\alpha$ et $\beta$ .....	14
<b>Figure 6:</b> Structure de mullite.....	17
<b>Figure 7:</b> Structure de muscovite.....	18
<b>Figure 8:</b> Schéma de principe de fluorescence X.....	26
<b>Figure 9:</b> Schéma du principe de diffraction de RX.....	28
<b>Figure 10:</b> Appareille de diffraction des rayons X type PANALYTICAL X'PERT PRO.....	28
<b>Figure 11:</b> Colonne de tamis.....	29
<b>Figure 12:</b> appareil de compression.....	33
<b>Figure 13:</b> appareil de flexion.....	35
<b>Figure 14:</b> dilatomètre de type « ADAMEL LHOMARGY ».....	36
<b>Figure 15:</b> Macroscope chauffant de type « Leitz ».....	36
<b>Figure 16:</b> Représentation schématique du procédé de fabrication des briques réfractaire anti acides.....	38
<b>Figure 17:</b> photos de mélangeur utilisé pour le mélange des échantillons.....	39
<b>Figure 18:</b> photos de presse utilisé pour le pressage des échantillons.....	40
<b>Figure 19:</b> photos du séchage des échantillons.....	40
<b>Figure 20:</b> photos du four utilisé pour la cuisson des échantillons.....	41
<b>Figure 21:</b> diagramme de cuisson des matériaux réfractaires anti acide.....	41
<b>Figure 22:</b> composition minéralogique de chamotte, KT1 et KT2.....	44
<b>Figure 23:</b> Composition chimique des échantillons élaborés.....	49
<b>Figure 24:</b> photos des échantillons élaborées.....	50
<b>Figure 25:</b> spectre DRX.....	51
<b>Figure 26:</b> Retrait des échantillons élaborés.....	52
<b>Figure 27:</b> la densité des échantillons élaborés.....	53
<b>Figure 28:</b> la porosité des échantillons élaborés.....	54
<b>Figure 29:</b> Essai compression.....	55

<b>Figure 30:</b> Essai flexion.....	56
<b>Figure 31:</b> Essai de fusibilité .....	58
<b>Figure 32 :</b> Choc thermique des échantillons préparés à 800 °C .....	59
<b>Figure 33:</b> attaque par les acides.....	60

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1:</b> Classification des principales familles chimiques de réfractaire.....	08
<b>Tableau 2:</b> Produits siliceux.....	12
<b>Tableau 3:</b> Produits silico-alumineux.....	15
<b>Tableau 4:</b> Produits alumineux.....	19
<b>Tableau 5:</b> Classification chimique des produits réfractaires (façonnés denses).....	22
<b>Tableau 6:</b> Quelques oxydes réfractaires et leur nature chimique .....	23
<b>Tableau 7:</b> Compositions minéralogiques des matières premières .....	43
<b>Tableau 8:</b> Retrait de chamotte.....	44
<b>Tableau 9:</b> Résultats de la granulométrie des matières premières.....	45
<b>Tableau 10:</b> Pourcentage massique des matières premières utilisées pour l'essai1.....	46
<b>Tableau 11:</b> Calcule de l'apport en éléments chimiques des matières premières .....	47
<b>Tableau 12:</b> Calcule les teneurs suivantes en oxydes.....	48
<b>Tableau 13:</b> Pourcentage massique des matières premières utilisées pour les quatre essais..	48
<b>Tableau 14:</b> Résultats de l'apport en élément chimiques des matières premières.....	49
<b>Tableau 15:</b> Les résultats de la densité des échantillons.....	52
<b>Tableau 16:</b> Les résultats de la porosité des échantillons.....	53
<b>Tableau17:</b> Résultats du taux d'humidité des échantillons préparés .....	54
<b>Tableau18:</b> Résultats de compression des échantillons élaborés .....	55
<b>Tableau 19:</b> Résultats de flexion des échantillons élaborés .....	56
<b>Tableau 20:</b> Résultats de dilatation thermique .....	57
<b>Tableau21:</b> Résultats des essais de fusibilité des échantillons préparés.....	57
<b>Tableau 22:</b> Résultats de choc thermique des échantillons élaborés.....	58
<b>Tableau 23:</b> résultat des attaques par les acides.....	59

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Les produits réfractaires sont des matériaux céramiques, monolithiques, façonnés, d'une réfractarité supérieure à 1600°C, ils sont principalement composés d'oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ...) ou de non oxydes (SiC, BN...). Ces matériaux se classent de différentes manières, soit par leur méthode de mise en forme : bétons ou briques, soit par leur composition chimique, comme par exemple les réfractaires à haute teneur en alumine.

Les matériaux réfractaires sont élaborés pour répondre aux sollicitations thermomécaniques et chimiques à haute température. Les principaux secteurs utilisant ces matériaux sont essentiellement : l'industrie de l'acier (hauts fourneaux), l'industrie du verre, du ciment, des métaux non-ferreux, de l'incinération ou encore la pétrochimie.

Les espèces gazeuses émises lors de la combustion à moyenne ou haute température, sont nombreuses, et certaines participent directement à la formation d'atmosphères corrosives ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SO}_2$ , métaux lourds gazeux) au sein des enceintes de traitement thermique. De fortes émissions particulaires y sont également observées.

Parmi ces briques réfractaires, on note les briques réfractaires antiacides résistant aux agents agressifs acides et contenant une forte teneur en silice (70%). La préparation de ce type de réfractaire se fait à partir d'argiles d'importation et locales. Dans notre composition on utilise les matières locales suivantes :

- Le quartz qui sert à augmenter la teneur en silice qui résiste mieux aux attaques des acides.
- Les argiles locales « de Tamazert » KT1 et le KT2 pour substituer l'argile d'importation KBB.

Afin de manier à bien notre démarche nous avons choisi la subdivision de notre travail en quatre chapitres :

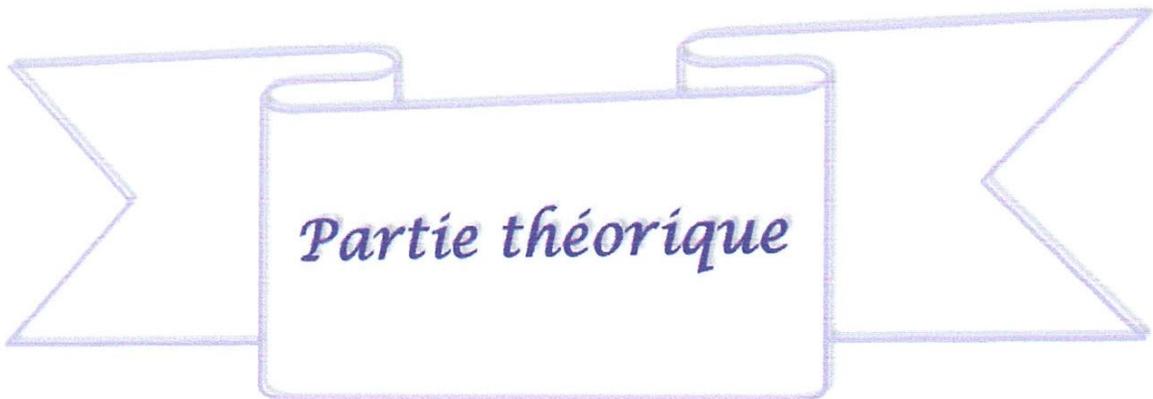
Le premier et le deuxième chapitre sont des préliminaires théoriques, nous les avons consacrés pour :

- La définition, les propriétés et les classifications des briques réfractaires dans le premier.
- Un aperçu sur les réfractaires antiacides et leur utilisation dans le second.

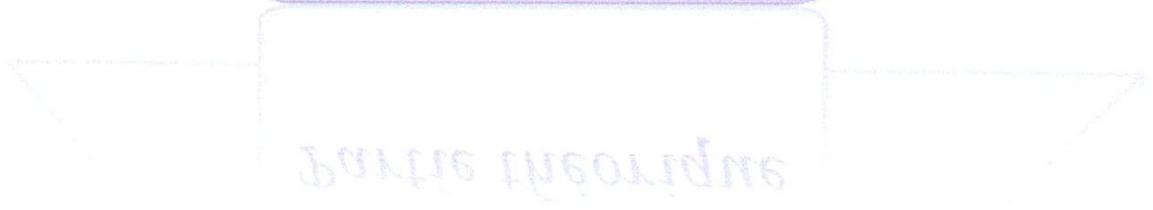
Le troisième et le quatrième chapitre portent sur l'étude expérimentale, nous les avons réservés pour :

- Les méthodes utilisées et les caractéristiques des matières premières dans le troisième.
- Les interprétations des résultats obtenus dans le quatrième.

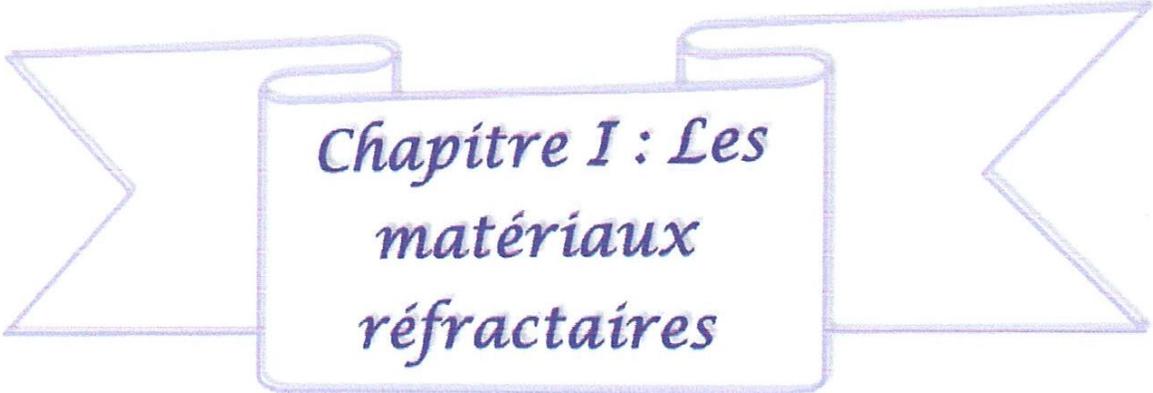
Enfin des conclusions viendront dresser le bilan des travaux réalisés.



*Partie théorique*



*Partie théorique*



*Chapitre I : Les  
matériaux  
réfractaires*

réfractaires

matériaux

réfractaires

### I.1. Introduction

Généralement, les matériaux réfractaires sont des composés non organiques et non métalliques. Chimiquement, ce sont des oxydes très résistants à la température, les plus courants sont : la silice, l'alumine, la magnésie, la mullite, la zircone...

En fonderie, les produits réfractaires sont particulièrement confrontés aux métaux liquides comme l'acier, la fonte, l'aluminium, le cuivre, le bronze, le laiton... c'est-à-dire à des températures comprises entre 330 °C et 1 700 °C. Tous les constituants de ces produits doivent résister non seulement aux contraintes thermiques, mais également aux sollicitations thermochimiques qui résultent du contact métal/revêtement [1].

### I.2 .Définition

Selon la norme AFNOR B 40.001, un produit, quelle que soit sa nature (métal, céramique, carbone, ...) est dit réfractaire lorsqu'il possède une résistance pyroscopique supérieure à 1520°C. Il est dit hautement réfractaire lorsque sa résistance pyroscopique dépasse 1800°C [2].

#### I.2.1 .La réfractarité

La réfractarité d'un matériau est son aptitude de conserver sa solidité mécanique sous l'action de la haute. Elle dépend de la composition chimique et de la présence des additions dans le réfractaire. Ce critère conduit à trois groupes de classement :

- \* Matériaux à moyenne réfractarité : entre 1580-1770°C
- \* Matériaux à haute réfractarité : entre 1770 - 2000°C
- \* Matériaux à très haute réfractarité : au-dessus de 2000°C [3].

### I.3 .Propriétés des réfractaires

Les briques réfractaires se caractérisent par plusieurs points distinctifs les voilà quelques-uns :

#### I.3.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont extrêmement importantes pour la fabrication ainsi que pour les applications des matériaux céramiques.

Au point de vue mécanique ; les céramiques sont généralement fragiles, car l'effort nécessaire pour la fracture est inférieur à l'effort demandé pour la déformation, on peut donc supposer avec une très bonne approximation que leur comportement est élastique jusqu'à la rupture [4].

### **I.3.2 .Propriétés thermiques**

La sensibilité des matériaux céramiques aux tensions thermiques est l'un des facteurs principaux qui limitent l'utilisation des nombreuses applications à haute température.

Le choc thermique est le résultat de la mise en contact brutal d'un corps avec un milieu dont la température est différente de la sienne.

La résistance aux chocs thermiques c'est la capacité des matériaux à résister aux variations brusques de température sans ruptures [5].

### **I.3.3 .Propriétés physiques**

Les briques réfractaires sont généralement caractérisées par une haute porosité, une densité moins nécessaire et une absorption d'eau influencée par la grandeur des grains [4].

### **I.3.4 .Propriétés chimiques**

Les matériaux réfractaires doivent avoir une certaine résistance à la corrosion (à l'attaque des agents oxydant-réducteurs, acido-basique) puisqu'on travaille généralement sous atmosphère agressive [5].

## **I.4. Le rôle des réfractaires**

Les réfractaires assurent essentiellement trois rôles :

### **1. Un rôle isolant**

Ils contiennent la chaleur au sein des appareils de fusion, maintien ou transfert du métal.

### **2. Un rôle de récipient ou de réservoir**

Ils maintiennent à une température donnée des charges solides ou liquides, sans en altérer la qualité, et assurent aussi le transfert des liquides chauds.

### **3. Un rôle protecteur**

Ils assurent la sécurité des hommes et des équipements autour d'un appareil fonctionnant à haute température [1].

## **I.5. Classification des matériaux réfractaires**

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

### **I.5.1. Classification selon procédés des fabrications**

Ils sont divisés en deux groupes :

- Réfractaires naturels
- Réfractaires artificiels, qui se subdivisent à leur tour en :

- ✚ Réfractaires artificiels pressés
- ✚ Réfractaires artificiels fondus
- ✚ Réfractaires artificiels damés

### I.5.2. Classification selon l'usage

On distingue deux types des réfractaires structurels et fonctionnels :

#### 1. Les réfractaires structurels

Sont des matériaux de construction utilisés pour la fabrication des produits réfractaires. Ils sont élaborés à partir des particules plus ou moins grossières. Ils représentent un très faible retrait à la cuisson, ils sont caractérisés par une porosité comprise entre 12 et 20 %. Leur résistance mécanique de ce fait n'est pas très élevée. La taille des pièces s'évalue en  $\text{dm}^3$ , voire en  $\text{m}^3$ .

Parmi les différents champs d'utilisation de ce produit on peut citer à titre d'exemple les domaines suivants :

- Les foyers de cheminée
- Les cheminées
- Les fours (à pain, à pizza, etc.)
- Les chaudières
- Les murs proches d'un fourneau ou d'une source importante de chaleur, etc.

#### 2. Les réfractaires fonctionnels

Sont des produits conçus pour des applications très précises dénommées céramiques fines. Ils sont utilisés pour la fabrication des cannes pyrométriques, des filtres, des busettes, etc. Ils sont fabriqués à partir des poudres fines et manifestent un très fort retrait à la cuisson. Ils sont caractérisés par une porosité quasi-nulle et ont une haute résistance mécanique, mais aussi une certaine fragilité. La taille des pièces s'évalue en  $\text{cm}^3$ .

La figure 1 représente schématiquement ce qui distingue les réfractaires structurels et les réfractaires fonctionnels.

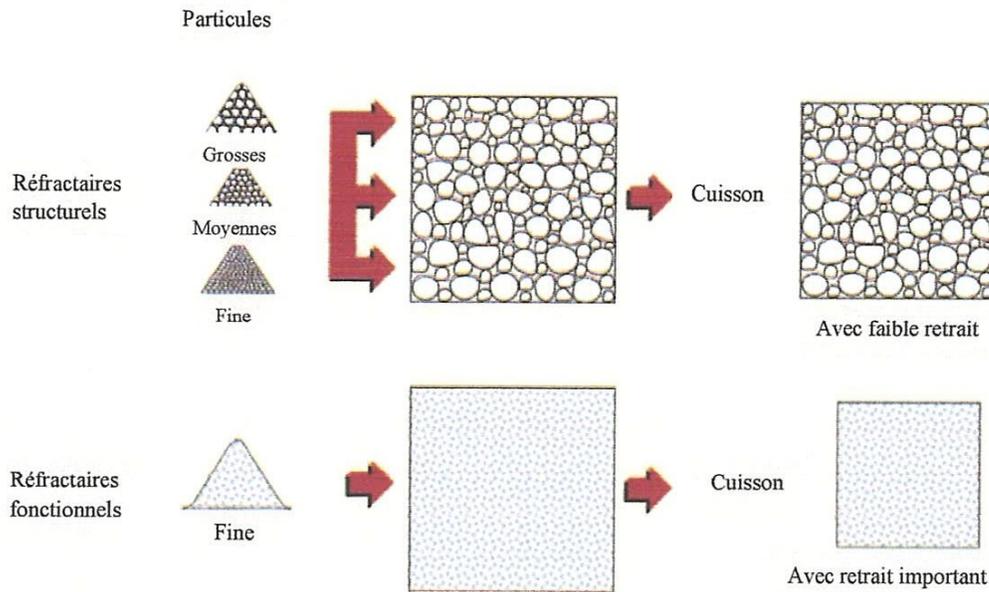


Figure 1 : Distinction entre les réfractaires structurels et fonctionnels

### I.5.3. Classification selon la composition chimique

Les réfractaires peuvent être classés selon la nature chimique ou la teneur de ces constituants, selon la nature chimique des principaux constituants, on peut distinguer :

- Les réfractaires à base d'oxydes ;
- Les réfractaires à base de non-oxydes ;
- Les réfractaires mixtes.

#### 1. Réfractaires à base d'oxydes

Le nombre d'oxydes utilisé pour la fabrication des réfractaires on peut en dégager quelques-uns :

- La silice  $\text{SiO}_2$  ;
- L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;
- La chromite  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ;
- La magnésie  $\text{MgO}$  ;
- La chaux  $\text{CaO}$  ;
- La zircone  $\text{ZrO}_2$ .

### 2. Réfractaires à base non-oxydes

Pratiquement, le corps principal des réfractaires à base de non-oxydes est constitué d'un petit nombre de composants. Ce sont principalement les suivants :

- Le graphite, forme cristallisée du carbone ;
- Les goudrons et brais, formes amorphes du carbone ;
- Le carbure de silicium SiC, nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nitrure d'aluminium AlN, nitrure de bore BN et les oxynitrures de silicium et aluminium.

A haute température, ces substances ne seront stables qu'en atmosphère exempte d'oxygène.

### 3. Réfractaires mixtes

Les réfractaires mixtes sont des matériaux constitués principalement d'oxydes et accessoirement de non-oxydes.

Le tableau 1 présente de manière concise les principales familles chimiques des réfractaires.

Selon la teneur du constituant principal, les céramiques réfractaires sont classées ainsi:

- **Les réfractaires acides ou aluminosilicates** : Alumineux, argileux, silico-argileux, siliceux de silice.
- **Les réfractaires basiques** : Produits de magnésie, magnésie-chrome, foresterie, et de la dolomite.
- **Les réfractaires spéciaux** : A base de carbone, graphite, de zircon, de zircone, de carbure de silicium, de nitrures tels que ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), de borures ( $\text{B}_4\text{C}$ ).

#### I.5.4. Classification suivant leur mise en forme

Les réfractaires peuvent se présenter sous deux formes :

Les façonnés prêts à l'emploi suite à une cuisson préalable et les non façonnés ou monolithiques qui nécessitent une cuisson avant mise en service (figure 2).

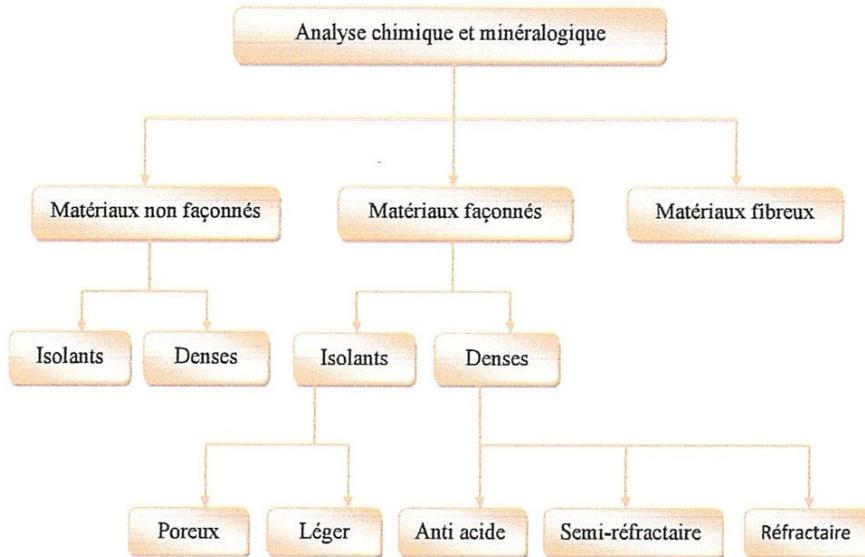


Figure 2 : Schéma de Classification suivant leur mise en forme

## 1. Réfractaires façonnés

Les réfractaires façonnés prêts à l'emploi suite à une cuisson préalable sont :

- Les briques de toutes formes ;
- Les blocs préfabriqués à partir de béton ;
- Les pièces de forme élaborées à partir de réfractaires fonctionnels, telles que les ouvreaux de bruleur, les trous de coulée, les cannes pyrométriques,...
- Les éléments préformés en réfractaires isolants, tels que les modules de fibres, les cartons, les tresses, etc.

## 2. Réfractaires non façonnés ou monolithiques

Les réfractaires non façonnés ou monolithiques, qui nécessitent une cuisson avant mise en service sont :

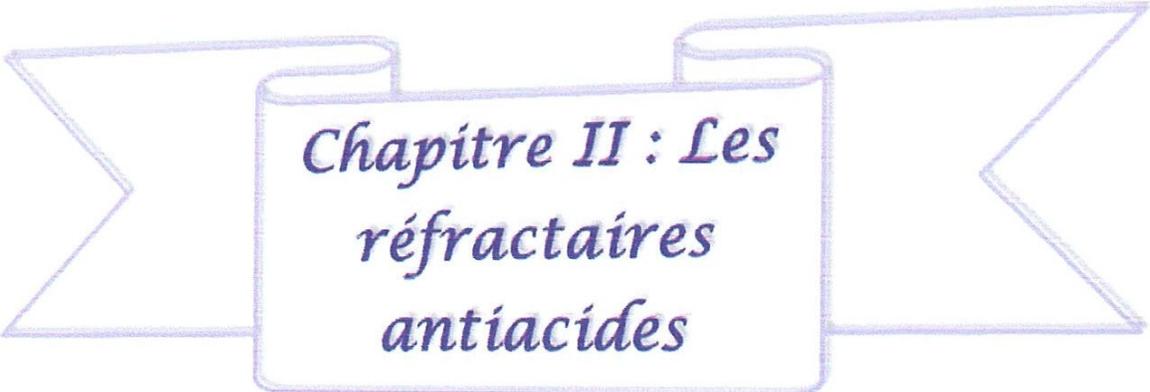
- Les bétons mis en œuvre par coulage-vibrage ou auto coulage ;
- Les pisés mis en œuvre par vibrage ou damage ;
- Les masses plastiques mises en œuvre par damage ;
- Les produits de gunitage mis en œuvre par projection ;
- Les produits de jointoiement pour briquetage ;
- Les enduits ;
- Les produits de réparation ;
- Les isolants en nappes ou en vrac.

**3. Matériaux fibreux :**

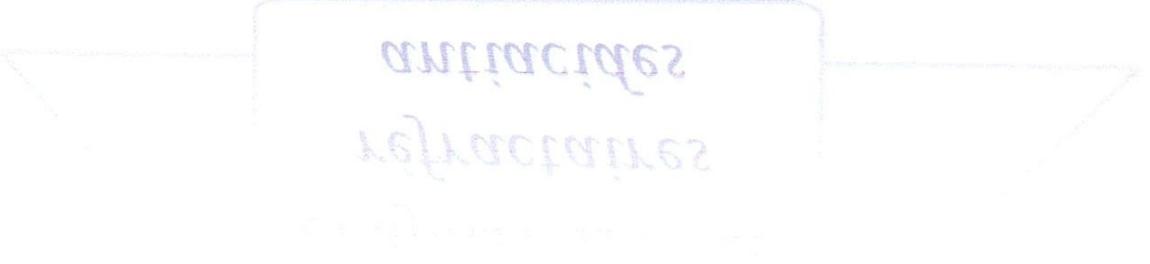
Ces matériaux sont fabriqués à partir de matières premières réfractaires et livrés sous forme de fibres. On distingue essentiellement les produits de : silice, alumine, silicate d'alumine, carbure de silicium, chromite, nitrure de bore et la zircone [6].

**Tableau 1 :** Classification des principales familles chimiques de réfractaire

	Produit	Constituant principal (en %)
<b>Riches en silice</b>	- Produits de silice	93 < SiO <sub>2</sub>
	- Produits silicieux	85 < SiO <sub>2</sub> < 93
	- Produits silico-argileux	10 < SiO <sub>2</sub> < 85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 30
<b>Riches en alumine</b>	- Produits argileux	30 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 45
	- Produits d'andalousite, sillimanite, cyanite	45 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 72
	- Produits mullitiques	72 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 80
	- Produits de bauxite calcinée	80 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 90
	- Produits d'alumine	90 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	- Produits de spinelle alumineux	50 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15 < MgO
<b>Riches en magnésie</b>	- Produits de dolomie	50 < MgO CaO < 50
	- Produits de magnésie	80 < MgO
	- Produits de magnésie-chromite	55 < MgO < 80
	- Produits de chromite-magnésie	25 < MgO < 55 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 25
	- Produits de chromite	25 < Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	- Produits de spinellé-magnésié	50 < MgO < 85 15 < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Produits spéciaux</b>	- Produits à base de chaux	CaO
	- Produits à base de zircon	ZrSiO <sub>4</sub>
	- Produits à base de zircone	ZrO <sub>2</sub>
	- Produits à base de carbone	graphite, brais, résines
	- Produits à base de carbure de silicium	SiC
	- Produits à base de nitrures de silicium, aluminium ou bore	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , AlN, BN
	- Produits à base d'oxynitrures de silicium et aluminium	Sialons
	* Souvent combinés aux produits riches en magnésie	



*Chapitre II : Les  
réfractaires  
antiacides*



*antiacides  
réfractaires  
Chapitre II : Les*

### II.1. Introduction

Les briques réfractaires sont utilisées pour le revêtement des fours et des cheminés des centrales thermiques, des fours à coke, fabrication de l'acier, du verre, des métaux non-ferreux, les industries chimiques et pétrochimiques, dans les incinérateurs...etc., où de nombreuses espèces gazeuses peuvent être émises lors de la combustion à haute température, dont certaines participent directement à la formation d'atmosphères corrosives (HCl, HF, SiO<sub>2</sub>, métaux lourds gazeux) au sein des enceintes de traitement thermique.

Les propriétés essentielles exigées pour les briques réfractaires antiacides en plus de leur résistance à haute température c'est qu'elles doivent présenter une bonne résistance aux agents chimiques « acides », à la corrosion et à l'usure [7].

### II.2. Principaux constituants des réfractaires

Les réfractaires structurels sont constitués par un agrégat de particules plus ou moins grossières, soudées entre elles par un liant très fin. L'agrégat forme la charpente, le squelette du matériau, tandis que le liant assure la cohésion de l'ensemble.

#### II.2.1. Constituant du squelette des réfractaires

Les constituants principaux des réfractaires peuvent être naturels ou synthétiques. Ils sont caractérisés par leur composition chimique et dans le cas des oxydes par leur caractère acide, neutre ou basique, le matériau utilisé pour former le squelette des échantillons est la chamotte [1].

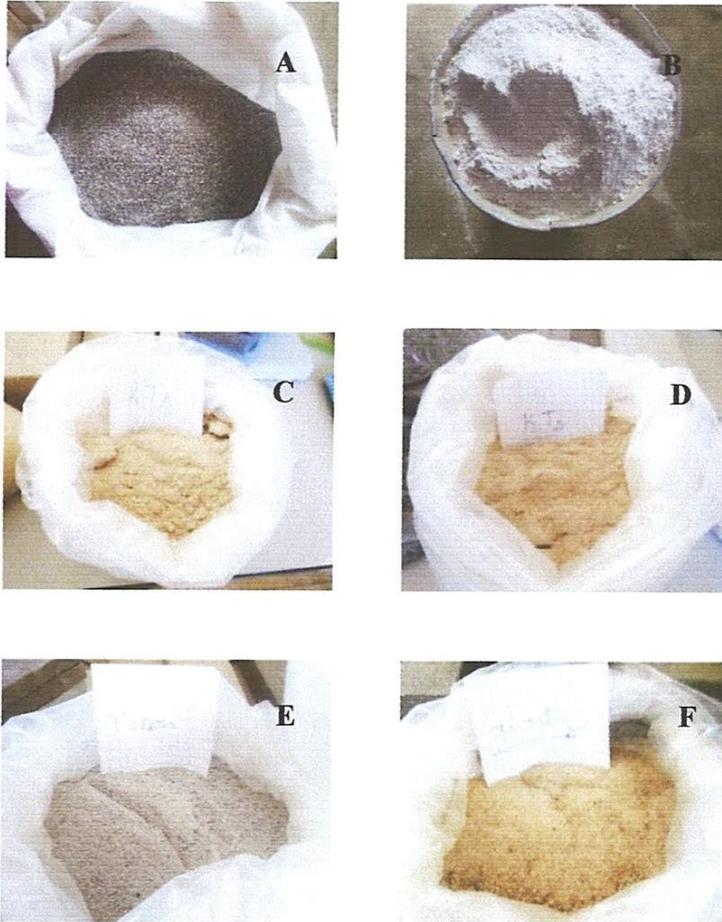
- **Chamotte**

La chamotte est une argile cuite, broyée. C'est une matière dégraissante très efficace, pour but de diminuer le retrait aux maximums, faciliter le séchage et confère une rigidité aux produits[8].

#### II. 2.2. Les matières liantes

Un liant est un produit qui sert à agglomérer en masse solide des particules solides sous forme de poudre ou de granulats.

Les matières liantes que nous avons utilisées sont :



**Figure 3:** Aspect des matières premières Chamotte(A), KBB (B), KT1(C), KT2(D), Tesson(E) et Quartz(F)

- **KBB**

C'est une argile d'importation de couleur blanche, contenant un taux important en silice 67%.

- **KT1 et KT2**

Sont des argiles locales d'origine El-Milia (entreprise SAOLKA) Elles sont de couleur marron claire, au toucher onctueux, sont des matières plastiques à faible perte au feu. Avec différentes compositions. Les kaolins sont des argiles primaires formées par la décomposition du feldspath sur place.

On les trouve déposés dans des poches plutôt qu'en vastes couches stratifiées et ils sont relativement exempts d'impuretés minérales comme le fer.

Ils sont composés principalement de kaolinite, de minéraux de mica et de quartz. Leur grain est grossier, ils ne sont pas plastiques en comparaison à la plupart des argiles sédimentaires [9].

- **Tesson**

C'est les débris de la porcelaine après broyage. Selon l'analyse minéralogique moyenne, on remarque que la composition est idéale pour la fabrication des briques antiacide, avec un taux de silice dépassant les 70% et un taux d'alumine de 20% [10].

### II.2.3. Les réfractaires silico-alumineux

Les réfractaires les plus utilisés font partie du système Alumine-Silice. Les aluminosilicates représentent le plus large groupe en terme du nombre de variétés qu'il contient dans le marché total des réfractaires.

Entre l'alumine et la silice, se constituent les plus abondants de l'écorce terrestre, il existe un grand nombre de compositions naturelles pouvant servir de matières premières à la fabrication des matériaux réfractaires aluminosilicates [11].

#### II.2.3.1. Classification des réfractaires silico-alumineux

Ces réfractaires, suite au caractère chimique des cations dont ils sont composés, sont dits autrement réfractaires acides, les compositions des divers matériaux réfractaires aluminosilicate on en distingue trois sortes :

##### 1. Les réfractaires de silice

Ces matériaux ont une teneur en silice supérieure ou égale à 93% ils sont élaborés à partir de quartzites : lors du frittage → cristobalite et tridymite [12].

##### 1.1. Produits siliceux

Le tableau 2 décrit les matières premières utilisées pour l'élaboration des produits siliceux. À pression atmosphérique, la silice existe sous formes différentes.

La figure 2 indique les températures de transformation de ces différentes formes [1].

## Chapitre II : Les réfractaires antiacides

**Tableau 2 : Produits siliceux**

Matière première	Composition chimique requise (en %)	Constituants minéralogiques	Remarques
Quartzite	> 95 SiO <sub>2</sub> < 2,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> < 0,3 CaO < 0,1 MgO < 0,1 Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Quartz finement cristallisé (origine métamorphique)	-Transformation irréversible, à chaud, en cristobalite et tridymite, avec augmentation de volume -Quartzite convenable pour réfractaire → Transformation rapide en cristobalite
Sable quartzeux	Idem	Sable naturel grés broyé (origine sédimentaire)	-Fabrication de la silice fondue → Verre de silice au refroidissement.
Silice fondue	> 99,8 SiO <sub>2</sub>	Verre synthétique	-Dilatation thermique très faible → - Excellente tenue aux chocs thermiques -Transformation en cristobalite à T>1000 °C.
Diatomite	65-90 SiO <sub>2</sub> 4-10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1-4 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1-3 CaO + MgO 6-16 H <sub>2</sub> O	Silice amorphe et hydratée (boue fossile de diatomées)	-Après calcination, fabrication des isolants thermiques.
Fumée de silice	85-98 SiO <sub>2</sub> 0,2-2,5 C 0,3-5 Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O 0,1-2,5 MgO	Silice amorphe en microbilles (0:0,02-0,45 mm)	-Coproduit de la fabrication du silicium par réduction du quartz par le carbone dans un four à arc, -Produit d'oxydation des fumées de SiO <sub>2</sub> -Très utilisée pour optimiser la rhéologie des bétons.

## Chapitre II : Les réfractaires antiacides

Parmi les différentes phases on cite le quartz qu'on essaye d'élargir comme suit ;

- **Quartz**

C'est la silice à l'état cristallisé, il représenterait environ 12% de la masse de la croûte terrestre, il se trouve sous la variété allotropique, quartz  $\alpha$  dite de basse température. S'il n'était pas cristallisé on pourrait dire qu'il est une sorte de « verre naturel », cependant les conditions de sa formation (refroidissement lent) on en fait un cristal. En le faisant fondre de nouveau on peut le transformer, selon la convenance, en verre, en jouant sur le temps de refroidissement [13].

Les différentes transformations du quartz en fonction de la température sont représentées dans le schéma suivant :

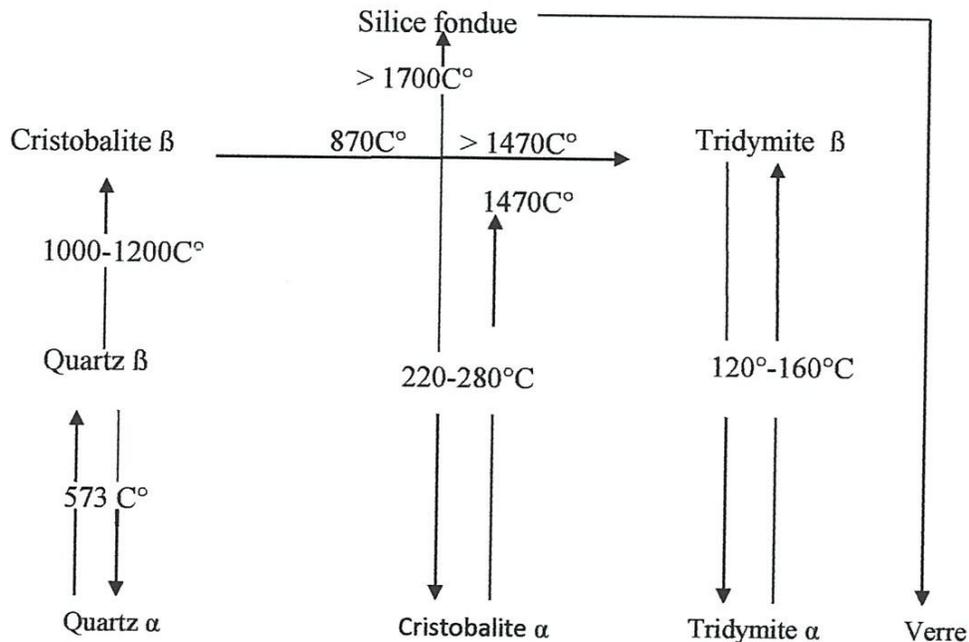


Figure 4 : Transformations de phase de la silice à différentes températures [1]

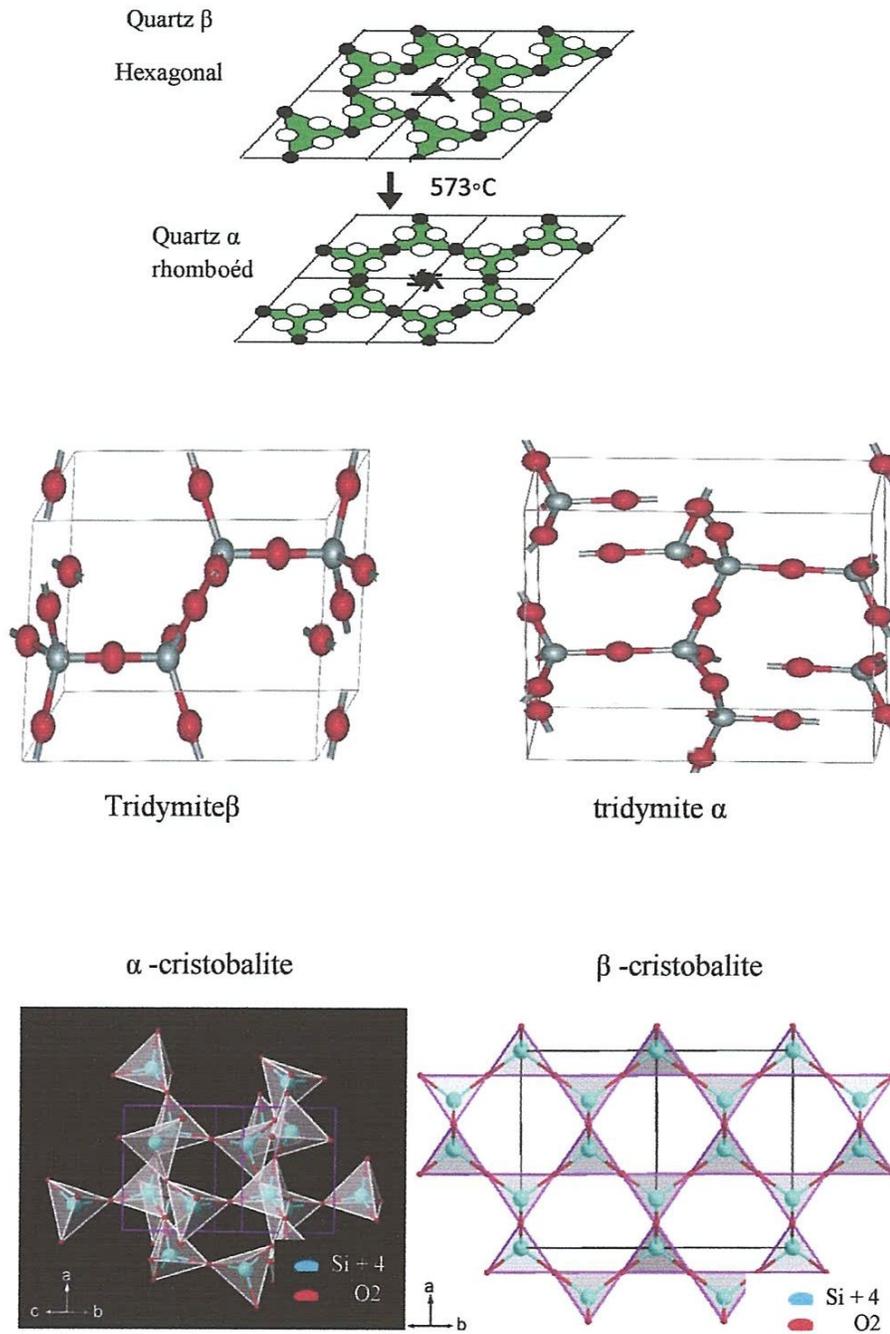


Figure 5: Structure de quartz  $\alpha$ ,  $\beta$ , tridymite  $\alpha$ ,  $\beta$ , cristobalite  $\alpha$  et  $\beta$  [18]

### 2. Les réfractaires argileux et silico-argileux

Leur teneur en alumine est comprise entre 10% et 45%. Ils sont élaborés à partir d'argiles réfractaires et de chamotte.

#### 2.1. Produits silico-argileux

Les produits silico- argileux sont des silicates d'aluminium naturels ou issus par calcination de produits naturels. Ce sont donc des produits plus ou moins chargés en impuretés et de composition chimique variable selon le gisement exploité. Leur comportement en service peut donc se multiplier dans un même appareil d'un garnissage réfractaire à l'autre.

Le tableau 3 -cite les produits les plus couramment utilisés dans l'industrie des réfractaires [12].

**Tableau 3 : Produits silico-alumineux**

Matière première	Composition chimique requise en %	Constituants minéralogiques	Remarques
Bentonite	> 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < CaO + MgO < 3 Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Montmorillonite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4SiO <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O (quartz)	-Utilisée comme plastifiant -Souvent associée a du sable quartzeux — pisés bas de gamme
Kaolins	> 35 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 1 Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	kaolinite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O (quartz)	-Utilisés comme plastifiant -Par calcination a 1 200-1 250 °C — chamotte
Pyrophyllite	20-30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pyrophyllite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4SiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	-Faible perte en eau lors de la calcination -Utilisée à l'état brut, car faible gonflement à la cuisson
Chamotte	> 40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mullite 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2Si O <sub>2</sub> cristobalite SiO <sub>2</sub>	-Equivalent d'argiles calcinées, totalement déshydratées, transformées en produits réfractaires stables (retrait achevé) -Calcination de boulettes argileuses en four rotatif + broyage

## Chapitre II : Les réfractaires antiacides

<b>Perlite</b>	71-75 SiO <sub>2</sub> 12-18 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1-4 Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Matériaux vitreux	-Roche volcanique expansée par chauffage rapide -Densité ~ 0,3 -Utilisation comme isolant jusqu'à 1 400 °C
<b>Andalousite</b>	54-60 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Andalousite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	-Transformation en mullite + cristobalite a T > 1 300 °C avec augmentation de volume (5-8 %) -Microstructure de type composite
<b>kyanite calcinée</b>	56-61 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mullite silice vitreuse	-Equivalent d'une chamotte noble (c'est-à-dire riche en alumine) -Quelquefois utilisée à l'état cru car à la cuisson Av ~ 15 % donc capable de compenser le retrait des argiles
<b>Mullite</b>	71-75 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mullite 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2SiO <sub>2</sub> ou 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> (corindon, verre)	-Produit synthétique obtenu soit par frittage (mull. 3:2) soit par électro fusion (mull. 2:1) d'un mélange kaolinite (ou silice) + bauxite + alumine calcinée -Seul produit stable dans le système SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Bauxite calcinée</b>	> 85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <4 TiO <sub>2</sub> <2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <8 SiO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	mullite corindon (titanate d'Al)	- 2 variétés de bauxite : • bauxite a gibbsite (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O), principal gisement en Guyane, pauvre en TiO <sub>2</sub> et en Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O • bauxite a diaspore (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O), principal gisement en Chine, plus riche en TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O et K <sub>2</sub> O que la bauxite a gibbsite - calcination entre 1 400 et 1 800 °C

### • Mullite

Est un matériau fabriqué à partir de l'alumine et de la silice, fusionnée ensemble lors du frittage. On dit généralement « mullite » pour sa forme insensible et « mullite poreuse » pour sa forme poreuse.

Les produits en mullite synthétique ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ ) sont disponibles sous forme poreuse ou imperméable. La mullite dense (imperméable) allie une haute résistance mécanique à une bonne résistance au choc thermique. La mullite poreuse est dotée d'une résistance mécanique faible combinée à une excellente résistance au choc thermique.

Les céramiques en mullite très résistantes aux chocs thermiques et celles pouvant être utilisées jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ , sont couramment employées dans les fours, chauffages, isolations électriques, et applications exposées à la corrosion et à l'usure.

Ces matériaux en mullite sont également disponibles dans des formes spécifiques et personnalisées, en fonction des besoins et des demandes du client.

### ✓ Caractéristiques de la mullite

Il existe plusieurs tel que :

- Stabilité thermique élevée.
- Faibles dilatation et conductivité thermiques.
- Bonne stabilité chimique (bonne résistance à la corrosion).
- Grande résistance mécanique à chaud.
- Grande réfractarité ( $T$  fusion  $> 1830^\circ\text{C}$ ).
- Résistance mécanique et ténacité modérées, dureté élevée (10 à 15 GPa).
- Résistance aux chocs thermiques moyenne [15].

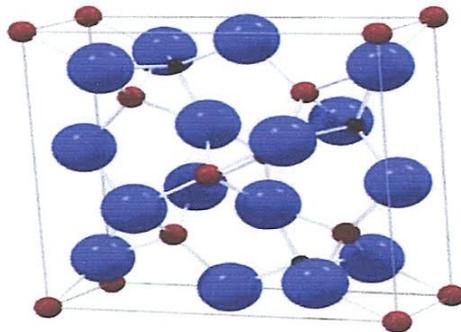


Figure 6: Structure de mullite

- **Muscovite** ( $\text{KA}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )

La muscovite est un minéral abondant et communément, constituant des roches ignées. La muscovite l'un des caractéristiques minérales des granites et des pegmatites granitiques. La muscovite se forme également dans les roches métamorphiques et peut être le principal minéral dans certains schistes à mica [16].

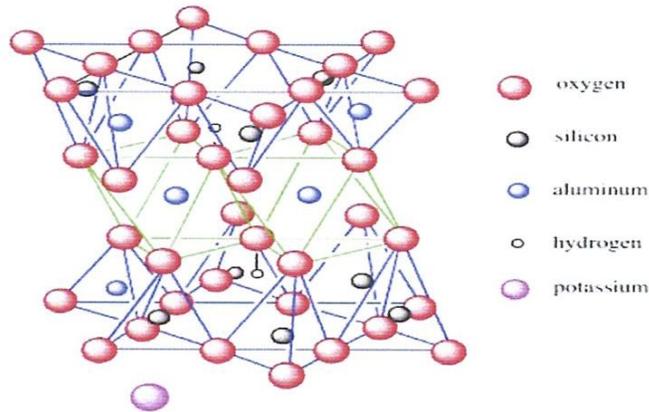


Figure 7: Structure de muscovite

### 3. Les réfractaires alumineux

Ils présentent une teneur en alumine supérieure ou équivalente à 45% ils sont classifiés en deux groupes :

- Groupe 1 : où la teneur en alumine est supérieure à 56%,
- Groupe 2 : où la teneur en alumine est comprise entre 45% et 56%,

- **Les produits du groupe 1**

Sont eux –même classés selon trois sous –groupes :

- Les produits de sillimanite, andalousite et cyanite dont la teneur en alumine est comprise entre 65% et 70%, ils sont formés essentiellement de mullite après cuisson ;
- Les produits de bauxite et de gibbsite ont une teneur en alumine comprise entre 70% et 90%, ils sont caractérisés par une faible résistance à l'affaissement à haute température mais ils ont une bonne résistance aux chocs thermiques ;
- Les produits d'alumine avec une teneur en alumine supérieure à 90% présentent une très forte conductibilité thermique et donc une bonne résistance aux chocs thermiques, Peu mouillés par les métaux fondus, ils présentent une bonne résistance aux attaques chimiques.

## Chapitre II : Les réfractaires antiacides

- **Les produits du groupe 2**

Sont réalisés à partir de chamottes argileuses d'alumine venant de bauxite ou d'andalousite [12].

### 3.1. Produits alumineux

Les produits alumineux sont des produits de synthèse de grande pureté, excepté le corindon brun élaboré directement à partir de bauxite, c'est-à-dire d'une roche naturelle de composition chimique variable. Ils sont utilisés pour la fabrication de réfractaires à hautes performances.

Le tableau 4 indique les principaux produits alumineux servant à la fabrication des réfractaires [1].

**Tableau 4 : Produits alumineux**

Matières premières	Compositions chimiques (%)	Constituants minéralogiques	Remarques
Alumine calcinée	$> 99 \text{ Al}_2\text{O}_3$	corindon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-a/g}$	-Alumine issue du procédé Bayer par calcination à 1 100-1 200 °C -Particules très fines : 0,1-20 mm -Filler — rhéologie des bétons optimisée (notamment bétons autocoulables) -Finesse — grande réactivité à chaud
Alumine tabulaire	$> 99 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $< 0,5 \text{ Na}_2\text{O}$	corindon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-a}$ (0 40-200 mm) (alumine-b) $\text{Na}_2\text{O}$ , 11 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Na}_2\text{O}$ , 6 $\text{Al}_2\text{O}_3$	-Alumine calcinée, puis frittée sous forme de boulettes de 25 mm à 1 800-1 900 °C et broyée à différentes granulométries -Porosité des grains ouverte et fermée
Corindon blanc	$> 99,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $< 0,5 \text{ Na}_2\text{O}$	corindon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-a}$ (alumine b)	-Obtenu par fusion de l'alumine calcinée Bayer dans un four à arc électrique à $T > 2 050 \text{ °C}$ -Porosité fermée plus abondante que dans l'alumine tabulaire
Corindon brun	$94-9 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $\sim 3 \text{ TiO}_2$	Corindon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-a}$ (titanate d'Al, Ferro silicium)	-Obtenu par fusion de bauxite calcinée + carbone dans un four à arc électrique -En milieu réducteur, à chaud, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ — Ferro silicium qui décanté au fond du four
Alumine globulaire	$> 99,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	corindon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-a}$ en sphérules creuses (0 2-4 mm)	-Obtenue à partir d'un jet d'alumine fondue traversant un jet d'air comprimé -Utilisée comme isolant thermique

## Chapitre II : Les réfractaires antiacides

Parmi les phases cristallines qui peuvent se former dans nos échantillons on trouve :

- **Alumine**

L'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) est l'une des céramiques oxydes les plus importantes. Les diverses alumines sont des matériaux de choix pour une large gamme d'applications liée aux technologies modernes requérant toujours des performances améliorées pour pousser les produits et procédés à leurs limites. Les alumines denses sont caractérisées par :

- Résistance mécanique élevée et dureté.
- Stabilité en température.
- Isolation électrique.
- Haute résistance aux frottements et à l'usure.
- Haute résistance à la corrosion, même à des températures élevées [17].

- **Corindon brun**

Oxyde d'aluminium, le corindon se présente en cristaux prismatiques, en tonnelets à faces finement striées, en fuscaux (icosaèdres aigus) ou en prismes aplatis (formes tabulaires). Il se caractérise par sa grande dureté, à peine inférieure à celle du diamant qui est le minéral le plus dur avec un indice de 10. Il est surtout connu pour ses variétés, colorées et transparentes : le rubis, de couleur rouge, et le saphir pour toutes les autres couleurs. Le corindon peut être confondu avec les spinelles, autres oxydes d'aluminium, qui ont toutefois une dureté moindre (8) et un système cristallin différent (cubique).

Formule :  $Al_2O_3$  ;

Le corindon est un minéral accessoire des roches cristallines. Il est présent dans les roches magmatiques alumineuses sous-saturées en silice (syénites, plagioclases, certains filons pegmatitiques) et dans des roches métamorphiques riches en aluminium (marbres, micaschistes, gneiss, bauxites métamorphiques). En raison de sa dureté, on peut le trouver remanié dans certaines roches sédimentaires détritiques (sables, grès, arkoses).

Les variétés opaques ou semi-opaques (émeri) sont utilisées comme abrasif ; les variétés limpides et transparentes sont taillées en gemmes.

Le corindon n'est pas attaqué par les acides et est infusible [18].

### 3.2. Produits silico-magnésiens

Ces produits ne sont guère utilisés pour la construction de garnissages d'appareils de fonderie. Ils sont unifiés uniquement dans les applications les plus particulières, tels les filtres, dans le cas de la cordiérite.

### 3.3. Produits alumino-magnésiens

Les produits alumino-magnésiens se limitent essentiellement au spinelle, excellent produit par son caractère neutre.

### 3.4. Produits magnésiens

Les produits magnésiens sont surtout utilisés pour le garnissage des fours électriques en fonderie d'aciers. D'une manière générale, ils sont parfaits pour les usages où la température est très élevée et la corrosion chimique intense.

### 3.5. Produits de carbone

Ces produits sont le plus souvent utilisés comme additifs afin de :

- réduire la mouillabilité par les laitiers et donc améliorer la résistance à la corrosion chimique ;
- augmenter la conductivité thermique et ainsi améliorer la résistance aux chocs thermiques;
- assurer la cohésion des matériaux.

Seul le graphite est un produit naturel, de qualité très variable selon son origine.

### 3.6. Non-oxydes pour applications particulières

Seul le carbure de silicium intervient de manière significative dans la fabrication des réfractaires structurels. Tous les autres produits de cette famille servent plutôt à l'élaboration des pièces de forme destinées à des fonctions particulières [1].

## II.3. Systèmes chimiques (familles principales)

La classification adoptée par l'AFNOR (Agence Française de Normalisation) est représentée dans le tableau 5, on distingue trois familles principales aux systèmes chimiques:

- Le système Silice-Alumine, qui va de la silice à l'alumine.
- Le système des réfractaires basiques, constitué principalement par des oxydes basiques, simples ou combinés; ces oxydes sont essentiellement: la magnésie, la chromite et la chaux, cette dernière est associée à la magnésie dans la dolomie.



## Chapitre II : Les réfractaires antiacides

- Les autres produits, désignés par le terme général de produits spéciaux, correspondent à des matériaux généralement plus réfractaires d'un emploi plus spécifique. Ils comprennent des oxydes et silicates non répertoriés dans l'un des deux groupes précédents: zircon, zircone, oxydes purs, et des produits d'autres natures: carbone, carbures, nitrures, etc.

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

Le tableau 6 donne quelques exemples d'oxydes réfractaires selon leur nature chimique [19].

**Tableau 6:** Quelques oxydes réfractaires et leur nature chimique

Nature Oxydes	Oxydes
Acides	SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Amphotères	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Basiques	MgO, CaO

### II.4. Corrosion des réfractaires

Dans le domaine des réfractaires, le terme corrosion désigne l'ensemble des réactions chimiques entre les agents d'agression (bain ou métal liquide, gaz) et le réfractaire. Cette corrosion est toujours accompagnée d'une dissolution des phases constituant le réfractaire.

Lorsque le réfractaire est mis en contact avec des phases liquides, la corrosion est généralement soumise à des réactions de dissolution (avec ou sans précipitation), ainsi qu'aux réactions d'oxydoréduction (par exemple entre des oxydes solides (SiO<sub>2</sub>) et aux éléments

métalliques liquides, ou à des mécanismes réactionnels plus complexes conduisant à la formation de nouvelles compositions. Lorsque la corrosion se produit en phase gazeuse, les

## Chapitre II : Les réfractaires antiacides

---

mécanismes mis en jeu, sont fréquemment des réactions de réduction, d'oxydo-réduction ou une combinaison associant dissociation, volatilisation et condensation. La maîtrise de ce mode de dégradation, passe donc par la compréhension de ces différents mécanismes thermochimiques. Pour cela, il faut tout d'abord connaître le matériau réfractaire utilisé.

Les réfractaires acides résistent mieux aux laitiers acides, tandis que les réfractaires basiques résistent mieux aux laitiers basiques.

Dans la corrosion chimique à haute température ; Un matériau acide contient un excès de  $\text{SiO}_2$ , un matériau basique contient un excès de  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$ . Un matériau neutre c'est le rapport  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  égal à 1. Dans un matériau acide, ce sont les  $\text{SiO}_2$  qui contribuent à la réaction de corrosion, tandis que pour les matériaux basiques se sont les  $\text{MgO}$  et les  $\text{CaO}$  [2 ].

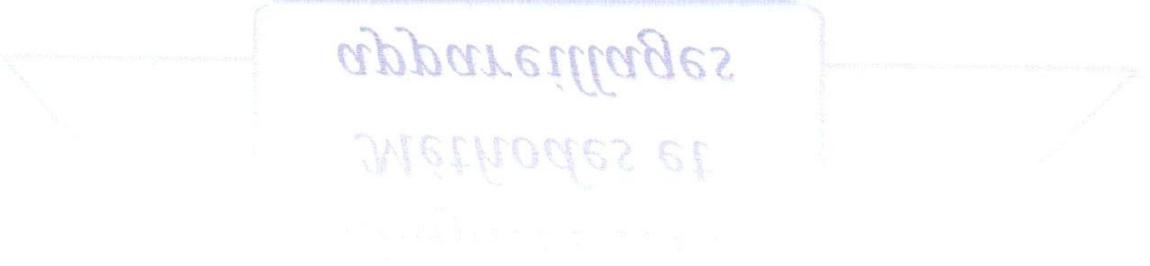


*Partie  
expérimentale*

*Partie  
expérimentale*



*Chapitre III :  
Méthodes et  
appareillages*



*appareillages  
Méthodes et  
Chapitre III :*

### III.1. Le choix des matières premières

On a préparé des briques réfractaires antiacides en utilisant un mélange d'argile d'importation avec des argiles locales.

Le quartz est ajouté en différentes concentrations, afin d'augmenter la teneur en silice qui résiste mieux aux attaques des acides.

KT<sub>1</sub> est plus résistant que le KT<sub>2</sub>, ainsi que son taux de silice est également plus élevé. Ces derniers sont des argiles locales.

### II.2. Méthode d'analyse et appareillage

#### II.2.1. Analyse chimique

Les analyses chimiques ont pour but de déterminer la teneur des oxydes qui se trouvent dans les matières premières et dans les mélanges.

*Exemple* : SiO<sub>2</sub> ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; CaO ; MgO ; K<sub>2</sub>O ; Na<sub>2</sub>O...etc.

Il existe plusieurs méthodes permettant de réaliser l'analyse chimique d'une substance siliceuse, les plus importantes sont les suivantes :

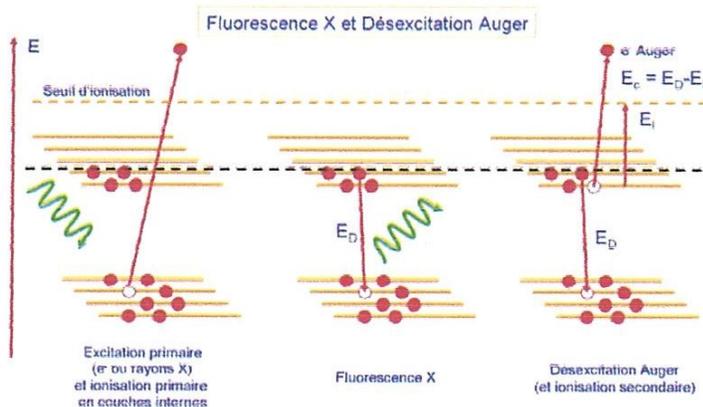
- Analyse par spectrométrie à fluorescence X
- Méthode volumétrique
- Méthode gravimétrique

Nous avons opté pour la spectrométrie à fluorescence X qui est plus fiable et plus rapide.

#### • Analyse spectromètre à fluorescence X

##### Principe

Dans un appareil de type MAGIXPRO, Un faisceau de rayons X est dirigé sur l'échantillon à analyser, provoquant l'émission des radiations X secondaires, dites de fluorescence. Ces radiations ont les longueurs d'ondes caractéristiques de chaque élément contenu dans l'échantillon. La radiation est canalisée vers un cristal analyseur qui sépare des diverses longueurs d'ondes et les diffracte vers un détecteur.



**Figure 8** : schéma de principe de fluorescence X

Il est d'abord à remarquer que cette méthode comme beaucoup de méthodes spectrométriques a le grand avantage de ne pas nécessiter la mise en solution de l'échantillon à étudier, ce qui simplifie considérablement les manipulations.

Les couches d'électrons concernées sont principalement les couches internes (K, L). La mesure de l'intensité de chacune des raies caractéristiques des éléments que l'on veut analyser (Ca, Si, Al, Fe, ... etc.) est faite par spectromètre. L'appareil donne donc à la fois l'analyse qualitative et l'analyse quantitative de la matière.

### Mode opératoire

#### **Préparation de la pastille :**

- Peser 20 grammes de l'échantillon homogène et ajouter six gouttes TEA (Triéthylamine).
- Placer le récipient dans le broyeur et bien fermer le couvercle.
- Mettre la poudre finement broyée (100  $\mu\text{m}$ ) dans le dispositif de pastillage et remplir avec de la poudre tamiser et niveler.
- Passer sur presse sous une pression de 150 KN.
- Retirer la pastille obtenue, nettoyer sans toucher la surface de la pastille ni avec les doigts ni avec le pinceau.
- Mettre à l'étuve à 80 °C pendant 20 minutes,

### **Analyse de l'échantillon :**

Retirer la pastille de l'étuve et la placer dans le porte échantillon de l'analyseur à fluorescente X (MAGIXPRO), attendre jusqu'à l'affichage de la composition chimique, sur écran.

### **III.2.2. Analyse minéralogique**

#### **III.2.2.1. Analyse minéralogique par diffraction de rayons X (DRX)**

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode sera applicable uniquement sur des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

#### **Principe**

L'analyse minéralogique d'une matière première permet d'identifier les espèces minérales (ou composés chimiques) qui la constituent. La diffraction des rayons X représente l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux.

En générale, la diffraction des rayons X est tacitement imaginée comme impliquant une source ponctuelle émettant des rayons monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$ , un échantillon de dimensions physiques négligeables, sans déformation c'est-à-dire présente un ordre tridimensionnel dans les cristallites (domaines monocristallins pouvant diffractés les rayons X d'une manière cohérente) et enfin un détecteur ponctuel. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX : un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg.

$$2d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

Avec :

$\lambda$  : Longueur d'onde de la source.

$d$  : Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin.

$\theta$  : Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans.

$n$  : L'ordre de la diffraction.

L'application de ces méthodes aux matériaux argileux est rendue et délicate à cause de la grande variabilité de la composition chimique et de la structure de ces matériaux. Cette variabilité affecte non seulement les intensités diffractées mais aussi le choix des minéraux de référence.

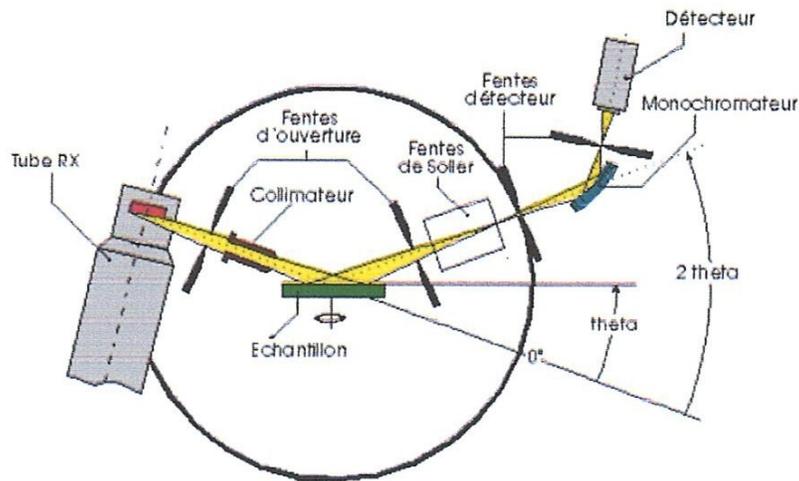


Figure 9: schéma du principe de diffraction de RX

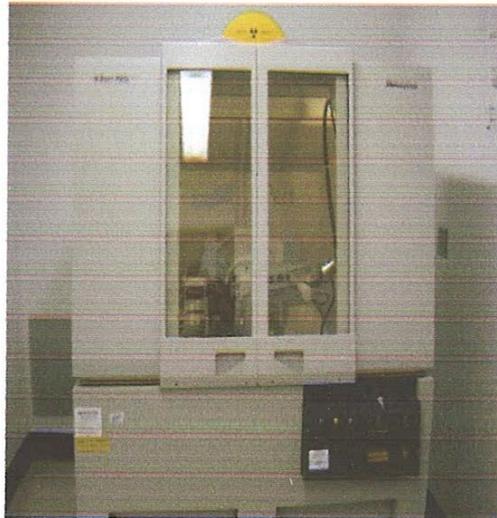


Figure 10: Appareil de diffraction des rayons X type PANALYTICAL X'PERT PRO

### Mode opératoire

L'échantillon en poudre est placé dans la chambre de diffraction, la source S des rayons X se trouve sur le cercle C perpendiculaire au plan de l'échantillon. Le plan de référence de l'échantillon passe par l'axe de diffractomètre. Cette opération cause une vitesse réglable. La fente « F » d'entrée du compteur parallèle à S se déplace sur le cercle C à une vitesse 2, l'échantillon et le compteur sont réglés d'une façon que l'angle d'incidence du faisceau soit nul, la source S, l'axe de C et la fente « F » se trouvent rigoureusement dans le même plan. Lorsque l'échantillon se présente sous un angle, la fente « F » du détecteur se trouve à  $2\theta$  de la direction du faisceau incident. Le signal intercepté par le détecteur sera amplifié, et intégré par le système électrique.

L'analyse qualitative d'un échantillon consiste à identifier les corps ou les composés cristallisés qu'il contient. Par la mesure des distances entre les raies de diffraction et par l'application de la formule de BRAGG, on obtient la valeur des distances interréticulaires des cristaux composant l'échantillon.

### II.2.3. Analyses physiques

#### III. 2.3.1. Analyse granulométrique

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

##### Mode opératoire

La granulométrie consiste à verser le matériau séché dans la colonne de tamis. Cette colonne est constituée par l'emboîtement des tamis, en les classant du haut en bas dans l'ordre de mailles décroissantes. Après l'agitation manuelle et régulière, on recueille les granulats pour les peser. La balance indique le cumul des masses en granulats refusés dans chaque tamis. Cette opération est reproduite ainsi de suite jusqu'au dernier tamis.



Figure 11 : Colonne de tamis

#### III. 2.3.2. Humidité

Avant de pratiquer le dosage des différents éléments constitutifs d'un produit afin de travailler avec les argiles il faut de prime abord déterminer l'humidité comme un pat essentiel, et pour réussir cette opération ; tout d'abord, il faut prendre un poids déterminé de l'argile, mettre la

pesée dans une capsule et la porter à l'étuve pour la faire séchée jusqu'au poids constant; mettre la capsule et son contenu dans un dessiccateur, une fois froid, peser la capsule.

$$H = \frac{m_h - m_0}{m_0} \times 100\%$$

Avec :

$m_0$  : Masse de la matière sèche (g)

$m_h$  : Masse de la matière humide (g)

### III. 2.3.3. Retrait

Le retrait est la réduction au quelle subissent les matières argileuses ou les produits qu'on fabrique sous l'influence de la chaleur. Il consiste à la diminution en dimensions linéaire et en volume de ces produits.

-Le premier retrait au **séchage** au départ de l'eau que contient toujours la masse et qui est indispensable au façonnage des pièces c'est l'eau hygroscopique, il peut atteindre 10% du poids du produit.

$$R_s = \frac{(L_0 - L_1)}{L_0} \times 100$$

Avec :

$R_s$  : Retrait au séchage

$L_0$  : La distance entre les deux points de repère avant séchage

$L_1$  : La distance entre les deux points de repère après séchage

- Le second par contre correspond aux différentes variations de volume subites par la matière lors de la cuisson c'est le retrait de **cuisson** qui est caractérisé par le départ de l'eau de constitution (retrait rapide est faible) et le départ de l'eau zéolithique (retrait extrêmement faible).

$$R_C = \frac{(L_1 - L_2)}{L_1} \times 100$$

Avec :

$R_C$  : Retrait à la cuisson

$L_1$  : La distance entre les deux points de repère avant cuisson

$L_2$  : La distance entre les deux points de repère après cuisson

### III. 2.3.4. Densité

#### 1. Densité vraie

C'est le rapport de la masse de l'échantillon sec  $m_0$  sur le volume absolu de la matière proprement dite  $v_0$  pores déduit.

$m_0$ : se détermine par la balance.

$V_0$ : se détermine en broyant l'échantillon assez fin pour détruire les pores, on opère ensuite par déplacement de liquide, le dispositif, courant est le pycnomètre.

#### Mode opératoire

On pèse le flacon vide avec son bouchon capillaire puis, on introduit dans le flacon la poudre obtenue par le broyage de l'échantillon au tamis de 0,2 mm on repère et par différence on a le poids du produit.

On enlève le bouchon, on ajoute une petite quantité d'eau jusqu'à la moitié du flacon.

Le laisser bouillir pour permettre l'échappement des gaz, ensuite on finit de remplir le flacon d'eau jusqu'au bouchon et on pèse le flacon bouché, on fin le vidcr, le remplir d'eau et prendre la pesé une autre fois.

$$dv = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_2 - m_3)} \times \rho$$

Avec :

$dv$  : ( $g/cm^3$ )

$m_0$  : Flacon vide (g)

$m_1$  : Flacon + poudre (g)

$m_2$  : Flacon plein d'eau (g)

$m_3$  : Flacon + poudre + eau (g)

$\rho$  : Masse volumique de l'eau ( $1g/cm^3$ )

#### 2. densité apparente: 'masse volumique apparente'

La masse volumique apparente est le rapport de la masse de matière sèche  $m_0$  a son volume apparent  $v_a$ . Elle peut être exprimée en  $g/cm^3$ .

Le volume apparent comprend la somme des volumes de la matière solide, des pores ouverts et des pores fermés, il est délimité par la surface extérieure de l'échantillon.

$$V_a = m_h - M$$

Avec :

$m_h$  : Masse humide saturée d'eau est déterminée par ébullition de l'échantillon dans l'eau pour remplacer l'air des pores de l'eau.

M: La masse immergée dans l'eau est déterminée par une balance hydrostatique

$$d_{app} = \frac{m_0}{m_h - M} \times \rho \quad (\text{G/cm}^3)$$

M: La masse immergée dans l'eau est déterminée par une balance hydrostatique

$\rho$ : Masse volumique de l'eau ( $1\text{g/cm}^3$ )

### III. 2.3.5. Porosité

La porosité est l'un des paramètres micro structuraux ayant un rôle important sur les propriétés des matériaux céramiques.

La porosité d'une matière est la proportion totale des vides ou interstices par rapport à la quantité des particules solides dont elle est composée.

#### 1. porosité ouverte (apparente)

La porosité ouverte est le rapport du volume de l'ensemble des pores ouverts au volume apparent du produit. Elle s'exprime en % du volume apparent.

Les pores ouverts sont, par définition ceux pénétrés par l'eau ou le liquide d'imprégnation au cours de l'essai.

$$P_{app} \% = \frac{(m_h - m_0)}{(m_h - M)} \times 100$$

Avec :

$m_h$ : Masse humide(g)

$m_0$ : Masse sèche(g)

M: Masse immergée(g)

#### 2. Absorption d'eau

L'absorption d'eau représente le poids d'eau qu'un échantillon peut absorber à saturation .il est rapporté à cent parties en poids du matériau sec, il est calculée par la formule:

$$A = \frac{m_h - m_0}{m_0} \times 100$$

Avec :

$m_h$  : Masse de l'échantillon (g)

$m_0$  : Masse de l'échantillon (g)

### III.2.4. Tests mécaniques

Les principaux essais de résistance mécanique sont:

- essai de compression
- essai de flexion

#### III.2.4.1. Essai de compression

La résistance à la l'écrasement à température ambiante est la division de la charge maximale  $F$  supportée par l'éprouvette au cours de l'essai, par la section initiale  $S_0$

$$R_c = \frac{F}{S_0}$$

Elle s'exprime généralement en  $Kgf/cm^2$ , ( $k*f/cm^2$ ) (1 kg force = 9,81Newton).

#### Mode opératoire

Les éprouvettes utilisées sont des formes cubiques. Mesurer les surface sur les quelles seront exercées les pressions à l'aide d'un pied à coulisse, en suite on doit mettre l'éprouvette sur le plateau et appliquer la force jusqu'à l'écrasement de l'éprouvette.

Lire la valeur de la force sur le manomètre de la presse hydraulique.



Figure 12: appareil de compression

### III.2.4.2. Flexion

L'essai est destiné à fournir des informations sur la résistance à la flexion et la possibilité supporter des contraintes de flexion pendant le transport et l'utilisation.

En principe, l'éprouvette est supportée par deux supports cylindriques parallèles et situés dans le même plan horizontal. L'application de la charge se fait par l'intermédiaire d'un cylindre ayant les mêmes formes et dimensions que le support. La force est appliquée au centre des supports cylindriques et parallèlement à ceux-ci. On enregistre la force de flexion, la résistance et la déflexion maximales. Pour les produits sujets à écrasement, on utilise des plaques en acier pour répartir la charge.

#### Mode opératoire

Le module de rupture par flexion est le rapport entre le moment fléchissant et le moment de résistance. Cet essai de flexion est réalisé de la façon suivant :

- On prépare à partir de chaque pâte des éprouvettes de forme parallèle pipédiques (4,3 x 4,6 x 11,6) cm<sup>3</sup>.
- Placer sur deux appuis parallèles
- Ensuite on applique une charge centrée au milieu de l'éprouvette.
- On augmente la charge appliquée jusqu'à la destruction.
- La résistance à la flexion est calculée dans ce cas par la formule suivante :

$$R_f = \frac{3 \times W \times L}{2 \times b \times e^2}$$

Avec :

$R_f$  : Le module de rupture à la flexion en (Kg F/cm<sup>2</sup>)

W : La charge de rupture en (Kg F)

L : La distance entre les appuis en (cm)

b : La largeur de l'éprouvette (cm)

e : La hauteur de l'éprouvette (cm)

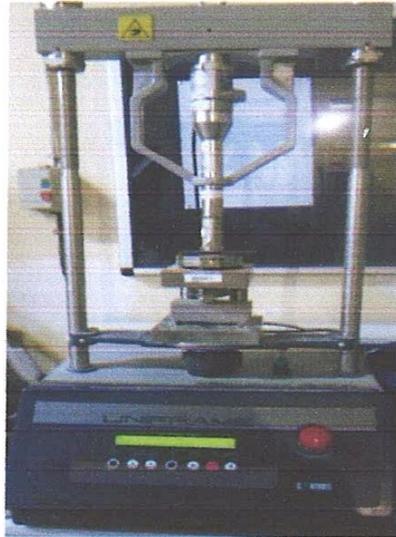
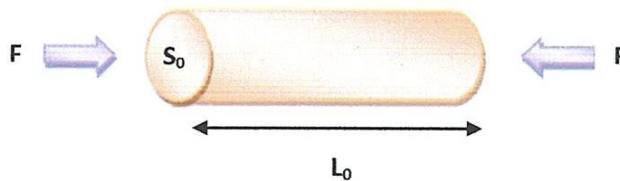


Figure 13: appareil de flexion

### III.2.5. Essais thermiques

#### III. 2.5.1 Dilatation thermique

On place l'échantillon ; Les flammes, placées sous celui-ci, le chauffent et le dilatent. C'est également un appareil de mesure utilisé dans le domaine des sciences des matériaux. Dans ce cas, il s'agit d'un palpeur en contact avec l'échantillon (épaisseur de quelques millimètres à quelques centimètres), placé dans un four pouvant atteindre des températures de 2 000 °C.



La formule du coefficient de dilatation  $\alpha = \frac{\Delta L}{L_0}$

Il existe des modèles permettant de travailler dans les températures négatives et sous atmosphère contrôlée, par exemple sous atmosphère neutre. Le dilatomètre permet de mesurer le coefficient de dilatation  $\alpha$  d'un matériau.

Les mesures dilatométriques ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre ADAMEL LHOMARGY, dans un intervalle de température qui varie de l'ambiante jusqu'à 1000°C, avec une vitesse de chauffage égale à 10°C min<sup>-1</sup>.

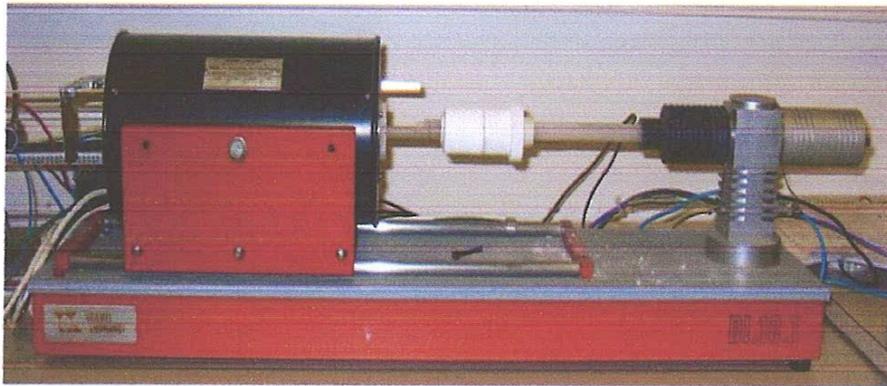


Figure 14 : dilatomètre de type « ADAMEL LHOMARGY »

### III. 2.5.2. Essai de fusibilité

La fusibilité d'un corps est sa capacité de passer de l'état solide à l'état liquide sous l'action de la chaleur, soit sa capacité de se liquéfier. Le teste de fusibilité des échantillons réfractaires élaborés est effectué à l'aide d'un microscope chauffant de marque « Leitz » qui atteint une température de 1800°C équipé d'une caméra avec un enregistrement digital.

L'aspect des échantillons lors du test est photographier en fonction de la température en vue de voir les variations jusqu'à ce qu'on obtient une forme sphérique qui détermine le point de fusibilité.



Figure 15 : Microscope chauffant de type « Leitz »

### III. 2.5.3. Résistance au choc thermique

Parmi ses utilisations, un matériau réfractaire est souvent soumis à des gradients de température. Ces gradients génèrent des contraintes internes pouvant provoquer la fissuration, en relation avec les propriétés thermiques. Pour cette raison, il est important de sélectionner les matériaux réfractaires capables de préserver leur intégrité structurale durant leur utilisation. Une telle sélection peut être basée sur des analyses théoriques ou des essais expérimentaux.

### III.2.6. Essai de corrosion par les acides

#### Mode opératoire

En ce qui concerne la caractérisation de la résistance chimique vis-à-vis des acides, les échantillons sont immergés dans une solution de 5% d'un acide sulfurique fort ( $H_2SO_4$ ). La variation du poids des éprouvettes est examinée périodiquement pendant 35 jours. La solution chimique est renouvelée tous les 15 jours. Le jour de l'examen les parties attaquées de l'échantillon sont nettoyées avec de l'eau, puis on laisse les échantillons sécher pendant 5 heures, enfin la résistance chimique est évaluée par la mesure de la perte de masse de l'éprouvette.

Dans une tentative de comparaison, on a testé l'effet des autres acides ( $HCl$  0,2M), ( $HNO_3$  0,2M) et ( $H_3PO_4$  0,2M). Le suivi de l'évolution de l'acidité des solutions se fait par mesure du pH.

III.3. Procédé de fabrication des briques réfractaires antiacide

III.3.1. Schéma du procédé de fabrication :

Le procédé de fabrication des briques réfractaires anti acides est résumé dans la figure 16 suivante :

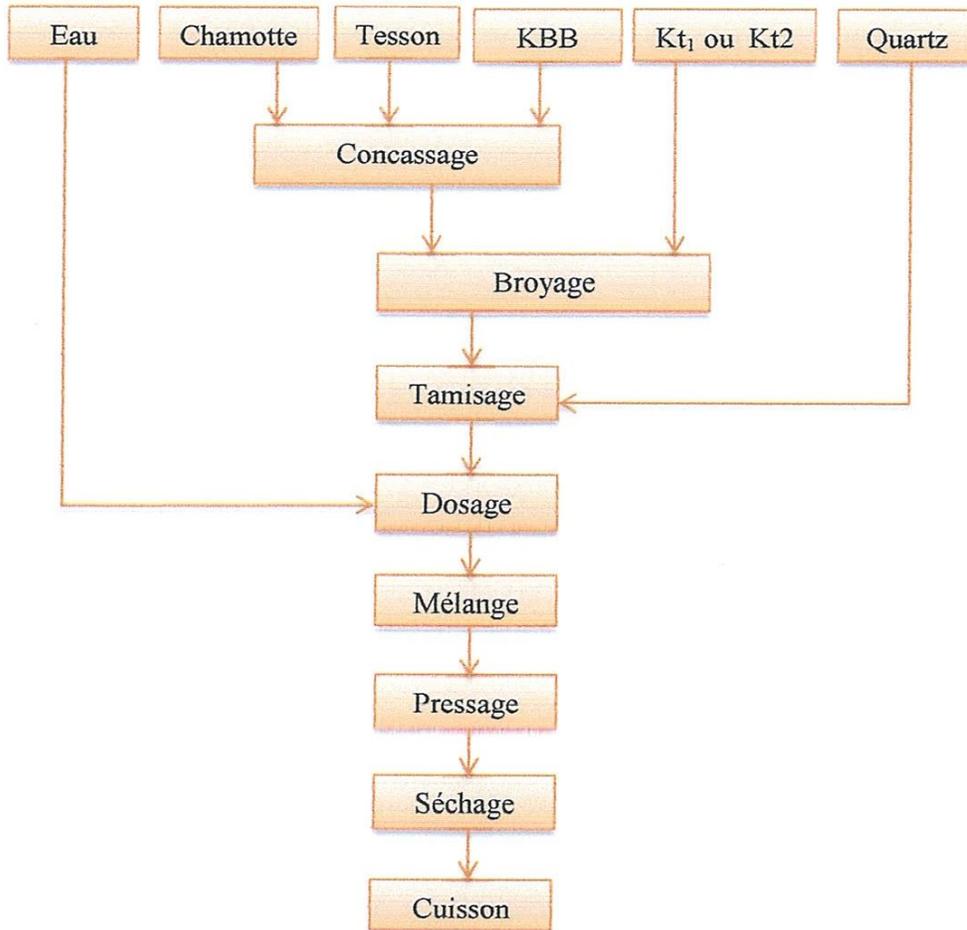


Figure 16: Représentation schématique du procédé de fabrication des briques réfractaire anti acides.

### III.3.2. Les étapes du procédé de fabrication

#### a. Concassage

Lorsqu'on parle du concassage dans l'industrie du réfractaire, on pense généralement à la nécessité de la réduction de la taille des matières venant de la carrière. Donc c'est l'opération qui effectue la fragmentation grossière jusqu'à des calibres compris entre (25 - 150 mm).

#### b. Broyage

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

Le but de cette opération est d'avoir des matières premières avec une finesse meilleure, afin d'augmenter la répartition régulière des différents constituants dans toutes la masse broyée et aussi pour obtenir une de ces matières et par suite, elles peuvent jouer leurs rôles en tant que ; liants fondants ou dégraissants.

#### c. Dosage

Représente les pourcentages en poids des matières premières utilisés pour la fabrication des matériaux à élaborer, sachant qu'il faut que les matières premières doivent être parfaitement sèches.

#### d. Mélange

C'est une opération qui consiste à mélanger les matières dosées pour assurer une parfaite homogénéité, répartir l'humidité et chasser l'air.



Figure 17: photos de mélangeur utilisé pour le mélange des échantillons

### e. Tamisage

Le tamisage est une opération destinée à séparer les fractions granulométriques différentes. Les résultats obtenus constituent les données d'une analyse granulométrique ; cette analyse est pratiquement exécutée au moyen de tamis disposés l'un sur l'autre de façon que l'on passe du haut en bas par des ouvertures de mailles toujours décroissantes.

### f. Pressage

Le pressage permet la mise en forme des pièces suivant le type de pressage utilisé. La pâte peut être en plastique ou sèche. Le rôle de pressage est d'acquies une bonne résistance et un faible retrait au séchage et à la cuisson.



Figure 18: photos de presse utilisée pour le pressage des échantillons

### i. Séchage

Le séchage se fait en deux étapes : d'abord un séchage à l'air libre, puis dans un séchoir électrique pendant 24h à 100°C. L'espace de séchage est réduit et les paramètres climatiques sont difficiles à maîtriser. Ils rendent cette opération délicate.



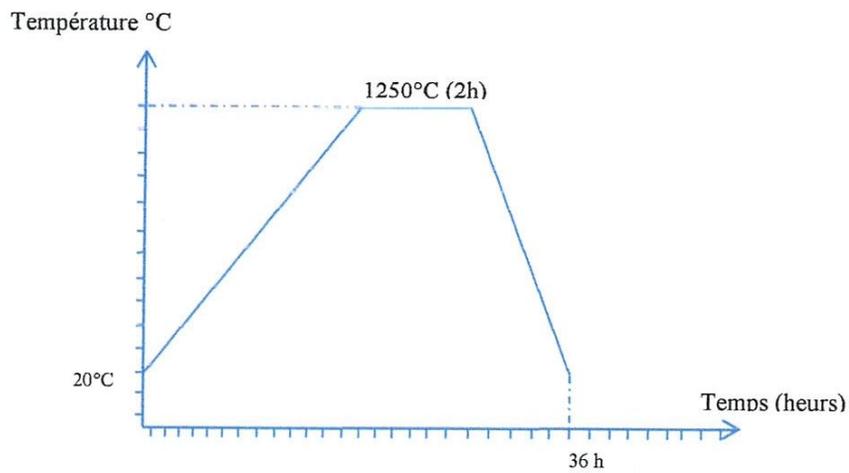
Figure 19: photos du séchage des échantillons

**g. Cuisson**

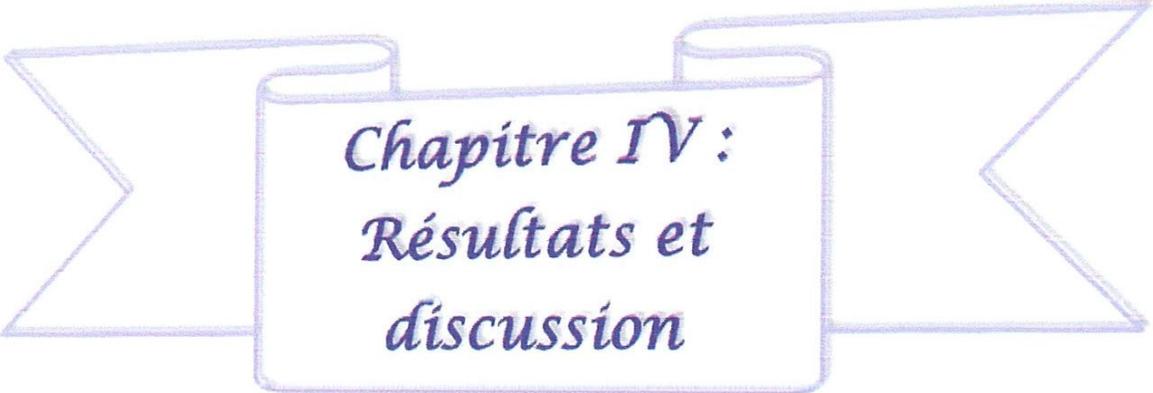
La cuisson est l'opération finale et décisive de la fabrication des produits réfractaires ; elle engendre des propriétés physiques et chimiques des produits moulés selon le diagramme de cuisson et les transformations qui s'y déroulent pendant cette cuisson.



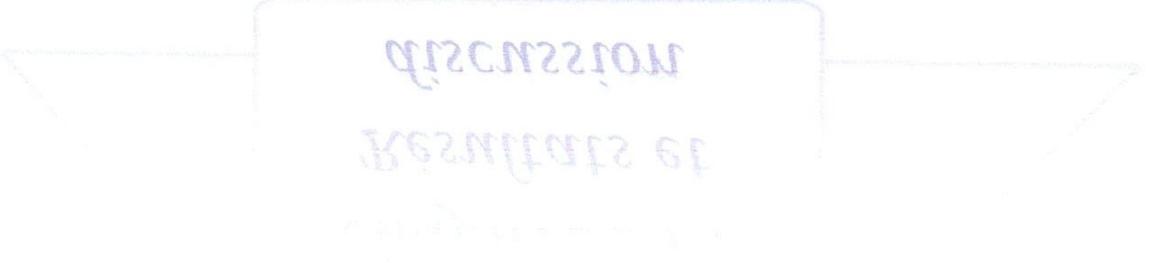
**Figure 20:** photos du four utilisé pour la cuisson des échantillons



**Figure 21:** diagramme de cuisson des matériaux réfractaires anti acides



*Chapitre IV :  
Résultats et  
discussion*



discussion  
Résultats et  
discussion

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---

### IV.1. Objectif

Notre travail vise à remplacer l'argile d'importation KBB par des argiles locales KT1 et KT2 avec d'autres matières premières : chamotte, quartz et tesson pour la fabrication des briques réfractaires antiacides.

### IV.1. Les matières premières

- **Chamotte**

La chamotte est constituée essentiellement de mullite, de quartz, de corindon et d'opale avec une granulométrie  $\geq 500\mu\text{m}$  (plus de 50%), ceci pour former le squelette des briques.

La chamotte a une bonne résistance à haute température et un faible retrait puisque c'est une argile déjà traitée à haute température.

- **Tesson**

La composition du tesson est proche de la composition moyenne de nos briques réfractaires antiacides élaborées, c'est pour cela qu'on l'ajoute pour diminuer les frais et avoir des briques aux propriétés adéquates.

- **Kt1, kt2, KBB**

Ces argiles (Kaolins) jouent le rôle des matières liantes, elles ont toutes un taux élevé en silice et un taux plus faible en alumine.

Les argiles de tamazert sont très riches en quartz. La roche principalement est constituée de la kaolinite dans un faible pourcentage, variable autour de 15% (en poids), de la silice libre (sous forme de quartz) avec un pourcentage élevé de l'ordre de 50% et du mica entre 20 et 30% (en poids). Sont également présent environ 2 à 4% d'impuretés et des quantités appréciables de feldspath entre 5 et 15%.

L'argile KBB est une argile d'importation très siliceuse.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### IV.1.2. Caractérisation des matières premières

#### IV.1.2.1. Compositions minéralogiques des matières premières

Tableau 7: Compositions minéralogiques des matières premières

Oxyde	Matière première (%)					
	Chamotte	Tesson	Quartz	KT1	KT2	KBB
SiO <sub>2</sub>	56,76	73,51	97,6	71,1	49,3	67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,8	20,04	0,8	18,6	33,5	29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23	2,1	0,54	1,2	1,59	1,1
CaO	0,76	0,42	0,3	0,02	0,08	0,6
MgO	0,87	0,58	0	0,39	0,4	0,8
K <sub>2</sub> O	1,2	0	0	2,6	2,75	0,8
Na <sub>2</sub> O	0,25	3,12	0	0,22	0,09	0,2
PF	0,35	0,03	0	4,87	10,5	10
Total	97,22	99,8	99,24	99	98,21	109,5

Pour commenter ce tableau

On remarque que pour toutes les matières premières, la quantité de silice est majoritaire (>49 %) puis on trouve l'alumine avec un taux (entre 18 et 36%) sauf pour le quartz. Les autres éléments ont un taux plus faible.

L'ajout du quartz a pour rôle d'augmenter le taux de silice (afin d'obtenir des matériaux anti acide).

Un taux de perte au feu est important pour le KBB et le KT2, ceci peut être dû à l'existence des matériaux dégradables à haute température.

Le rapport moyen entre la quantité de silice et l'alumine est de 2/1 ce qui est favorable à la formation de la mullite lors du traitement thermique.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

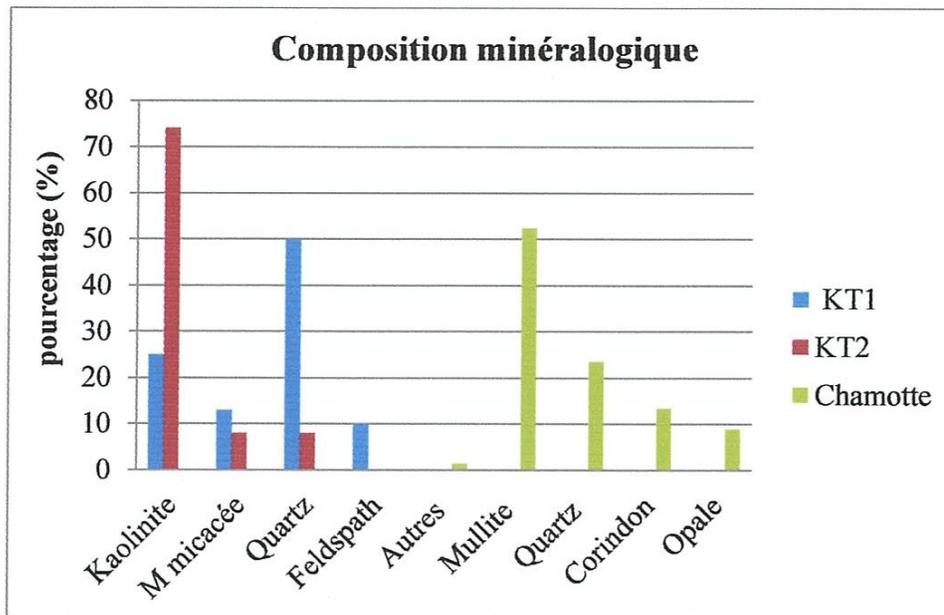


Figure 21: composition minéralogique de chamotte, KT1 et KT2

Selon la composition minéralogique, la chamotte est constituée de mullite, quartz, corindon et opale qui ne vont pas subir à la transformation lors du traitement thermique, elle va contribuer à la formation de la charpente du matériau et renforce la résistance à haute température vers 1600°C, par un très faible retrait (tableau)

Tableau 8: Retrait de chamotte

Température (°C)	Etat du produit
20	Etat initial
1130	Léger retrait
1250	Retrait
1400	Retrait
1500	Retrait
1600	Retrait

## Chapitre IV : Résultats et discussions

On remarque que le KT2 présente un taux très élevé de kaolinite (70%) par rapport à KT1 qui est de 20%, par contre dans le KT1 qui est plus siliceux il contient un taux de quartz de 50% par rapport au KT2

Les autres phases, ont des teneurs plus faibles pour les deux argiles.

### IV.1.2.2. Granulométrie

Tableau 9: Résultats de la granulométrie des matières premières

Tamis $\mu\text{m}$	Granulométrie des matières en %					
	Chamotte	Tesson	quartz	KBB	Kt1	Kt2
20	0,03	0,25	0,09	0,09	0,83	0,04
50	0,48	3,08	0,7	0,23	9,96	11,74
125	4,46	13,51	3,65	0,89	12,8	20,35
180	4,52	6,07	4,12	12,74	6,43	4,79
250	6,60	6,52	8,06	9,81	4,84	4,94
355	8,01	7,59	15,65	6,79	4,71	5,67
400	3,56	2,63	6,56	10,01	2,14	1,22
450	4,51	3,44	7,54	9,25	2,35	3,13
500	2,75	3,49	3,46	13,82	4,01	25,19
> 500	65,08	53,42	50,17	36,37	51,93	22,93

- ✓ La chamotte qui forme la structure du matériau, les gros grains ( $>500\mu\text{m}$ ) et inférieur à 3mm présente un pourcentage très élevé ( $>65\%$ )
- ✓ Pour le tesson, les gros grains ( $>500\mu\text{m}$ ) présentent un pourcentage ( $>53\%$ )
- ✓ Le quartz augmente le taux de silice, les gros grains ( $>500\mu\text{m}$ ) présentent un pourcentage ( $>50\%$ )
- ✓ Pour le KT1 les gros grains (entre 50 et  $355\mu\text{m}$ )
- ✓ Pour le KBB les gros grains ( $>180\mu\text{m}$ )

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### IV.2 .Préparation des briques réfractaires antiacides

#### IV.2.1. dosage des matières premières

L'élaboration des briques réfractaires anti acide se fait à partir des matières premières suivantes :

Chamotte importé, quartz, tesson, KT1

Dans le tableau ci-dessus, nous présentons le pourcentage massique de chaque matière première.

**Tableau 10:** pourcentage massique des matières premières utilisées pour l'essai 1

Matière première	Pourcentage	Poids des matières premières utilisé dans le dosage (10kg)
Chamotte importé	40,5%	4,5kg
Quartz	25%	2,5kg
Tesson	20%	2kg
KT1	15%	1,5kg

#### IV.2.1.1. mode opératoire

On pèse 2.5 kg de quartz (2mm) ,2kg tesson (1.5mm), 1.5kg KT1, 4.5kg chamotte

On met le mélange dans le mélangeur pendant 30 min

On ajoute 0 .25 l d'eau doucement

-puis on met le mélange dans la presse (250 bar) pour presser

-après le pressage, on pèse le poids de la brique et on prend les dimensions, puis on la met dans le séchoir à 100 C° pendant 24 h.

Enfin, on prend les dimensions de la brique et on la met dans le four (36h à 1250°C), après la cuisson, on pèse le poids de la brique et on prend les dimensions.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### IV.2.1.2. Calcul de l'apport en éléments chimiques des matières premières

Pour qu'on puisse calculer le pourcentage de chaque oxyde dans la composition de la pâte à élaborer et à partir du dosage en matières et leurs compositions chimiques. Alors la teneur totale de chaque oxyde est la somme des teneurs dans chaque matière :

**Tableau 11** : Calcul de l'apport en éléments chimiques

Matières premières	Pourcentage des matières premières	$X_{SiO_2}$	$X_{Al_2O_3}$
Chamotte importé	40,5%	22,98	14,49
Quartz	25%	24,4	0,2
Tesson	20%	18,37	5,01
KT1	15%	10,66	2,79
Teneur totale en %	100,5%	76,41	22,49

$$\text{Teneur } SiO_2 = \sum x SiO_2 = \sum \frac{\% (SiO_2)}{100} \times \frac{\%(matière première)}{100}$$

$$\text{Teneur } Al_2O_3 = \sum x Al_2O_3 = \sum \frac{\% (Al_2O_3)}{100} \times \frac{\%(matière première)}{100}$$

Dans la même manière, on calcule les teneurs suivantes en oxydes pour le dosage de la pâte.

Les résultats sont illustrés dans le tableau suivant :

## Chapitre IV : Résultats et discussions

**Tableau 12:** Calcule les teneurs suivantes en oxydes

matières premières teneur on oxyde	Chamotte	Tesson	Quartz	Kt <sub>1</sub>	Total
SiO <sub>2</sub>	22,98	14,7	24,4	10,66	72,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,49	4,01	0,2	2,79	21,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,42	0,13	0,18	1,22
CaO	0,31	0,08	0,07	0,003	0,46
MgO	0,35	0,11	0	0,058	0,51
K <sub>2</sub> O	0,48	0	0	0,39	0,75
Na <sub>2</sub> O	0,101	0,62	0	0,033	0,75
PF	0,14	0,006	0	0,73	0,87

$$\Sigma = 98,796$$

✓ *Pour les autres essais*

**Tableau 13:** pourcentage massique de matières premières utilisées pour les quatre essais.

Matière première	essai 1 %	essai 2 %	essai 3 %	essai 4 %
Chamotte importé	40,5%	40,5%	40,5%	40,5%
Quartz	25%	5%	5%	10%
Tesson	20%	20%	35%	30%
KT1	15%	20%	0%	0%
KT2	0%	0%	20%	20%
KBB	0%	15%	0%	0%

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### Calcul de l'apport en élément

Tableau 14: Résultats de l'apport en élément chimiques des matières premières

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4
SiO <sub>2</sub>	72,47	66,56	63,17	64,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,32	26,44	28,07	27,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23	1,34	1,57	1,49
CaO	0,47	0,50	0,48	0,48
MgO	0,52	0,66	0,63	0,60
K <sub>2</sub> O	0,87	1,12	1,03	1,03
Na <sub>2</sub> O	0,76	0,80	1,21	1,05
PF	0,88	2,62	2,25	2,25
Total	98,5	100	98,4	98,4

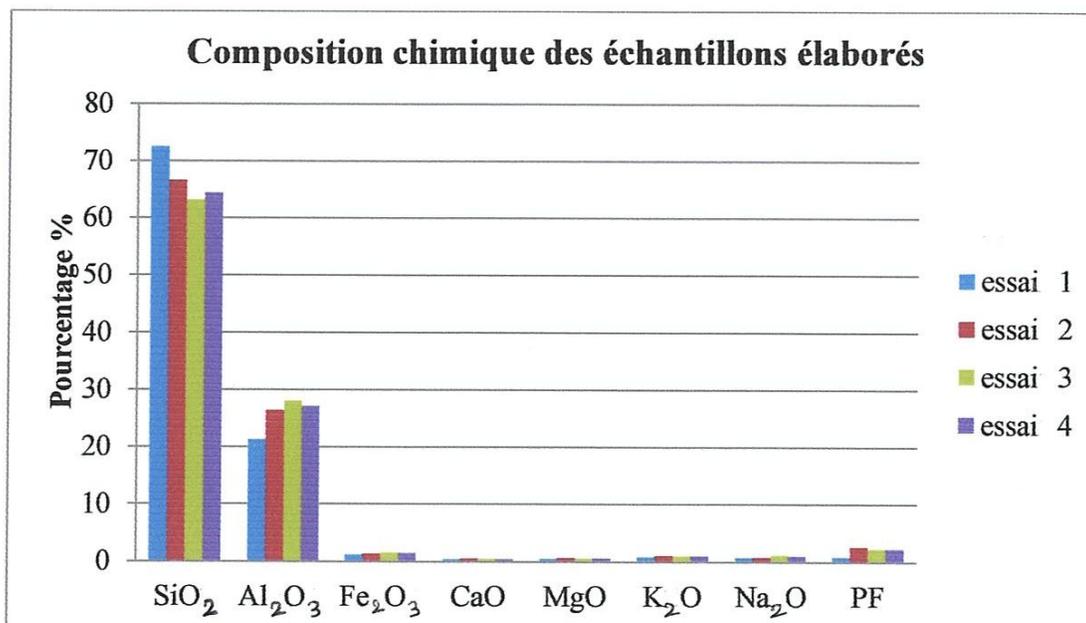


Figure 23: Composition chimique des échantillons élaborés

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---

On remarque d'abord que la quantité de la silice dans tous les échantillons est majoritaire (>65%), puis on trouve que l'alumine est d'un taux (< 30%), les autres éléments sont présents avec un taux très faible.

Le rapport entre la quantité de silice et l'alumine est de 2/1, ce qui est favorable à la formation de la mullite (ce qui en accord avec la quantité de mullite qui est de 80%).

### IV.2.2. Aspect des échantillons élaborés

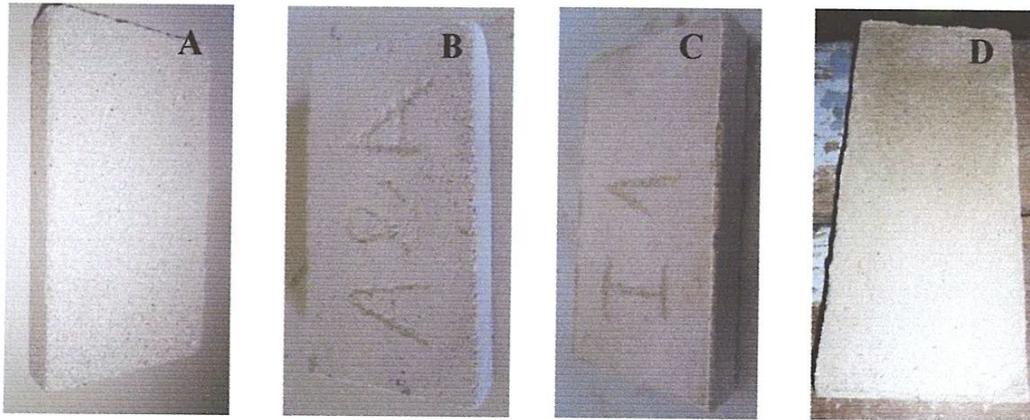


Figure 24: photos des échantillons élaborées

### IV.3. Résultat minéralogique

#### IV.3.1. Diffraction par rayon X

Le spectre DRX montre la présence des pics caractéristiques des différentes phases cristallines existantes dans le matériau : Mullite, quartz, Cordiérite, Muscovite et opale.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

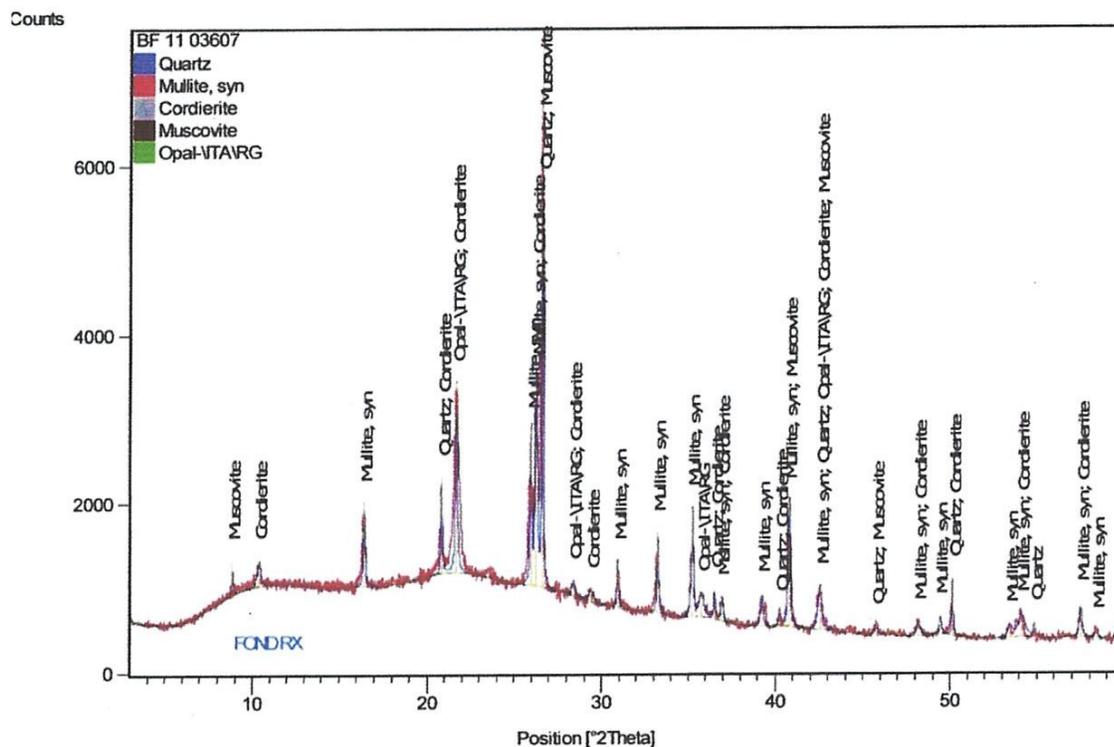


Figure 25: spectre DRX

La composition minéralogique a été évaluée sur la base des résultats chimiques qui figurent dans le tableau suivant :

Minéraux	Teneur (%)
Mullite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	80
Cordiérite	04
Muscovite	13
Quartz + opale ( $\text{SiO}_2$ )	03

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### IV.4. Résultat physique

#### IV.4.1. Retrait

Les résultats du retrait des différents dosages sont représentés dans la figure suivante:

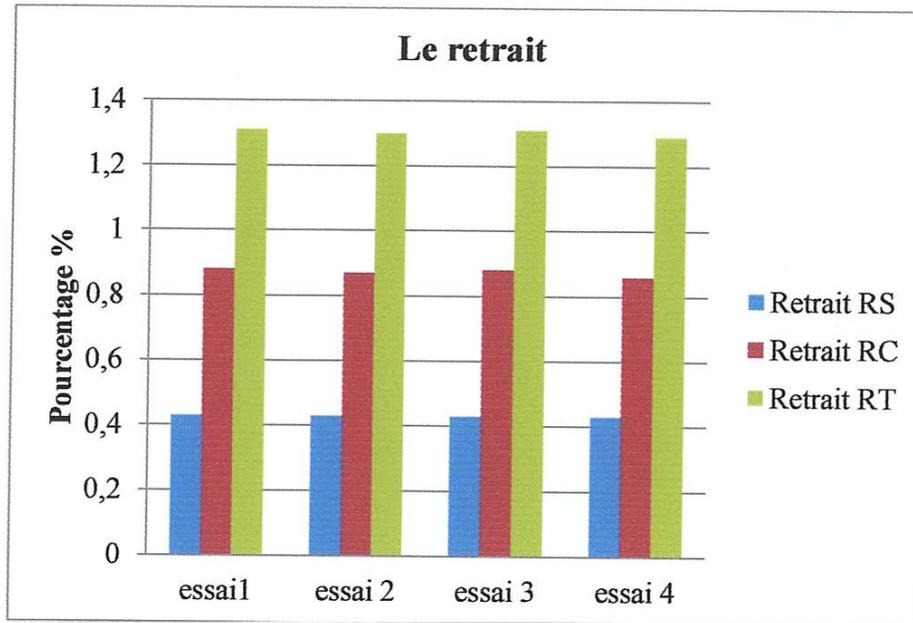


Figure 26: Retrait des échantillons élaborés

Tous les essais présentent des retraits au séchage et à la cuisson similaires : le retrait au séchage est de l'ordre de 0,4% celui à la cuisson présent est proche de 0,8%.

#### IV.4.2. Densité

Les résultats de la densité des différents échantillons sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau 15: les résultats de la densité des échantillons

Essai	1	2	3	4
Densité apparente	1,559	1,607	1,690	1,735
densité vraie	1,844	1,844	1,864	1,869

## Chapitre IV : Résultats et discussions

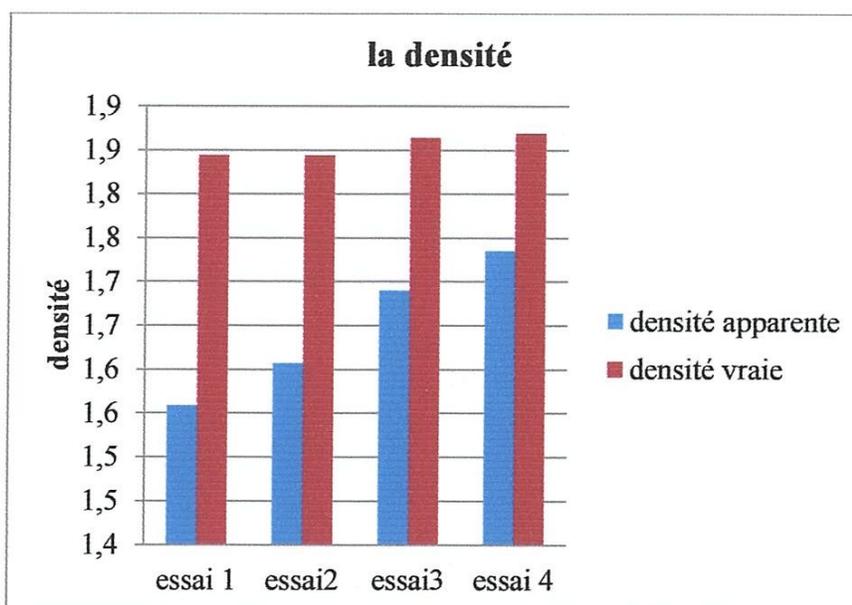


Figure 27: la densité des échantillons élaborés

La densité apparente de même que la densité réelle augmentent avec la diminution du taux de silice et l'augmentation du taux d'alumine.

### IV.4.3.Porosité

Les résultats de la porosité des différents échantillons sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau 16: les résultats de la porosité des échantillons

Essai	1	2	3	4
porosité apparente	15,478	12,833	9,340	7,188
Absorption d'eau	9,93	7,98	5,53	4,14

## Chapitre IV : Résultats et discussions

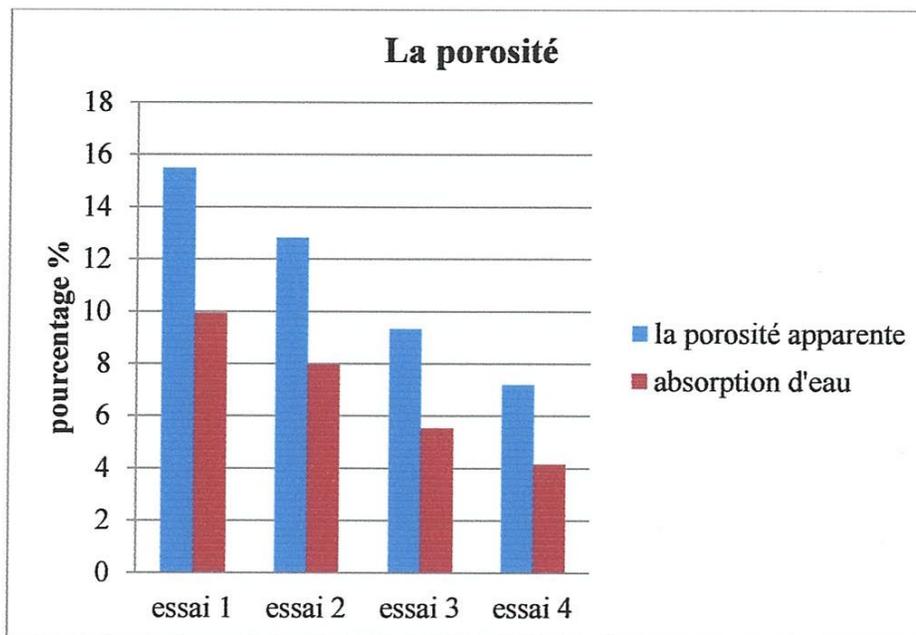


Figure 28: la porosité des échantillons élaborés

La porosité apparente de même que l'absorption d'eau diminue avec la diminution du taux de silice et l'augmentation du taux d'alumine.

### IV.4.4. Humidité

Les résultats de l'humidité de la pâte de chaque dosage sont récapitulés dans ce tableau :

Tableau 17: Résultats du taux d'humidité des échantillons préparés

Les échantillons	P <sub>1</sub> (g)	P <sub>2</sub> (g)	H%
1	36,10	35,65	4,5
2	33,94	33,11	2,45
3	36,16	35,76	4
4	35,95	35,36	5,9

La détermination du taux d'humidité sert à évaluer la quantité d'eau nécessaire pour le gâchage des échantillons afin d'éviter un excédent d'eau qui va influencer le comportement du matériau lors du séchage et de la cuisson (éviter un fort retrait qui peut causer des fissurations).

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### IV.5. Résultat mécanique :

#### IV.5.1. Résistance à l'écrasement :

Tableau 18: Résultatde compression des échantillons élaborés

N°	Dimensions (mm)		Surface (mm <sup>2</sup> )	Charge de rupture (kN)	Résistance à l'écrasement (MPa)
	Longueu r	Largeur			
1	51,2	49,9	2554,9	76,058	29,8
2	51,3	51,2	2626,6	83,444	31,8
3	51,8	51,1	2647,0	67,835	25,6
4	51,4	51,4	2642,0	72798,0	27,6
5	51,8	51,7	2678,1	70951,0	26,5
<b>Moyenne</b>					28,2



Figure 29: Essai de compression

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### IV.5.2. Flexion

Tableau 19: résultats de flexion des échantillons élaborés

Essai	Dimensions			Charge (KN)	Déplacement	$R_F$
	L (mm)	l (mm)	e (mm)			
1	116,64	43,95	46,88	1,505	0,61	2,34
2	116,52	42,15	46,75	1,007	0,55	1,64
3	116,7	40,83	46,51	1,303	0,45	2,21
4	116,49	40,54	46,62	1,101	0,55	1,87
Moyenne						2,02

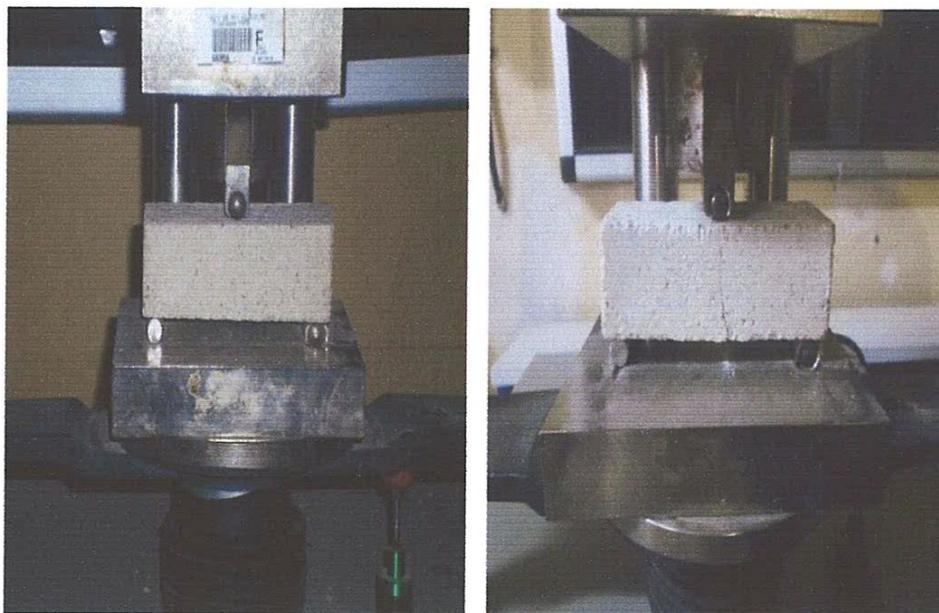


Figure 30: Essai de flexion

## Chapitre IV : Résultats et discussions

### IV.6. Résultat thermique

#### IV.6.1. Coefficient de dilatation thermique

Tableau 20: Résultats de dilatation thermique

Température (°C)	Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
200	6,66
400	5,78
600	5,86
800	5,64
1000	5,51

Observation : à 1000°C la dilatation est de l'ordre de  $5.51 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  ou 0.005 mm/m.

#### IV.6.2. Essai de fusibilité

Tableau 21: Résultats des essais de fusibilité des échantillons préparés

Température (°C)	Etat du produit
20	Etat initial
1200	Aucun changement d'état
1400	Léger retrait
1500	Retrait
1540	Retrait
1600	Retrait

Observation : La température de fusion de l'échantillon est supérieure à 1600°C

## Chapitre IV : Résultats et discussions

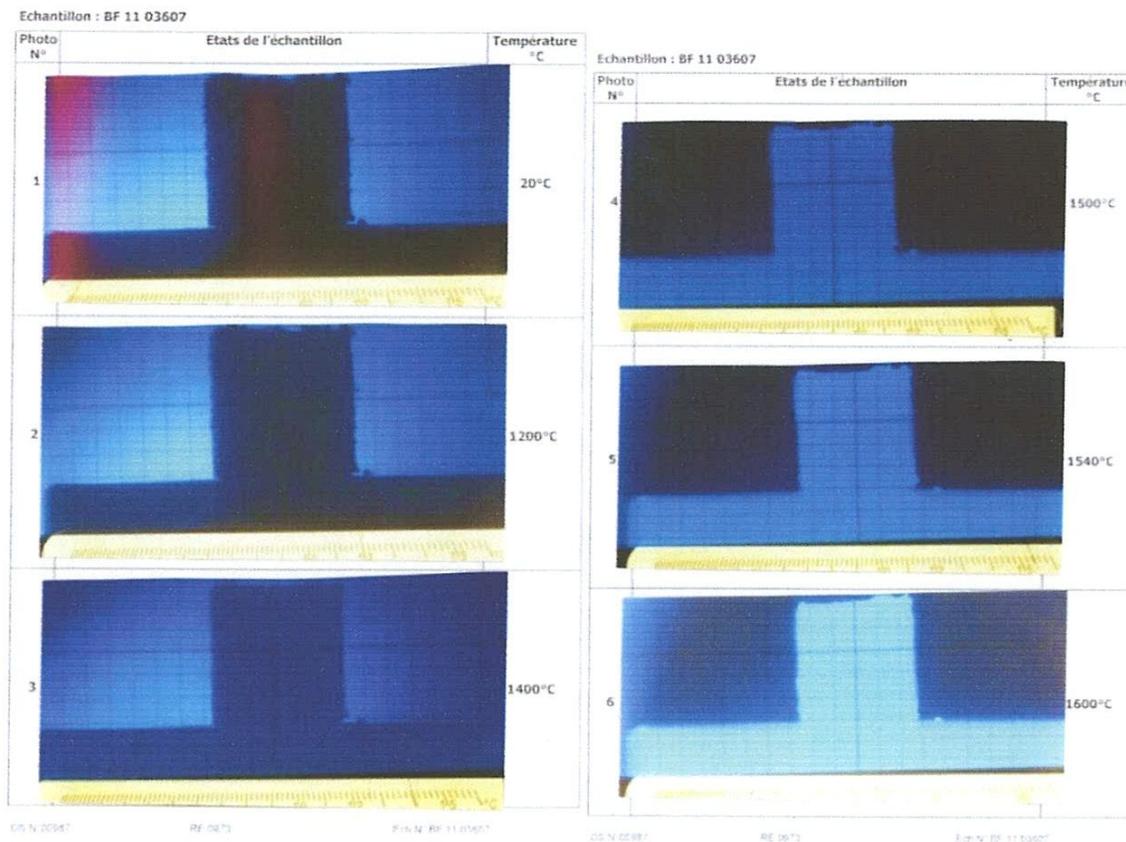


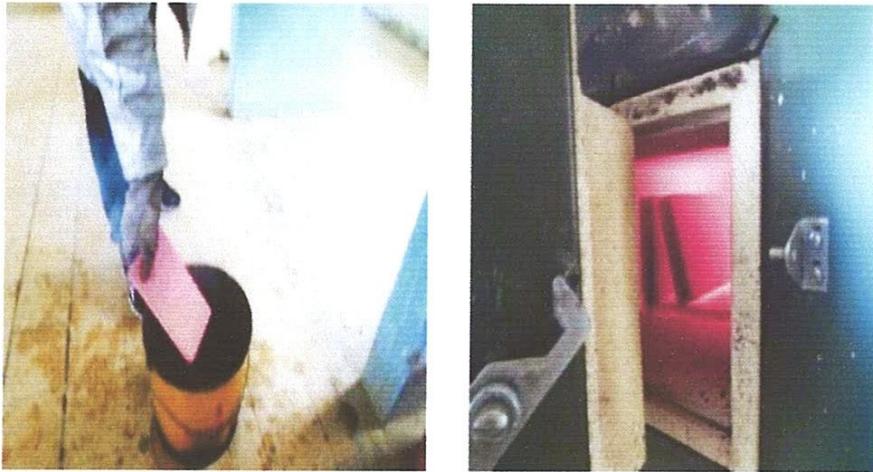
Figure 31 : Essai de fusibilité

### IV.6.3. Choc thermique

Tableau 22: Résultats de choc thermique des échantillons élaborés

Echantillon	1 <sup>er</sup> passage	2 <sup>ème</sup> passage	3 <sup>ème</sup> passage
1	Rien à signaler	Rien à signaler	Rien à signaler
2	Rien à signaler	Rien à signaler	Rien à signaler
3	Rien à signaler	Rien à signaler	Rien à signaler
4	Rien à signaler	Rien à signaler	Rien à signaler

## Chapitre IV : Résultats et discussions



**Figure 32 :** Choc thermique des échantillons préparés à 800°C

Les échantillons après trois passages à une température de 800°C ne présentent aucune fissuration, Ceci nous indique leur bonne résistance au choc thermique à haute température.

### IV.7.résultat de corrosion

#### IV.7.1.Attaque par les acides :

**Tableau 23:** résultat des attaques par les acides

Solution	PH	Perte en poids %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5%	0,3	3,43
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2%	1,8	1,81
HNO <sub>3</sub> 2%	0,8	0,95
HCl 2%	0,6	1,34

On remarque une faible perte en poids après immersion des échantillons dans différents acides pendant 35 jours.

Les valeurs de PH restent constantes durant toute la période de l'expérience, on effectue seulement un ajout des acides pour avoir une immersion complète.

La perte en poids pour l'acide sulfurique (5%) est de 3,43%, pour les autres acides, on a utilisé une concentration plus faible (2%), la perte en poids par l'acide phosphorique est plus grande que celle de l'acide chlorhydrique ainsi que l'acide nitrique.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

---



**Figure 33:** attaque par les acides

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Au terme de ce travail effectué entre l'usine ETER- Guelma et les laboratoires pédagogiques du département de Génie des procédés, On peut dire qu'on a préparé des briques réfractaires anti acides à partir des matières premières locales et importées, notre démarche vise à substituer l'argile de l'importation KBB par des argiles locales KT1 et KT2 ainsi que d'autres matières premières telle que la chamotte, le quartz et le tesson, pour la fabrication des briques réfractaires antiacides. L'ajout du quartz avec différent pourcentage a pour objectif d'augmenter du taux de silice.

Selon le procédé de fabrication des briques réfractaires anti acides, les matières premières broyées sont mélangées, puis pressées à (250 bar) ; ensuite séchées et cuites dans le four à 1250°C pendant 36h.

Les briques réfractaires obtenues ont été analysées par différentes techniques : les analyses physiques (la granulométrie, la densité, porosité, l'absorption d'eau), les tests mécaniques (flexion, compression), analyses chimiques et minéralogiques (fluorescence X et DRX), les analyses thermiques (Coefficient de dilatation thermique, Essai de fusibilité, Choc thermique) et teste de corrosion (Attaque par les acides).

Les résultats obtenus montrent que :

- Plusieurs formulations de briques réfractaires antiacides, ont été réalisées.
- La composition du tesson est proche de la composition des briques réfractaires antiacides élaborées.
- Les résultats d'analyse minéralogique montre des taux de silice élevés (63 - 72%) et des taux d'alumine (21 - 28%) sont tous des réfractaires silico-argileux avec des concentrations en alumine ( $Al_2O_3 < 30$ ), la température de fusion est  $> 1600^\circ C$  (ce qui montre une réfractarité importante).
- Le spectre DRX montre la présence des pics caractéristiques des différentes phases cristallines existantes dans le matériau : Mullite, quartz, Cordiérite, Muscovite et opale.
- Les briques élaborées sont résistantes au choc thermique à haute température ( $800^\circ C$ ).
- Présentent des faibles retrait à la cuisson, un coefficient de dilatation thermique (de l'ordre de  $5,5 \cdot 10^{-6}/^\circ C$  ou  $0.005 \text{ mm/m}$ ) et une température de fusion supérieure à  $1600^\circ C$ .
- La densité apparente ainsi que la densité réelle augmentent avec la diminution du taux de silice et l'augmentation du taux d'alumine des matières premières.

## Conclusion générale

---

- La porosité apparente à l'instar de l'absorption d'eau diminue avec la diminution du taux de silice et l'augmentation du taux d'alumine.
- En ce qui concerne l'attaque par les acides ; la perte en poids pour l'acide sulfurique (5%) est de 3,43%, pour les autres acides on a utilisé une concentration plus faible (2%), la perte en poids par l'acide phosphorique est plus élevée que celle de l'acide chlorhydrique que l'acide nitrique.
- Les résultats de résistance mécanique (à la compression - flexion) sont comparables avec ceux des briques réfractaires industrielles qui se trouve sur marché mondiale.

## *Références bibliographiques*

- [1]. Jean-Pierre, GAUCHÉ PARTAGER, M3605 ,technique d'ingénieur, 10 déc. 2012
- [2].Abdellatif Elbakkali, « Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium », université d'orléans, 2009.
- [3].Redjimi zahia, « Elaboration d'un matériau réfractaires à base d'un kaolin locale DD3 », mémoire de master ,université 8 mai 1945 Guelma, 2014.
- [4].k.Atamnia. « Etude de l'influence de la variation du taux d'alumine sur la qualité de la brique réfractaire »,mémoire d'ingénieur , université de 8 mai 1945 Guelma, 1997.
- [5].H.Zeraoulia, « l'étude de l'influence de la granulométrie de la chamotte sur les propriétés physiques, mécaniques et thermique d'une brique réfractaire »,mémoire de D.E.A, université de 8 mai 1945 Guelma, 2006.
- [6].Rabehi Zahia, « Evolution des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djbel Debagh »,thèse de doctorat, université Boumerdes, 2013.
- [7].M.HZI-pocedis-vernavuit en Hattalatte Rapprt final, « processus d'interaction corrosion/Érision/Depot dans les enceintes de traitemant thermique des dechets, janvier 2006.
- [8.]Zeraoulia Fariha, « Influence de l'ajout de non liants sur la fessuration des brique rouge » mémoire de master, université 8 mai 1945 Guelma.2011.
- [9].WWW .Saolka.com/web/fr/produits/unite-el-miliaKT2. « Societé des kaolins d'algérie,SPA .
- [10].Maizi Samia, « Elaboration des membranes céramiques pour microfiltration de l'eau : effet d'ajout d'un agent porogène », mémoire de master, université 8 mai 1945 Guelma, 2012.
- [11].Amrane Belaid, « modelisation du comportement thermomécanique des céramiques par la mecanique de l'endommagement : cas réfractaires silico-alumineux façonnés »,thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique d'alger, 2012.
- [12].Jean-marie haussonne, « Céramiques et verres : principes et techniques d'elaboration »,2005.
- [13].Z.Belmari, « Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins àbase de kaolin DD et KT2 »,mémoire de magister, université mentouri-constantine, 2008.
- [14]. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta-quartz-CM-2D-balls.png>
- [15].Ahmed Esharghawi, « élaboration de matériaux poreux à base de mulite par procédé SHS »,mémoire de magister, université de limoges, 2009.

[16].Nana Koumtoudji lecomte giséle laure, « Transformations thermique, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite »,thèse de doctorat, université de Limoges, 2004.

[17].Kourat Djedjiga, « Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à des contraintes électriques »,thèse de doctorat, université Tizi-ouzou, 2012.

[18].Pierre Bédard « Corindon n.m. (anglais : corundum)  $Al_2O_3$ , 2009.

[19].Jacques Poirier, « Les ceramiques réfractaires de l'élaboration aux propriétés d'emploi », thèse de doctorat,université d'orléan, 2011.