

ÉCOLE DOCTORALE
ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI
(Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation)

THÈSE présentée par :
Mouna SASSI

Soutenue le : 5 novembre 2019

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

**Réactivité à haute température de l'hexa-
aluminate de calcium au contact des
cendres de biomasse**

THÈSE dirigée par :

Jacques POIRIER

Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans

THÈSE encadrée par :

Emmanuel de BILBAO

Maitre de conférences HDR, CEMHTI, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Agnès SMITH

Professeur, IRCER, ENSCI Limoges

François VALDIVIESO

Professeur, LGF, Ecole des Mines de Saint-Etienne

JURY:

Patrick SIMON

Directeur de recherche CNRS, CEMHTI Orléans, Président du Jury

Agnès SMITH

Professeur, IRCER, ENSCI Limoges

François VALDIVIESO

Professeur, LGF, Ecole des Mines de Saint-Etienne

Carine PETITJEAN

Maitre de conférences, CP2S, Institut Jean Lamour

Emmanuel de BILBAO

Maitre de conférences HDR, CEMHTI, Université d'Orléans

Jacques POIRIER

Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans

Remerciements

*Mes premiers remerciements s'adressent à Mme. **Catherine Bessada** directrice du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute température et Irradiation (CEMHTI-CNRS UPR 3079), ainsi qu'à M. **Franck Fayon**, directeur adjoint du site Haute température, pour m'avoir si bien accueilli au sein du laboratoire au cours des trois dernières années.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, professeur **Jacques Poirier**, pour m'avoir dirigé et guidé avec attention et gentillesse pendant ces années de thèse. Un grand merci pour votre bonne humeur, pour les discussions diverses et variées, pour votre écoute, et surtout pour votre encouragement et remarques qu'ont largement contribué à l'aboutissement de cette thèse.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à mon co-directeur **Emmanuel de Bilbao** pour la confiance qu'il a su m'accorder pour mener à bien ce projet. Merci pour tous les conseils, toutes les discussions, les critiques, les orientations, les connaissances dispensées. Merci également pour ses qualités humaines, ses connaissances, son énorme patience et l'aide qu'il m'a toujours apportée.*

*J'adresse un sincère remerciement à Mme. **Agnès SMITH** et M. **François Valdivieso** pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche et pour leurs rapports donnant assurément une valeur supplémentaire à ce manuscrit de thèse. Merci également à l'ensemble des membres du jury Mme. **Carine Petitjean** et M. **Patrick Simon** d'avoir accepté de juger ce travail de recherche.*

*Je voudrais exprimer mes remerciements aux personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler. Je pense principalement à **Emmanuel Véron** pour son incroyable formation en diffraction des rayons X, son aide précieuse en microscopie, pour sa bonne humeur, sa disponibilité pour répondre aux différentes questions. Merci à **Sandra Ory** pour les mesures thermiques, **Séverine Brassamin** pour les mesures de fluorescence X, son aide pour le bon déroulement des manips et encore **Annie Richard** pour toutes les micrographies.*

*Je souhaite remercier aussi M. **Thorsten Tonnesen** et toute son équipe qui m'a ouvert les portes et m'a permis de réaliser des manipulations au sein de son laboratoire à Aix La chapelle-Allemagne. Merci également à **Lise Loison** pour les discussions scientifiques enrichissantes et le partage de connaissances au cours de ces trois années.*

J'ai une pensée sincère pour tous les étudiants du laboratoire avec qui j'ai partagé des SUPER moments ! Un magnifique mélange de personnalités, de nationalités et de cultures qu'enrichissent le laboratoire et tous ceux qui passent !

Enfin je voudrais particulièrement remercier :

Ma mère, que nulle dédicace ne puisse exprimer ce que je lui dois, pour sa bienveillance depuis ma plus jeune enfance, son affection et son soutien .En témoignage de mon profond amour et ma gratitude pour les sacrifices qu'elle avait consentie.

Mon père, qui n'a jamais cessé de me soutenir, m'assister et m'encourager. A celui qui a sacrifié ses plus belles années pour embellir les miennes, je dois ma réussite, aucun mot ne serait assez pour témoigner de l'étendue des sentiments que j'éprouve à son égard.

Mes frères, Nassim et Anis, que je leur souhaite beaucoup de joie et de réussite dans leur vie personnelle et professionnelle.

Merci à tous pour votre soutien et votre compréhension sans limite.

Sommaire générale

Introduction générale vii

Chapitre I. Contexte et état de l'art I-1

I.1. La biomasse comme source d'énergie	I-2
I.2. Problèmes liés aux cendres de biomasse	I-3
I.3. Les réfractaires dans les installations de valorisation énergétiques de la biomasse	I-5
I.3.1 Les céramiques réfractaires.....	I-5
I.3.2 Les revêtements réfractaires dans les fours de traitement de la biomasse	I-11
I.3.3 La corrosion des réfractaires dans les fours de traitement de la biomasse	I-12
I.4. L'hexa-aluminate de chaux comme composant réfractaire	I-19
I.4.1 Généralités	I-19
I.4.2 Le système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ et les propriétés de l'hexa-aluminate de chaux...	I-20
I.4.3 Elaboration et microstructures de l'hexa-aluminate de chaux	I-21
I.4.4 Avantages de l'hexa-aluminate de chaux comme matières première réfractaires	I-26
I.4.5 Quelques applications industrielles de l'hexa-aluminate de chaux	I-32

Chapitre II. Matériaux et MéthodesII-1

II.1. Synthèse et caractérisation des réactifs et des laitiers	II-2
II.1.1 Caractérisation des grains réfractaires d'hexa-aluminate de chaux.....	II-2
II.1.2 Détermination des phases cristallines et des paramètres de maille par diffraction des rayons X (DRX).....	II-3
II.1.3 Elaboration et caractérisation des laitiers	II-14
II.1.4 Elaboration de bétons réfractaires	II-17
II.2. Présentation des essais de corrosion	II-20
II.2.1 Présentation des essais de corrosion ex situ sur des mélanges grains réfractaires /laitier	II-21
II.2.2 Présentation des essais de corrosion sur les mélanges grains réfractaire /alcalins .	II-22
II.2.3 Présentation des essais de corrosion sur les bétons réfractaires	II-24

Chapitre III. Etude expérimentale de la corrosion des matières premières réfractaires par les laitiers III-1

III.1. Corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par les laitiers binaires alumine chaux et silice chaux avec analyse ex situ.....	III-3
III.1.1 Calcul thermodynamique des phases de corrosion.....	III-3
III.1.2 Etude de la cinétique de la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par les laitiers binaires alumine chaux et silice chaux avec analyse ex situ.....	III-7
III.2. Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire silice chaux avec analyse ex situ	III-19
III.2.1 Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m de l'alumine	III-21

III.2.2 Étude du mélange : 30 %m de laitier et 70 %m de l'alumine	III-21
III.2.3 Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m de l'alumine	III-22
III.2.4 Synthèse	III-23
III.3. Conclusion.....	III-23
Chapitre IV. Tenue aux alcalins	IV-1
IV.1. Attaque par les alcalins des réfractaires aluminosilicatés	IV-2
IV.1.1 Réactions avec le sodium	IV-2
IV.1.2 Réactions avec le potassium	IV-3
IV.2. Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$	IV-3
IV.2.1 Diagramme d'équilibre binaire $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	IV-3
IV.2.2 Diagramme d'équilibre binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$	IV-4
IV.2.3 Diagramme d'équilibre ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	IV-5
IV.3. Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$	IV-7
IV.3.1 Diagramme d'équilibre binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	IV-7
IV.3.2 Diagramme d'équilibre binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	IV-9
IV.3.3 Diagramme d'équilibre ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	IV-9
IV.4. Effet du potassium sur les réfractaires dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	IV-13
IV.4.1 Résultats	IV-13
IV.4.2 Caractérisation des échantillons corrodés	IV-16
IV.4.3 Discussion	IV-20
IV.5. Effet du sodium sur les réfractaires dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	IV-21
IV.5.1 Résultats	IV-21
IV.5.2 Caractérisation des échantillons corrodés	IV-24
IV.5.3 Discussion	IV-30
IV.6. Conclusion	IV-32
Chapitre V. De la formulation du matériau réfractaire aux essais industriels dans un incinérateur	V-1
V.1. Evaluation de la tenue à la corrosion des bétons.....	V-2
V.1.1 Etude de la corrosion par le laitier binaire CaO-SiO_2	V-2
V.1.2 Etude de la corrosion par le laitier ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	V-4
V.1.3 Synthèse.....	V-8
V.2. Essai industriel	V-9
V.2.1 Objectif.....	V-9
V.2.2 Introduction	V-9
V.2.3 Analyse post-mortem	V-11
V.2.4 Synthèse sur les résultats	V-19
V.3. Conclusion.....	V-20
Conclusion générale et perspective	i

Liste des figures

Figure I.2-1 Evolution de la quantité de liquide au cours de la fusion des cendres.....	I-4
Figure I.3-1 Conception et microstructure d'un réfractaire d'alumine fritté à 1500°C/6h.....	I-7
Figure I.3-2 Diagramme de phase présentant les familles de réfractaires.....	I-8
Figure I.3-3 Garnissage réfractaire d'un réacteur de gazéification de taille moyenne.....	I-12
Figure I.3-4 Microstructure d'une céramique d'andalousite corrodée par les oxydes liquides du diagramme CaO/Al ₂ O ₃	I-15
Figure I.3-5 Représentation de la dissolution du réfractaire dans un liquide.....	I-16
Figure I.3-6 Digramme binaire CaO-Al ₂ O ₃ et observation (SEM) de la corrosion d'une céramique d'alumine par un laitier CaO-Al ₂ O ₃	I-18
Figure I.4-1 Diagramme de phase Al ₂ O ₃ -CaO en %m.....	I-20
Figure I.4-2 Représentation schématique de la structure cristalline de l'hexa-aluminate de chaux.....	I-21
Figure I.4-3 Représentation schématique de l'évolution de la texture des grains d'hexa-aluminate de chaux frittés après réaction lorsque les matières premières sont agglomérées.....	I-23
Figure I.4-4 Une représentation schématique du mécanisme de formation de pores du système CaCO ₃ -Al ₂ O ₃	I-25
Figure I.4-5 Endommagement et fissuration d'un garnissage réfractaire non façonné (béton) utilisé dans un incinérateur.....	I-29
Figure I.4-6 Essais de corrosion en creuset rempli de carbonate de chaux K ₂ CO ₃ - (a) Bonite, (b) Andalousite)...I- 30	
Figure I.4-7 Echantillons après corrosion ; Rapport CaO/Al ₂ O ₃ =1.....	I-32
Figure I.4-8 Revêtement réfractaire à base d'hexa-aluminate de chaux du préchauffeur à poche après 12 mois d'utilisation sans aucune réparation.....	I-33
Figure I.4-9 Formes préfabriquées microporeuses pour voute de four.....	I-34
Figure I.4-10 Surface d'un four à rouleaux couvert avec des formes préfabriquées.....	I-35
Figure II.1-1 Micrographies MEB de CA ₆ référence.....	II-3
Figure II.1-2 Micrographies MEB de CA ₆ industriel (a) 45 µm (b) 63 µm.....	II-3
Figure II.1-3 Diffractogramme de la poudre référence d'hexa-aluminate de chaux.....	II-4
Figure II.1-4 Diffractogramme de la poudre industrielle de granulométrie à 45 µm.....	II-5
Figure II.1-5 Diffractogramme de la poudre industrielle de granulométrie à 63 µm.....	II-5
Figure II.1-6 Evolution de paramètre de maille a en fonction de température.....	II-7
Figure II.1-7 Evolution de paramètre de maille c en fonction de température.....	II-7
Figure II.1-8 Coefficient de dilatation thermique pour les matières premières d'hexa-aluminate de chaux avec T ₀ =30°C ; a) coefficient pour le paramètre de maille a ; b) coefficient pour le paramètre de maille c b) Coefficient de dilatation thermique moyen.....	II-9
Figure II.1-9 Spectres RMN MAS 27Al des trois échantillons de CA ₆ collectés à partir d'un spectromètre 850 MHz.....	II-10
Figure II.1-10 Spectres RMN MAS 27Al de CA ₆ -45µm Vs CA ₂	II-11
Figure II.1-11 Volume absorbé des poudres d'hexa-aluminate de chaux.....	II-11
Figure II.1-12 Dilatation thermique linéaire relative des poudres d'hexa-aluminate de chaux.....	II-13
Figure II.1-13 Coefficient de dilatation thermique des poudres d'hexa-aluminate de chaux.....	II-14
Figure II.1-14 Diffractogramme de deux laitiers binaires (Diffractomètre D8 Advance Bruker en géométrie Bragg-Brentano).....	II-16
Figure II.1-15 Diagramme DSC des laitiers.....	II-16
Figure II.1-16 Micrographie du béton d'hexa-aluminate de chaux après frittage à 1500°C / 6h.....	II-18
Figure II.1-17 Micrographie du béton d'hexa-aluminate de chaux après frittage à 1500°C / 6h.....	II-19
Figure II.1-18 Micrographie du béton d'alumine après frittage à 1500°C / 6h.....	II-20
Figure II.2-1 Une revue bibliographique des cendres de biomasse.....	II-20
Figure II.2-2 Protocole expérimental de corrosion.....	II-22
Figure II.2-3 Photographie des échantillons avant corrosion a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 µm ;.....	II-23

Figure II.2-4 Protocole expérimentale de corrosion d'un réfractaire par un alcalin.....	II-24
Figure II.2-5 Photographie de béton après cuisson	
(a) Bonite-LCC (b) Alumine-NCC	II-24
Figure II.2-6 Insertion des échantillons dans le four	II-25
Figure III.1-1 Diagramme de phase pseudo-binaire de $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ avec le laitier $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	III-3
Figure III.1-2 Formation et disparition des phases minérales	III-5
Figure III.1-3 Diagramme de phase pseudo-binaire de $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ avec le laitier $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	III-5
Figure III.1-4 Formation et disparition des phases minérales	III-6
Figure III.1-5 Paramètres ajustés au cours d'un affinement Rietveld	III-8
Figure III.1-6 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 85-15 à 1550°C.....	III-9
Figure III.1-7 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 70-30 à 1550°C.....	III-10
Figure III.1-8 Diagramme de phases $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ à 1550°C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.....	III-11
Figure III.1-9 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 70-30 à 1550°C.....	III-11
Figure III.1-10 Micrographie de l'échantillon référence : laitier (70:30) corrodé à 1550°C.....	III-12
Figure III.1-11 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 60-40 à 1550°C.....	III-13
Figure III.1-12 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 60-40 à 1550°C.....	III-13
Figure III.1-13 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 85-15 à 1550 °C.....	III-14
Figure III.1-14 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 70-30 à 1550 °C.....	III-15
Figure III.1-15 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 60-40 à 1550 °C.....	III-16
Figure III.1-16 Micrographie d'une poudre d'hexa-aluminate de chaux corrodée par un laitier $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ à 1550°C pendant 2 heures (en proportion 60 %m CA_6 - 40 %m laitier)	III-16
Figure III.1-17 (a) Cartographie obtenue par microscopie électronique d'un grain d'alumine/Corrosion par le laitier $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ à 1650°C pendant 30 minutes pour un mélange 40-60 (b) Cinétique de corrosion ex situ du mélange 40-60 à 1650°C	III-19
Figure III.2-1 Formation et disparition des phases minérales	III-20
Figure III.2-2 cinétique de corrosion ex situ du mélange 85-15à 1550°C.....	III-21
Figure III.2-3 cinétique de corrosion ex situ du mélange 70-30 à 1550°C.....	III-22
Figure III.2-4 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 60-40 à 1550 °C.....	III-22
Figure IV.2-1 Diagramme de phases binaire $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	IV-4
Figure IV.2-2 Diagramme de phase optimisé du système $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ par rapport aux données expérimentales.	IV-5
Figure IV.2-3 Diagramme de phases $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ à 800°C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.....	IV-6
Figure IV.2-4 Diagramme de phases $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ à 1200°C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.....	IV-6
Figure IV.3-1 Digramme binaire de phase $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	IV-8
Figure IV.3-2Diagramme de phase du système $\text{NaAlO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ d'après de Rolin et Thanh.....	IV-9
Figure IV.3-3 Digramme ternaire de phase $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	IV-10
Figure IV.3-4 Diagramme de phases $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ à 800 °C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.....	IV-11
Figure IV.3-5 Diagramme de phases $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ à 1200 °C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.....	IV-12
Figure IV.3-6 a) Digramme ternaire de phase $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$; b) Digramme ternaire de phase $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$	IV-13
Figure IV.4-1 Photographies des pastilles après essai de corrosion à 800°C	
a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 µm.	IV-13
Figure IV.4-2 Photographies des pastilles après essai de corrosion à 1200°C	
a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 µm	IV-14
Figure IV.4-3 Représentation de la variation du volume des échantillons pour les deux températures	IV-15
Figure IV.4-4 Micrographies de l'infiltration du potassium dans les grains à 800°C pendant 5 heures ;.....	IV-17
Figure IV.4-5 Micrographies de l'infiltration du potassium dans les grains à 1200 °C pendant 5 heures ;.....	IV-18
Figure IV.4-6 L'infiltration du potassium dans les grains réfractaires à 1200°C	IV-18
Figure IV.4-7 L'infiltration de potassium dans les grains réfractaires à 1200 °C.....	IV-19
Figure IV.5-1 Photographies des pastilles après essai de corrosion à 800°C	
a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 µm	IV-22
Figure IV.5-2 Photographies des pastilles après essai de corrosion à 1200°C	
a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 µm	IV-22

Liste des figures

Figure IV.5-3 Représentation de la variation du volume des échantillons pour les deux températures	IV-23
Figure IV.5-4 Micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 800°C pendant 5 heures ; a) corindon blanc b) Andalousite é c) Mullite d) Zircon mullite e) Chamotte d'argile f) Andalousite mullitisée	IV-25
Figure IV.5-5 Micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 800°C pendant 5 heures ; a) Hexa-aluminate de chaux b) Alumine-β.....	IV-26
Figure IV.5-6 Micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 1200°C pendant 5 heures ; a) Andalousite b) Zircon mullite c) Andalousite mullitisé d) Alumine-β e) Chamotte d'argile f) Bauxite	IV-27
Figure IV.5-7 Micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 1200°C pendant 5 heures ; a) Corindon blanc b) Mullite c) Hexa-aluminate de chaux.....	IV-28
Figure IV.5-8 L'infiltration de Na ₂ CO ₃ dans les grains réfractaires à 1200°C	IV-29
Figure IV.5-9 L'infiltration de Na ₂ CO ₃ dans les grains réfractaires à 1200°C	IV-29
Figure IV.5-10 L'infiltration de Na ₂ CO ₃ dans les grains réfractaires à 1200°C	IV-30
Figure IV.5-11 Microstructure d'un grain d'andalousite mullitisée.....	IV-31
Figure V.1-1 Echantillons après essai de corrosion par le laitier CaO-SiO ₂ à 1550°C/6h (1) Béton B-LCC (2) Béton A-NCC.....	V-2
Figure V.1-2 Micrographie du béton de CA ₆ après corrosion par laitier CS à 1550°C/6h.....	V-2
Figure V.1-3 Micrographie du béton d'alumine après corrosion par laitier CS à 1550°C/6h	V-3
Figure V.1-4 Echantillons après essai de corrosion par le laitier K ₂ O-CaO-SiO ₂ à 1400°C/6h (1) Béton B-LCC (2) Béton A-NCC.....	V-4
Figure V.1-5 Micrographie du béton de CA ₆ après corrosion par le laitier CSK à 1400°C/6h.....	V-5
Figure V.1-6 Micrographie du béton d'alumine après corrosion par le laitier CSK à 1400°C/6h	V-6
Figure V.1-7 Echantillons après essai de corrosion par le laitier K ₂ O-CaO-SiO ₂ à 1400°C/6h (1) Béton B-LCC (2) Béton A-NCC.....	V-6
Figure V.1-8 Micrographie du béton de CA ₆ après corrosion par le laitier CSK à 1550°C/6h.....	V-7
Figure V.1-9 Micrographie du béton d'alumine après corrosion par le laitier CSK à 1550°C/6h	V-8
Figure V.2-1 Schéma de principe de la chambre de combustion secondaire	V-9
Figure V.2-2 Photo de la série d'échantillons Figure V.2-3 les échantillons installés de côté "Est"	V-11
Figure V.2-4 Photo de la série d'échantillons après 7,5 mois.....	V-11
Figure V.2-5 Coupe transversale d'échantillons réfractaires et mesure de la perte de masse de matériau, de la profondeur d'infiltration et des dommages causés par les fissures.	V-13
Figure V.2-6 Photographie de la face exposée du matériau Bonite	V-14
Figure V.2-7 Une vue globale de la microstructure à l'interface réfractaire/dépôt de matériau Bonite « B »... V-15	
Figure V.2-8 Une vue globale de la microstructure à l'interface réfractaire/dépôt des matériaux ; corindon chrome « A » (à gauche) et alumine « C » (à droite).....	V-15
Figure V.2-9 Diffractogramme indiquant la présence des phases minéralogiques à une distance de 0-5 mm de l'interface dépôt/réfractaire.	V-17
Figure V.2-10 Diffractogramme indiquant la présence des phases minéralogiques à une distance de 5-10 mm de l'interface dépôt/réfractaire.	V-17
Figure V.2-11 Diffractogramme indiquant la présence des phases minéralogiques à une distance de 10-15 mm de l'interface dépôt/réfractaire.	V-18
Figure V.2-12 Diffractogrammes indiquant la présence des phases minéralogiques à une distance de 0-10 mm de l'interface dépôt/brique et à une distance de 10-20 mm.....	V-19
Figure V.3-1 Photo de la série d'échantillons après 15 mois.....	V-21

Liste des tables

Tableau I.2-1 Composition et teneur de cendres de différentes biomasses	I-4
Tableau I.4-1 Propriétés minéralogiques et physico-chimiques des agrégats SLA-92 et Bonite	I-26
Tableau I.4-2 Composition de gaz de synthèse typique	I-28
Tableau I.4-3 Composition du laitier	I-32
Tableau II.1-1 Composition chimique des différentes poudres d'hexa-aluminate de chaux	II-2
Tableau II.1-2 Quantification de phase des matières premières d'hexa-aluminate de chaux (%m)	II-6
Tableau II.1-3 Evolution des paramètres de réseau a et c en fonction de la température	II-6
Tableau II.1-4 Evolution des coefficients de dilatation thermique α_a , α_c et le coefficient de dilatation thermique moyen α_v en fonction de la température et des paramètres de maille a et c	II-8
Tableau II.1-5 Caractéristiques des 3 poudres (volumes des pores et surfaces spécifiques)	II-12
Tableau II.1-6 Densité des matières premières d'hexa-aluminate de chaux	II-12
Tableau II.1-7 Granulométrie des matières premières d'hexa-aluminate de chaux	II-12
Tableau II.1-8 Valeurs de coefficients de dilatation thermique α_v obtenus par dilatomètre et DRX in situ des trois poudres d'hexa-aluminate de chaux	II-14
Tableau II.1-9 Composition du béton LCC « Low cement castable » et NCC « Non cement castable »	II-17
Tableau II.1-10 Mesures EDX de la Figure II.1-17	II-19
Tableau II.2-1 Proportions réfractaire/laitier des essais de corrosion	II-21
Tableau II.2-2 Composition chimique des matières premières	II-22
Tableau III.1-1 Mélanges entre le laitier CaO-SiO ₂ et le réfractaire CA ₆ pour les essais de corrosion à 1550°C	III-4
Tableau III.1-2 Mélanges entre le laitier CaO-Al ₂ O ₃ et le réfractaire CA ₆ pour les essais de corrosion	III-6
Tableau III.1-3 Coefficients d'absorption linéaire des phases présentes dans les échantillons étudiés	III-7
Tableau III.1-4 Mesures EDX de la Figure III.1-10	III-12
Tableau III.1-5 La composition du laitier à l'équilibre thermodynamique à 1550°C en [%m]	III-12
Tableau III.1-6 Synthèse des résultats expérimentaux	III-18
Tableau III.2-1 Mélanges entre le laitier CaO-SiO ₂ et le réfractaire pour les essais de corrosion à 1550°C ...	III-20
Tableau III.3-1 Quantité de phase liquide formée à 1550°C après 6h (360min) au contact de CA ₆ /Al ₂ O ₃	III-24
Tableau III.3-2 Quantité de phase liquide formée à 1550°C après 6h (360min) dans les deux laitiers	III-24
Tableau IV.2-1 Phases formées lors de la corrosion d'agrégats par K ₂ O à 800 et 1200°C	IV-7
Tableau IV.3-1 Phases formées lors de la corrosion d'agrégats par Na ₂ O à 800 et 1200°C	IV-12
Tableau IV.4-1 : Etats de détérioration macroscopique observés sur les différents matériaux réfractaires étudiées après une attaque par K ₂ O	IV-15
Tableau IV.4-2 Synthèse des résultats DRX	IV-16
Tableau IV.5-1 : Résumé des états de détérioration macroscopiques observés sur les différents céramiques réfractaires étudiées après une attaque par Na ₂ O	IV-23
Tableau IV.5-2 Synthèse des résultats DRX	IV-24
Tableau V.1-1 Analyse EDX de la figure V.1-2	V-3
Tableau V.1-2 Analyses EDX de la figure V.1-3	V-3
Tableau V.1-3 Mesures EDX de la figure V.1-5	V-5
Tableau V.1-4 Mesures EDX de la figure V.1-6	V-6
Tableau V.1-5 Mesures EDX de la figure V.1-8	V-7
Tableau V.1-6 Mesures EDX de la figure V.1-9	V-8
Tableau V.2-1 Caractéristiques des matériaux réfractaires testés	V-10
Tableau V.2-2 Composition chimique de dépôt	V-16

Introduction générale

La biomasse est devenue un moyen alternatif pour réduire l'utilisation de combustibles fossiles non renouvelables. En fait, c'est l'une des sources d'énergie renouvelable les plus couramment utilisées. Lors de la combustion de la biomasse, des espèces inorganiques sont produites et jouent un rôle important sur la durée de vie du matériau réfractaire utilisé comme garnissage des installations de combustion ou de gazéification. Les résidus de biomasse (cendres) sont composés de SiO_2 et de CaO avec des quantités élevées de K_2O et de Na_2O . La nouvelle génération de réfractaires dans les applications énergétiques cherche donc un compromis entre une bonne résistance à la corrosion par des laitiers constitués d'oxydes liquides de compositions variable et une résistance satisfaisante aux alcalins.

L'hexa-aluminate de chaux ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ou CA_6 : notation cimentaire) est une matière première très résistante aux attaques par les alcalins. En fait, la réaction entre l'hexa-aluminate de chaux et les alcalins ne provoque pas de forte expansion volumique contrairement aux autres matières premières du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme le corindon ou l'andalousite qui montrent un fort endommagement à l'échelle de la microstructure. Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude de l'attaque de corrosion de l'hexa-aluminate de chaux par les oxydes liquides et les alcalins et la comparaison avec les autres matières premières aluminosilicates.

Ce travail a pour objectif de :

- Comparer la résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux et de l'alumine ;
- Comparer la résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate vis-à-vis de deux laitiers : un laitier silice/chaux et un laitier alumine/chaux
- Comparer la résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux face aux alcalins en comparaison avec d'autres matières premières comme la chamotte d'argile, l'andalousite, l'andalousite mullitisée, le corindon blanc, la bauxite, la zircon mullite, la mullite et l'alumine- β .

Le manuscrit de thèse est devisé en 5 chapitres :

1. Le premier chapitre est dédié au contexte de cette recherche et à l'état de l'art sur l'hexa-aluminate de chaux ;
2. Le deuxième chapitre porte sur les matériaux et les méthodes qui seront mis en œuvre dans ce travail de thèse ;
3. Le troisième chapitre concerne l'étude expérimentale de la cinétique de corrosion de deux matières premières réfractaires : l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine par les oxydes liquide $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$;
4. Le quatrième chapitre traite les résultats de la résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux face aux alcalins (K_2O , Na_2O) en comparaison avec d'autres matières premières du système silice-alumine ;

5. Le dernier chapitre est consacré dans une première partie à l'étude de corrosion de deux matériaux réfractaires à base d'hexa-aluminate de chaux et d'alumine formulés sous forme de béton réfractaire au contact d'un laitier binaire composé de chaux et silice et un laitier ternaire composé de chaux, silice et potassium. La deuxième partie de ce chapitre présente les essais à une échelle industrielle du béton à base d'hexa-aluminate de chaux, inséré dans une chambre de combustion secondaire (CCS) d'un incinérateur de déchets dangereux de Port-Arthur, Texas, États-Unis.

Une conclusion générale synthétise les principaux résultats des travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 1

Chapitre I. Contexte et état de l'art

I.1. La biomasse comme source d'énergie	I-2
I.2. Problèmes liés aux cendres de biomasse	I-3
I.3. Les réfractaires dans les installations de valorisation énergétiques de la biomasse	I-5
I.3.1 Les céramiques réfractaires.....	I-5
I.3.1.1 Définition	I-5
I.3.1.2 Classification.....	I-7
I.3.1.3 Matières premières réfractaires et procédés de fabrication des réfractaires agglomérés	I-8
I.3.1.4 Propriétés d'emploi des matériaux réfractaires.....	I-10
I.3.2 Les revêtements réfractaires dans les fours de traitement de la biomasse	I-11
I.3.3 La corrosion des réfractaires dans les fours de traitement de la biomasse	I-12
I.3.3.1 Généralités	I-13
I.3.3.2 Corrosion par les cendres liquides	I-14
I.3.3.3 Corrosion par les gaz	I-18
I.4. L'hexa-aluminate de chaux comme composant réfractaire	I-19
I.4.1 Généralités	I-19
I.4.2 Le système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ et les propriétés de l'hexa-aluminate de chaux...	I-20
I.4.3 Elaboration et microstructures de l'hexa-aluminate de chaux	I-21
I.4.3.1 Considérations générales	I-21
I.4.3.2 Microstructure de l'hexa-aluminate de chaux dense ou poreux	I-22
I.4.3.3 Elaboration de l'hexa-aluminate de chaux à l'échelle industrielle	I-25
I.4.4 Avantages de l'hexa-aluminate de chaux comme matières première réfractaires	I-26
I.4.4.1 Stabilité dans l'atmosphère H_2/CO	I-27
I.4.4.2 Résistance aux alcalins	I-28
I.4.4.3 Résistance aux métaux	I-30
I.4.4.4 Résistance aux oxydes liquides.....	I-31
I.4.5 Quelques applications industrielles de l'hexa-aluminate de chaux	I-32
I.4.5.1 Applications de l'hexa-aluminate de chaux dans la sidérurgie.....	I-32

Résumé

On s'intéresse dans ce premier chapitre au contexte et à l'état de l'art des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse. La première partie propose une présentation générale des matériaux réfractaires utilisés dans les applications haute température. La deuxième partie sera consacrée à une étude bibliographique sur la nouvelle matière première l'hexa-aluminate de chaux et ces applications industrielles.

I.1. La biomasse comme source d'énergie

La biomasse est la matière organique accessible, renouvelable et durable utilisable comme source d'énergie. Elle est d'origine végétale, animale, bactérienne ou fongique (champignons). Le terme biomasse définit un champ extrêmement large ; qu'il s'agisse de bois, de déchets des industries de transformations notamment de déchets agricoles. On trouve aussi les déchets municipaux ou les boues d'épuration qui sont intégrés sous le terme de «semi-biomasse».

La biomasse est un type de combustible qui a beaucoup attiré l'attention dans le secteur de la production d'énergie en raison de sa large distribution, de sa neutralité en CO₂ et de son caractère renouvelable.

En 2016, 9.8 % des ressources de la consommation énergétique mondiale utilisent la biomasse (IEA, 2017).

La biomasse est utilisée pour la production de l'électricité, de la chaleur, ou encore des biocarburants gazeux. C'est l'une des voies d'avenir choisie par l'Union Européenne, pour se substituer aux énergies fossiles telles que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel et ainsi participer à la réduction des émissions de CO₂ et donc limiter le réchauffement climatique. [ARVELAKIS, 2010; LIANMING LI, 2012; WERKELIN, 2010]

En France, la biomasse représente 60% soit (9,6 Mtep) des énergies renouvelables (ADEME, 2013). Les prévisions futures se situent à 17,1 Mtep en 2020.

Deux types de procédés permettent la valorisation énergétique de la biomasse : des procédés biologiques (qui ne seront pas abordés dans ce mémoire) et des procédés thermochimiques dont les domaines de température varient d'environ 500°C à 1500°C.

On distingue trois procédés thermochimiques : la combustion, la pyrolyse et la gazéification.

- La combustion fournit, en excès d'air, de la chaleur et/ou de l'électricité (cogénération) par oxydation de la biomasse. Dans les incinérateurs, les conditions de traitement sont celles d'une combustion ;
- Au cours de la pyrolyse, en atmosphère non oxydante, la biomasse perd ses volatils sous l'effet de la chaleur. Un solide carboné, appelé char se forme ainsi que des goudrons et des gaz (CO, H₂, CO₂, CH₄...) ;
- La gazéification permet, par oxydation partielle, la production d'un gaz de synthèse appelé syngaz composé majoritairement de CO, H₂ et CH₄. La biomasse s'oxyde partiellement au contact d'un agent de gazéification qu'il s'agisse de vapeur d'eau ou d'air. Ce gaz permet d'élaborer des bioproduits liquides, du gaz de synthèse après épuration (biodiesels, méthanol, diméthyléther appelé DME...), ou d'être brûlé pour produire par cogénération de la chaleur et de l'électricité.

Il existe deux types d'installation de gazéification pour des températures se situant entre 700°C à 1000°C : les réacteurs à lit fixe et les réacteurs à lit fluidisé.

Les réacteurs à lit fixe sont généralement adaptés à des installations de taille relativement petite (<1,5 MWth).

Les réacteurs à lit fluidisé sont des installations de taille plus importante (de 1 MWth jusqu'à 100 MWth). Les chaudières à lit fluidisé sont largement utilisées pour convertir la biomasse en énergie grâce à leur grande flexibilité et de leur rendement élevé.

I.2. Problèmes liés aux cendres de biomasse

Le taux et nature des cendres des ressources de biomasse varient en fonction des ressources de biomasse et ont une influence très forte sur les procédés de conversion de l'énergie. On peut distinguer les différentes ressources en fonction de leurs cendres qu'il s'agisse du bois, de ses sous-produits, des cultures énergétiques (saules, miscanthus, peupliers), des résidus agroalimentaires (pulpes, marc de raisin, pépins, noyaux d'olive) ou des biomasses à très courte rotation (peuplier...), des résidus industriels (par exemple la liqueur noire de l'industrie du papier) ou des résidus organiques (boues d'épuration, ordures ménagères, effluents animaliers).

La teneur en cendres (en % massique de biomasse sèche) en moyenne est très faible pour le bois (<1,5%), a une valeur plutôt faible à modérée pour les cultures énergétiques et les résidus agricoles (<10%) et devient importante pour certains résidus organiques tels que les déchets municipaux ou les boues d'épuration (<50 %).

Pendant la combustion, la matière minérale se transforme en cendres qui se déposent sur les surfaces de transfert de chaleur ou d'autres surfaces des installations.

Ces phénomènes sont décrits comme « slagging » (si le dépôt est en fusion ou très visqueux) ou comme « ashing » (encrassement, si le dépôt est constitué de phases solides ou d'espèces qui se sont vaporisées et qui se sont ensuite condensées). Ces problèmes sont liés à la chimie à haute température des cendres, c'est-à-dire, leur fusion et leur volatilité à différentes températures de combustion (850°C-1400°C) [WERKELIN, 2010]

Le « slag » appelé laitier s'accumule souvent dans les zones directement exposées au rayonnement de la flamme (dans les parties les plus chaudes de la chaudière), tandis que l'encrassement se produit dans les zones plus froides du four (dans les sections à convection). [ARVELAKIS, 2010; JONES, 2007; LIANMING LI, 2012; NA LI, 2017; SEGGIANI, 1999].

La composition chimique des cendres et la forme minérale cristallisée ou vitreuse des inorganiques qu'elles contiennent sont les deux paramètres essentiels qui déterminent leur fusibilité. L'atmosphère des installations (combustion, gazéification) a également une influence sur la température de fusion des cendres.

Les cendres sont composées des éléments suivants : Si, Ca, Mg, K, Na, P, Fe, et Al. A l'état de trace, certains métaux sont également présents tels que Zn, Mn...

Dans les procédés de combustion, les cendres contiennent également du chlore et du soufre. Ces éléments sont volatilisés dans les procédés de gazéification. Les éléments sont principalement présents sous forme d'oxydes. Mais, ils sont présents également sous d'autres formes : hydroxydes, carbonates, sulfates, phosphates, chlorures....

La composition chimique et la teneur de diverses biomasses sont indiqués dans le Tableau I.2-1.

Tableau I.2-1 Composition et teneur de cendres de différentes biomasses [RECORD, 2016]

Composition chimique des cendres (%m)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Tournesol	17.8	6.4	0.2	9.	14.5	14.6	8.5	6.8	0.1	21.2
Coton	10.8	1.9	0	4	1.3	20.7	7.5	1.7	1.3	49.6
Café	3.8	0.2	0.2	4.1	7.5	9.2	2.2	0.4	0.6	43.8
Moutarde	16.9	0.8	0.1	2	1.5	42.8	9.2	14.3	2	7.4
Noix palmier	63.2	3.9	0.2	2.8	4.5	-	3.8	2.8	0.8	9
Poivre	13.2	2.9	0.1	9.6	7.2	8.6	3.9	9.1	0.9	30.3
Soja	1.7	2.5	0.2	4.9	7.4	21.4	7.1	3.7	5.3	30.5
Arachide	27.7	10.3	0.1	3.7	8.3	24.8	5.4	10.4	0.8	8.5
Noix coco	69.3	6.4	0.01	1.6	8.8	2.5	1.6	0.01	4.8	8.8
Rafle de maïs	32.74	0.7	0.02	4.68	5.05	2.63	6.83	0.12	1.38	29.24
Paille	59.52	8.76	0.02	5.07	2.18	6.52	2.26	0.36	1.6	13.16

La fusion des cendres se produit généralement sur un large intervalle de température, dans lequel la phase solide est en présence avec la phase liquide (Figure I.2-1).

Dans cet intervalle de fusion coexiste une phase liquide et une phase solide en proportion variable. Les cendres sont totalement liquides à la température de liquidus et la dernière fraction de liquide disparaît à la température de solidus. La quantité de liquide et sa composition évoluent en fonction de la température entre le solidus et le liquidus.

Les températures de solidus et de liquidus des cendres dépendent des composés inorganiques présents. Les cendres qui contiennent beaucoup d'alcalins forment des composés à bas point de fusion et les mélanges de composés inorganiques forment des eutectiques à des températures très basses (> 700°C).

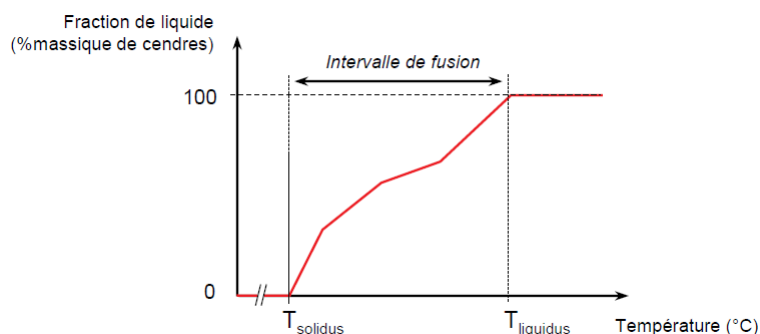


Figure I.2-1 Evolution de la quantité de liquide au cours de la fusion des cendres [BALLAND, 2016]

La température de solidus des cendres est modifiée par la présence de soufre, en teneur importante.

-En combustion, le soufre forme préférentiellement des sulfates d'alcalins à haut point de fusion tels que K_2SO_4 .

-En gazéification, le soufre est en partie volatilisé sous forme d' H_2S .

La nature des phases liquides peut dépendre de l'atmosphère des fours. Par exemple en atmosphère oxydante, un liquide constitué de silicate de potassium ou silicate mixte de potassium et de calcium se formera alors qu'un liquide constitué de sels fondus (chlorure de potassium liquide) pourrait éventuellement se former en atmosphère réductrice. Il est

également à noter qu'en présence d'alcalins, la coexistence de liquides (démixtion à l'état liquide) est possible.

Les cendres liquides qu'il s'agisse de cendres silicatées ou de sels fondus sont des composés ioniques. Les propriétés physico-chimiques des cendres liquides dépendent de leur degré de polymérisation. Elles sont peu étudiées dans la littérature à cause des difficultés de mesure associées aux hautes températures [EUSTATHOPOULOS, 1999; VARGAS, 2001]. Leurs propriétés physiques comme la viscosité et l'énergie de surface liquide/vapeur, sont des paramètres importants pour la compréhension du phénomène d'agglomération des lits fluidisés et la corrosion des réfractaires. Elles dépendent de la température, de l'atmosphère et de la composition chimique du liquide. Elles diminuent au fur et à mesure que la température augmente. Elles sont aussi influencées par la pression.

Lorsque les cendres sont complètement liquides ($T > T_{\text{liquidus}}$), elles présentent un comportement rhéologique de type newtonien c'est à dire la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement. Un comportement non-newtonien pourrait aussi exister pour des taux de cisaillement élevés dans le cas des silicates liquides [VARGAS, 2001].

La viscosité peut être changée sous l'influence de la nature de l'atmosphère (oxydante, réductrice) sans changer de manière importante son ordre de grandeur. Elle diminue en atmosphère réductrice dans le cas où le liquide contient une teneur significative en fer. Les silicates fondus possèdent une viscosité très élevée, supérieure à 10^5 Pa.s [VARGAS, 2001; VISSER, 2008]. Celle-ci diminue légèrement lorsque la teneur en alcalins et/ou alcalino-terreux augmente.

L'énergie de surface liquide/vapeur des cendres liquides représente l'énergie de cohésion du liquide. Sa valeur est déterminée par l'espèce liquide qui a la plus grande valeur d'énergie de surface. Elle diminue en présence des espèces tensio-actives comme les alcalins ou le phosphore. Comme pour la viscosité, l'atmosphère a un effet minime et l'ordre de grandeur de l'énergie de surface ne change pas [EUSTATHOPOULOS, 1999].

I.3. Les réfractaires dans les installations de valorisation énergétique de la biomasse

Dans ce chapitre : contexte et état de l'art, 3 aspects sont abordés :

- Une présentation détaillée des céramiques réfractaires ;
- Les revêtements réfractaires dans les fours de traitement de la biomasse ;
- La corrosion des réfractaires au contact des cendres liquides.

I.3.1 Les céramiques réfractaires

I.3.1.1 Définition

Les réfractaires constituent une sous famille importante des matériaux céramiques.

Les normes AFNOR NFB40-001 ou ISO/R836 définissent les matériaux réfractaires comme étant des matériaux (autre que métaux et alliages) dont la résistance « pyroscopique » est supérieure ou égale à 1500°C. La résistance pyroscopique représente la température maximale

pour laquelle un réfractaire ne s'affaisse pas sous son propre poids tout en gardant ses propriétés physiques. [POIRIER, 2011]

Les matériaux réfractaires sont essentiellement utilisés dans les « industries de feu » impliquant des températures élevées. On les trouve dans de nombreux secteurs industriels notamment la sidérurgie, la métallurgie des non ferreux, la verrerie, la cimenterie mais également dans les fours d'incinération des déchets.

Ces matériaux protègent les personnels et les installations entre le milieu extérieur et la matière chaude. Notons que la matière chaude peut se trouver sous forme liquide, solide ou gazeuse. Ils réduisent aussi les pertes calorifiques. Les réfractaires possèdent des propriétés d'usage exceptionnelles : tenue thermique, thermomécanique et résistance à la corrosion permettant aux réacteurs de fonctionner dans des conditions extrêmes de température [POIRIER, 2014].

A l'exception des réfractaires électro-fondus, qui sont élaborés par la fusion des matières premières (ne sont pas abordés dans ce mémoire), les matériaux réfractaires sont des céramiques fortement hétérogènes constitués par des agrégats de taille plus au moins grande liés par une matrice de granulométrie fine.

Les agrégats constitués d'un assemblage d'un ou de plusieurs minéraux sont principalement des oxydes, quelquefois des carbures.

La matrice (liant, additifs, particules fines et ultra-fines) qui constitue 30% du matériau, enrobe les agrégats et assure la cohésion de l'ensemble des constituants depuis la fabrication à froid, jusqu'aux températures d'utilisation et ensuite pendant toute la durée de vie du matériau.

Un point clé dans la conception du matériau réfractaire concerne la formulation de la matrice C'est là que s'exerce le « know-à-know » du fabricant.

Une partie des matières ajoutées comme liant n'a pas toujours un caractère réfractaire. En général, celles-ci sont additionnées en faible quantité et appartiennent toujours à la fraction fine de la granulométrie des produits finis.[POIRIER, 2014]

Il existe quatre systèmes de liaison :

- La liaison céramique : c'est une liaison qui se forme par cuisson à haute température (>1200°C). Elle résulte du frittage ou céramisation de la partie fine des matériaux ;
- La liaison hydraulique : c'est la liaison typique des bétons réfractaires et se met œuvre à froid. Elle est assurée par l'hydratation d'un ciment réfractaire alumineux ajouté dans le produit. Ce ciment est constitué d'un mélange d'aluminates de chaux qui s'hydratent en présence d'eau à basse température, en provoquant le durcissement du matériau. Il s'agit donc d'un mode de liaison à froid. La teneur en ciment peut aller de 30 m% (béton à haute teneur en ciment) à moins de 2 %m (béton à ultra basse teneur en ciment) ;
- Les liaisons chimiques minérales : elles sont diverses tels que les phosphates d'alumine, les silicates de soude, les gels de silice, d'alumine, Elles agissent à froid par formation de gels, puis à moyenne température par réaction chimique avec les fines du produit. Les teneurs ajoutées sont en général basses (inférieures à 5 %m)

imposées par le caractère peu réfractaire de ces liants qui contiennent souvent des alcalins;

- Les liaisons organiques : il s'agit de liaison « basse ou moyenne température ». On citera principalement les liants carbonés : brais de houille, goudrons et résines therm durcissables. La cohésion se fait par polymérisation des résines ou par polycondensation et réticulation dans le cas des brais et des goudrons.

Les réfractaires agglomérés ont une porosité importante (ouverte et fermée) qui contribue à fixer les propriétés du matériau.

A titre d'exemple la Figure I.3-1 montre la microstructure d'un réfractaire à base d'alumine tabulaire après frittage à 1500°C pendant 6h.

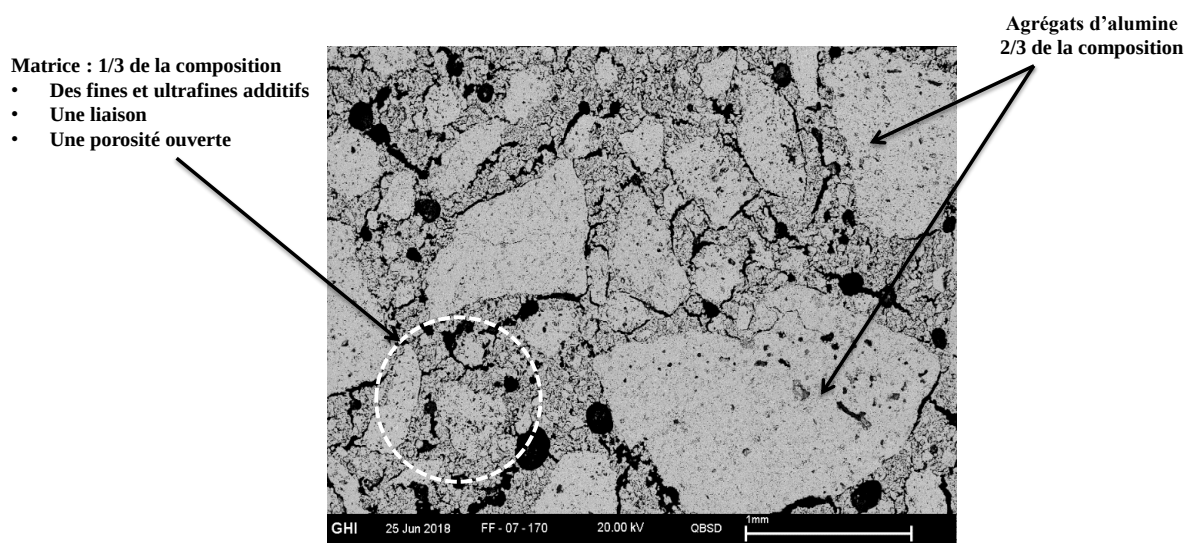


Figure I.3-1 Conception et microstructure d'un réfractaire d'alumine fritté à 1500°C/6h

I.3.1.2 Classification

La variété des céramiques réfractaires est telle que leur classification peut être abordée de différentes manières : par la chimie et la minéralogie du constituant principal, par la densité et la porosité de la céramique [POIRIER, 2014].

❖ Par la chimie et minéralogie du constituant principal

On distingue trois familles :

- Les réfractaires du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, appelés réfractaires « acides ». Ils sont constitués de matières premières de silice, d'argile, d'andalousite, de mullite, de bauxite et d'alumine ;
- Les réfractaires basiques élaborés à partir de matières premières de magnésie, dolomie, de chromite. Ces réfractaires ont une température de début de fusion beaucoup plus élevée que celle des réfractaires de la famille $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Les réfractaires spéciaux constitués de matières premières très variées telles que la zircone ZrO_2 , le zircon $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, les carbures, les nitrures, les spinelles, sans oublier les matériaux ultra réfractaires tel que l'oxyde de thorium pour des utilisations très spécifiques (applications nucléaires).

La Figure I.3-2 montre à titre d'exemple, trois diagrammes de phase présentant les familles de réfractaires $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ et CaO-MgO . Les températures d'apparition des phases liquides varient selon les compositions et les systèmes.

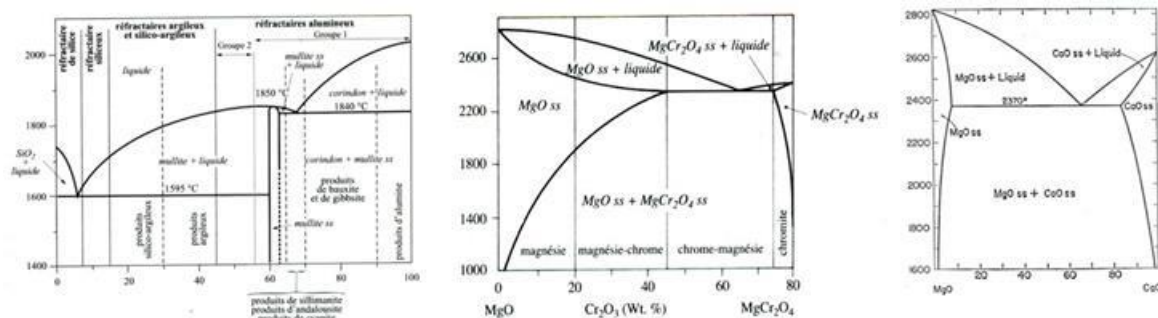


Figure I.3-2 Diagramme de phase présentant les familles de réfractaires $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ et CaO-MgO

❖ Par leur densité et leur porosité

Il existe des réfractaires denses et des réfractaires légers. Les réfractaires légers présentent des propriétés d'isolation thermique et possèdent une porosité ouverte supérieure à 45%. En deçà de cette valeur, la céramique réfractaire est considérée comme dense.

❖ Par la forme

Il existe :

- Les produits façonnés prêts à l'emploi : il s'agit de briques ou de pièces de forme, de dimension et format divers ;
- Les produits non-façonnés (dits aussi monolithiques) qui nécessitent au contraire une mise en forme par coulage, projection ou damage ;
- Les produits semi-rigides, en général des nappes, des plaques, des panneaux à base de fibres qui peuvent être « déformés » au cours de leur mise en œuvre.

I.3.1.3 Matières premières réfractaires et procédés de fabrication des réfractaires agglomérés

Compte tenu de la nature des cendres et des niveaux de température, les matières premières les plus utilisées pour les applications de combustion et de gazéification de la biomasse sont celles du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et éventuellement le carbure de silicium. Elles seront présentées dans ce paragraphe.

On différencie :

- Les matières premières naturelles : elles contiennent des impuretés minérales et doivent donc être le plus souvent traitées ;
- Les matières premières synthétiques : elles présentent une très haute pureté et sont élaborées soit par traitement thermique (cuisson ou fusion) à partir d'une matière première naturelle déjà transformée. Des réactions physico-chimiques se produisent fréquemment au cours de ces traitements.

Les principales matières premières utilisées pour la fabrication des céramiques réfractaires pour l'énergie sont présentées au tableau I.3-1. La terminologie de ces matières premières fait fréquemment référence à des termes géologiques (roches et de minéraux), parfois associés au traitement thermique effectué : chamotte d'argile, mullite frittée, bauxite calcinée, zircone-mullite électro-fondue, alumine tabulaire.

Tableau I.3-1 Principales matières premières utilisées pour la fabrication des réfractaires utilisés pour les applications de combustion et de gazéification [FANTOZZI, 2011]

Groupe	Matières Premières	Type	Composition (%massique)			
Système acides (silice-alumine)			SiO ₂	Al ₂ O ₃		
Silice	Quartzites	Naturel	99			
	Silice vitreuse	Synthétique	99			
Silice-Alumine	Silice volatilisée	Synthétique	90-95			
	Perlite - Vermiculite	Naturel	40-75	9-12		
	Bentonites - Pyrophyllites	Naturel		20-35		
	Argiles réfractaires	Naturel		30-45		
Alumine	Chamottes d'argile	Naturel		35-60		
	Andalousite	Naturel		52-59		
	Cyanite	Naturel		55-59		
	Mullite frittée et électro-fondue	Synthétique		72-78		
	Bauxite réfractaire	Naturel		82-89		
	Alumine électro-fondue brune	Synthétique		94-96		
	Alumine électro-fondue blanche	Synthétique		99		
	Alumine calcinée	Synthétique		99		
	Alumine tabulaire (frittée)	Synthétique		99		
Autres			SiC	ZrO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
Zircon	Sable de zircon	Naturel		64-67		
Zircone	Zircone dense	Synthétique		80-95		
	Zircone/Mullite électro-fondue	Synthétique		35-37		46-52
Carbure	Carbure de silicium	Synthétique	87-99			

Les procédés de fabrication des réfractaires agglomérés (à partir d'agréats et de poudres) sont très variés.

Les matières premières sont pesées puis introduites dans des mélangeurs industriels. L'objectif est d'homogénéiser les mélanges de matières premières. La répartition granulaire des poudres est déterminée à l'aide de modèles d'empilement. Il existe plusieurs modèles : modèles de Furnas, Hughan, Andreasen, Fuller-Bollomey permettant d'obtenir une compacité maximale. Le mélange de poudres est ensuite mis en forme.

Plusieurs procédés de mise en forme existent :

- Le pressage unidirectionnel à l'aide de presses essentiellement hydrauliques ;
- Le pressage isostatique pour certaines pièces de formes complexes et de grandes dimensions. Il s'agit par exemple des pièces réfractaires d'alumine graphite utilisées en coulée continue de l'acier ;
- Le coulage ou la projection (cas des bétons ou produits de gunitage).

Après façonnage, les traitements thermiques sont destinés à donner aux matériaux leurs propriétés d'emploi afin de les rendre aptes à l'utilisation.

Sans être exhaustif, on citera :

- Les cuissons oxydantes (permettant de développer par frittage des liaisons céramiques). Les briques réfractaires sont frittées dans des fours tunnels de grande capacité, chauffées au gaz et utilisées pour les fabrications de grande série peuvent atteindre des températures jusqu'à 1600/1650°C en zone de cuisson ;
- Les cuissons sous atmosphère contrôlée (sous gaz neutre ou réducteur, permettant par exemple de développer des liaisons carbures et nitrures).

I.3.1.4 Propriétés d'emploi des matériaux réfractaires

Pour évaluer l'aptitude à l'emploi d'un réfractaire pour une utilisation donnée, Il est nécessaire de connaître les propriétés d'usage du matériau et d'en évaluer l'impact sur le comportement en service.

Cette démarche, complexe et difficile, conduit souvent à des compromis entre les différentes propriétés du matériau notamment la résistance mécanique et la résistance à la corrosion ; d'où la nécessité d'une optimisation globale qui justifie l'utilisation d'une grande diversité de matériaux réfractaires.

Connaître les propriétés d'usage du matériau, c'est d'abord la connaissance de ses matières premières.

D'autre part, la composition chimique, la porosité ouverte (volume et répartition en taille des pores) et l'agencement des différents constituants sont des caractéristiques importantes intervenant dans les phénomènes de corrosion, d'imprégnation par les liquides et les gaz à haute température et de choc thermique [POIRIER, 2014].

La microstructure est également à considérer, notamment :

- La répartition des phases minéralogiques ;
- La nature et la distribution des impuretés ;
- La répartition de la granulométrie ;
- La taille des cristaux dans les agrégats frittés ;
- La répartition des défauts internes, des microfissures, de la porosité (ouverte et fermée) ;
- Des variations locales de composition chimique ;
- La localisation de certains ajouts.

La porosité ouverte favorise le cheminement des espèces corrosives (gaz, oxydes liquides, sels fondus), les phases secondaires présentes dans la céramique réfractaire peuvent accélérer ou retarder la corrosion suivant leur localisation, leur nature et leur répartition. De plus, la porosité a un effet bénéfique sur le choc thermique.

Les phénomènes entrant en jeu dans la tenue des céramiques réfractaires aux sollicitations thermiques et thermomécaniques font appel à d'autres propriétés :

- Le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique et la chaleur spécifique ;
- Le module d'élasticité, le comportement mécanique en compression, traction, flexion en fonction de la température ;
- Le fluage et d'une manière plus générale les lois de comportement mécanique qui intègrent les phénomènes de viscoplasticité et d'endommagement.

I.3.2 Les revêtements réfractaires dans les fours de traitement de la biomasse

La matière inorganique contenue dans les combustibles solides a une influence sur le rendement thermique qui sera d'autant plus élevé que la température de traitement est elle-même élevée.

La mise en place de revêtements réfractaires hautement résistants dans les fours de traitement de la biomasse présente plusieurs avantages à la fois économiques et environnementaux, notamment face aux problèmes de corrosion induits par les cendres présentes dans les combustibles organiques.

Concevoir un garnissage réfractaire d'une installation de combustion ou de gazéification consiste à sélectionner les matériaux réfractaires adaptés, définir le format et l'agencement géométrique de ces réfractaires (briques, pièces, bétons), le dimensionnement des joints éventuels ainsi que la nature des matériaux de jointoiement, dans le but de maîtriser le comportement global thermochimique et thermomécanique de l'ensemble de la construction, qui peut être de petite ou de grande taille.

La plupart des installations comportent les garnissages réfractaires de type « cylindrique » et de type « mur ». A titre d'exemple, la Figure I.3-3 montre un revêtement réfractaire d'un réacteur de gazéification.



*Figure I.3-3 Garnissage réfractaire d'un réacteur de gazéification de taille moyenne
(Référence ICARE- journée réfractaire de la commission mixte GFC-SF2M/ MONS 2018)*

La différence de dilatation entre la structure métallique extérieure de l'installation et les matériaux réfractaires entraîne l'apparition de contraintes d'origine thermique qui peuvent provoquer la fissuration du garnissage.

Le mécanisme principal qui gouverne le comportement thermomécanique des maçonneries réfractaires est le blocage de la dilatation thermique. Il s'agit d'une limitation des déplacements due aux interactions entre les différents éléments constitutifs de la maçonnerie. Ces interactions s'effectuent au travers des joints et des interfaces.

La conception de ces structures réfractaires est habituellement basée sur l'expérience et par des essais-erreurs (modifications suite aux problèmes rencontrés). Généralement, seules les parties métalliques qui servent de supports des garnissages, sont calculées et le réfractaire est appliqué sur la paroi de façon assez empirique. Pourtant, ce matériau est très fortement sollicité compte tenu des niveaux de température. Il s'endommage souvent de façon importante et l'augmentation de sa durée de vie est essentielle pour le fonctionnement correct de l'installation dans la durée. Une conception rationnelle basée sur un calcul de dimensionnement des garnissages réfractaires est donc nécessaire, en particulier pour la réalisation de nouvelles installations aux performances accrues.

I.3.3 La corrosion des réfractaires dans les fours de traitement de la biomasse

Les cendres de biomasse posent un problème sérieux au cours la combustion et la gazéification de la biomasse. Elles sont susceptible de fondre et de former une phase liquide, provoquant la formation de « laitiers », une agglomération de lit, un encrassement et une corrosion du dispositif de combustion ou de gazéification, ce qui dégrade les performances et endommage gravement les installations.

La mise en place de revêtements réfractaires hautement résistants présente des avantages énergétiques (la matière inorganique contenue dans les combustibles solides influe sur le rendement énergétique), économiques et environnementaux face aux problèmes de corrosion induits par ces combustibles organiques. L'optimisation du revêtement réfractaire vis-à-vis de la corrosion constitue un challenge important [BENNETT, 2007; RAU, 2010; WERKELIN, 2010].

Trois aspects seront abordés dans ce paragraphe :

- Des généralités sur la corrosion ;
- La corrosion par les cendres liquides ;
- La corrosion par les gaz.

I.3.3.1 Généralités

La corrosion est l'altération du matériau causée par des réactions chimiques. A haute température, les réfractaires sont soumis au contact des gaz ou des cendres liquides à des dégradations chimiques, causées par leur environnement, qui peuvent être importantes. Ces dégradations résultent de tout un ensemble de mécanismes réactionnels qui mettent en jeu des phases solides, liquides et gazeuses. [POIRIER, 2011]

➤ **Au contact des cendres** constituées principalement d'oxydes liquides : la corrosion est généralement due à des réactions de dissolution des oxydes constituant le réfractaire dans le bain. Ceci peut s'accompagner de la précipitation de nouvelles phases solides à l'interface de corrosion. On peut également citer la corrosion par les sels fondus, qui est similaire. La corrosion par les agents de corrosion liquide peut être très élevée et limite fortement, dans certaines applications, la durée de vie d'utilisation.

Pour définir la nature des cendres liquides, on a recours à l'indice de basicité qui s'exprime par le rapport pondéral des oxydes basiques aux oxydes acides:

$$I = \%CaO + \%MgO + \%MnO + \%FeO / \%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%P_2O_5$$

Un laitier est basique lorsque $I > 2$ et acide lorsque $I < 2$.

En pratique, cette approche permet de choisir les réfractaires en fonction de la nature des laitiers présents dans les appareils. En effet, un réfractaire dit « acide », c'est-à-dire constitué d'oxydes acides réagit peu avec un laitier lui-même acide tandis qu'il est attaqué avec un laitier à caractère basique. Et inversement, un réfractaire dit « basique » est moins réactif avec un laitier basique.

➤ **Au contact des gaz** : en atmosphère réductrice, les réfractaires peuvent produire des composants gazeux par réactions thermochimiques de réduction, de dissociation, volatilisation et d'attaque alcalines. Ceci occasionne des usures importantes des revêtements.

Pour identifier les mécanismes de corrosion à l'origine des dégradations dans une installation et proposer des solutions réfractaires optimale, plusieurs approches complémentaires sont nécessaires :

- Une approche thermodynamique notamment en utilisant les diagrammes de phase binaires, ternaires..., les diagrammes d'Ellingham, les diagrammes de volatilité et les calculs numériques pour les systèmes complexes permettant de prédire la nature des phases susceptibles de se former à l'équilibre ;

- Une approche cinétique permettant de mettre en évidence les facteurs susceptibles d'accélérer ou de ralentir la corrosion ;
- La prise en compte des microstructures de réfractaires corrodés et des caractéristiques propres des réfractaires qui sont des matériaux souvent poreux et polyphasés.

Il est également utile de prendre en compte :

- Les observations concernant les installations industrielles et les conditions d'utilisation réelles ainsi que des prélèvements de réfractaires corrodés. Ces prélèvements doivent être renseignés (nature du réfractaire, localisation, durée d'utilisation, taux d'usure, ..) et l'échantillonnage doit être représentatif.
- Les essais de corrosion effectués en laboratoire permettant d'identifier les mécanismes de corrosion et éventuellement d'obtenir des données sur les cinétiques réactionnelles.

L'ensemble des informations recueillies, l'état de l'art issu de la littérature et les expériences réalisées en laboratoire permettent alors de proposer un scénario de corrosion et d'orienter les choix vers des réfractaires plus performants.

I.3.3.2 Corrosion par les cendres liquides

Pour corroder un réfractaire, les cendres liquides viennent en contact avec celui-ci. Ce contact est défini par la mouillabilité. Mais la corrosion du réfractaire ne se limite pas à sa surface. Les cendres liquides corrosives pénètrent dans la porosité ouverte par capillarité et la corrosion se poursuit dans le volume du réfractaire.

La corrosion par les oxydes liquides met en jeu plusieurs phénomènes :

- Le transport des liquides dans la porosité ouverte ;
- Les réactions thermochimiques qui se produisent lors de l'imprégnation des liquides et formation de nouvelles phases.

Ces transformations peuvent avoir un effet sur les propriétés thermomécaniques des réfractaires et conduire à des endommagements mécaniques (fissures, écaillages,.....).

➤ Le transport des liquides dans la porosité ouverte

Les réfractaires frittés présentent une porosité ouverte qui autorise leur imprégnation par les liquides. Lors de l'imprégnation, il se produit :

- La dissolution superficielle de la céramique, dont la vitesse est limitée par la diffusion des composants solubles de la céramique vers le bain en mouvement. Une couche limite de diffusion se crée, à travers laquelle s'établit un gradient de concentration chimique des composants dissous ;
- L'avancement du liquide par capillarité ;
- L'évolution de la composition, de la viscosité et des paramètres de mouillage du liquide qui réagit avec la céramique.

Ces phénomènes complexes faisant intervenir la dynamique des fluides et la réactivité chimique entrent pour certains en compétition.

A titre d'exemple, la microstructure d'un réfractaire à haute teneur en alumine, imprégné par les laitiers liquides $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, illustre ces phénomènes (Figure I.3-4).

On observe plusieurs zones successives:

- Une zone constituée uniquement d'oxydes liquides ;
- Une zone formée de différentes couches de cristaux qui ont précipités : dialuminate de chaux / hexa-aluminate de chaux / corindon. Cette succession de couches minérales s'explique par l'existence de gradients de composition dans la phase liquide ;
- Une zone d'imprégnation, dans laquelle la microstructure du matériau est légèrement modifiée par la pénétration des oxydes liquides dans les joints de grains et dans la porosité ouverte du réfractaire.

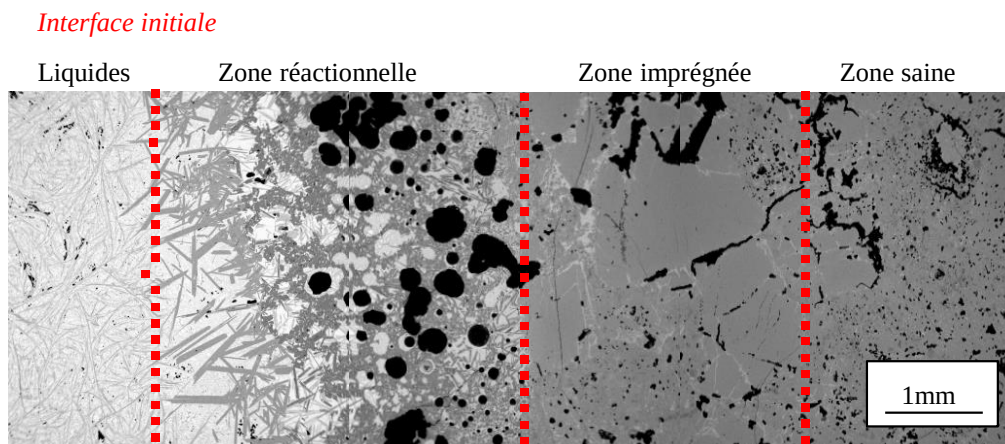


Figure I.3-4 Microstructure d'une céramique d'andalousite corrodée par les oxydes liquides du diagramme $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$

Les phénomènes de dissolution et de précipitation qui se produisent au cours de l'imprégnation s'accompagnent d'une modification de la géométrie des pores.

L'existence d'un gradient de température au sein du revêtement réfractaire a un effet sur la viscosité du liquide et sa cristallisation entre les isothermes de liquidus et de solidus. A l'aide d'un modèle simple, qui ne prend pas en compte la tortuosité des pores et leur connexion, on peut calculer la vitesse d'avancement v d'un liquide dans un réseau formé de capillaires cylindriques indépendants de longueur l et de rayon r :

$$v = \frac{r \gamma \cos\theta}{4 \eta l}$$

Cette expression, établie par Washburn, met en évidence le rôle important des grandeurs hydrodynamiques et capillaires suivantes :

- La tension superficielle du liquide γ (J/m^2) ;

- L'angle de raccordement sur la céramique θ (°) ;
- La viscosité du liquide η (Pa.s).

Les études théoriques et expérimentales de l'imprégnation d'un réfractaire par un liquide et des paramètres qui la régissent montrent que les propriétés de mouillage (tension superficielle γ et angle de raccordement θ) ont peu d'influence. C'est le couple : viscosité-porosité qui est le facteur prépondérant [ONILLON, 1980].

Dans les réfractaires alumineux et silico-alumineux utilisés dans les réacteurs de combustion ou de gazéification de la biomasse, les liquides sont fortement polymérisés et visqueux. Ils migrent avec une vitesse lente.

En pratique, les solutions pour réduire l'imprégnation réactive d'un réfractaire par les cendres liquides de biomasse sont limitées :

- Modifier la thermique afin de favoriser la solidification du liquide ;
- Passer d'une corrosion de volume à une corrosion de surface en utilisant des ajouts anti mouillants dans la céramique ou en limitant sa perméabilité ;
- Diminuer la taille des pores et la porosité ouverte;
- Augmenter la viscosité du liquide d'imprégnation. La progression du liquide sera suffisamment ralentie si les solides qui précipitent permettent de colmater la porosité.

➤ **Les réactions thermochimiques qui se produisent lors de l'imprégnation des liquides et formation de nouvelles phases ;**

La dissolution est le mécanisme le plus courant [POIRIER, 2008].

La force motrice de la dissolution est le gradient de composition chimique qui s'établit à l'interface liquide /céramique (Figure I.3-5).

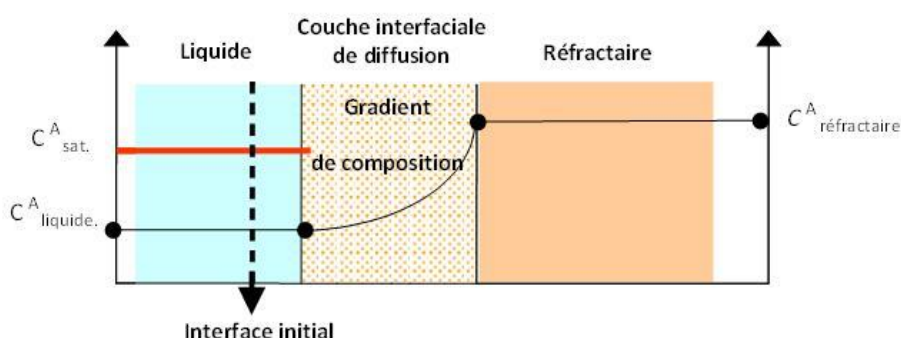


Figure I.3-5 Représentation de la dissolution du réfractaire dans un liquide

Cette dissolution des composants du réfractaire n'est possible que si le bain d'oxydes liquides n'est pas saturé dans ces composants. Cette sous-saturation va dépendre de la composition des oxydes corrosifs et de la température. A partir de la lecture des diagrammes de phases, il est possible d'avoir une première idée du niveau de sous-saturation d'un laitier vis à vis d'un réfractaire [ZHANG, 2000].

En théorie, l'évolution avec le temps du gradient de concentration dans un liquide immobile en contact avec une céramique plane et semi infinie qui s'y dissout peut être déterminée à partir du coefficient de diffusion et de l'écart initial à la saturation, selon la loi de Nernst :

$$d [C^A]/dt = h (C^A_{\text{sat.}} - C^A_{\text{liquide}}) \text{ avec } h = D/d.e$$

- $C^A_{\text{sat.}}$: la teneur en A à saturation dans la phase liquide ;
- C^A_{liquide} : la teneur en A dans le liquide, en dehors de la couche limite ;
- d : densité du liquide ;
- e : épaisseur de la couche de diffusion céramique-liquide ;
- D : coefficient de diffusion de l'espèce A.

La limite à saturation est une donnée thermodynamique qui ne dépend que de la composition du liquide et de la température. La cinétique de dissolution est d'ordre 1.

La relation présentée ci-dessus indique que plus l'écart à la saturation est faible, moindre est la vitesse de dissolution. Il en résulte qu'une manière efficace de ralentir la corrosion consiste à enrichir volontairement le liquide (constitué d'oxydes) avec des composants susceptibles d'être dissous. Le coefficient de diffusion D suit généralement une loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 \exp -E/RT$$

- E : étant l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}) ;
- R : la constante des gaz parfaits ($8,315 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;
- T : la température (K) et D_0 le facteur pré-exponentiel ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

En conséquence, la vitesse de dissolution croît très fortement avec la température.

En pratique, le liquide est fréquemment en mouvement. Il en résulte une diminution de la couche de diffusion et donc une augmentation de l'attaque.

Par ailleurs, dans un liquide constitué par exemple de plusieurs oxydes, l'enrichissement du liquide résultant de la dissolution de la céramique peut entraîner la précipitation, à l'interface liquide/réfractaires de phases minérales nouvelles moins solubles que les oxydes initiaux. Ces phases ralentissent une dissolution ultérieure. Ainsi le processus d'attaque est tributaire de phénomènes de précipitation dont l'interprétation exige la connaissance des phases à l'équilibre. Il s'agit alors d'un mécanisme de dissolution indirecte.

Prenons l'exemple d'un réfractaire d'alumine corrodé à 1650°C par un laitier $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, représenté par le diagramme binaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (Figure I.3-6).

Le laitier a une teneur en Al_2O_3 inférieure au réfractaire. Il va dissoudre l'alumine du réfractaire jusqu'à s'enrichir suffisamment et précipiter successivement du di-aluminate de chaux ($\text{CaO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3$ soit CA_2 selon la notation des cimentiers) puis de l'hexa-aluminate de chaux ($\text{CaO}, 6\text{Al}_2\text{O}_3$ soit CA_6) au contact du réfractaire.

La formation de couches minérales constituées de CA_2 puis de CA_6 observées entre le laitier et le réfractaire s'explique par un mécanisme de dissolution/précipitation (Figure I.3-6). Ces couches limitent fortement l'attaque de l'alumine. En fonction de l'évolution locale de la composition du liquide, on a une dissolution des phases solides avec lesquelles le liquide n'est plus en équilibre et précipitation de nouvelles phases vis à vis desquelles il devient saturé.

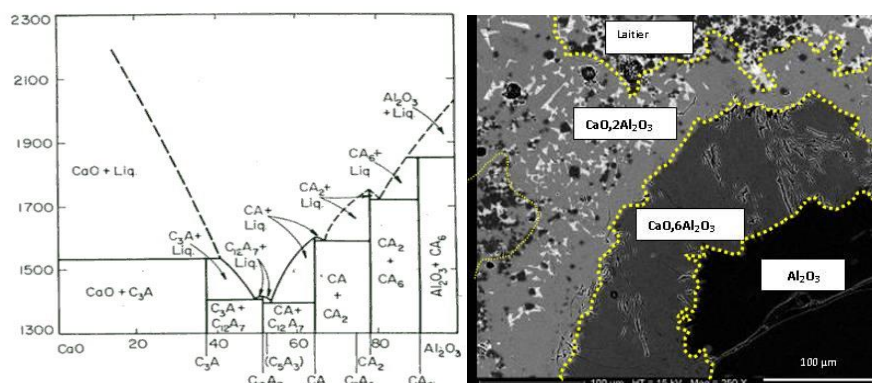


Figure I.3-6 Diagramme binaire $CaO-Al_2O_3$ et observation (SEM) de la corrosion d'une céramique d'alumine par un laitier $CaO-Al_2O_3$

➤ Interactions corrosion/ dégradations thermomécaniques

Les dégradations d'origine thermochimique et thermomécanique sont souvent associées. Par exemple, l'imprégnation d'oxydes liquides dans la porosité du réfractaire céramique conduit à une corrosion chimique qui transforme profondément la nature et l'agencement des phases minérales et s'accompagne d'une modification des propriétés thermomécaniques du matériau. [BLOND, 2007]

Sous l'effet des fluctuations thermiques, la couche imprégnée est fréquemment éliminée par rupture qualifiée « d'écaillage structural » qui limite la durée de vie du revêtement.

I.3.3.3 Corrosion par les gaz

Lors de la combustion ou de la gazéification du combustible, K et Na sont libérés à l'état de vapeur. Ils réagissent avec d'autres produits de combustion, formant des composés alcalins, agissant sur le matériau de revêtement. La corrosion des matériaux alcalins, provoquée par la réaction avec les cendres, devient souvent l'une des principales causes de la dégradation rapide des matériaux réfractaires aluminosilicates. Des changements de phase se produisent au sein du réfractaire qui se traduisent par des variations volumiques des phases formées.

Le coefficient d'expansion volumique, grandeur sans dimension, est caractéristique de la réaction qui se produit. Il est déterminé par un calcul théorique simple qui nécessite la seule connaissance des valeurs des masses molaires et des masses volumiques de la céramique et des produits de la réaction.

Ce coefficient représente le rapport relatif du volume V_2 du produit de corrosion formé au volume V_1 du réfractaire consommé.

Une variation de volume trop importante génère le développement de contraintes dans le matériau réfractaire, et l'apparition des fissurations qui conduit à une détérioration macroscopique du réfractaire.

De plus les alcalins peuvent réagir avec la silice présente dans les réfractaires du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour former des silicates à bas point de fusion, ce qui provoque l'apparition d'un laitier à basse température. [BENNETT, 2007; BORIS, 2017; FROMENT, 2013; NIU, 2016]

I.4. L'hexa-aluminate de chaux comme composant réfractaire

I.4.1 Généralités

Les matières premières réfractaires utilisées dans la constitution des matériaux réfractaires pour les applications de combustion et de gazéification sont principalement celles du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et éventuellement le carbure de silicium. Elles ne sont pas parfaitement adaptées aux combustibles vis-à-vis de la corrosion par les cendres liquides et les alcalins. L'hexa-aluminate de chaux $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) a montré dans quelques essais industriels des performances intéressantes dues notamment à sa résistance à « l'écaillage structural ». Des réfractaires à base d'hexa-aluminate de chaux ont trouvés des applications en sidérurgie (fours de réchauffage et de brûleurs), dans l'industrie pétrochimique et chimique, dans l'industrie de l'aluminium, dans l'industrie du verre, dans les fours céramiques.

Les réactions avec les alcalins se produisent sans variation de volume contrairement à la plupart des autres matières premières du système silice alumine pour lesquels un endommagement se produit.

Il y a plus de quinze ans, cette nouvelle matière première synthétique d'hexa-aluminate de chaux a été élaborée exclusivement par un fabricant Allemand (Almatis)[VAN GARSEL, 1998]. Celle-ci présente de nombreux avantages : haute réfractarité, faible solubilité dans les laitiers contenant des oxydes de fer, stabilité dans les atmosphères réductrices, faible mouillabilité par l'aluminium fondu.

Les matières premières d'hexa-aluminate de chaux ont été développées par l'industriel Almatis dans deux directions :

- des matières premières denses ;
- des matières premières poreuses.

Il s'agit de satisfaire deux applications distinctes : l'isolation thermique et la tenue aux milieux agressifs dans des conditions sévères de température.

A titre informatif, en dehors des applications indiquées ci-dessus, on citera d'autres applications de l'hexa-aluminate de chaux dans les domaines plus variées :

- des céramiques techniques $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6$. Les matières premières CA_6 sont associées avec des poudres d'alumine pour réaliser des composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6$;
- des liants hydrauliques. La phase hexa-aluminate de chaux se forme au cours du frittage des liants cimentaires d'aluminate de calcium en présence de fines et ultra fines Al_2O_3 réactive utilisées dans la formulation des bétons réfractaires ;

- des isolants liés par un gel. Les matières premières CA_6 sont associées avec des gels pour élaborer des matériaux isolants. [BUHR, 2004; SCHNABEL, 2011].

I.4.2 Le système binaire Al_2O_3 -CaO et les propriétés de l'hexa-aluminate de chaux

Depuis le début du XX^{ème} siècle, le diagramme binaire Al_2O_3 -CaO a fait l'objet de beaucoup de travaux. Dès les premières études en 1909 [SHEPHERD, 1909] et 1915 [RANKIN, 1915], les auteurs ont montré la présence de deux des quatre composés connus : l'aluminate tricalcique $Ca_3Al_2O_6$ (C_3A) et le mono-aluminate de calcium $CaAl_2O_4$ (CA, récemment nommé « krotite » [MA, 2011]). Le di-aluminate de calcium $CaAl_4O_7$ (« grossite », CA_2) ainsi que l'hexa-aluminate de chaux $CaAl_{12}O_{19}$ (« hibonite », CA_6) ont été déterminés respectivement, en 1937 par Lagerqvist et al. [LAGERQVIST, 1937], et en 1949 par Filonenko et Lavrov [FILONENKO, 1949].

La Figure I.4-1 présente le diagramme de phase Al_2O_3 -CaO. Ce diagramme présente 4 composés eutectiques, 4 composés péritectiques et 5 composés définis C_3A , $C_{12}A_7$, CA, CA_2 et CA_6 .

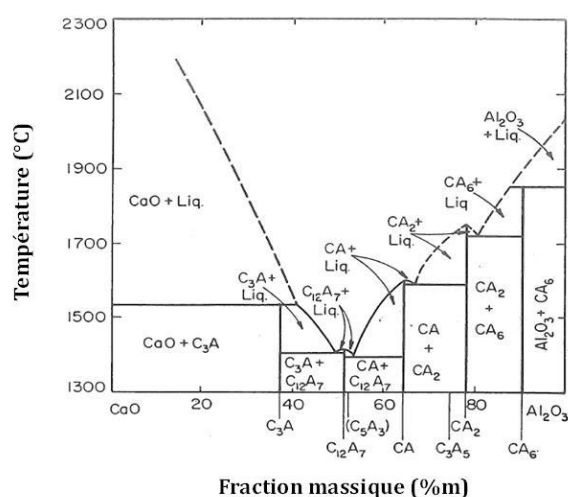


Figure I.4-1 Diagramme de phase Al_2O_3 -CaO en %m

Publié en 1964 par Lea et Desch dans « Phases diagram for ceramists » du volume 1 de l'American Ceramic Society

L'hexa-aluminate de chaux ($CaAl_{12}O_{19}$ ou $CaO.6Al_2O_3$), souvent désigné sous le nom de CA_6 , est le composé intermédiaire le plus riche en alumine du système CaO- Al_2O_3 .

Comme le montre le diagramme binaire CaO- Al_2O_3 , ce composé est thermodynamiquement stable jusqu'au point péritectique, à 1852°C [JEREBSOV, 2001]. Cette température péritectique varie entre 1820 et 1883°C selon différents auteurs [HALLSTEDT, 1990].

A la température péritectique de 1852°C, il se décompose selon la réaction :

$CaAl_{12}O_{19} \Rightarrow Al_2O_3 + L$ en donnant de l'alumine et un liquide de composition : 83,5 %m Al_2O_3 et 16,5 %m CaO.

L'hexa-aluminate de chaux se trouve dans la nature sous la forme de minéral appelé hibonite minérale. Il a été découvert à Madagascar en 1953 et nommée d'après le prospecteur français Paul Hibon [THOMAS HAINSWANG, 2010].

L'hexa-aluminate de chaux cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace P6₃/mmc de paramètres de maille $a = 5,5 \text{ \AA}$ et $c = 22,0 \text{ \AA}$. Cette structure peut être aussi décrite en utilisant la phase hexagonale du magnétoplombite qui est caractérisée par un empilement en couche composée alternativement de blocs de spinelle séparés par une couche de conduction. Dans cette structure, les blocs de spinelle sont composés uniquement d'ions Al^{3+} et O^{2-} . Les gros cations tels que Ca^{2+} sont généralement situés dans la couche de conduction.

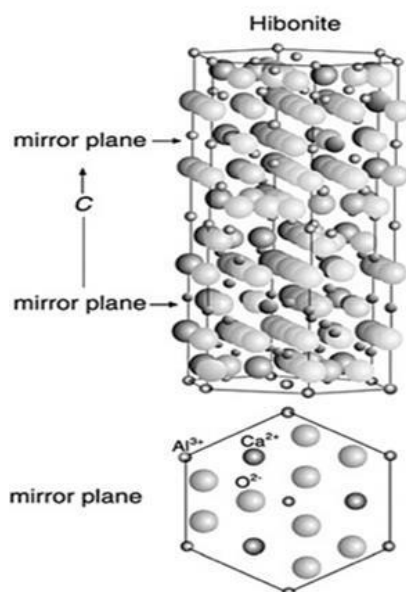


Figure I.4-2 Représentation schématique de la structure cristalline de l'hexa-aluminate de chaux [CINIBULK, 1996]

L'hexa-aluminate de chaux a un coefficient de dilatation thermique moyen de $8,0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, très proche de celui de l'alumine ($8,6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). L'hexa-aluminate de chaux cristallisant dans le système hexagonal, présente une dilatation thermique anisotrope : on n'observe pas le même coefficient de dilatation α dans les directions a et c : $\alpha_a = 7,3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 11,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [SANCHEZ-HERENCIA, 2000].

I.4.3 Elaboration et microstructures de l'hexa-aluminate de chaux

I.4.3.1 Considérations générales

L'hexa-aluminate de chaux est un composé défini à fusion non congruente. En conséquence, l'élaboration directe par fusion et refroidissement est exclue. Elle ne permet pas d'obtenir une matière première homogène. Si on fond un mélange constitué de chaux et d'alumine dont la composition est celle du CA_6 , le liquide se refroidit en donnant naissance à une phase primaire de cristallisation de corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à une température de liquidus de 1980°C .

Au cours de refroidissement, entre 1980°C et la température péritectique, la quantité de corindon augmente et le liquide s'appauvrit en alumine. A la température péritectique, on a environ : 24 %m d'alumine et 76 %m de liquide. L'alumine se dissout dans le liquide et l'hexa-aluminate de chaux précipite.

En pratique, ces conditions d'équilibre thermodynamique sont très difficiles à atteindre dans des conditions d'élaboration notamment industrielle. En effet seule une partie minoritaire de corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ réagira avec le liquide pour former CA_6 et le liquide enrichie en chaux devrait cristalliser, dans des conditions hors équilibre, en formant un mélange $\text{CA}_6 + \text{CA}_2$ en fonction des conditions du refroidissement et des gradients de température. Après refroidissement, le matériau obtenu sera constitué de 3 phases : α -Alumine, l'hexa-aluminate de chaux et de di aluminate de calcium.

En résumé à une échelle industrielle, l'élaboration par fusion et solidification conduira à un matériau très hétérogène avec une quantité non majoritaire de la phase CA_6 souhaitée.

Cela s'explique non seulement par les cinétiques de réaction solide-liquide mais aussi par les gradients thermiques dans les formes.

En conséquence, un procédé de frittage à haute température (en plusieurs étapes) est utilisé pour élaborer de l'hexa-aluminate dense. Ce procédé relève du know à know du fabricant et n'est pas décrit dans la littérature. Dans ce procédé, les conditions sont plus proches de l'équilibre et conduisent à un matériau homogène.

I.4.3.2 Microstructure de l'hexa-aluminate de chaux dense ou poreux

Oliveira et al. ont étudié la microstructure des agrégats d'hexa-aluminate de chaux poreux. Elle se présente sous forme d'empilement de plaquettes avec des micropores disposés entre les cristaux. Cette microstructure est homogène avec une porosité interne élevée (typiquement 75%) et une taille moyenne des pores de 3-4 μm . Cette microporosité limite le transport de chaleur par rayonnement (mécanisme de transport principal à haute température), ce qui entraîne une faible conductivité thermique à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$)

[KOCKEGEY-LORENZ, 2005; OLIVEIRA, 2015].

La morphologie des grains de CA_6 montre une croissance préférentielle le long de leur plan de base. Lorsque le CA_6 est obtenu par frittage réactif, cette anisotropie de croissance cristalline explique une morphologie des grains en forme de plaque. En revanche, lorsque le CA_6 est synthétisé et broyé avant d'être pressé et fritté, les grains sont équiaxes [DOMINGUEZ, 2001].

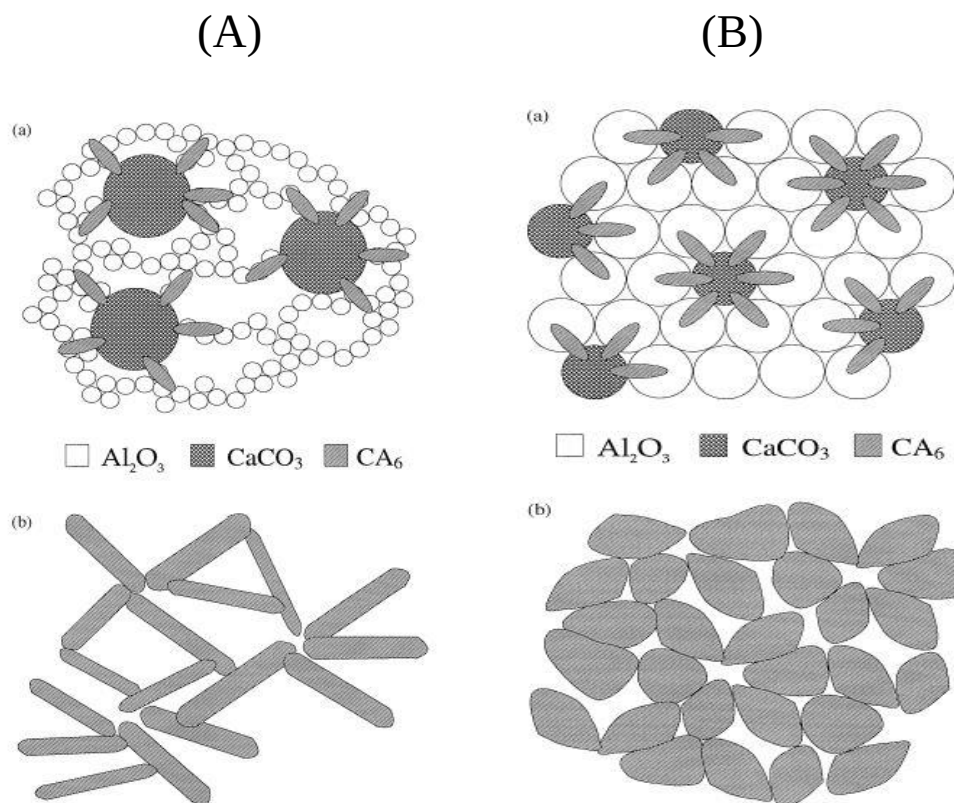


Figure I.4-3 (A) Représentation schématique de l'évolution de la texture des grains d'hexa-aluminate de chaux frittés après réaction lorsque les matières premières sont agglomérées.
(B) Représentation schématique de l'évolution de la texture des grains d'hexa-aluminate de chaux frittés après réaction lorsque les matières premières sont bien dispersées. [DOMINGUEZ, 2001]

Dominguez et al. ont étudié le mécanisme de formation et de croissance des grains de CA_6 à partir de poudres d'alumine et de carbonate de calcium dans le cas de poudres agglomérées et dispersées (Figure I.4-3(A) et (B)). Le di-aluminate de calcium se forme à partir de la réaction entre les matières premières. Puis, la nucléation de l'hibonite se produit aux interfaces dialuminate de calcium / alumine. L'état d'agglomération des matières premières limite le nombre de zones de contact entre l'alumine et le carbonate de calcium et donc entre l'alumine et le dialuminate de calcium, le nombre de germes CA_6 formés par unité de volume variant de la même manière. Au fur et à mesure que la réaction progresse, les grains d'hibonite se développent dans leur plan de base avec une orientation perpendiculairement à la surface où se produit la réaction. Cette croissance continue jusqu'à ce que les grains sous forme de plaquettes se touchent. Lorsque le nombre de grains par unité de volume est faible et lorsque la porosité de l'échantillon et la taille des pores est élevée (Figure I.4-3 (A)), les grains d'hibonite ont suffisamment d'espace pour se développer avec des rapports de forme élevés. Par ailleurs, lorsque les matières premières sont bien dispersées, les échantillons sont plus denses et ont de petits pores (Figure I.4-3 (B)) et les grains CA_6 retrouvent leur direction de croissance rapidement limitée par d'autres grains d'hibonite avant de pouvoir développer des rapports de forme élevés.

Salomao [SALOMAO, 2016; SALOMAO, 2018] a étudié également l'évolution de la microstructure et les réactions impliquées dans la formation in situ d'une structure poreuse de CA_6 , obtenu à partir d'alumine calcinée et de carbonate de calcium, précipitée chimiquement. La Figure I.4-4 montre une représentation schématique du mécanisme de formation de pores dans ce matériau.

Lors du traitement thermique entre 500°C et 900°C, la densification et le retrait volumétrique des particules lié à la réaction de décarbonatation du $CaCO_3$ n'augmentent pas de manière significative les niveaux de porosité des échantillons (figure b).

Au-delà de 900°C, les particules d' Al_2O_3 commencent à fritter et la densité augmente, les espaces occupés initialement par des particules de $CaCO_3$ -CaO sont devenus partiellement vides (figure c). On a une concentration importante de composés contenant du calcium aux interfaces (l'aluminate de calcium CA_2). La formation localisée de tels composés dans la partie interne des pores est due à la concentration élevée en ions Ca^{2+} à l'interface Al_2O_3 -CaO. En raison de la proximité des particules, l'inter-diffusion à l'état solide entre Al_2O_3 et CaO favorise la formation de ces aluminates à bas point de fusion.

La petite partie de la phase liquide formée est absorbée par la matrice environnante et libère la partie interne des pores (figure d).

Entre 1300°C et 1400°C, la phase liquide (dont la température théorique de liquidus est 1362°C) commence à dissoudre davantage de particules de la matrice (figures e, f). Par conséquent, la teneur en Al_2O_3 augmente dans la zone entourant les pores jusqu'à la conversion totale du système en CA_6 à 1400°C et à 1500°C.

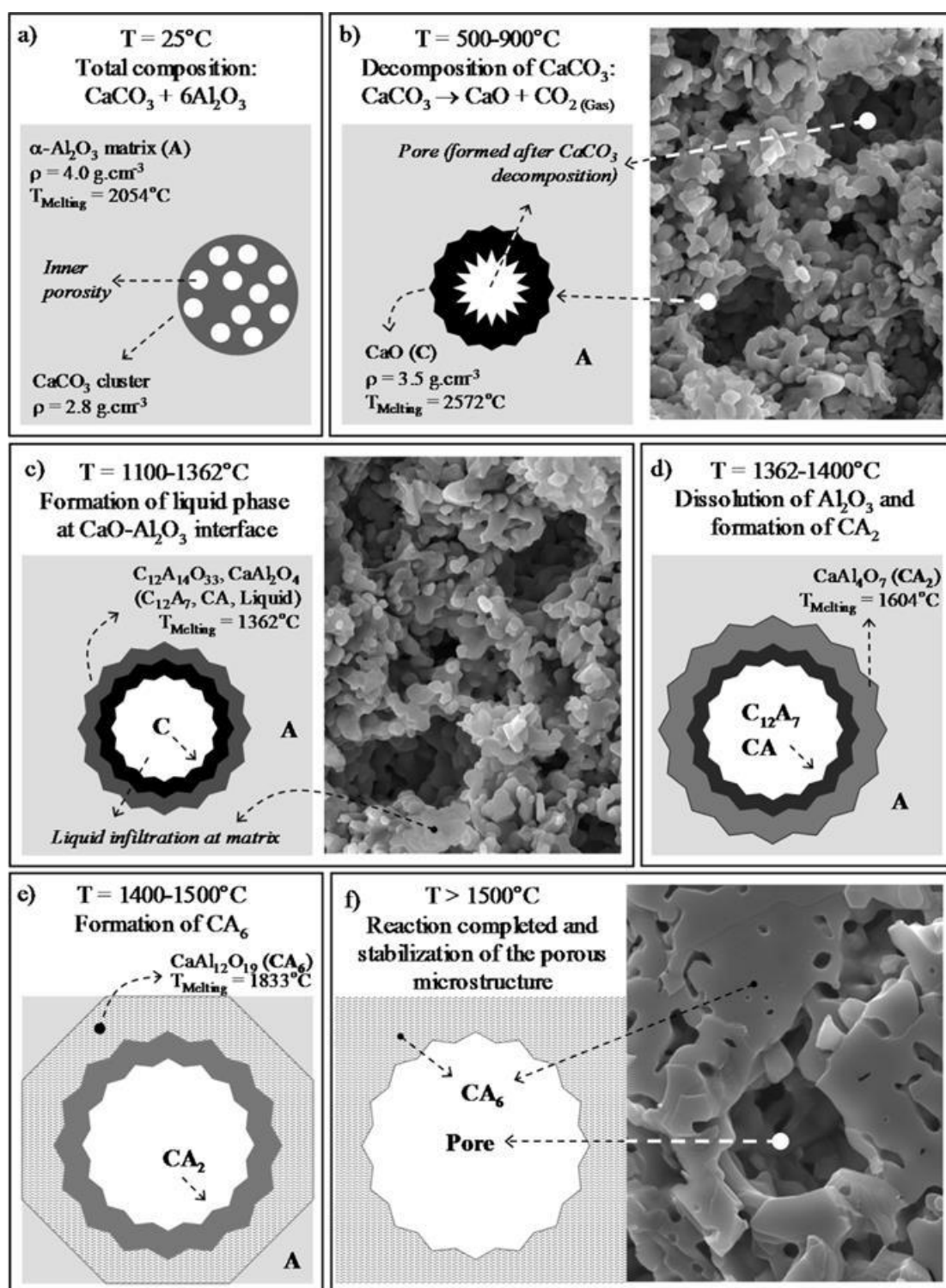


Figure I.4-4 Une représentation schématique du mécanisme de formation de pores du système $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.
 [SALOMAO, 2016]

I.4.3.3 Elaboration de l'hexa-aluminate de chaux à l'échelle industrielle

Deux matières premières à base d'hexa-aluminate de chaux (CA_6) ont été élaborées et sont produites par la société Almatiss (Allemagne). Elles sont disponibles sous forme d'aggrégats denses, de nom commercial «Bonite» et d'aggrégats isolants, super légers intitulés «SLA-92».

Ces deux matières premières sont utilisées avec succès dans diverses applications présentés ci-dessous.

Ces matières premières SLA-92 et Bonite sont composées d'environ 90 %m de CA_6 , avec la présence en faible quantité de corindon et des traces de dialuminate de calcium (CA_2). Les agrégats CA_6 ont une structure cristalline hexagonale, en forme de plaque. Le SLA-92 est une matière première extrêmement légère avec une porosité typiquement comprise entre 70 et 75%, la Bonite a une porosité beaucoup plus faible : 23%. Les propriétés de SLA-92 et de Bonite sont résumées dans le tableau I.4-1 [KOCKEGEY-LORENZ, 2005; SCHMIDTMEIER, 2012]

Tableau I.4-1 Propriétés minéralogiques et physico-chimiques des agrégats SLA-92 et Bonite

	SLA-92	Bonite (LD)
Composition minéralogique		
Phase principale	CA_6 (~ 90 %m)	CA_6 (~ 90 %m)
Phase secondaire	Corindon	Corindon
Analyse chimique		
Al_2O_3	91	91
CaO	8.5	7.7
Fe_2O_3	0.04	0.08
SiO_2	0.07	0.5
Na_2O	0.4	-
Fe_{mag}		0.01
Propriétés physique		
Masse volumique [g/cm^3]	0.8	2.8
Porosité ouverte [vol.-%]	70-75	23

Les propriétés clés du CA_6 , telles qu'une grande pureté chimique, une réfractarité et la résistance élevée aux chocs thermiques élevée, en font une matière première potentiellement intéressantes pour l'industrie des réfractaires par rapport à d'autres minéraux de densité similaire.

La faible conductivité thermique du SLA-92 ($1,6 g/cm^3$) dans une plage de températures élevées, supérieure à $1200^\circ C$ est particulièrement remarquable. Le mode d'élaboration et les procédés de fabrication de ces matières premières restent confidentiels.

I.4.4 Avantages de l'hexa-aluminate de chaux comme matières première réfractaires

L'hexa-aluminate de chaux présente des propriétés d'emploi intéressantes permettant d'apporter des solutions réfractaires face à des sollicitations variées :

- présence d'une atmosphère réductrice : H_2 /CO ;
- résistance aux alcalins ;
- résistance aux métaux ;
- tenue aux oxydes liquides.

Ce paragraphe décrit ces applications et les solutions développées.

I.4.4.1 Stabilité dans l'atmosphère H₂/CO

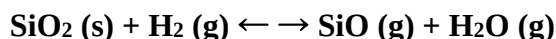
Certains procédés industriels fonctionnent sous des atmosphères réductrices qui nécessitent une attention particulière pour le choix des matériaux des garnissages réfractaires. C'est le cas de l'industrie chimique et l'industrie des hydrocarbures. Par exemple, le vaporeformage ou reformage à la vapeur est un procédé de production de gaz de synthèse (syngas) riche en hydrogène à partir d'hydrocarbures, principalement du méthane, en présence de vapeur d'eau. Les matériaux réfractaires sont en contact direct avec les gaz de synthèse à des températures élevées jusqu'à 1400°C sous les conditions réductrices (hydrogène, monoxyde de carbone). C'est également le cas des industries métallurgiques et céramiques. Les fours industriels, utilisés pour le traitement ou le frittage des métaux et le frittage des céramiques, fonctionnent sous atmosphère de gaz inertes (H₂/N₂) exigeant des revêtements réfractaires adaptés à ces environnements.

Des atmosphères réductrices peuvent également être générés dans des procédés de combustion pour la production de chaleur, par exemple des chaudières à lits fluidisés circulants (CFB).[SCHNABEL, 2011]

Les réfractaires devront résister à la corrosion gazeuse par l'hydrogène et le monoxyde de carbone selon des mécanismes réactionnels différents et associés.

➤ **Attaque par H₂**

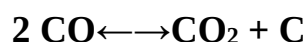
À des températures >1200°C, la silice présente sous différentes formes allotropiques (tridymite, cristobalite, quartz) ou associée à l'alumine sous la forme de silicate d'aluminium réagissent avec l'hydrogène selon la réaction suivante:



La réduction de la silice sous la forme de SiO(g) endommage les matériaux réfractaires en dégradant leurs propriétés mécaniques et physicochimiques, pouvant provoquer des défaillances prématurées du revêtement. En outre, le monoxyde de silicium (SiO) gazeux généré par la réduction de la silice sera acheminé en aval du réacteur, où il se condensera dans les zones de température plus basse, ce qui pourrait entraîner un encrassement des échangeurs de chaleur ou la contamination des produits élaborés.[SCHNABEL, 2011]

➤ **Résistance au monoxyde de carbone**

Une littérature abondante [BÜCHEL, 2005; BUHR, 2004; SCHNABEL, 2011; SCHNABEL, 2015] décrit la formation de dépôts catalytiques de carbone dans la porosité des matériaux réfractaires soumis à des atmosphères de CO. Le fer métallique, l'hématite ou la magnétite agissent comme des particules réactives catalytiques conduisant à ces dépôts de carbone à des températures relativement basses (entre 500 et 600°C) par décomposition du monoxyde de carbone selon la réaction inverse de Boudouard :



Le mécanisme de cette réaction catalytique vapeur-liquide-solide est complexe. Les oxydes de fer sont réduits en présence de CO. La cémentite Fe_3C se forme par une réaction de carburation. Des gouttelettes nanométriques liquides se forment et dissolvent le carbone jusqu'à sa limite à saturation. Du carbone structurellement organisé (sp^2) précipite sous différentes morphologies (nanotubes, nanofibres, coquilles, «bucky onions», ...) en fonction du ratio CO/H_2 .

La résistance au CO des réfractaires est habituellement améliorée par le choix des matières premières ayant une faible teneur en oxydes de fer et en augmentant la température de frittage. Notamment, les matières premières réfractaires de haute pureté, telles que l'alumine tabulaire ou l'alumine électro-fondue blanche, sont des agrégats appropriés pour la formulation de briques ou de bétons denses en raison de leurs faibles teneurs en silice et en Fe [KRAUSE, 2008]

L'hexa-aluminate de chaux est une alternative intéressante en raison de ses propriétés physico chimiques, de sa structure cristallographique et de sa pureté chimique. Des calculs thermodynamiques approfondis sur la stabilité thermochimique de l'hexa-aluminate de chaux ont été effectués en considérant une atmosphère typique pour des applications pétrochimiques (Tableau I.4-2).

Tableau I.4-2 Composition de gaz de synthèse typique [SCHNABEL, 2011]

Pression	Température	Composition du gaz [% vol]				
[hPa]	[°C]	H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2O
30 500	700-800	36.52	6.24	4.86	6.18	46.10

Il a été conclu que, sous atmosphère réductrice, les phases d'aluminate de calcium sont stables sur toute la plage de température. En présence de vapeur d'eau et avec une pression croissante, les plages de stabilité des phases CA ne changent pas au-dessus de 700°C. Au-dessous de 700°C, une légère transformation de phases est observée.

I.4.4.2 Résistance aux alcalins

De nombreuses applications à haute température telles que les fours de cimenterie, les incinérateurs, les hauts fourneaux et les fours de verrerie sont exposées à la corrosion par les alcalins. Les mécanismes sont globalement similaires pour l'ensemble de ces installations. Cependant, en fonction des composés alcalins et de la température dans une application donnée, la corrosion destructive progresse à des vitesses variables.

La corrosion peut se produire de deux manières :

- Une corrosion par les liquides : les cendres fondues ou des laitiers riches en alcalins sont directement en contact avec les réfractaires. Les alcalins modifient la physicochimie des liquides (températures de liquidus et solidus, viscosité, les limites de solubilités des composés réfractaires dans les liquides) ;
- Une corrosion par les gaz. À une certaine température, les alcalins présents dans les charges minérales (verres, mélanges d'oxydes et de sels,...) passent à l'état de vapeur.

Les composés gazeux diffusent, à une vitesse déterminée, dans la porosité ouverte du matériau perméable aux gaz du revêtement réfractaire. Un gradient de température existe dans la paroi réfractaire. Dans les zones de revêtement à basses températures, les composés gazeux alcalins se condensent sous la forme de liquides ou de solides, réagissent avec les phases du réfractaires et éventuellement se recristallisent, densifiant ainsi la structure poreuse du réfractaire.

Les différences de propriétés mécaniques et physiques (notamment l'évolution du module d'élasticité et celle de la dilatation thermique) entre le matériau d'origine et le matériau densifié se produisent. Les variations volumiques induites par des changements de phases conduiront également à un endommagement, voir des fissurations et dans les cas les plus extrêmes un éclatement du matériau, lorsque des variations de la température se produisent.

Ce mécanisme souvent désigné par « alkali bursting » est lié à la réaction des composés alcalins avec le matériau réfractaire. De nouvelles phases minérales au sein du système $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sont formées. La densité des produits de la réaction est inférieure à celle des phases originales dans les réfractaires. Cela conduit à une expansion de volume considérable.

Le corindon réagit avec les alcalins pour former une nouvelle phase «alumine- β » ($\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) donnant des augmentations de 26,4% pour KA11 et de 29,6% pour NA11. L'andalousite et la mullite forment des phases de silicate alcalin également de faible densité telles que la kalsilite (KAlSiO_4) ou la néphéline (NaAlSiO_4). [KOCKEGEY-LORENZ, 2005; SCHLEGEL, 2009; SCHNABEL, 2011]

La Figure I.4-5 montre la dégradation de bétons réfractaires ayant subi un mécanisme d'« alkali bursting » dans un incinérateur d'ordures ménagères.



Figure I.4-5 Endommagement et fissuration d'un garnissage réfractaire non façonné (béton) utilisé dans un incinérateur. [SCHNABEL, 2005]

La résistance de l'hexa-aluminate de chaux aux alcalins provient de la structure cristalline similaire à celle de l'alumine bêta « $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ». Les cations de grande taille Ca^{2+} sont positionnés entre les couches d'alumine (structure de type spinelle avec des positions vacantes). Les alcalins (Na^+ , K^+) peuvent être incorporés dans ces couches, sans changement significatif de volume.

Par conséquent, les réfractaires à base d'hexa-aluminate de chaux soumis à une attaque alcaline présentent une stabilité volumique beaucoup plus élevée que les réfractaires usuels à haute teneur en alumine.

La Figure I.4-6 présente les résultats d'un essai de corrosion en creuset d'un réfractaire à base d'hexa-aluminate de chaux et d'andalousite en présence de carbonate de potassium maintenu pendant 5 heures à 1100°C. Le creuset était de dimension 70×70×70 mm³ troué au centre (Ø 50 mm, profondeur 45 mm). Il était initialement précuit à 1000°C.

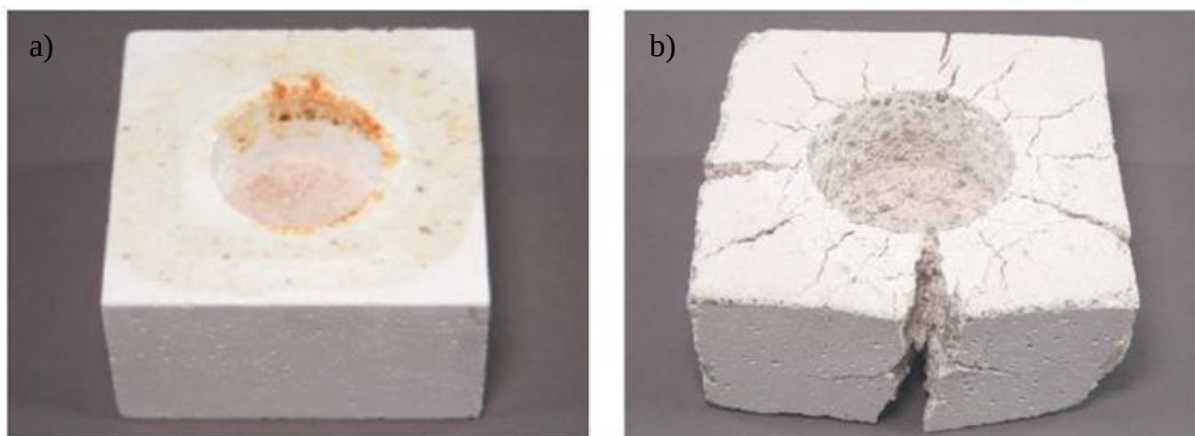


Figure I.4-6 Essais de corrosion en creuset rempli de carbonate de chaux K_2CO_3 - (a) Bonite, (b) Andalousite

Des calculs thermochimiques ont montré que dans des conditions fortement alcalines et à température élevée, l'hibonite peut former de l'alumine bêta ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Des tests de corrosion complémentaires effectués avec K_2CO_3 à 1250°C sur des matières premières d'hexa-aluminate de chaux microporeux (SLA 92-Almatis) ont confirmés ces calculs. L'hibonite se décompose et l'alumine bêta et le dialuminate de calcium se forment. On constate une faible densité de fissures. Cela s'explique par le fait que dans les réfractaires à l'hexa-aluminate de chaux, la formation de $K_2O.11Al_2O_3$ et $Na_2O.11Al_2O_3$ ne conduisent pas à une nouvelle structure cristalline, l'hexa-aluminate de chaux appartenant à la même famille de structures cristallines. [KOCKEGEY-LORENZ, 2005; VAN GARSEL, 1998]

I.4.4.3 Résistance aux métaux

Les réfractaires utilisés habituellement dans l'industrie de l'aluminium sont des matériaux aluminosilicates à haute teneur en alumine à base d'agrégats de chamotte d'argile, d'andalousite ou de bauxite.

Ils subissent des sollicitations variées :

- Un niveau de température élevé. Par exemple, dans les fours de fusion, utilisés pour refusion des alliages d'aluminium, les matériaux réfractaires doivent résister à des températures pouvant atteindre facilement 1100°C ;
- Des réactions de corrosion. Des fluidifiants (des sels alcalins, tels que des chlorures et des fluorures de sodium et de potassium), peuvent également être ajoutés au cours des traitements métallurgiques pour favoriser la fusion et l'élimination des oxydes solidifiés par l'oxydation de l'aluminium au contact de l'atmosphère. Le revêtement réfractaire doit résister aux attaques chimiques accrues de ces composants ;

- Le phénomène de « corindonnage » rencontré avec l'aluminium et ses alliages. La formation de corindon adhérent à l'interface aluminium liquide/réfractaire par oxydation de l'aluminium est le principal contributeur aux dommages réfractaires. Cette formation de corindon est un problème majeur dans les fours d'aluminium.

Les avantages de réfractaires à base d'hexa-aluminate de chaux ont été décrits dans la littérature scientifique et technique.

- L'article de A. Buhr et al. "A new material alternative for refractory innovations," compare les propriétés d'emploi des réfractaires classiques à haute teneur en alumine et celles des réfractaires à base d'hexa-aluminate de chaux [BUHR, 2004].
- au contact de l'aluminium, l'hexa-aluminate de chaux présente une stabilité thermochimique (déterminée en comparant les enthalpies libres de formation) plus élevée que celle de la mullite ou la silice [CRIADO, 1991].

Des essais de laboratoire effectués au « Corus Research Center d'IJmuiden » ont montré que au contact de l'aluminium à des températures élevées pouvant atteindre 1400°C, l'hexa-aluminate de chaux présente une résistance en service comparable à celle d'un réfractaire de bauxite dopé au sulfate de baryum (qui a des propriétés antimouillantes).

Dans le cadre d'un projet de recherche [XINGBO LIU, 2009] soutenu par le département de l'énergie des États-Unis, l'hexa-aluminate de chaux a été testé en comparaison avec d'autres matières premières comme nouveau matériau réfractaire pour les fours à aluminium. Il a été conclu que l'hexa-aluminate de chaux (Bonite) est supérieure aux matières premières traditionnelles du type bauxite. Aucune infiltration de métal n'a été observée. Cette étude a mis en évidence un autre avantage de l'hexa-aluminate de chaux. En comparaison avec les matériaux réfractaires traditionnels, la faible conductivité thermique de l'hexa-aluminate de chaux augmente l'efficacité énergétique d'un four pour une même épaisseur de revêtement.

I.4.4.4 Résistance aux oxydes liquides

Face aux oxydes liquides, l'hexa-aluminate de chaux a montré aussi des avantages notamment dans le domaine de la métallurgie [BÜCHEL, 2005; BUHR, 2004; SCHNABEL, 2011]. En effet, cette matière première présente une faible solubilité dans l'acier en fusion en limitant la corrosion du revêtement réfractaire. De plus, l'hexa-aluminate de chaux offre un effet anti-mouillage pour l'aluminium fondu, analogue au sulfate de baryum, mais avec une stabilité thermique supérieure.[ÉNTIN, 2006]

Schnabel et al. [SCHNABEL, 2015] ont testé la résistance face au laitier, d'un béton de bonite à basse teneur en ciment (LC) et ils l'ont comparé avec des réfractaires (briques) de bauxite, d'andalousite et de forstérite.

L'essai a été effectué dans un four à induction au DIFK/Bonn. Les échantillons de briques ont été coupés, tandis que le béton de bonite-LC a été moulée avec 6,5% d'eau, séché à 110°C/pendant 24h et précuit à 1000°C pendant 5h avant d'être installé. Les échantillons étaient soumis simultanément à 15 kg d'acier ST52 sous une atmosphère oxydante (air). Après avoir atteint la température d'essai de 1600°C, 750 g d'un laitier synthétique d'aluminate de calcium a été ajouté. La composition du laitier est présentée dans Tableau I.4-3.

Tableau I.4-3 Composition du laitier

Composants	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO
[%m]	41.5	38.5	5	5	6	4

La Figure I.4-7 montre le résultat de l'essai de corrosion sur les échantillons.

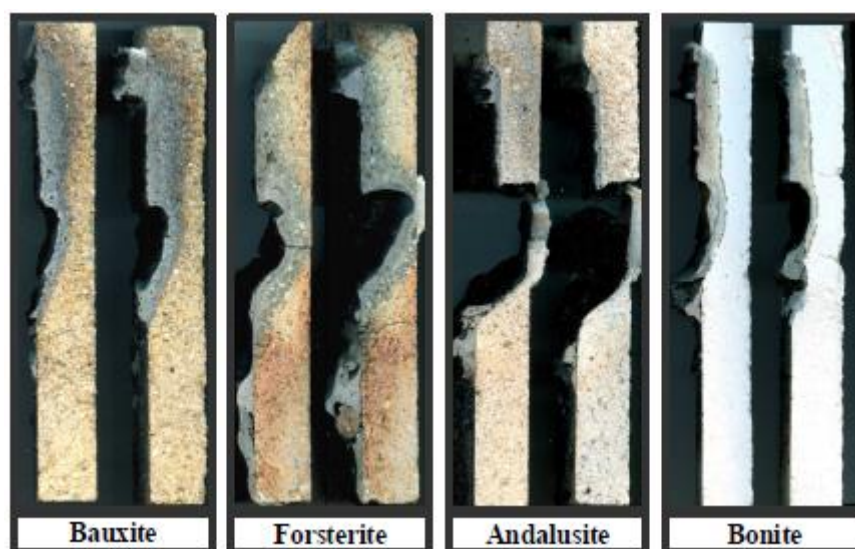


Figure I.4-7 Echantillons après corrosion ; Rapport CaO/Al₂O₃=1
(Four à induction, 1600°C / 2h) [SCHNABEL, 2015]

L'andalousite a été attaquée. Le taux d'usure de la brique en andalousite dans l'essai au laitier est de 12 mm/h alors que dans le cas de la brique en bauxite, il est de 4,6 mm/h.

Cependant, la brique de bauxite est profondément infiltrée par les laitiers, ce qui a entraîné la formation de fissures parallèles à la surface attaquée. Le béton à base de bonite-LC s'est mieux comporté avec peu d'infiltration de laitier, pas de fissuration. Le taux d'usure est le plus faible : 3,2 mm/h.

I.4.5 Quelques applications industrielles de l'hexa-aluminate de chaux

Actuellement, l'utilisation de l'hexa-aluminate de chaux comme matière première réfractaire est limitée à quelques applications industrielles : la sidérurgie, l'industrie pétrochimie, la verrerie. Cela s'explique essentiellement par :

- Le cout élevé de ces matières premières ;
- Les difficultés d'élaboration ;
- Un nombre très limité de fabriquant (Almatis).

I.4.5.1 Applications de l'hexa-aluminate de chaux dans la sidérurgie

L'industrie sidérurgique est l'une des principales consommatrices de réfractaires. Elle est aussi le moteur des principales innovations dans le domaine des réfractaires.

Depuis plusieurs années, le remplacement des fibres céramiques réfractaires (FCR), classées comme cancérogènes probables est un sujet d'importance concernant les installations de

préchauffage des poches à acier et les fours de réchauffage des laminoirs à chaud [KOCKEGEY-LORENZ, 2005]. Des réfractaires isolants à base d'hexa-aluminate de chaux ont été développés pour répondre à ces besoins. Quelques exemples sont cités ci-dessous.

➤ **Couvercles pour préchauffage des poches**

Duhamel et Verrelle [DUHAMEL, 2000] ont développés une nouvelle conception de garnissage réfractaire de couvercles pour le préchauffage des poches à acier (aciérie de Dunkerque). Les objectifs visés étaient :

- Supprimer les inconvénients dus à la manipulation, à l'installation et à l'enlèvement des fibres céramiques réfractaires ;
- Augmenter significativement la durée de vie des réfractaires des couvercles de poche et donc la disponibilité des installations.

Les enjeux concernaient à la fois les aspects HSE (hygiène, sécurité, environnement) et économiques (coûts supplémentaires liés à la démolition des revêtements constitués de fibres céramiques réfractaires et à l'élimination des déchets de fibres conformément à la législation environnementale [KOCKEGEY-LORENZ, 2005]). L'hexa-aluminate de chaux CA_6 utilisé comme matière première isolante s'est avéré la solution pour atteindre ces objectifs. La Figure I.4-8 montre l'aspect du revêtement réfractaire d'un couvercle de poche après 12 mois d'utilisation. Les revêtements ont montré une durée de vie exceptionnelle de 3 ans sans réparation intermédiaire.



Figure I.4-8 Revêtement réfractaire à base d'hexa-aluminate de chaux du préchauffeur à poche après 12 mois d'utilisation sans aucune réparation

➤ **Fours de réchauffage en acier**

Wuthnow et al. [WUTHNOW, 2004] présentent des résultats industriels concernant les matériaux réfractaires d'isolation dans les fours de réchauffage de produits sidérurgiques chez Hoesch Hohenlimburg et Thyssen Krupp Stahl AG, Bochum. La diversité des nuances d'acier produites dans ces usines nécessite des variations nombreuses et rapides de la température du four en cours de production. Ces aciéries utilisent des fours à brames pour réchauffer l'acier avant laminage dans des plages de température allant de 1080°C à 1350°C. Le matériau à base d'hexa-aluminate de chaux CA_6 a été testé dans trois applications: des formes préfabriquées

pour l'isolation des traverses du four en remplacement des fibres céramiques réfractaires, un produit de gunitage à base d'agréats légers pour les réparations de briques et des formes préfabriquées pour la voute du four en remplacement de briques isolantes à haute teneur en alumine. La résistance aux chocs thermiques du revêtement réfractaire était la propriété recherchée en raison des changements fréquents de température du procédé, en particulier pendant les périodes de maintenance annuelles ou semestrielles avec un refroidissement complet de 1300°C à la température ambiante. Les formes préfabriquées à base de CA_6 pour les voutes des fours (voir Figure I.4-9) ont été utilisées en comparaison avec les briques isolantes standard ASTM classe 30, couramment utilisées, qui présentent généralement un écaillage important après 18 mois d'utilisation. Les formes préfabriquées (densité apparente à 1,12 g/cm³) ont des performances meilleures que les briques isolantes à haute teneur en alumine (densité apparente à 1,08 g/cm³), qu'il s'agisse de la résistance aux chocs thermiques et de l'isolation thermique. Le matériau à base de CA_6 a été testé avec succès pour une période de plus de 3 ans.



Figure I.4-9 Formes préfabriquées microporeuses pour voute de four

➤ Applications dans l'industrie pétrochimique

Les propriétés recherchées des réfractaires pour les applications pétrochimiques sont :

- la stabilité thermochimique des oxydes réfractaires en contact d'atmosphères réductrices ;
- la résistance à l'attaque par le monoxyde de carbone ;
- la résistance à l'abrasion.

Les oxydes thermodynamiquement peu stables comme la silice (SiO_2) peuvent être réduits par les gaz en SiO gazeux, qui se condensent ensuite dans les échangeurs thermiques, réduisant l'efficacité thermique des unités pétrochimiques. En raison de la décomposition de la silice, la résistance mécanique du revêtement réfractaire diminue et la porosité augmente [KOCKEGEY-LORENZ, 2005]. L'attaque par l'hydrogène est discutée en détail par Tassot et al. [TASSOT, 2001]. L'hexa-aluminate de chaux fournit une alternative intéressante à l'alumine globulaire pour les matériaux isolants de haute pureté, qui sont stables même dans des conditions réductrices sévères. Les matériaux d'alumine globulaires ont une conductivité

thermique d'environ 1 W/mK, qui augmente avec la température. Les matériaux à base de CA_6 ont une faible conductivité thermique stable d'environ 0,4 W/mK sur toute la plage de température. Dans une étude récente du DIFK / Bonn, l'hexa-aluminate de chaux a été classée en classe A pour la résistance au CO après pré-cuisson de 540°C et classe B après pré-cuisson de 1095°C selon la norme ASTM C 228. Les matériaux à base de CA_6 sont utilisés avec succès pour des applications pétrochimiques, mais la littérature est très limitée sur le sujet.

➤ **Application dans l'industrie céramique**

De nos jours, les cycles de cuisson des céramiques sont très rapides, par exemple d'environ 60 minutes pour les carreaux de céramique avec une température maximale de 1140°C, ou 300 minutes pour la porcelaine avec une température maximale de 1400°C.

Souvent, les fours sont arrêtés pendant les week-ends, ce qui constitue un défi supplémentaire en ce qui concerne la résistance aux chocs thermiques des revêtements réfractaires.

En 1999, Stainer et Kremer [STAINER, 1999] ont envisagé l'utilisation d'un nouveau agrégat d'hexa-aluminate de chaux microporeux SLA-92 pour les réfractaires utilisés dans les fours de traitement thermique de la céramique. Le critère de sélection clé était l'excellente résistance aux chocs thermiques, condition à satisfaire à des températures allant jusqu'à 1450°C.

Overhoff et al. [OVERHOFF, 2005] rapportent des essais, couronnés de succès, avec un matériau isolant à base de SLA-92 utilisé pour les briques des murs d'un four à rouleaux de l'industrie de la porcelaine. Le matériau a été identifié comme une alternative très intéressante aux briques légères à base de corindon, qui ont une densité beaucoup plus élevée et une conductivité thermique également plus élevée. L'excellente résistance aux chocs thermiques a permis la production de composants réfractaires très complexes et de grande taille.

La Figure I.4-10 montre une application dans un four à rouleaux en utilisant des formes préfabriquées similaires à comme des briques de grande taille. Après 16 mois d'utilisation, le mur est toujours en excellent état.



Figure I.4-10 Surface d'un four à rouleaux couverte avec des formes préfabriquées

Références

- [ARVELAKIS, 2010]. "Rheology of fly ashes from coal and biomass co-combustion." *Fuel* **89**(10): 3132-3140.
- [BALLAND, 2016]. Gazéification de biomasse en lit fluidisé : Etude phénoménologique de l'agglomération liée à la fusion des cendres, Université d'Orléans.
- [BENNETT, 2007]. Issues impacting refractory service life in biomass/waste gasification. NACE, International Corrosion Conference Series.
- [BLOND, 2007]. "Effect of Slag Impregnation on Thermal Degradations in Refractories." *The American Ceramic Society* **90**: 154-162.
- [BORIS, 2017]. "Study of alkali resistance of refractory materials used in boilers operating on wood fuel." *Refractories and Industrial Ceramics* **57**(6): 651-654.
- [BÜCHEL, 2005]. "Alkali- and CO-resistance of dense calcium hexaaluminate Bonite." 48th International Colloquium on Refractories Proceedings: 208 - 214.
- [BUHR, 2004]. "A new material alternative for refractory innovations." 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany: 205 - 210.
- [CINIBULK, 1996]. "Textured magnetoplumbite fiber matrix interphase derived from sol-gel fiber coatings." *Journal of American Ceramic Society* **79**: 1233-1246.
- [CRIADO, 1991]. "Calcium hexaluminate as refractory material." UNITECR 91, Aachen, Germany: 403-407.
- [DOMINGUEZ, 2001]. "Microstructure development in calcium hexaaluminate." *Journal of the European Ceramic Society* **21**: 381-387.
- [DUHAMEL, 2000]. "Developments in the Refractory Design of Lids for Ladle Preheating in Dunkirk Steelworks." *The Refractories Engineer, Journal of the Institute of Refractories Engineers*,: 29-33.
- [ÉNTIN, 2006]. "NEW REFRACTORY MATERIALS FOR THE ALUMINUM INDUSTRY." *Refractories and Industrial Ceramics* **47**: 109 – 111.
- [EUSTATHOPOULOS, 1999] Wettability at High Temperature.
- [FANTOZZI, 2011] Science & Technologies Céramiques.
- [FILONENKO, 1949]. "Geksaalyuminat izvesti v sisteme CaO-Al₂O₃-SiO₂." *Doklady Akademii Nauk SSSR* **66**: 673-676.
- [FROMENT, 2013]. "Thermodynamic equilibrium calculations of the volatilization and condensation of inorganics during wood gasification." *Fuel* **107**: 269-281.

- [HALLSTEDT, 1990]. "Assessment of the CaO-Al₂O₃ system." J. Am. Ceram. Soc **73**: 15-23.
- [JEREBSOV, 2001]. "Phase diagram of CaO–Al₂O₃ system." Ceramics International **27**: 25-28.
- [JONES, 2007]. "An investigation of the thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion." Proceedings of the Combustion Institute **31**(2): 1955-1963.
- [KOCKEGEY-LORENZ, 2005]. "Industrial application experience with microporous calcium hexaluminate insulating material SLA-92." 48. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany: 66–70.
- [KRAUSE, 2008]. "The predictability of CO resistance of refractory materials by state-of-the-art test methods." Interceram 176–180.
- [LAGERQVIST, 1937]. "Röntgenuntersuchung der System CaO-Al₂O₃ und SrO-Al₂O₃." Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **234**: 1-16.
- [LIANMING LI, 2012]. "Study on the Deposits Derived from a Biomass Circulating Fluidized-Bed Boiler." Energy Fuels **26**: 6008–6014.
- [MA, 2011]. "Krotite, CaAl₂O₄, a new refractory mineral from the NWA 1934 meteorite." American Mineralogist **96**: 709–715.
- [NA LI, 2017]. "High-Temperature Corrosion of Refractory Materials in Biomass and Waste Combustion: Method Development and Tests with Alumina Refractory Exposed to a K₂CO₃–KCl Mixture." Energy Fuels **31**: 10046-10054.
- [NIU, 2016]. "Experimental evaluation of additives and K₂O–SiO₂–Al₂O₃ diagrams on high-temperature silicate melt-induced slagging during biomass combustion." Fuel **179**: 52-59.
- [OLIVEIRA, 2015]. "Production of porous ceramic material using different sources of alumina and calcia." Revista Matéria **20**: 739 – 746.
- [ONILLON, 1980]. "Hydrodynamique et physico-chimie de l'attaque des réfractaires industriels par les laitiers sidérurgiques. Part I & II." Bull. Soc.Française de Céram. **3** ([12]): 128-129.
- [OVERHOFF, 2005]. "New Microporous Materials for Use in Modern Firing Plants."
- [POIRIER, 2008]. "Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides." Journal of the European Ceramic Society **28**: 1557-1568.
- [POIRIER, 2011]. "Corrosion des céramiques." Techniques de l'Ingénieur **COR 401**.
- [POIRIER, 2014]. "Céramiques réfractaires." Techniques de l'ingenieur **N4**: 804.

- [RANKIN, 1915]. "Ternary system CaO-Al₂O₃-SiO₂." The American Journal of Science **39**: 1-79.
- [RAU, 2010]. "CFB Refractory Improvements for Biomass Co-Firing." Power Engineering **7**: 36-44.
- [RECORD, 2016]. "Valorisation des cendres issues de la combustion de biomasse." Revue des gisements et des procédés associés **n°14-0913/1A**: 91.
- [SALOMAO, 2016]. "Mechanism of pore generation in calcium hexaaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates." Journal of the European Ceramic Society **36**: 4225-4235.
- [SALOMAO, 2018]. "Effects of the initial CaO-Al₂O₃ ratio on the microstructure development and mechanical properties of porous calcium hexaluminate." Ceramics International.
- [SANCHEZ-HERENCIA, 2000]. "Fracture behavior of alumina-calcium hexaaluminate composites obtained by colloidal processing." Journal of the European Ceramic Society **20**: 2575-2583.
- [SCHLEGEL, 2009]. "Auswertung von Phasendiagrammen hinsichtlich der Alkalikorrosionsbeständigkeit feuerfester Baustoffe Teil 1." Keramische Zeitschrift **2-3**: 94-97.
- [SCHMIDTMEIER, 2012]. "Material design for new insulating lining concepts." Proceedings of the 55th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany: 156-159.
- [SCHNABEL, 2005]. "Innovative refractory monolithic solutions for incinerators." 48. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany.
- [SCHNABEL, 2011]. "Advantages of calcium hexaaluminate in a corrosive environment." Refractories Worldforum **3**: 87-94.
- [SCHNABEL, 2015]. "Advantages of Dense Calcium Hexaluminate Aggregates Bonite and Bonite LD for Back Lining in Steel Ladles." THE REFRACTORIES ENGINEER.
- [SEGGIANI, 1999]. "Empirical correlations of the ash fusion temperatures and temperature of critical viscosity for coal and biomass ashes." Fuel **78(9)**: 1121-1125.
- [SHEPHERD, 1909]. "Binary systems of alumina with silica, lime and magnesia." The American Journal of Science **28**: 293-233.
- [STAINER, 1999]. "Calcium Hexaluminate Products, Development and Application in the High Temperature Industry." UNITECR '99 Congress: 187.
- [TASSOT, 2001]. "The Influence of Reducing Atmospheres on Monolithic Refractory Linings for Petrochemical Service." UNITECR '01: 858-871.

[THOMAS HAINSCHWANG, 2010]. "Hibonite: A new Gem mineral from Myanmar." *Gems and Gemology* **46**(2): 135-138.

[VAN GARSEL, 1998]. "New insulating raw material for high temperature application." *Proceedings of the 41th International Colloquium on Refractories, Aachen , Germany*: 122-128.

[VARGAS, 2001]. "Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates." *Progress in Energy and Combustion Science* **27**(3).

[VISSER, 2008]. "Biomass Ash-Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in FBC." *J. Energy Resour. Technol* **130**: 011801–011801.

[WERKELIN, 2010]. "Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels." *Fuel* **89**(2): 481-493.

[WUTHNOW, 2004]. "Experiences with Microporous Calcium Hexaluminate Insulating Materials in Steel Reheating Furnaces at Hoesch Hohenlimburg and Thyssen Krupp Stahl AG Bochum." *47th Colloquium on Refractories, Aachen*: 198-204.

[XINGBO LIU, 2009]. "Multifunctional Metallic and Refractory Materials for Energy Efficient Handling of Molten Metals." *FINAL TECHNICAL REPORT*.

[ZHANG, 2000]. "Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion." *International Materials Reviews* **45**: 41-58.

Chapitre 2

Chapitre II. Matériaux et Méthodes

II.1. Synthèse et caractérisation des réactifs et des laitiers	II-2
II.1.1 Caractérisation des grains réfractaires d'hexa-aluminate de chaux.....	II-2
II.1.1.1 Analyse chimique	II-2
II.1.1.2 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB).....	II-3
II.1.2 Détermination des phases cristallines et des paramètres de maille par diffraction des rayons X (DRX).....	II-3
II.1.2.1 Identification des phases cristallines	II-3
II.1.2.2 Composition minéralogique des poudres d'hexa-aluminate de chaux.....	II-5
II.1.2.3 Détermination des paramètres de maille en température.....	II-6
II.1.2.4 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	II-10
II.1.2.5 Caractérisation de la porosité par isotherme d'absorption	II-11
II.1.2.6 Densité	II-12
II.1.2.7 Granulométrie	II-12
II.1.2.8 Dilatométrie	II-13
II.1.3 Elaboration et caractérisation des laitiers	II-14
II.1.4 Elaboration de bétons réfractaires	II-17
II.2. Présentation des essais de corrosion	II-20
II.2.1 Présentation des essais de corrosion ex situ sur des mélanges grains réfractaires /laitier	II-21
II.2.2 Présentation des essais de corrosion sur les mélanges grains réfractaire /alcalins .	II-22
II.2.3 Présentation des essais de corrosion sur les bétons réfractaires	II-24

Résumé

Ce chapitre porte sur les matériaux et les méthodes qui sont mis en œuvre dans ce travail de thèse. Il comporte trois sous chapitres.

La première partie traite la synthèse et la caractérisation des réactifs et des laitiers utilisés dans les essais de laboratoire. La seconde partie concerne les essais de corrosion « ex situ » : les échantillons post mortem sont examinés après l'essai.

La troisième partie a pour objet de décrire les techniques de caractérisation des matériaux corrodés. La microstructure des grains réfractaires et l'observation des phases obtenues après corrosion sont essentiellement étudiées par la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) et la technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour l'identification et la quantification des produits de corrosion ; le principe et la méthode de quantification des phases à température ambiante (ex situ) seront décrits en détail dans ce manuscrit.

II.1. Synthèse et caractérisation des réactifs et des laitiers

II.1.1 Caractérisation des grains réfractaires d'hexa-aluminate de chaux

Deux matériaux d'hexa-aluminate de chaux ont été caractérisés :

- Un matériau de référence élaboré dans des conditions de laboratoire, dont la composition est proche de la composition théorique (91.6 %m Al_2O_3 ; 8.4 %m CaO). Ce matériau nous a été fourni par la société Imerys aluminates.
- Un matériau industriel, de nom commercial Bonite, fourni par la société Almatiss avec deux granulométries différentes (0 - 45 μm et 0 - 63 μm).

II.1.1.1 Analyse chimique

Les compositions chimiques des échantillons ont été déterminées par fluorescence X (appareil SHIMADZU EDX 720).

L'hexa-aluminate de référence est composé de 91,36 %m d'alumine et de 8,47 %m de chaux, Il contient uniquement 0,17 %m de phases secondaires dont 0,03 %m de SiO_2 et des traces d'autres impuretés.

L'hexa-aluminate industriel élaborée par Almatiss est composé de 91 %m d'alumine et 7,6 %m de chaux. Il contient des impuretés en plus grande quantité (0,99 %m). La teneur en silice se situe entre 0,9 %m (données fournisseur) et 1,5 %m (analyse CEMHTI) voir Tableau II.1-1.

Tableau II.1-1 Composition chimique des différentes poudres d'hexa-aluminate de chaux

Oxydes	CA ₆ référence	CA ₆ industriel 45 μm *	CA ₆ industriel 63 μm *	CA ₆ Données Almatiss	CA ₆ Théorique
	[%m]	[%m]	[%m]	[%m]	[%m]
Al_2O_3	91,36	89,40	89,70	91	91,6
CaO	8,47	9,10	8,74	7,6	8,4
SiO_2	0,03	1,5	1,48	0,9	-
TiO_2	0,02	0,05	0,04	-	-
F_2O_3	0,03	0,01	0,01	0,09	-
MgO	0,04	0,03	0,03	-	-
Na_2O	0,05	< 0,01	< 0,01	-	-

* La fluorescence X (FX) effectuée au laboratoire CEMHTI

II.1.1.2 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure des grains a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, Hitachi 4500, OXFORD) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). La Figure II.1-1 montre que les grains de référence CA_6 présente une morphologie sous la forme de plaquettes. Les grains de CA_6 Almatiss se présentent également sous la forme de plaquettes. Cependant les cristaux ont une surface beaucoup plus irrégulière (Figure II.1-2).

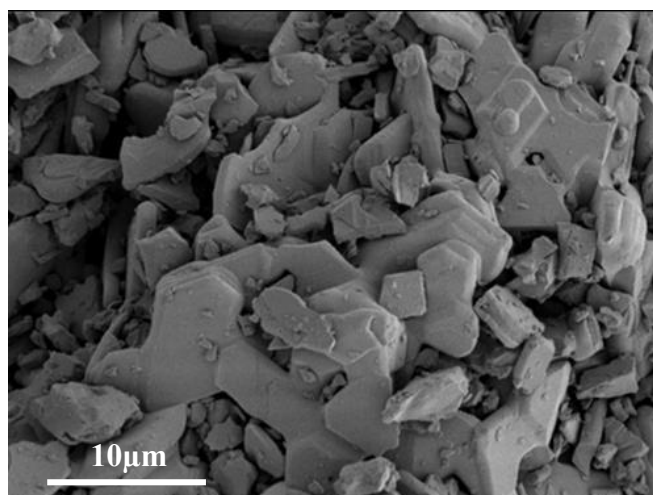


Figure II.1-1 Micrographies MEB de CA_6 référence

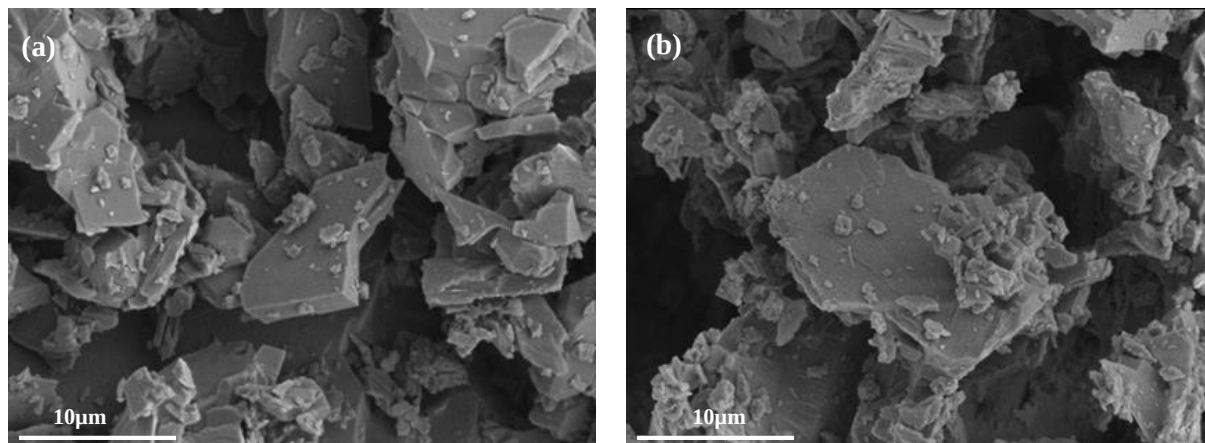


Figure II.1-2 Micrographies MEB de CA_6 industriel (a) 45 µm (b) 63 µm

II.1.2 Détermination des phases cristallines et des paramètres de maille par diffraction des rayons X (DRX)

II.1.2.1 Identification des phases cristallines

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été enregistrés sur un diffractomètre D8 Advance Bruker. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) entre 15 et 80° (2θ) par incréments de 0,02° ;
- rayonnement CuK filtré au Ni ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ;

- fente primaire de Soler de $2,5^\circ$ entre le tube à rayons X et la fente de divergence fixe de 0,6 mm. Une fente de 6 mm a été placée après l'échantillon, suivie d'un système de fentes de Soler secondaires de $2,5^\circ$;
- tube à rayons X fonctionnant à 40 kV et à 40 mA.

La Figure II.1-3 montre le diffractogramme de CA_6 de référence. Une seule phase cristalline est identifiée : l'hexa-aluminate de chaux CA_6 .

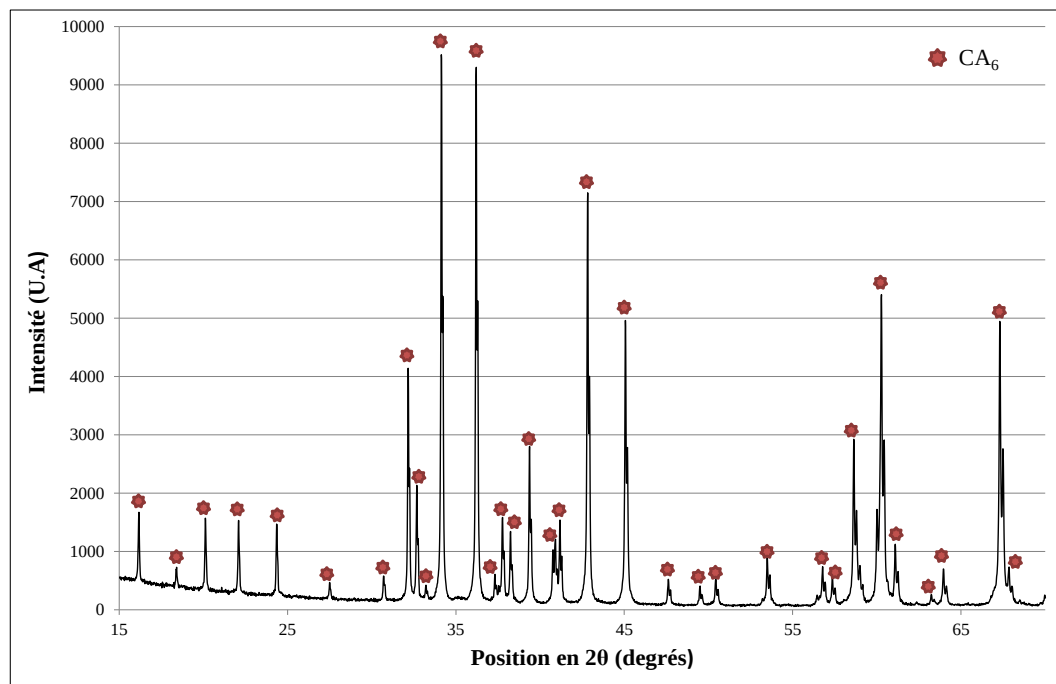


Figure II.1-3 Diffractogramme de la poudre référence d'hexa-aluminate de chaux

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons industriels (de granulométrie à $45\ \mu\text{m}$ et $63\ \mu\text{m}$) sont présentés aux Figure II.1-4 et Figure II.1-5 . Par rapport au matériau de référence, il existe trois phases supplémentaires :

- la Grossite CaAl_4O_7 , de structure **monoclinique** ;
- le Corindon Al_2O_3 , de structure **rhomboédrique** ;
- l'hexa-aluminate- β ($\text{Ca}_{1+x}\text{Al}_{22}\text{O}_{34+y}$), de structure **hexagonale**.

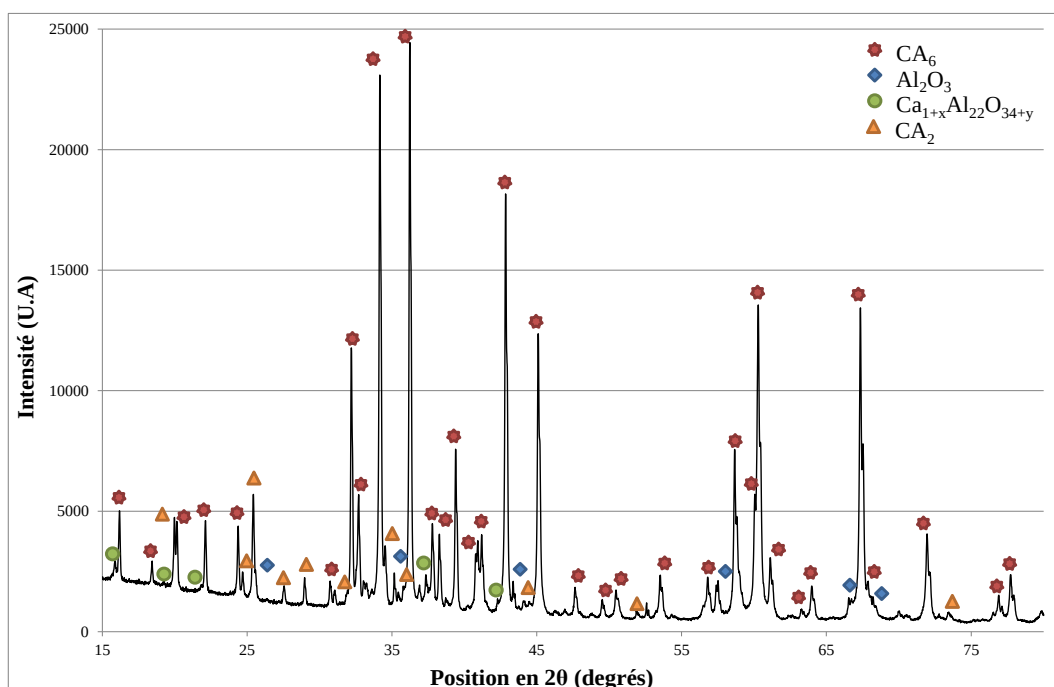


Figure II.1-4 Diffractogramme de la poudre industrielle de granulométrie à 45 μm

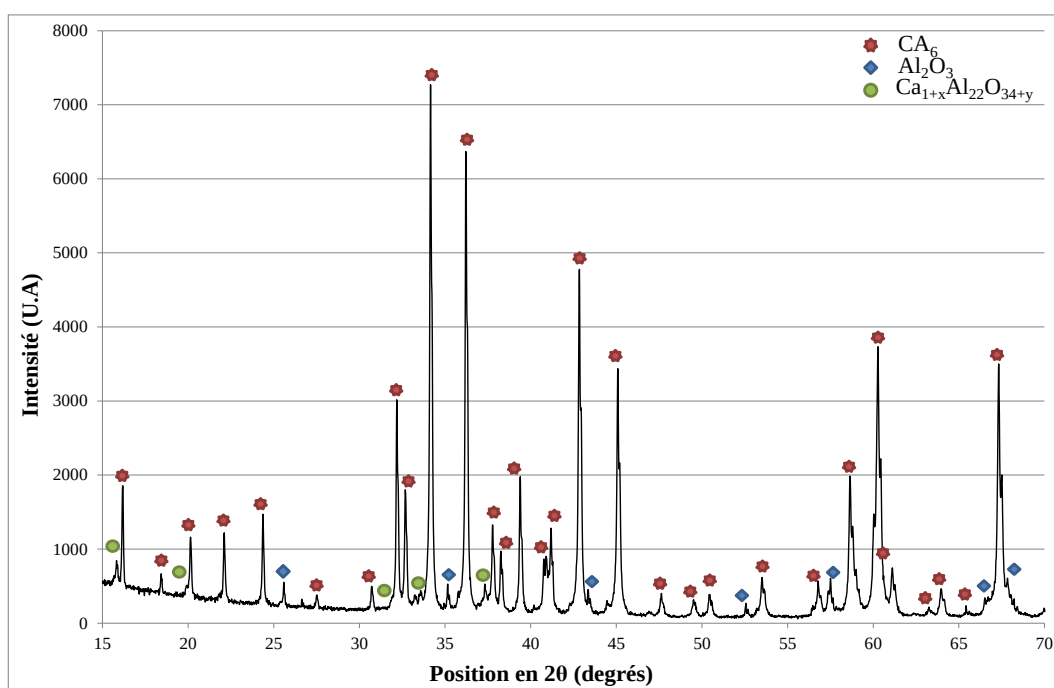


Figure II.1-5 Diffractogramme de la poudre industrielle de granulométrie à 63 μm

II.1.2.2 Composition minéralogique des poudres d'hexa-aluminate de chaux

La composition minéralogique des poudres d'hexa-aluminate de chaux a été quantifiée à l'aide de données de diffraction des rayons X utilisant le raffinement de Rietveld (Tableau II.1-2).

Tableau II.1-2 Quantification de phase des matières premières d'hexa-aluminate de chaux (%m)

	Corindon	Hibonite	Grossite	Hexa-aluminate-β
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}\cdot6\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_{1+x}\text{Al}_{22}\text{O}_{34+y}$
CA ₆ référence		100		
CA ₆ - 45	2,5	88,7	6,7	2,1
CA ₆ - 63	1,8	95,3		2,9

Il est à noter que :

- l'échantillon de référence est constitué uniquement de la phase CA₆.
- Les deux autres échantillons contiennent respectivement 11 et 5 % de phases secondaires avec des différences selon la granulométrie des matières premières. Les conditions d'élaboration (voir chapitre I, paragraphe I.4.3.3) explique la présence de ces phases secondaires.

II.1.2.3 Détermination des paramètres de maille en température

A notre connaissance, il n'existe dans la littérature aucune information relative aux paramètres de maille à haute température de l'hexa-aluminate de chaux. Ces paramètres de maille ont été déterminés en température par diffraction des rayons X associé à un four (chambre thermique HTK 16N de la société Anton Paar), à différentes températures allant de 800°C à 1600°C avec un incrément de 200°C pour les trois matériaux.

L'optique utilisée est constitué d'un système de fente de Soller primaire et secondaire de 4°. Une fente de 0,687° a été placée avant l'échantillon et une fente de 6 mm après l'échantillon, suivie d'un système de fentes de Soller secondaires. La puissance du tube à rayons X est de 1600 W. La zone angulaire mesurée s'étend de 20° à 125°, le temps d'acquisition étant de 2,5 s pour un pas de 0,016°.

Le Tableau II.1-3, la Figure II.1-6 et la Figure II.1-7 montrent l'évolution des paramètres de réseau a et c en fonction de la température. La quantification a été faite avec le logiciel Maud.

Tableau II.1-3 Evolution des paramètres de réseau a et c en fonction de la température

		T [C°]	30	800	1000	1200	1400	1600
Ref	CA ₆	a [Å]	5,56	5,59	5,60	5,61	5,62	5,63
		c [Å]	21,89	22,09	22,15	22,21	22,28	22,36
63 µm	CA ₆	a [Å]	5,56	5,59	5,60	5,61	5,62	5,63
		c [Å]	21,90	22,10	22,16	22,22	22,29	22,37
45 µm	CA ₆	a [Å]	5,56	5,59	5,60	5,61	5,62	5,63
		c [Å]	21,90	22,10	22,16	22,22	22,29	22,36

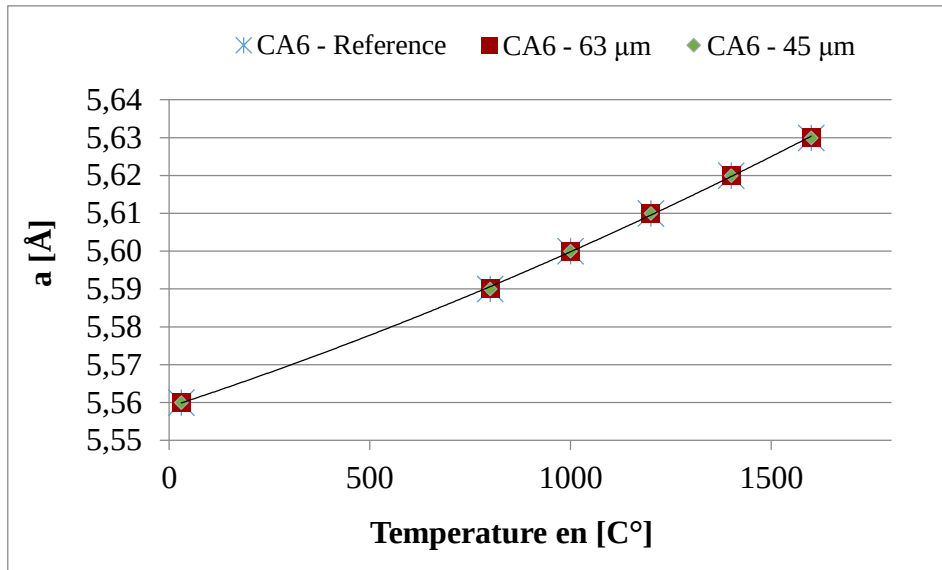


Figure II.1-6 Evolution de paramètre de maille *a* en fonction de température

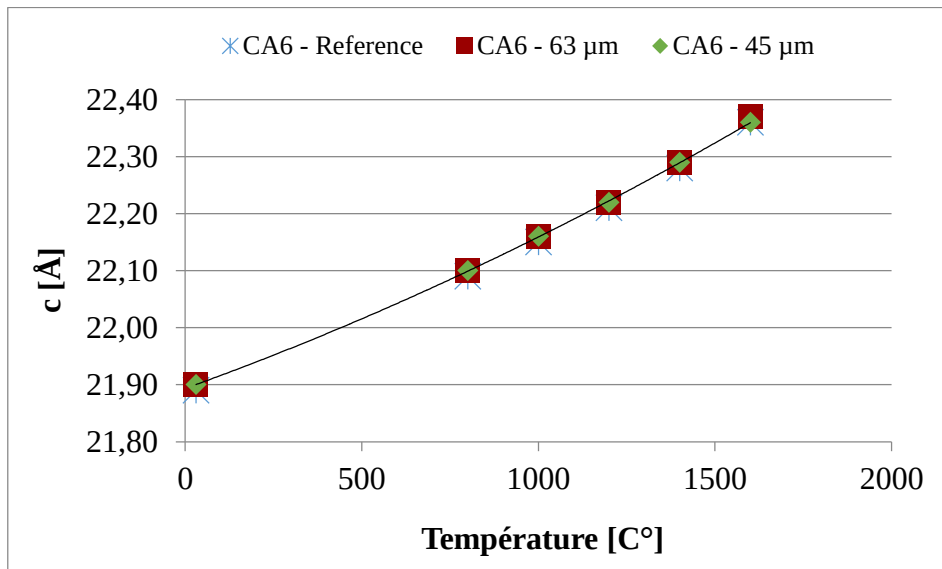


Figure II.1-7 Evolution de paramètre de maille *c* en fonction de température

Les paramètres de maille des trois poudres sont très proches. L'évolution avec la température suit une fonction polynomiale d'ordre 2:

$$a = 6E-09T^2 + 3E-05T + 5,5504 ; R^2 = 0,9997$$

$$c = 4E-08T^2 + 0,0002T + 21,839 ; R^2 = 0,9999$$

Le coefficient de dilatation thermique moyen est obtenu à partir des coefficients *a* et *c* selon la formule suivante :

$$\alpha_v = \frac{2}{3} \alpha_a + \frac{1}{3} \alpha_c \quad (1)$$

Les valeurs du coefficient de dilatation thermique calculées sont présentées au Tableau II.1-4 et aux Figure II.1-8 (a,b,c).

Tableau II.1-4 Evolution des coefficients de dilatation thermique α_a , α_c et le coefficient de dilatation thermique moyen α_v en fonction de la température et des paramètres de maille a et c.

T_0	30	T [°C]	800	1000	1200	1400	1600	Average
		T-T ₀ [°C]	770	970	1170	1370	1570	
Réf	CA ₆	α_a [C° ⁻¹]	7,01E-06	7,42E-06	7,69E-06	7,88E-06	8,02E-06	7,75E-06
		α_c [C° ⁻¹]	1,19E-05	1,22E-05	1,25E-05	1,30E-05	1,37E-05	1,26E-05
		α_v [C° ⁻¹]	8,63E-06	9,03E-06	9,29E-06	9,59E-06	9,90E-06	9,29E-06
63 μm	CA ₆	α_a [C° ⁻¹]	7,01E-06	7,42E-06	7,69E-06	7,88E-06	8,02E-06	7,75E-06
		α_c [C° ⁻¹]	1,19E-05	1,22E-05	1,25E-05	1,30E-05	1,37E-05	1,28E-05
		α_v [C° ⁻¹]	8,63E-06	9,02E-06	9,29E-06	9,58E-06	9,90E-06	9,45E-06
45 μm	CA ₆	α_a [C° ⁻¹]	7,01E-06	7,42E-06	7,69E-06	7,88E-06	8,02E-06	7,75E-06
		α_c [C° ⁻¹]	1,19E-05	1,22E-05	1,25E-05	1,30E-05	1,34E-05	1,28E-05
		α_v [C° ⁻¹]	8,63E-06	9,02E-06	9,29E-06	9,58E-06	9,81E-06	9,43E-06

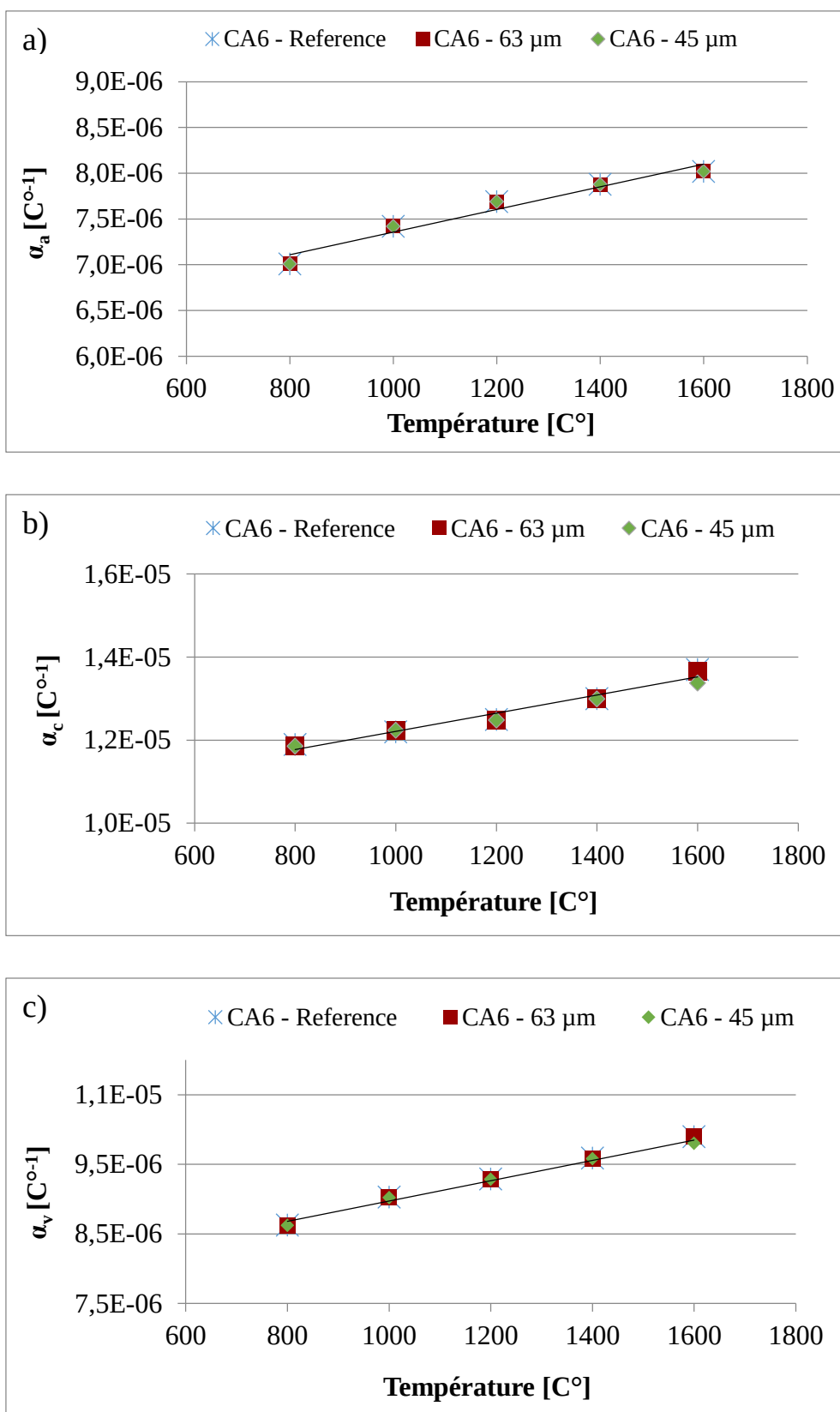


Figure II.1-8 Coefficient de dilatation thermique pour les matières premières d'hexa-aluminate de chaux avec $T_0=30^\circ C$; a) coefficient pour le paramètre de maille a ; b) coefficient pour le paramètre de maille c
b) Coefficient de dilatation thermique moyen

On déduit que les valeurs expérimentales de l'hexa-aluminate de chaux sont proche de ce qui trouve en littérature $\alpha_a = 7.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et $\alpha_c = 11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. l'hexa-aluminate de chaux a un coefficient de dilatation thermique moyen proche de l'alumine ($\alpha_v = 8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), mais avec une anisotropie élevée ($\alpha_a = 7.75 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et $\alpha_c = 12.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) qui peut entraîner une évolution thermique lorsque les deux phases coexistent. [SANCHEZ-HERENCIA, 2000].

II.1.2.4 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été acquis à l'aide d'un spectromètre Avance Bruker 850 MHz ($B_0 = 19,96 \text{ T}$), équipé d'une sonde MAS 2,5 mm.

Les échantillons ont été broyés en poudre fine et introduits dans des rotors 2,5 mm. La vitesse de rotation du rotor pour les expériences 1D MAS est de 23 kHz pour le noyau ^{27}Al .

Les spectres RMN MAS 1D des trois poudres de CA_6 sont présentés à la Figure II.1-9.

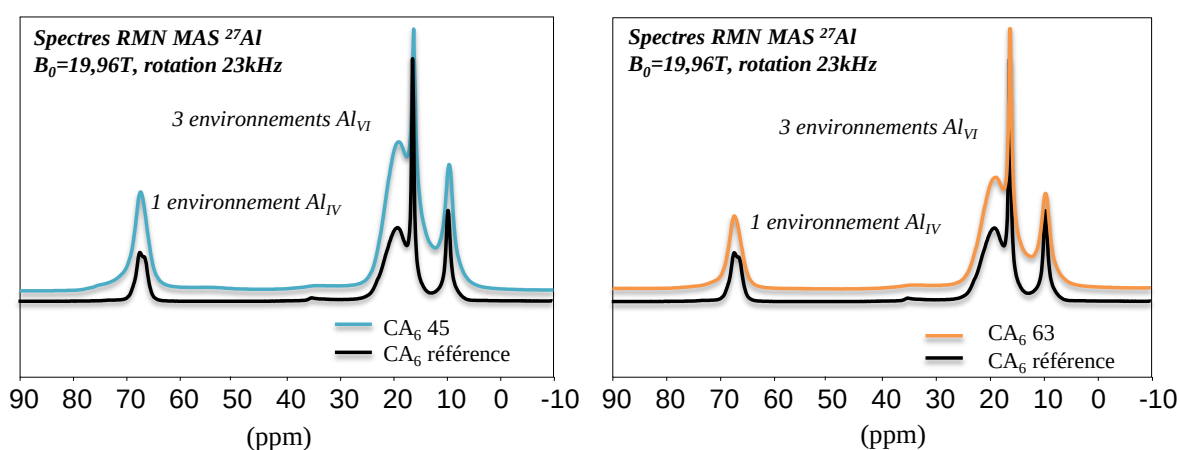


Figure II.1-9 Spectres RMN MAS ^{27}Al des trois échantillons de CA_6 collectés à partir d'un spectromètre 850 MHz

Sur tous les spectres, on observe un environnement tétraédrique (AlO_4) avec un déplacement chimique aux alentours de 65 ppm et 3 environnements octaédriques (AlO_6) sur la plage de déplacement chimique situé entre 25 et 5 ppm. Cette signature spectrale est en accord avec ce qui se trouve dans la littérature [GERVAIS, 2001; STEBBINS, 2004], ce qui nous permet de statuer sur la structure de nos poudres de CA_6 .

Les intensités des différentes espèces n'ont pas été déterminées. Toutefois on peut discuter de la largeur des spectres. En effet la largeur des spectres RMN MAS sur poudre dépend fortement du désordre structural. Les spectres obtenus avec les poudres de CA_6 industriel ont des pics un peu plus larges que ceux observés pour le CA_6 de référence. Ainsi, les environnements des espèces aluminium dans les CA_6 industriels présenteraient un niveau de désordre structural plus important provenant probablement de défaut de cristallisation.

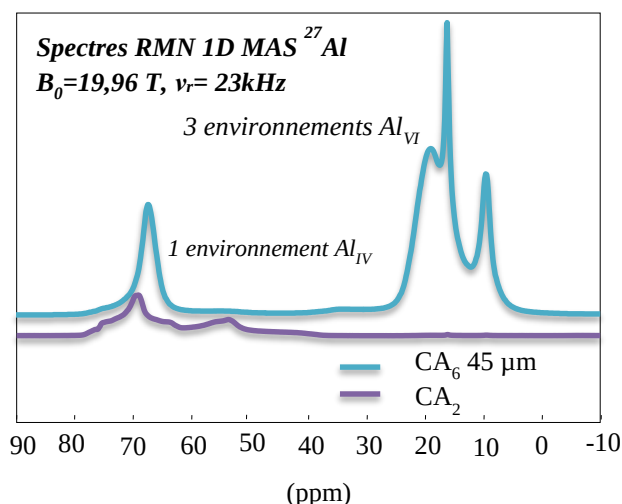


Figure II.1-10 Spectres RMN MAS ^{27}Al de CA6-45 μm Vs CA2

En comparaison à la DRX qui a permis l'identification de deux phases (le corindon : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et l'hexa-aluminate- β : $\text{CA}_6\text{-}\beta$), l'analyse par RMN n'a permis que l'identification de la phase de Grossite CaAl_4O_7 . (Figure II.1-10). A cause de leur teneur très faibles $\text{CA}_6\text{-}\beta$ et le corindon n'ont pas pu être détectées.

II.1.2.5 Caractérisation de la porosité par isotherme d'absorption

La surface spécifique (SBET), le volume total des pores et le volume des micropores (DR) des échantillons ont été déterminées par la mesure des isothermes d'adsorption / désorption de l'azote à 196°C (analyseur volumétrique Tristar 3020, Micromeritics). Au préalable, les échantillons ont été dégazés à 120°C pendant 17h sous vide (10^{-4} torr). Les résultats sont présentés à la Figure II.1-11 et au Tableau II.1-5.

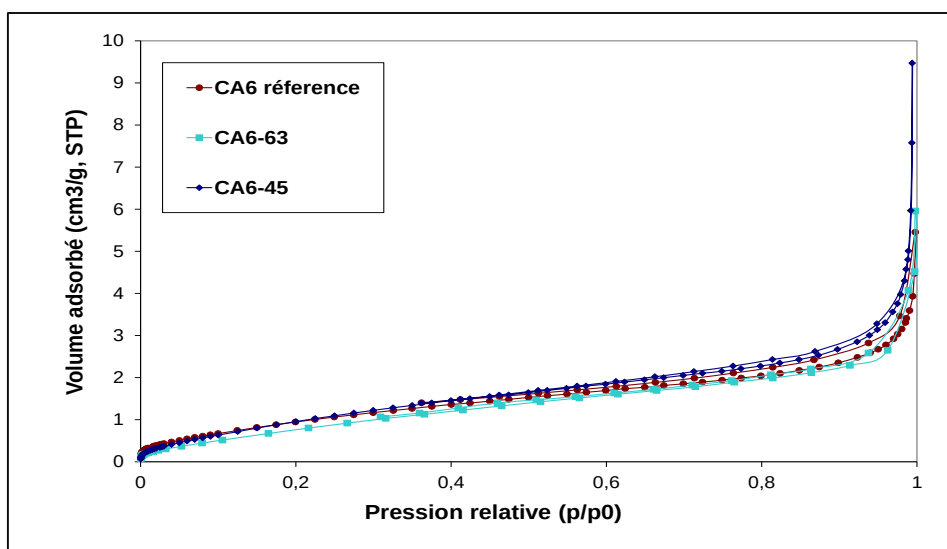


Figure II.1-11 Volume absorbé des poudres d'hexa-aluminate de chaux

Tableau II.1-5 Caractéristiques des 3 poudres (volumes des pores et surfaces spécifiques)

Echantillon	SBET	Volume total des pores pour p/p_0 est de 0.99	Vol. Micropores (DR)
	[m ² /g]	[cc/g]	[cc/g]
CA ₆ - réf	4	0,01	0,00
CA ₆ - 63 µm	4	0,01	0,00
CA ₆ - 45 µm	5	0,01	0,00

*DR : équation de Dubin Radushkevich pour l'estimation du volume des micropores

Les trois échantillons d'hexa-aluminate de chaux présentent une faible surface spécifique. Il n'y a pas de différence entre l'échantillon de référence et les échantillons industriels. Les matières premières étudiées sont denses (absence de porosité).

II.1.2.6 Densité

La densité des poudres commerciales d'hexa-aluminate de chaux a été mesurée par pycnométrie à l'hélium (Tableau II.1-6). Pour la poudre pure d'hexa-aluminate de chaux, sa densité, sa granulométrie et la dilatométrie n'ont pas été déterminés compte tenu des faibles quantités disponibles.

Tableau II.1-6 Densité des matières premières d'hexa-aluminate de chaux

	Densité
CA ₆ - 45 µm	3,69
CA ₆ - 63 µm	3,77

La densité théorique de l'hexa-aluminate de chaux est de 3,79. La valeur de la poudre commerciale CA₆ – 45 µm s'éloigne à la densité théorique de l'hexa-aluminate de chaux, ce qui s'explique par la présence des impuretés déterminés par diffraction des rayons X.

Cette hypothèse est confirmée par un calcul fait en tenant compte des impuretés qui existent dans la poudre et on trouve une valeur de 3,72. La densité de CA₆ – 63 µm est plus proche de la densité théorique de l'hexa-aluminate de chaux ayant une plus grande pureté minéralogique observée par DRX.

II.1.2.7 Granulométrie

Le Tableau II.1-7 présente les granulométries des deux poudres commerciales d'hexa-aluminate de chaux mesurées par granulométrie laser.

Tableau II.1-7 Granulométrie des matières premières d'hexa-aluminate de chaux

	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
	[µm]		
CA ₆ - 45 µm	0,96	7,69	35,51
CA ₆ - 63 µm	2,61	23,27	71,23

La poudre $CA_6 - 63$ avait initialement une granulométrie de 1-3 mm et a été broyé à 63 μ m. Par conséquent, la distribution granulométrique est plus large et plus grossière que la poudre $CA_6 - 45$.

II.1.2.8 Dilatométrie

Les échantillons de poudre sont mis en forme par pressage uniaxial. Leur dilatation thermique a été mesurée entre la température ambiante et 1600°C à l'aide d'un dilatomètre horizontal (L75 Platinum Series de Linseis). Les échantillons ont subi deux cycles de chauffage jusqu'à 1600°C. Seule la dilatation thermique linéaire enregistrée pendant le deuxième chauffage est tracée sur la Figure II.1-12, le premier chauffage étant fortement affecté par le retrait dû au frittage de l'échantillon.

Une différence a été observée entre les deux matières premières d'hexa-aluminate de chaux : un retrait de frittage est observé à des températures plus basses pour $CA_6 - 45 \mu$ m, à environ 1400°C, tandis que l'expansion de $CA_6 - 63 \mu$ m est visible jusqu'à presque 1600°C. La granulométrie plus faible du $CA_6 - 45 \mu$ m augmente la force motrice du frittage et nécessite une température plus basse pour que les effets de retrait soient visibles.

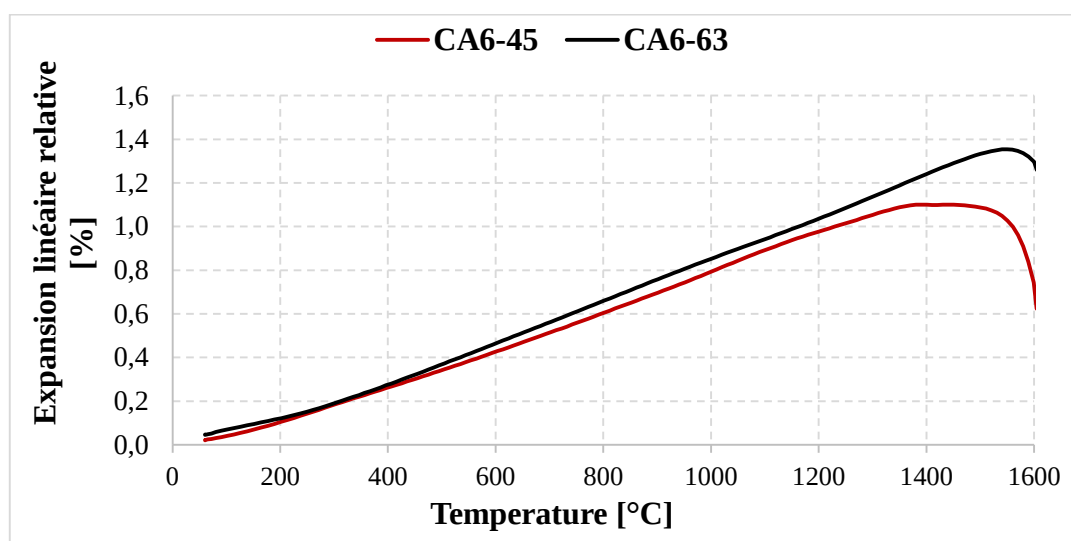


Figure II.1-12 Dilatation thermique linéaire relative des poudres d'hexa-aluminate de chaux

Pour le $CA_6 - 45 \mu$ m en particulier on observe qu'entre 1400°C et 1600°C, contenu de la vitesse de chauffage et du cycle de chauffage et de refroidissement, le frittage n'a pas été complet lors du 1^{er} cycle et on retrouve encore un retrait de frittage lors du 2^{eme} cycle.

Les valeurs du coefficient de dilatation thermique obtenues sont présentées au Tableau II.1-8 et comparées à celles calculées à partir des mesures DRX.

Tableau II.1-8 Valeurs de coefficients de dilatation thermique α_v obtenus par dilatomètre et DRX in situ des trois poudres d'hexa-aluminate de chaux

	T [°C]	800	1000	1200	1400	1600
CA ₆ - 63 μm -D	α_v [C ⁻¹]	8,45 E-06	8,69 E-06	8,77 E-06	8,98 E-06	8,20 E-06
CA ₆ - 45 μm -D	α_v [C ⁻¹]	7,74 E-06	8,09 E-06	8,28 E-06	7,96 E-06	4,20 E-06
HT DRX	α_v [C ⁻¹]	8,63 E-06	9,03 E-06	9,29 E-06	9,59 E-06	9,90 E-06

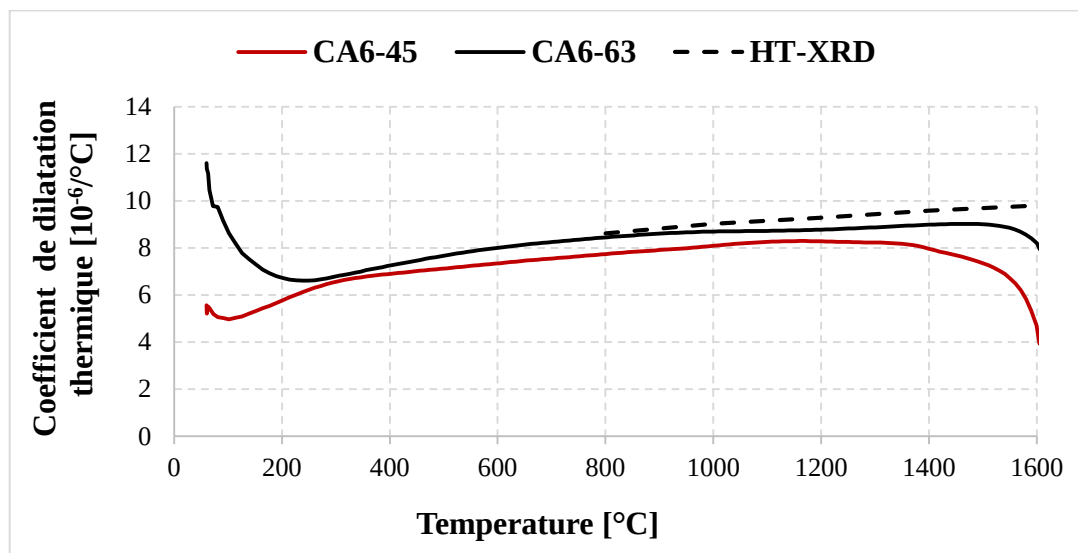


Figure II.1-13 Coefficient de dilatation thermique des poudres d'hexa-aluminate de chaux

Comme observé sur la Figure II.1-13, la plus petite taille de grains de CA₆ - 45 μm conduit à des effets de frittage plus importants, tels que le retrait. La discordance entre le coefficient de dilatation thermique cristallographique et le coefficient de dilatation thermique poudre est plus importante pour le CA₆ - 45 μm , car la microstructure des grains (joints de grains, pores,...) a plus d'impact sur la dilatation thermique que pour le CA₆ - 63 μm , où les valeurs sont en bon accord avec le coefficient de dilatation thermique cristallographique.

II.1.3 Elaboration et caractérisation des laitiers

Dans le but d'étudier la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux par les oxydes liquides, deux laitiers alumine-chaux (50 %m Al₂O₃ – 50 %m CaO) et chaux-silice (50 %m SiO₂ – 50 %m CaO) ont été préparés par traitement thermique à partir d'alumine granulaire, de carbonate de calcium et de silice par lot de 20 g :

- La silice provient d'une poudre Alfa Aesar (pureté de 99,5 %m) ;
- L'alumine utilisée est celle des grains réfractaires d'alumine : Almatiss CT3000SG (pureté de 99,7 %m) ;
- La chaux utilisée a été obtenue par décarbonatation du carbonate de calcium Alfa Aesar (98 %m de pureté minimale).

Chaque lot de silice, de carbonate de calcium et d'alumine a été pesé avec une balance Sartorius BP 211D (résolution à 10⁻⁵ g). Les mélanges ont été mélangés à l'aide d'un Turbula (WILLY A. BACHOFEN T2F) pendant une heure. Ils ont ensuite été introduits dans un

creuset en platine dopé à 10 %m en rhodium (Pt90Rh10) puis insérés dans un four (Nabertherm C290). Afin d'obtenir une décarbonatation complète et de favoriser une meilleure évacuation du dioxyde de carbone, les mélanges n'ont pas été pastillés. Le protocole du traitement thermique, effectué en deux étapes, est le suivant :

Etape 1 : Décarbonatation

- 3 h 30 de montée en température à 5 °C/min de la température ambiante à 1000°C ;
- 12 h de palier à 1000°C ;
- Refroidissement libre jusqu'à la température ambiante.

Etape 2 : Synthèse par fusion

Les mélanges alumine-chaux et chaux-silice obtenus après décarbonatation ont été broyés, déposés dans un creuset Pt90Rh10 et insérés dans un four de trempe à haute température (Nabertherm LHT0417) selon le protocole suivant :

- Préchauffage du four à la température de 1650°C ;
- Insertion directe du creuset à 1650°C ;
- Palier d'une heure à la température de traitement ;
- Trempe du creuset dans de l'eau

Les laitiers synthétisés ont été ensuite caractérisés par différentes techniques : calorimétrie différentielle à balayage (DSC), diffraction des rayons X (DRX) et fluorescence X (FX).

La diffraction des rayons X montre que le laitier binaire chaux-silice est amorphe (Figure II.1-14-A). Le laitier binaire alumine-chaux est constitué de deux phases cristallisées, la mayenite $C_{12}A_7$ et l'aluminate tricalcique C_3A (Figure II.1-14-B). Conformément à la littérature [RAAB, 2011; SCIAN, 1987], la mayenite est la phase majoritaire obtenue sous air. Une phase vitreuse due à la trempe est observée (entre 25° et 35° en 2 θ).

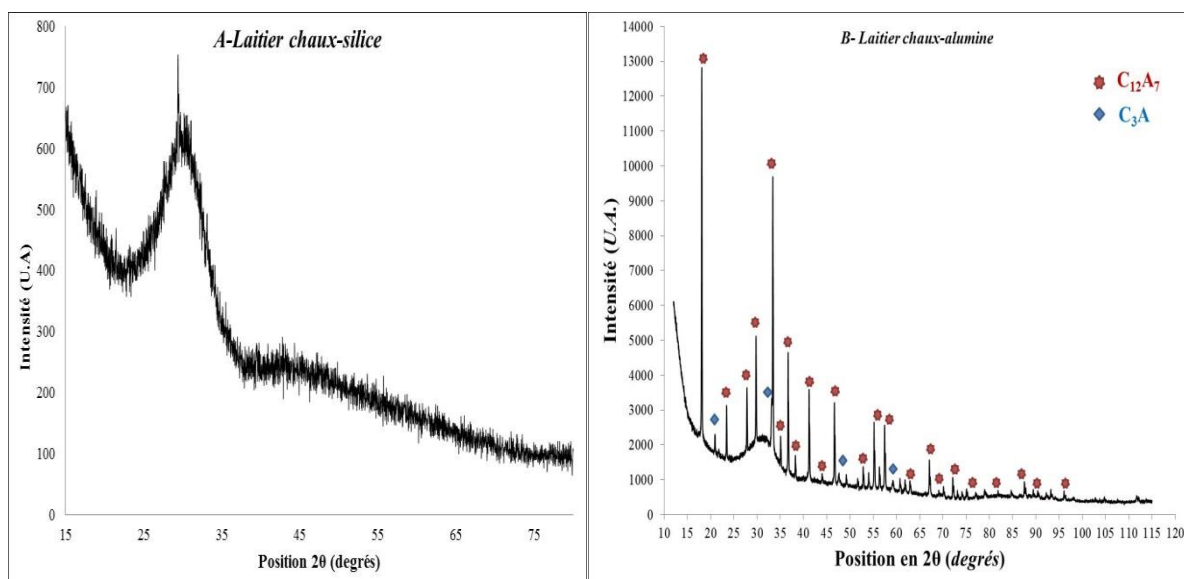


Figure II.1-14 Diffractogramme de deux laitiers binaires
(Diffractomètre D8 Advance Bruker en géométrie Bragg-Brentano)

Des analyses DSC ont été faites pour déterminer la température de liquidus des laitiers synthétisés (Figure II.1-15). Les mesures ont été effectuées sous air avec un calorimètre SETRAM S60/36000 dans une configuration à balayage à flux de chaleur avec étalon. La température de liquidus des deux laitiers binaires alumine-chaux et chaux-silice sont respectivement de 1370°C et 1523°C pour des valeurs issues de la littérature de 1360°C pour laitier alumine-chaux [ERIKSSON, 1993] et de 1544°C pour le laitier chaux-silice [ERNEST, 1964].

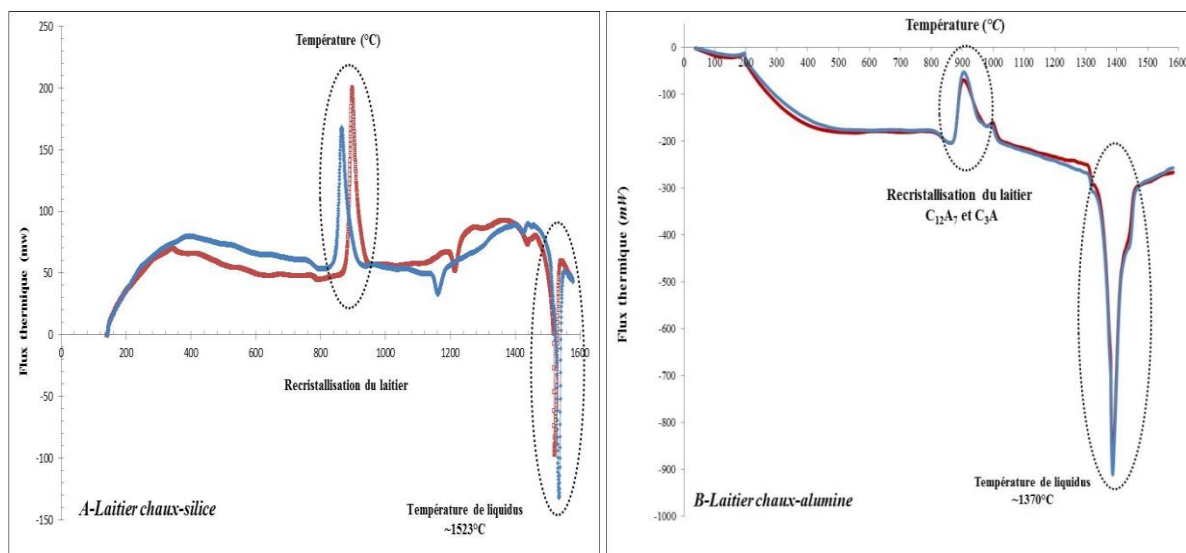


Figure II.1-15 Diagramme DSC des laitiers
(Les caractérisations DSC ont été effectuées sur deux échantillons) amas

L'analyse chimique des laitiers a été faite par fluorescence X (appareil SHIMADZU EDX 720). On trouve pour le laitier chaux-silice : 49 %m CaO et 51 %m de SiO₂. Pour le laitier chaux-alumine : 52 %m CaO et 48 %m d'Al₂O₃. Aucune impureté n'a été détectée pour les deux laitiers binaires.

II.1.4 Elaboration de bétons réfractaires

Deux réfractaires non façonnés ont été élaborés au cours de cette thèse au laboratoire GHI « Institute of mineral Engineering » à l'université RWTH de Aachen en Allemagne, dans le cadre du programme international FIRE C2 « Federation for International Refractory Research and Education » avec les partenaires industrielles Almatiss, Alteo, Imerys aluminate, et soutenues financièrement par JECS Trust.

Il s'agit d'un béton à base d'aggrégats de bonite, à basse teneur en ciment LCC (7,5% de ciment Sécarr 71) et d'un béton d'alumine tabulaire sans ciment NCC (7,5% de sol gel d'alumine).

Le béton d'alumine est mélangée avec du sol gel de boehmite qui se transforme irréversiblement en alumine- α lors du frittage. Le sol-gel d'alumine est préparé à partir d'une poudre commerciale de Boehmite (AlO(OH)) contenant de l'acétate. Les formulations de ces bétons sont données au Tableau II.1-9.

Tableau II.1-9 Composition du béton LCC « Low cement castable » et NCC « Non cement castable »

a) Béton à base de bonite

Matière première	Type	Composition [%m]
Ciment CA	Secar 71	7,5%
Alumine réactive	PFR	10%
Bonite	0 - 0,045 mm	12,5%
Bonite	0 - 0,5 mm	17,5%
Bonite	0,5 - 1 mm	17,5%
Bonite	1 - 3 mm	35%
Eau	-	6,0%
FS65	-	0,20%

b) Béton à base d'alumine

Matière première	Type	Composition [%m]
Alumine réactive	PFR	14%
Alumine	0 - 0,045 mm	12,50%
Alumine	0 - 0,03 mm	10%
Alumine	0,2 – 0,6 mm	10,50%
Alumine	0,5 - 1 mm	17,50%
Alumine	1 - 3 mm	35%
Sol gel	-	7,50%

Le but est d'élaborer deux réfractaires non façonnés ayant des microstructures comparables mais des compositions minérales différentes. Les bétons d'alumine et d'hexa-aluminate de chaux sont formulés avec des tailles de grains comparables, une teneur en eau similaire, mais une chimie et des liaisons différentes.

Pour obtenir des matrices avec des chimies différentes, deux systèmes de liaison sont utilisées. La matrice du béton à base de bonite est constituée d'un ciment d'aluminate de calcium et d'alumine réactive qui réagissent pour former du CA_6 durant le frittage ; les quantités de ciment et d'alumine sont ajustées pour obtenir la stœchiométrie du CA_6 .

La matrice du béton à base d'alumine est constituée d'alumine α après frittage.

La compacité optimale des mélanges granulaires des deux bétons a été obtenue à l'aide d'un modèle d'empilement de type Andreasen. La proportion d'eau a été ajustée pour obtenir la rhéologie nécessaire au couplage des échantillons.

Des échantillons réfractaires sont préparés selon la procédure suivante :

- Toutes les matières premières sont mélangées à sec pendant deux minutes ;
- Le défloculant (FS65) est dissous dans l'eau avant le mélange ;
- 80% du liant est ajouté à la préparation et mélangé à nouveau pendant 2 minutes ;
- Le liant restant est ajouté à la préparation puis mélangé pendant 2 minutes supplémentaires. Le mélange réfractaire est coulé dans des moules lubrifiés de deux tailles différentes :
 - ✚ Creusets de $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. Les échantillons ont été coupés pour obtenir une géométrie plus petite de $3,5 \times 3,5 \times 3,5 \text{ mm}^3$;
 - ✚ Échantillons de cylindre de $55 \times 50 \text{ mm}^2$.
- Les moules sont placés dans une étuve à humidité contrôlée pendant 24 heures. Les échantillons sont ensuite démoulés et replacés dans l'étuve à humidité contrôlée pendant 24 heures ;
- Ils sont séchés à 110°C pendant 24 heures pour pouvoir être frittés à 1500°C . Le traitement thermique est le suivant :
 - ✚ 4h16 de montée en température à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante à 500°C ;
 - ✚ 6h de palier à 500°C ;
 - ✚ 12h de montée en température à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante à 1500°C ;
 - ✚ 6h de palier à 1500°C .

La microstructure du béton de bonite LCC présentée à la Figure II.1-16 montre des agrégats d'hexa-aluminate de chaux dans une matrice composée à la fois d'hexa-aluminate de chaux et de dialuminate de calcium.

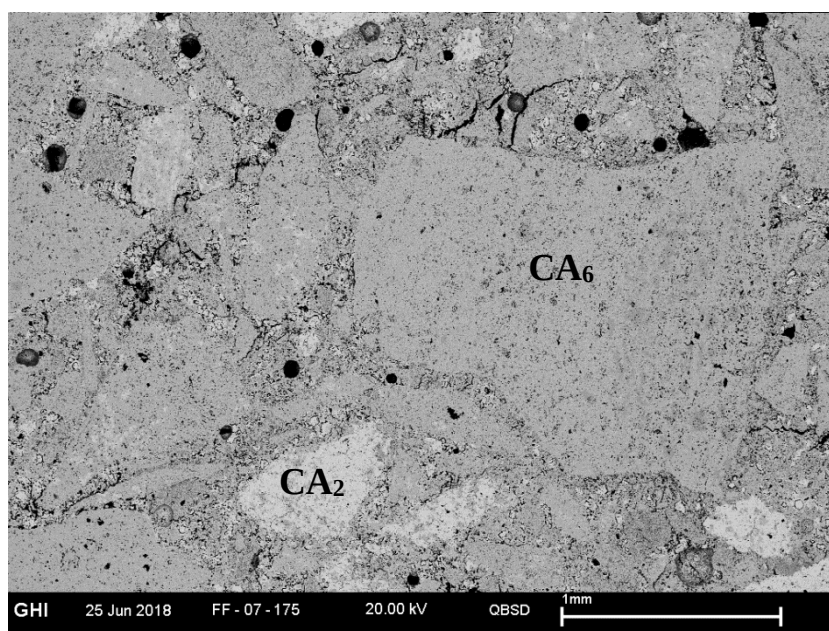


Figure II.1-16 Micrographie du béton d'hexa-aluminate de chaux après frittage à 1500°C / 6h

Les analyses ponctuelles d'un grain d'hexaluminate de chaux et de la phase cimentaire sont indiquées au Tableau II.1-10. On observe que le grain d'hexa-aluminate de chaux contient une très faible teneur en impureté (~0.64 %m de MgO). Ces analyses correspondent à la Figure II.1-17.

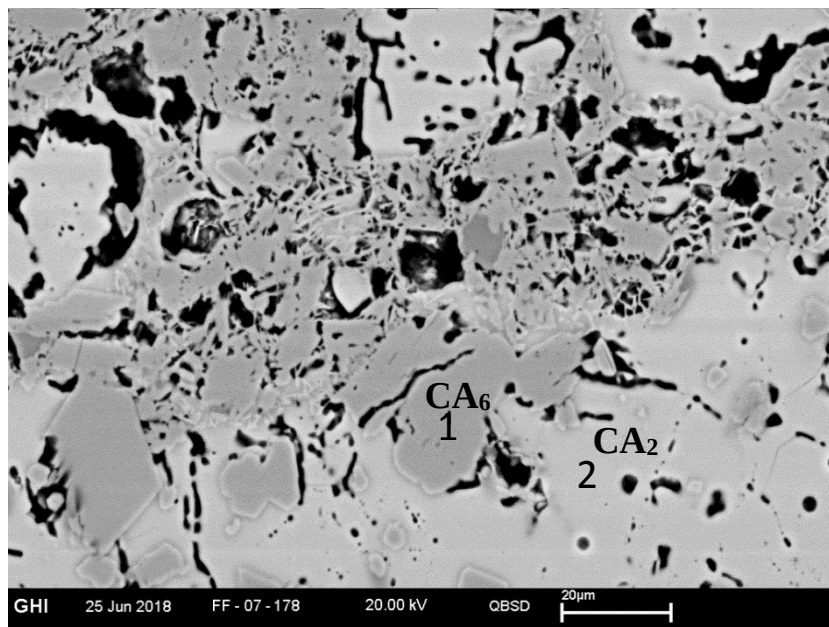


Figure II.1-17 Micrographie du béton d'hexa-aluminate de chaux après frittage à 1500°C / 6h

Tableau II.1-10 Mesures EDX de la Figure II.1-17

[%m]	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	90,67	8,69	0,64
2	78,08	21,92	-

La microstructure du béton d'alumine NCC, après frittage à 1500°C/6h (Figure II.1-18) est composée de grains d'alumine tabulaire ayant une morphologie angulaire enrobée dans une matrice sans ciment. On observe des pores sous formes sphérique qui correspondent aux bulles d'air et des fissures entre les grains et la matrice qui s'explique par les désaccords de dilatation au moment du refroidissement.

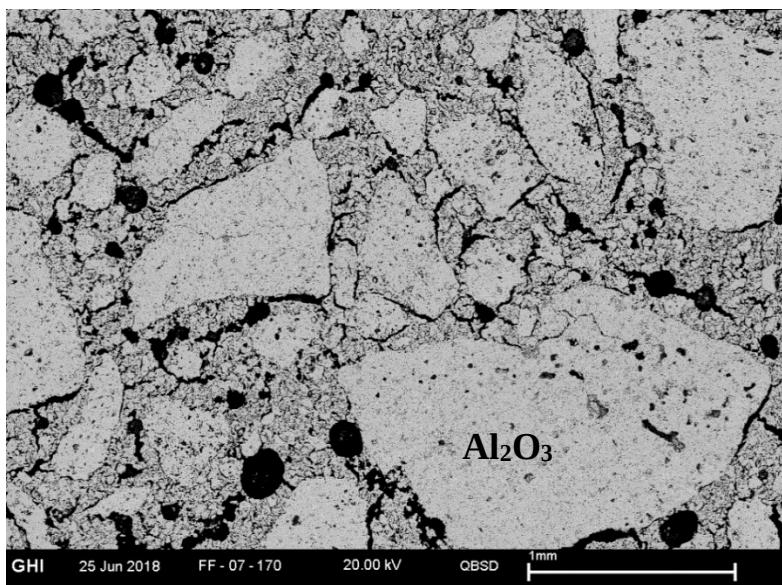


Figure II.1-18 Micrographie du béton d'alumine après frittage à 1500°C / 6h

II.2. Présentation des essais de corrosion

Les trois éléments majeurs qui constituent les cendres de biomasse sont la silice, la chaux et le potassium comme on le voit sur la Figure II.2-1.

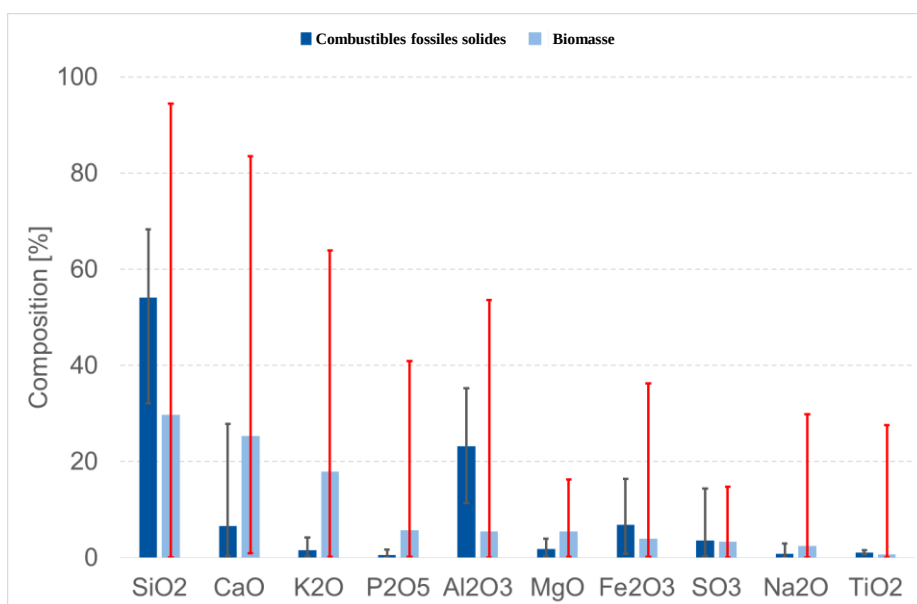


Figure II.2-1 Une revue bibliographique des cendres de biomasse [VASSILEV, 2010]

La stratégie adoptée dans ce mémoire de thèse a été de s'intéresser à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux face à ces trois oxydes. En effet, il a deux situations possibles soit on a :

- Une attaque majoritaire de potassium ;
- Une attaque majoritaire d'oxyde liquide.

Ces deux aspects seront étudiés séparément. Trois essais de corrosion, ont été réalisés :

- Essais de corrosion ex situ de grains d’hexa-aluminate de chaux avec deux laitiers. Deux laitiers ont été utilisés dont les compositions sont : 50 %m Al_2O_3 – 50 %m CaO et 50 %m CaO – 50 %m SiO_2 . Ces essais sont représentés dans le chapitre 3.
- Essais de corrosion de différentes matières premières (telles des matières premières de l’andalousite, de l’andalousite mullitisé, de chamotte d’argile, de corindon blanc, d’alumine- β , de bauxite, de zircone-mullite, de mullite et de l’hexa-aluminate de chaux au contact d’alcalins (potassium et sodium). Ces essais sont représentés dans le chapitre 4.
- Essais de corrosion en autocreusets des bétons réfractaires Bonite-LCC et Alumine-NCC par deux laitiers de composition suivante : 50 %m CaO – 50 %m SiO_2 et 40 %m CaO – 40 %m SiO_2 – 20 %m K_2O . Ces essais sont représentés dans le chapitre 5.

II.2.1 Présentation des essais de corrosion ex situ sur des mélanges grains réfractaires /laitier

Ce type d’essai permet de réaliser des expériences de longue durée (plusieurs heures). Par contre, il est difficile d’aboutir à des cinétiques rapides (les dix premières minutes) à cause de l’inertie thermique des fours utilisés. Après l’essai de corrosion « ex situ » les échantillons corrodés sont analysés à température ambiante.

Plusieurs mélanges composés du réfractaire et du laitier ont été étudiés. Le

Tableau II.2-1 résume les proportions réfractaire/laitier des différents essais réalisés. Le choix de ces valeurs sera expliqué dans le chapitre 3 qui traite spécifiquement de ce type d’essai.

Tableau II.2-1 Proportions réfractaire/laitier des essais de corrosion

	Réfractaire [%m]	Laitier [%m]
Mélange 1	85	15
Mélange 2	70	30
Mélange 2	60	40

Les échantillons (mélange poudre d’hexa-aluminate de chaux/laitier ou mélange de poudre d’alumine/laitier) sont directement introduits dans le four (Nabertherm LHT0417) à la température de l’essai de corrosion de 1550°C.

Le but est de limiter les réactions de corrosion qui peuvent se produire au cours de la montée en température, à une température inférieure à celle de l’essai.

L’échantillon est extrait du four au bout d’un temps variables (entre 10 minutes et 16 heures), puis trempé à l’eau pour permettre un refroidissement rapide évitant ainsi toute réaction pendant ce refroidissement.

Les échantillons corrodés sont ensuite broyés et analysés par diffractions des rayons X. Les phases cristallines produites par la corrosion sont identifiées avec le logiciel EVA (Bruker) et quantifiées par affinement Rietveld avec le logiciel Maud (Inel).

La Figure II.2-2 schématise le protocole expérimental utilisé pour l’étude de la corrosion des grains d’hexa-aluminate de chaux et d’alumine.

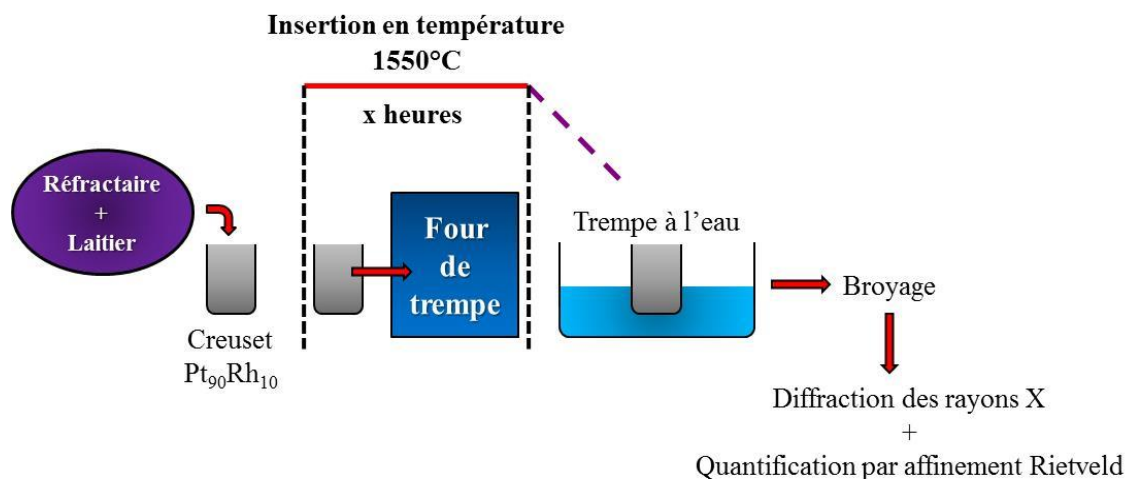


Figure II.2-2 Protocole expérimental de corrosion

II.2.2 Présentation des essais de corrosion sur les mélanges grains réfractaire /alcalins

La résistance à la corrosion par les alcalins (potassium et sodium) de neuf matières premières telles que la chamotte d'argile, l'andalousite, l'andalousite mullitisé, le corindon blanc, la bauxite, la zircone mullite, la mullite, l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine- β a été évalué. L'objectif est de comparer ces matières premières au contact des alcalins.

Les compositions chimiques de l'andalousite mullitisée et l'alumine- β ont été déterminées par fluorescence X (appareil SHIMADZU EDX 720) au laboratoire, les compositions des autres matières premières sont données par le fournisseur.

Les compositions chimiques de ces matières premières sont présentées au Tableau II.2-2.

Tableau II.2-2 Composition chimique des matières premières

Oxydes	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂ + HfO ₂
	[%m]								
Andalousite	60,8	38,1	0,45	0,15	0,05	-	0,10	0,10	-
And.Mullitisé	57,53	38,30	1,52	0,40	0,017	1,43	0,189	0,58	-
Chamotte d'argile	46	52	1	3	0,50		0,30		
Corindon blanc	99,7	0,01	0,02	-	0,02		0,16	-	-
Alumine- β *	94,76	-	-	-	-	-	5,23	-	-
Bauxite	88,5	6,5	1,1	3	0,02	0,02	0,02	0,03	-
Zircone Mullite	47,7	17,8	0,1	0,1	0,1	-	0,1	-	36
Mullite	76	23,5	0,05	0,02	0,02	-	0,2		
Bonite	91	-	0,1	-	7,6	-	-	-	-

*C'est la valeur théorique de l'alumine- β . La fluorescence X réalisée au laboratoire n'a pas permis de déceler le sodium.

Le test de corrosion consiste à mélanger 70 %m de matière première + 30 %m de K_2CO_3 (Sigma-ALDRICH de pureté supérieur à 99 %m) ou de Na_2CO_3 (Strem Chemicals de pureté 99.5 %m). La mise en forme de mélange sous forme de pastille se fait à l'aide d'une presse manuelle hydraulique de référence EUROLABO-15011(Spécac). La force appliquée est de 10 tonnes.

La Figure II.2-3 montre les échantillons avant les tests de corrosion. Dans cette étude, trois familles de matières premières industrielles différentes ont été utilisées: des matières premières appartenant aux familles à haute teneur en alumine et chaux-alumine et des matières premières appartenant à la famille silice-alumine. Chaque pastille pèse 1,5 g et a un diamètre de 13 mm.

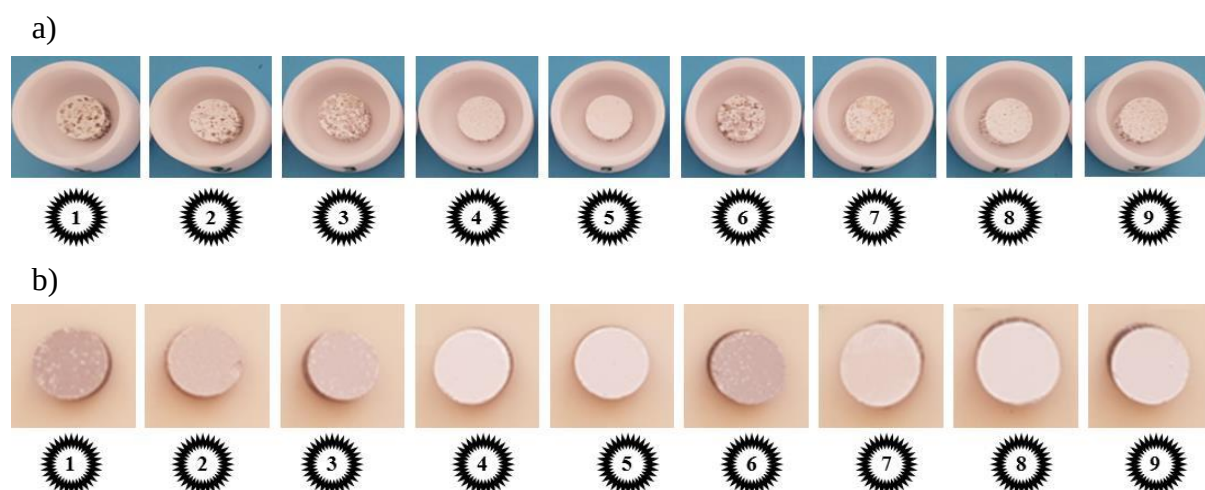


Figure II.2-3 Photographie des échantillons avant corrosion

a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 µm ;

**1: Andalousite 2 : Andalousite mullitisé 3 : Chamotte d'argile 4 : Corindon blanc 5 : Alumine-β 6 : Bauxite
7 : Zircone mullite 8 : Mullite 9 : Hexa-aluminate de chaux**

Deux lots de pastilles sont préparés avec deux granulométries différentes. Le premier lot avec des grains de 0,5 mm à 1,6 mm correspond aux grains de réfractaires. Ils seront analysés par MEB après les tests de corrosion. En effet, avec des gros grains il est possible de visualiser l'interaction entre le matériau et l'alcalin.

Le deuxième lot dont la taille des particules est inférieure à 63 µm correspond à la matrice du réfractaire. Ils sont analysés par DRX après les tests de corrosion car pour la DRX il faut de la poudre fine pour l'analyser.

Les échantillons sont corrodés à deux différentes températures : 800°C et 1200°C pendant 5 heures (Figure II.2-4), la température de 800°C correspond à une température typique de combustion et 1200°C correspond à une température de gazéification de la biomasse.

Les échantillons sont insérés dans un four (Nabertherm C290). Le traitement thermique est le suivant :

- 3h30 de montée en température à 5°C/min de la température ambiante à la température de traitement ;
- 5h de palier à la température de traitement ;
- Refroidissement libre à la température ambiante.

La Figure II.2-4 montre le protocole expérimental de corrosion.

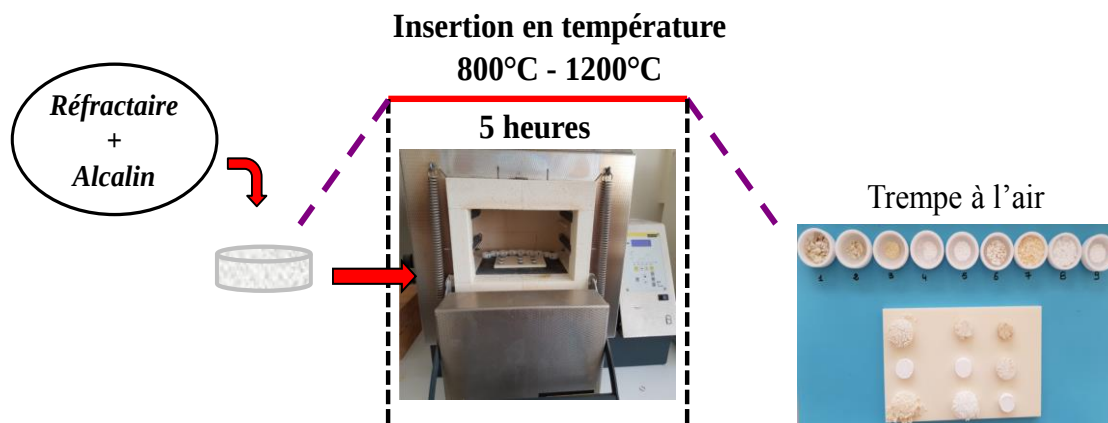


Figure II.2-4 Protocole expérimentale de corrosion d'un réfractaire par un alcalin

II.2.3 Présentation des essais de corrosion sur les bétons réfractaires

Les essais de corrosion sur béton ont été réalisés en auto-creuset. La dimension extérieure des auto-creusets est de $3,5 \times 3,5 \times 3,5 \text{ cm}^3$ avec un trou cylindrique de 12 mm de diamètre et de longueur 20 mm, percé au centre (Figure II.2-5).

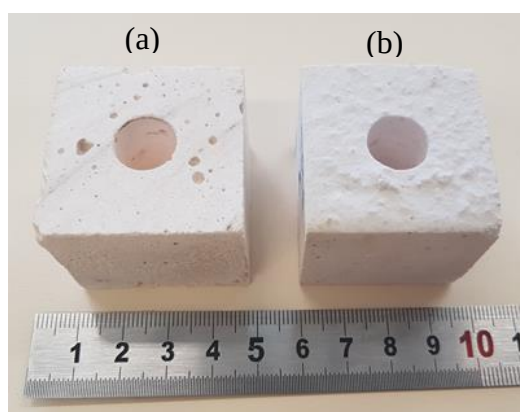


Figure II.2-5 Photographie de béton après cuisson
(a) Bonite-LCC (b) Alumine-NCC

On remplit le trou avec 1,5 g de laitier composé de 50 %m SiO_2 – 50 %m CaO ou 40 %m SiO_2 – 40 %m CaO – 20 %m K_2O . Le test de corrosion est réalisé à une température de 1550°C avec un palier de 6 heures. Après corrosion, les auto-creusets ont été refroidis et découpés pour observer l'évolution des réactions de corrosion.

La Figure II.2-6 montre l'insertion des creusets remplis de laitier dans le four.



Figure II.2-6 Insertion des échantillons dans le four

Références

- [BRAGG, 1913]. "The reflection of X-rays by crystals." *Proc. R. Soc. Lond. A* **88**: 428-438.
- [ERIKSSON, 1993]. "Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ systems." *Metallurgical Transactions B* **24B**: 807-815.
- [ERNEST, 1964]. "Phase diagrams for ceramists, Volume I." The American Ceramic Society.
- [GERVAIS, 2001]. "Multiple magnetic field ²⁷Al solid-state NMR study of the calcium aluminates CaAl₄O₇ and CaAl₁₂O₁₉." *MAGNETIC RESONANCE IN CHEMISTRY* **39**: 23–28.
- [RAAB, 2011]. "Heat flow calorimetry and SEM investigations to characterize the hydration at different temperatures of different 12CaO·Al₂O₃ (C12A7) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process." *Thermochimica Acta* **513**: 106-111.
- [SANCHEZ-HERENCIA, 2000]. "Fracture behavior of alumina-calcium hexaaluminate composites obtained by colloidal processing." *Journal of the European Ceramic Society* **20**: 2575-2583.
- [SCIEN, 1987]. "High alumina cements. Study of CaO-Al₂O₃ formation. II. Kinetics." *Cement and Concrete Research* **17**: 525-531.
- [STEBBINS, 2004]. "Calcium and Strontium Hexaluminates: NMR Evidence that "Pentacoordinate" Cation Sites Are Four-Coordinated." *The American Chemical Society* **108**(12).
- [VASSILEV, 2010]. "An overview of the chemical composition of biomass." *Fuel* **89**(5): 913-933.

Chapitre 3

Chapitre III. Etude expérimentale de la corrosion des matières premières réfractaires par les laitiers

III.1. Corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par les laitiers binaires alumine chaux et silice chaux avec analyse ex situ.....	III-3
III.1.1 Calcul thermodynamique des phases de corrosion.....	III-3
III.1.2 Etude de la cinétique de la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par les laitiers binaires alumine chaux et silice chaux avec analyse ex situ.....	III-7
III.1.2.1 Méthode de quantification des phases.....	III-7
III.1.2.2 Etude expérimentale de la cinétique de corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par le laitier binaire CaO-SiO ₂	III-8
III.1.2.2.a Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m de l'hexa-aluminate de chaux	III-8
III.1.2.2.b Étude du mélange : 30 %m de laitier et 70 %m de l'hexa-aluminate de chaux	III-9
III.1.2.2.c Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m de l'hexa-aluminate de chaux	III-12
III.1.2.3 Etude expérimentale de la cinétique de la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par le laitier binaire CaO-Al ₂ O ₃	III-14
III.1.2.3.a Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m de l'hexa-aluminate de chaux	III-14
III.1.2.3.b Étude du mélange : 30% m de laitier et 70% m de l'hexa-aluminate de chaux	III-15
III.1.2.3.c Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m de l'hexa-aluminate de chaux	III-15
III.1.2.4 Synthèse	III-18
III.2. Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire silice chaux avec analyse ex situ	III-19
III.2.1 Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m de l'alumine	III-21
III.2.2 Étude du mélange : 30 %m de laitier et 70 %m de l'alumine	III-21
III.2.3 Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m de l'alumine	III-22
III.2.4 Synthèse	III-23
III.3. Conclusion.....	III-23

Résumé

Les résultats cinétiques de la corrosion d'un réfractaire d'hexa-aluminate de chaux et d'alumine, sous forme granulaire par des laitiers binaires composés d'alumine et de chaux et de silice et de chaux seront traités dans ce chapitre.

Les techniques de caractérisation utilisées sont la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X (essai de corrosion ex situ). Les données expérimentales sont analysées et interprétées. On en conclue :

- Les phases présentes après la réaction ;
- La quantité des fractions massiques des produits de réaction en fonction du temps ;
- La répartition des aluminates formés après réaction dans la microstructure du matériau, à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

Ce chapitre comprend deux parties :

- La corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par les laitiers binaires alumine-chaux et silice-chaux avec analyse ex situ ;
- La corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire silice chaux avec analyse ex situ.

Les objectifs sont les suivants :

- Comparer la résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux et de l'alumine ;
- Comparer la résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate vis-à-vis de deux laitiers : un laitier silice/chaux pour des applications biomasse et un laitier alumine/chaux pour des applications métallurgiques.

III.1. Corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par les laitiers binaires alumine chaux et silice chaux avec analyse ex situ

Bien que la dissolution de l'alumine ait été largement étudiée [DE BILBAO, 2015; TAIRA, 1993; YANG, 1990; ZHANG, 2000; ZHANG, 2015], la dissolution de l'hexa-aluminate de chaux est rarement abordée dans la littérature. La dissolution de l'hexa-aluminate de chaux dans les laitiers de silicate de calcium a été évoquée par Vazquez. B.A [VÁZQUEZ, 2009], où la formation de dialuminate de calcium a été observée à la fois comme couche interfaciale et comme produit de précipitation du laitier.

Les cinétiques des réactions de corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire mise en contact avec le laitier liquide ont été étudiées.

Après avoir été synthétisé et broyé en poudre (le protocole a été présenté dans le chapitre 2, paragraphe II.1.3), le laitier a été mélangé avec la poudre du réfractaire d'hexa-aluminate de chaux à température ambiante. Tous les mélanges ont été préparés pour obtenir une masse totale (laitier + hexa-aluminate de chaux) de 2 g. Le mélange est placé dans un creuset en platine puis introduit dans un four de trempe préchauffé à 1550°C. L'échantillon est retiré au bout d'un temps variable (entre 10 minutes à 16 heures) et la quantification des phases cristallisées est effectuée après trempe par analyse par diffraction des rayons X (DRX) avec un étalon interne (Al_2O_3) et affinement Rietveld. La dissolution de CA_6 au contact du laitier a permis de recueillir des informations précieuses sur la cinétique de dissolution de CA_6 dans les laitiers fondus et sur l'influence des caractéristiques de la poudre sur la dissolution.

III.1.1 Calcul thermodynamique des phases de corrosion

Les cinétiques de dissolution de l'hexa-aluminate de chaux ont été étudiées en laboratoire pour deux laitiers de composition 50 %m SiO_2 - 50 %m CaO et 50 %m Al_2O_3 - 50 %m CaO et trois mélanges laitiers / hexa-aluminate de chaux.

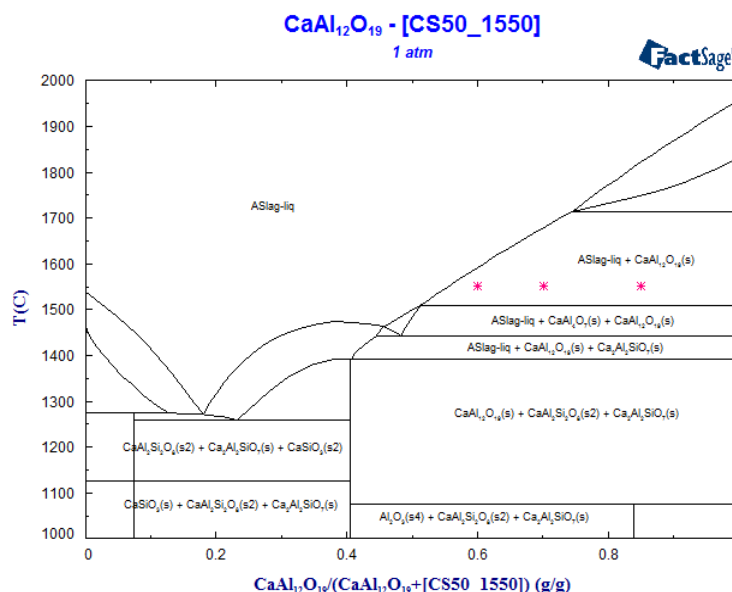


Figure III.1-1 Diagramme de phase pseudo-binaire de $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ avec le laitier CaO-SiO_2

La Figure III.1-1 représente le diagramme pseudo-binaire de la quantité d'hexa-aluminate de chaux par rapport à la quantité totale du même réfractaire plus le laitier, sur la plage de température comprise entre 1000 et 2000°C. Les trois astérisques roses sur le diagramme représentent les trois mélanges étudiés.

Selon le diagramme de phase pseudo-binaire, la dissolution de l'hexa-aluminate de chaux dans le laitier CaO-SiO₂ à 1550°C pour les trois mélanges est une dissolution directe, avec une limite de saturation de 56% en masse de CA₆ dans le laitier.

Les proportions laitier (chaux-silice) / hexa-aluminate de chaux et les proportions des phases obtenues à l'équilibre thermodynamique avec le logiciel de calcul thermodynamique FactSage® à 1550°C sont présentées au Tableau III.1-1 .

Tableau III.1-1 Mélanges entre le laitier CaO-SiO₂ et le réfractaire CA₆ pour les essais de corrosion à 1550°C

Mélange laitier-hexa-aluminate de chaux	15-85	30-70	40-60
Proportion de laitier (%m)	15	30	40
Proportion d' hexa-aluminate de chaux (%m)	85	70	60
Quantité de liquide (%m)	33	69	90
CA ₆ : à l'équilibre thermodynamique (%m)	69	31	10

Le degré de mélange de la réaction est défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{\%m(R)}{\%m(R) + \%m(L)}$$

- R : représente le réfractaire ;
- L : représente le laitier.

Les fractions massiques des produits de corrosion à l'équilibre thermodynamique sont déterminées en fonction du degré d'avancement α . Pour :

- $\alpha = 0$, seul le laitier est présent ;
- $\alpha = 1$, nous n'avons que l'hexa-aluminate de chaux.

Les résultats obtenus à la température 1550°C sont présentés à la Figure III.1-2 et à la Figure III.1-4 pour les deux laitiers.

Dans la Figure III.1-2 deux domaines existent. Dans chaque domaine, seules deux phases coexistent :

- L'hexa-aluminate de chaux se dissout dans le laitier jusqu'à la valeur limite de 0,56 ;
- Lorsque α est inférieur à 0,56, il n'y a aucune précipitation et la dissolution est complète.

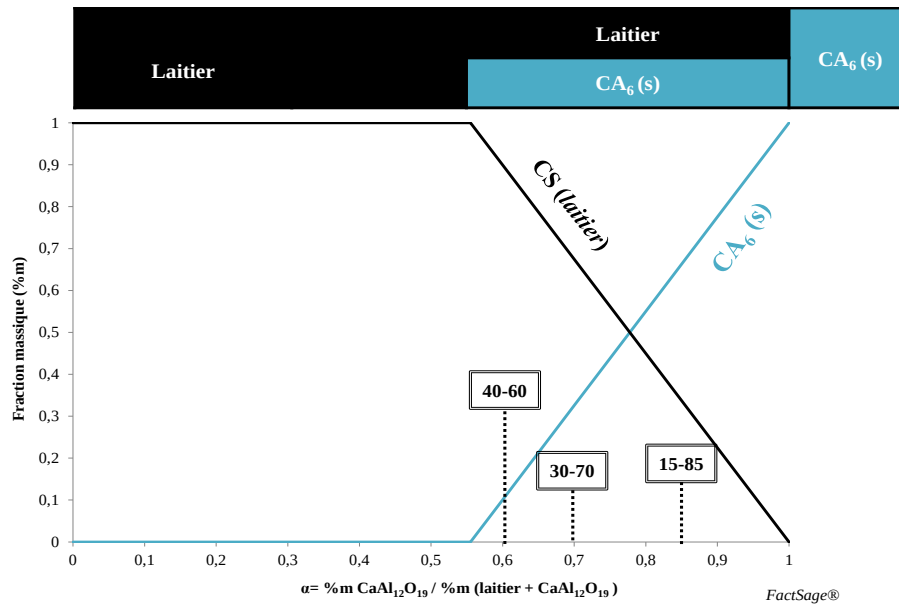


Figure III.1-2 Formation et disparition des phases minérales
Corrosion d'un réfractaire d'hexa-aluminate de chaux par le laitier CaO-SiO_2 à 1550°C

Le diagramme pseudo-binaire de la quantité du réfractaire (l'hexa-aluminate de chaux) par rapport à la quantité totale du réfractaire plus le laitier chaux-alumine présenté sur la même plage de température que le précédent diagramme est montré sur la Figure III.1-3. Les mélanges étudiés sont représentés par les astérisques roses.

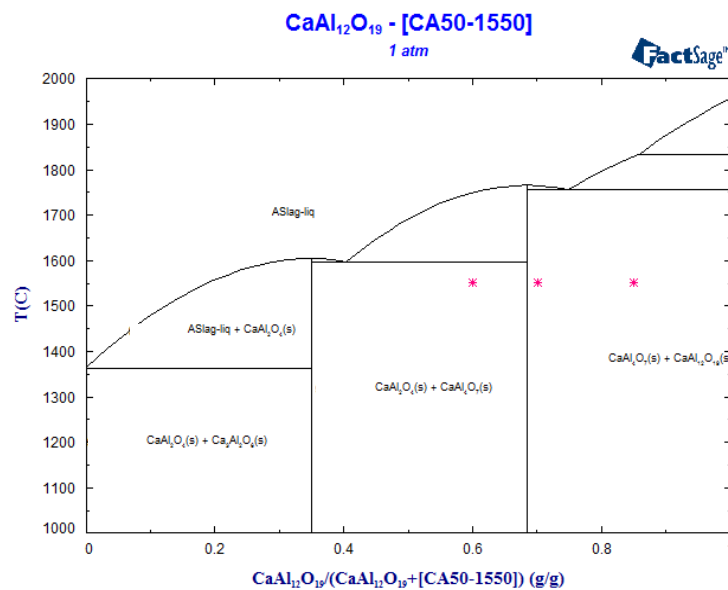


Figure III.1-3 Diagramme de phase pseudo-binaire de $\text{CaO.6Al}_2\text{O}_3$ avec le laitier $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

Selon le diagramme de phase pseudo-binaire, la dissolution de l'hexa-aluminate de chaux dans le laitier $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ à 1550°C pour les trois mélanges est une dissolution indirecte (Figure III.1-3).

Les proportions laitier (chaux-alumine) / réfractaire et les proportions des phases obtenues à l'équilibre thermodynamique sont présentées au Tableau III.1-2.

Tableau III.1-2 Mélanges entre le laitier $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ et le réfractaire CA_6 pour les essais de corrosion

Mélange laitier-hexa-aluminate de chaux	15-85	30-70	40-60
Proportion de laitier (%m)	15	30	40
Proportion d' hexa-aluminate de chaux (%m)	85	70	60
CA : à l'équilibre thermodynamique (%m)	0	0	23,9
CA ₂ : à l'équilibre thermodynamique (%m)	47,5	94,8	76,1
CA ₆ : à l'équilibre thermodynamique (%m)	52,7	5,2	0

La Figure III.1-4 positionne les trois mélanges sur le diagramme à l'équilibre thermodynamique permettant de déterminer les évolutions des aluminates de calcium en fonction du mélange entre le réfractaire et le laitier alumine-chaux.

- 15-85 (15 %m en laitier – 85 %m en hexa-aluminate de chaux) : consommation de l'hexa-aluminate de chaux CA_6 et formation du di-aluminate de calcium CA_2 .
- 30-70 (30 %m en laitier – 70 %m en hexa-aluminate de chaux): consommation presque totale de l'hexa-aluminate de chaux CA_6 et formation majoritaire du di-aluminate de calcium CA_2 .
- 40-60 (40 %m en laitier – 60 %m en hexa-aluminate de chaux) : consommation totale de l'hexa-aluminate de chaux CA_6 et formation du di-aluminate de calcium CA_2 et mono-aluminate de calcium CA.

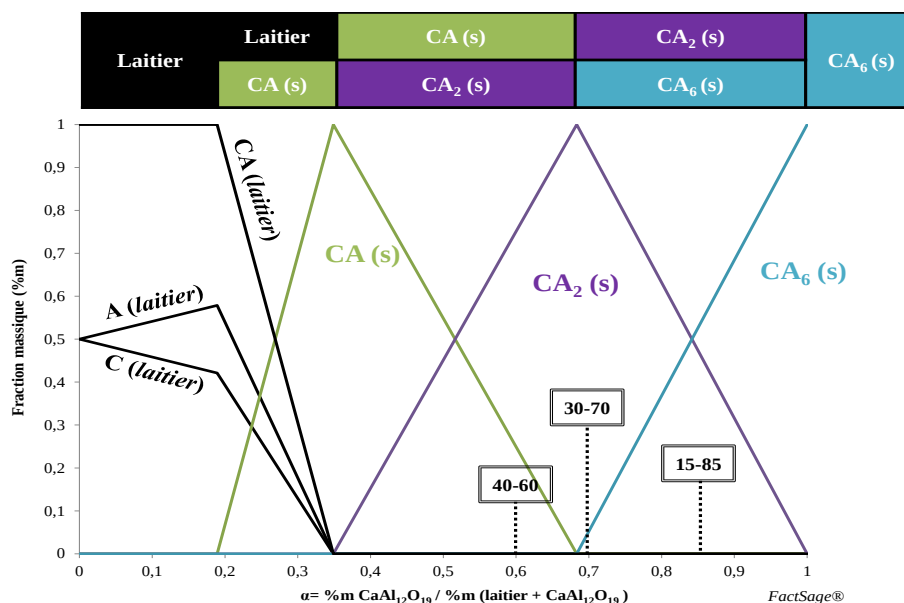


Figure III.1-4 Formation et disparition des phases minérales
Corrosion d'un réfractaire d'hexa-aluminate de chaux par le laitier $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ à 1550°C

Sur la Figure III.1-4, 4 domaines existent. Dans chaque domaine, seules deux phases au maximum peuvent coexister, conformément à la règle de Gibbs :

- L'hexa-aluminate de chaux se dissout dans le laitier jusqu'à la valeur limite de 0,68 et le CA_2 précipite. La proportion en CA_2 augmente tandis que celle de l'hexa-aluminate de chaux diminue ;

- En deçà, $\alpha = 0,68$, la proportion en CA_2 diminue jusqu'à un degré d'avancement de 0,35, au profit d'un nouvel aluminat : le CA ;
- Entre $\alpha = 0,35$ et 0,19, le CA diminue ;
- Lorsque α est inférieur à 0,19, il n'y a aucune précipitation et la dissolution est complète.

III.1.2 Etude de la cinétique de la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par les laitiers binaires alumine chaux et silice chaux avec analyse ex situ

III.1.2.1 Méthode de quantification des phases

La dissolution directe de la poudre CA_6 avec le laitier binaire chaux-silice donne un seul produit de réaction qui est une phase liquide qui génère un verre après refroidissement. Sa quantité est déterminée par la méthode de l'étalon interne.

Cette méthode est basée sur un calcul indirect. L'échantillon est mélangé avec un étalon. Les proportions des composants cristallins sont utilisées pour déterminer la quantité de phase amorphe par différence.

Ce calcul est basé sur la condition de normalisation d'affinement de Rietveld, qui calcule une teneur en cristaux égale à 100 %m:

$$W_a = (1 - \frac{W_s}{W_m}) / (1 - W_s) \quad (2)$$

- W_a est la fraction amorphe recherchée ;
- W_s représente la quantité de l'étalon interne ajoutée ;
- W_m est la valeur obtenue de l'analyse.

On a choisi de travailler avec **l'alumine Al_2O_3** comme étalon interne pour l'essai de corrosion de l'hexa-aluminate de chaux par le laitier binaire chaux-silice. L'étalon doit avoir un coefficient d'absorption proche de celui des autres phases et posséder des raies de diffraction distinctes des autres composés. Nous avons reporté dans le Tableau III.1-3 les coefficients d'absorption linéaire des principales phases présentes dans nos échantillons.

Tableau III.1-3 Coefficients d'absorption linéaire des phases présentes dans les échantillons étudiés

Composés	SiO_2	CA_6	Al_2O_3	CA	CA_2
Coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1})	88,9	142,7	120,6	180,1	142,8

Les mesures par diffraction X ont été effectuées à température ambiante sur les échantillons préalablement corrodés. Les échantillons ont été broyés finement pendant 60 minutes dans un excès d'éthanol puis la poudre a été mise dans un porte-échantillon (identique pour chaque

analyse) en s'assurant d'obtenir une surface plane et homogène lors de la préparation. Une rotation continue du porte-échantillon a été maintenue durant toute l'acquisition.

La quantification par affinement Rietveld des essais ex-situ (avec et sans étalon) a été effectuée avec le logiciel Maud [LUTTEROTTI, 1990; LUTTEROTTI, 2003].

Cette méthode d'affinement de profil Rietveld nécessite de connaître la structure des phases constituant l'échantillon. Par ailleurs, compte tenu du grand nombre de paramètres à affiner, la stratégie d'affinement doit donc être définie soigneusement.

La Figure III.1-5 regroupe les différents paramètres qu'il faut prendre en compte lors de l'affinement. Ces paramètres dépendent à la fois de l'instrument utilisé et de l'échantillon.

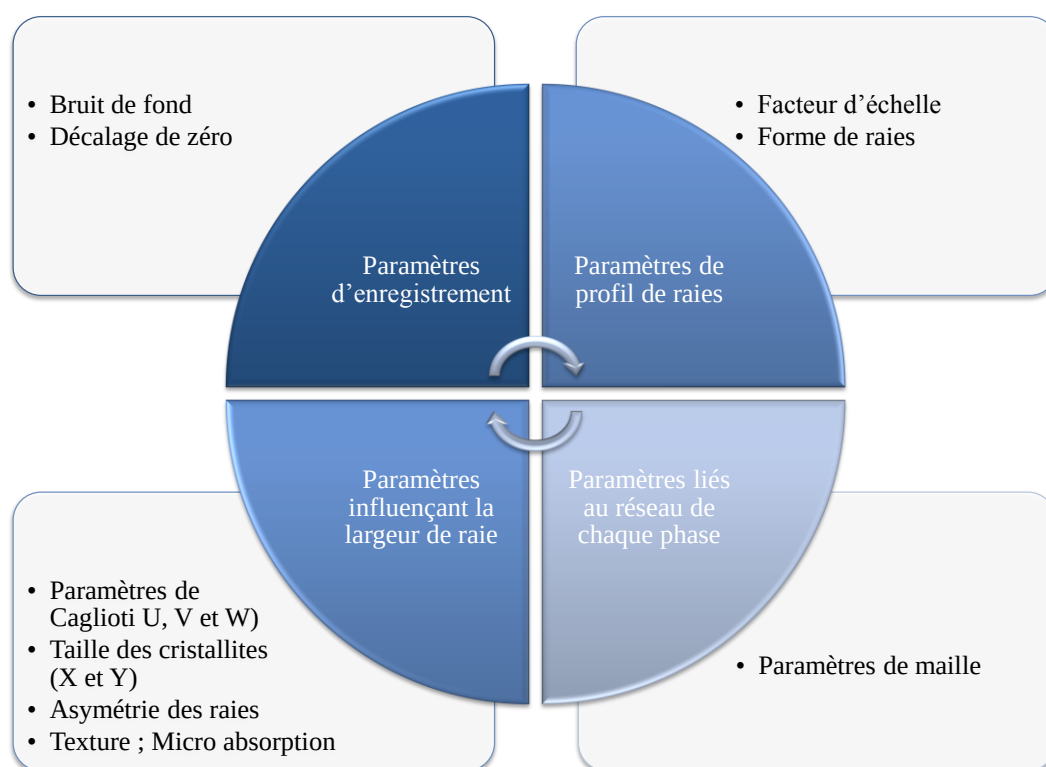


Figure III.1-5 Paramètres ajustés au cours d'un affinement Rietveld [MCCUSKER, 1999]

Tous les paramètres liés à l'instrument ont été déterminés à partir de la mesure d'un échantillon de référence (LaB₆ ou Y₂O₃). La fonction instrumentale ainsi obtenue est ensuite introduite dans le modèle et sera « figée » au cours des affinements.

III.1.2.2 Etude expérimentale de la cinétique de corrosion de l'hexa-aluminate de chaux granulaire par le laitier binaire CaO-SiO₂

III.1.2.2.a Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m de l'hexa-aluminate de chaux

La Figure III.1-6 présente l'évolution des fractions massiques des produits après réaction entre l'hexa-aluminate de chaux (**poudre commerciale Almatiss-45µm**) et le laitier CaO-SiO₂ à 1550°C.

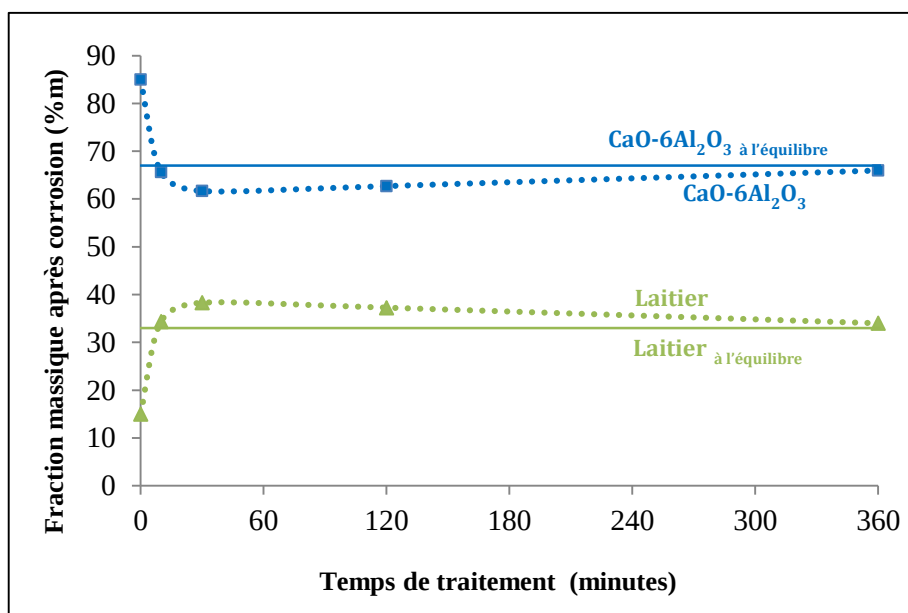


Figure III.1-6 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 85-15 à 1550°C
Essai réalisé avec la poudre d'hexa-aluminate commerciale (Almatis-45µm)

A l'équilibre thermodynamique, les quantités de phase CA_6 et de phase liquide sont respectivement de 67 %m et 33 %m.

Les courbes cinétiques montrent que la dissolution de la poudre CA_6 dans le laitier $CaO-SiO_2$ est rapide: après dix minutes, la quantité de laitier atteint la valeur de 34,3 %m.

A 1550°C, le laitier a dissous 33 %m de l'hexa-aluminate de chaux.

La quantité de phase liquide déterminée expérimentalement est légèrement supérieure à la valeur théorique donnée par la thermodynamique, ce qui n'a pas de sens et s'explique par les incertitudes de quantification. Elle atteint la valeur de 38,3 %m après 30 min puis décroît pour tendre vers la valeur d'équilibre.

III.1.2.2.b Étude du mélange : 30 %m de laitier et 70 %m de l'hexa-aluminate de chaux

La Figure III.1-7 présente l'évolution des fractions massiques des produits après réaction entre l'hexa-aluminate de chaux (**poudre commerciale Almatis-45µm**) et le laitier $CaO-SiO_2$ à 1550°C.

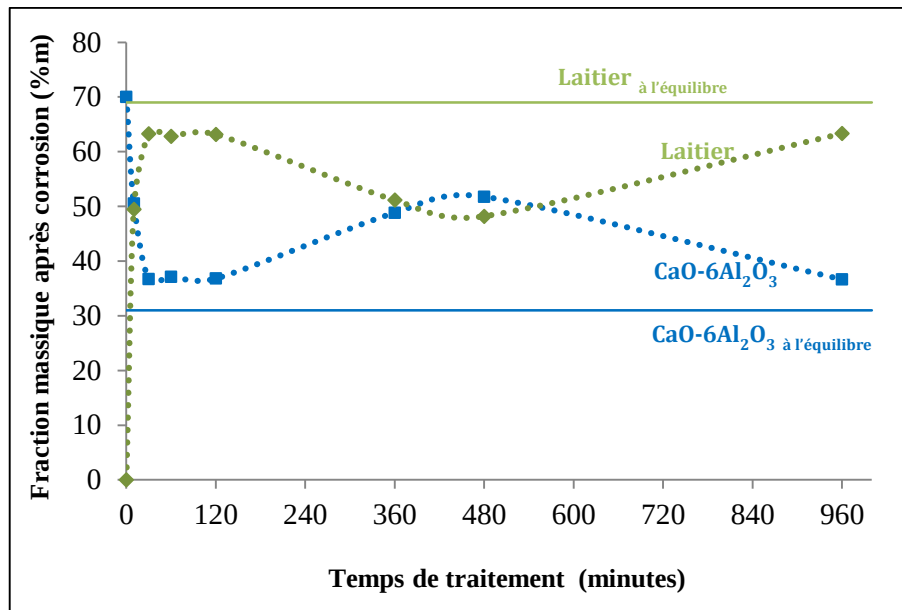
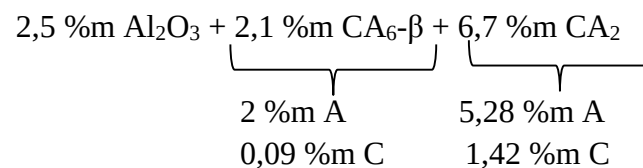


Figure III.1-7 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 70-30 à 1550°C
Essai réalisé avec la poudre d'hexa-aluminate commerciale (Almatis-45µm)

La dissolution de la poudre CA₆ dans le laitier CaO-SiO₂ est rapide: après 30 min à 1550°C, la quantité de phase liquide atteint déjà la valeur de 63,2 %m. cette dernière diminue avec la durée de la corrosion pour atteindre la valeur de 48,2 %m après 3h puis augmente et tend vers l'équilibre. Etant donné qu'aucune autre phase cristalline n'est observée dans l'échantillon à côté de l'hexa-aluminate de chaux, la diminution du contenu liquide est attribuée à la précipitation de l'hexa-aluminate de chaux à partir de la phase liquide. La quantité d'hexa-aluminate de chaux dissoute après deux heures est de 15 %m.

Cette interprétation est en accord avec la thermodynamique. Comme a été décrit au chapitre 2, paragraphe II.1.2.2, la poudre commerciale d'hexa-aluminate de chaux (Almatis-45µm) contient deux phases secondaires (**2,5 %m d'Al₂O₃ et 6,7 %m CA₂**). En tenant compte de ces impuretés à l'aide d'un calcul fait avec le logiciel factstage, on constate que la phase qu'elles forment dans le laitier correspond à la phase CA₆. Ce qui vient appuyer l'interprétation faite sur l'augmentation du CA₆ après 2h de corrosion à 1550°C. On a observé que le mélange 70-30 se positionne dans le domaine : Liquide + CA₆ (Figure III.1-8). Il est représenté par l'astérisque rose de coordonnée (X (SiO₂)= 0,15, Y(CaO)= 0,21, Z(Al₂O₃)= 0,64) impuretés comprises.

Si on transforme tout en Al₂O₃(A) et CaO (C) :



On trouve que : **6,9 %m** en CA₆ + **4,34 %m** CA₂ produites.

Ce calcul n'explique que la moitié de la quantité de CA₆ produite lors de la réaction.

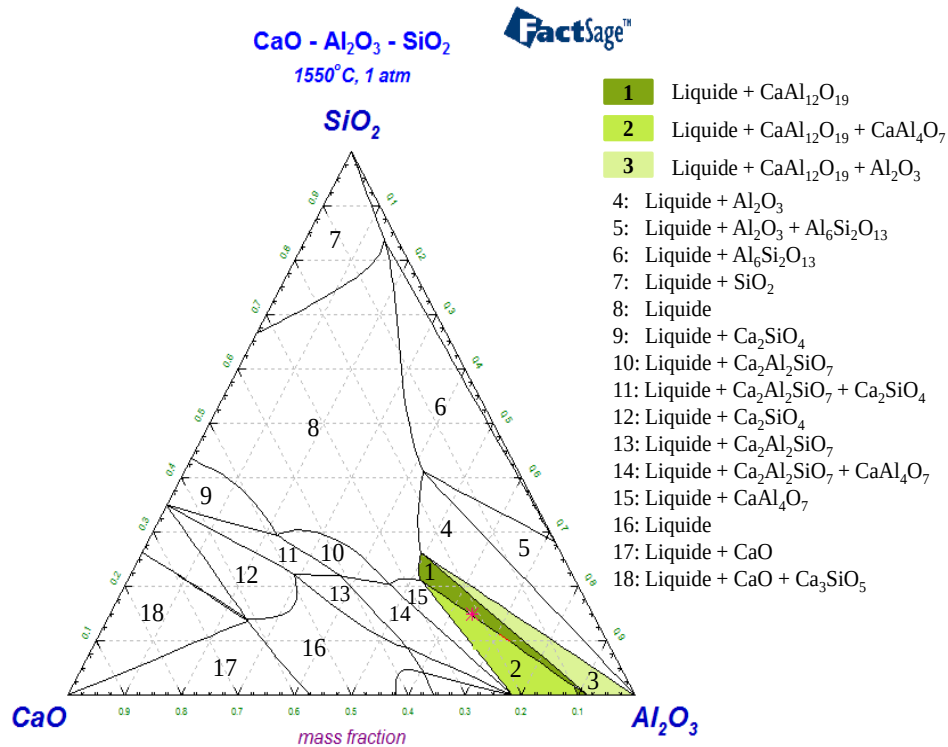


Figure III.1-8 Diagramme de phases CaO-Al₂O₃-SiO₂ à 1550°C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.

A titre de comparaison, Figure III.1-9 présente l'évolution des fractions massiques des produits après réaction entre l'hexa-aluminate de chaux (**poudre pure de référence**) et le laitier CaO-SiO₂.

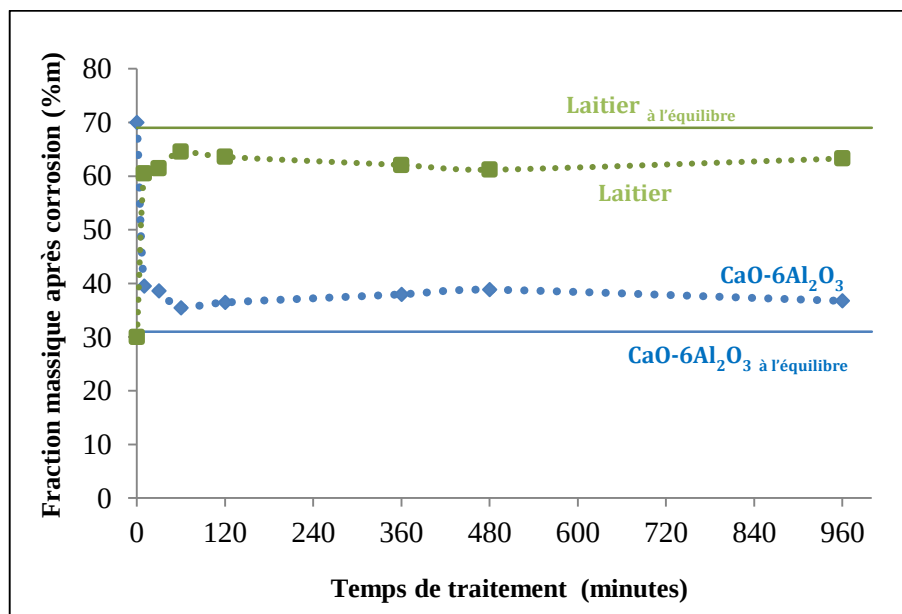


Figure III.1-9 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 70-30 à 1550°C
Essai réalisé avec la poudre d'hexa-aluminate pure de référence

Le phénomène de précipitation de l'hexa-aluminate n'est pas observé pour la poudre de CA₆ pur de référence.

Cette différence s'explique par la présence des deux phases secondaires (l'alumine : Al_2O_3 et la grossite : CA_2) qui existent dans la poudre commerciale et sont absentes dans la poudre d'hexa-aluminate pure de référence.

Pour les deux poudres de CA_6 la quantité dissoute de l'hexa-aluminate de chaux est pratiquement la même 36 %m en fin d'essai.

Des observations par microscopie électroniques à balayable ont été réalisées en complément des analyses par diffraction des rayons X. Après 30 minutes de corrosion de l'hexa-aluminate de chaux (**poudre pure de référence**) avec le laitier CaO-SiO_2 à 1550°C , on observe (Figure III.1-10) une région de laitier fondu (Tableau III.1-4, EDS2) entourée de grains de CA_6 . La morphologie des grains de CA_6 est plutôt anisotrope (Tableau III.1-4, EDS1).

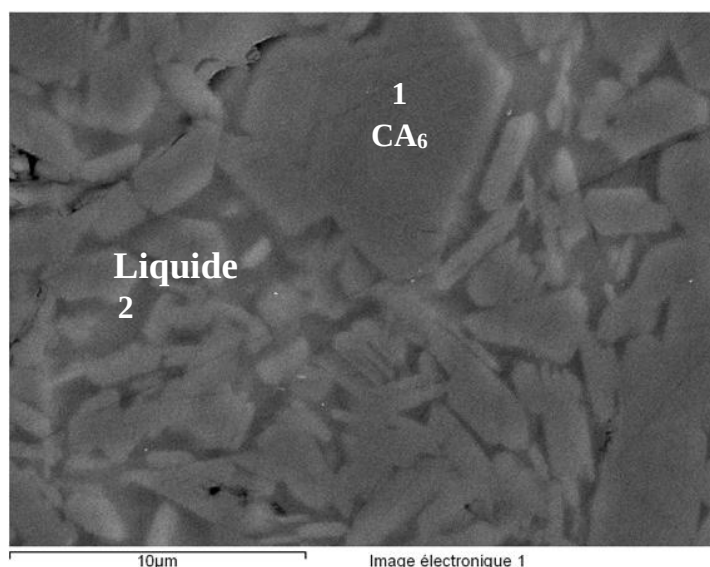


Figure III.1-10 Micrographie de l'échantillon référence : laitier (70:30) corrodé à 1550°C pendant 30 minutes

Pour le mélange (70:30) la limite de saturation est atteinte (Tableau III.1-5) après 30 minutes.

Tableau III.1-4 Mesures EDX de la Figure III.1-10

[%m]	Al_2O_3	SiO_2	CaO
1	90,7	-	9,3
2	58,1	17,3	23,3

Tableau III.1-5 La composition du laitier à l'équilibre thermodynamique à 1550°C en [%m]

Al_2O_3	SiO_2	CaO
50,9	22,2	26,9

III.1.2.2.c Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m de l'hexa-aluminate de chaux

La Figure III.1-11 présente l'évolution des fractions massiques des produits après réaction entre l'hexa-aluminate de chaux (**poudre commerciale Almatiss-45µm**) et le laitier CaO-SiO_2 .

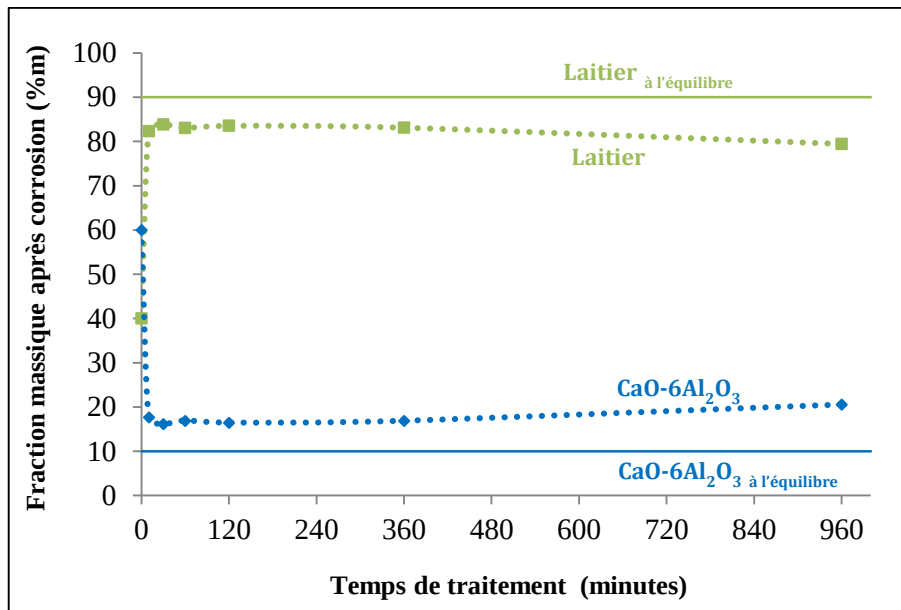


Figure III.1-11 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 60-40 à 1550°C
Essai réalisé avec la poudre d'hexa-aluminate commerciale (Almatis-45µm)

La dissolution de la poudre CA₆ dans le laitier CaO-SiO₂ est également rapide: après 30 min à 1550°C, la quantité liquide atteint déjà la valeur de 83,8 %m. La quantité liquide diminue légèrement avec la durée de la corrosion pour atteindre la valeur de 79,4%_m après 2h. Etant donné qu'aucune autre phase cristalline n'est observée dans l'échantillon à côté de l'hexa-aluminate de chaux, la diminution du laitier est attribuée à la précipitation de l'hexa-aluminate de chaux à partir de la phase liquide.

La Figure III.1-12 présente l'évolution des fractions massiques des produits après réaction entre l'hexa-aluminate de chaux (**poudre pure de référence**) et le laitier CaO-SiO₂.

Le laitier et la phase de CA₆ atteignent presque leurs fractions d'équilibre au bout de 2 heures.

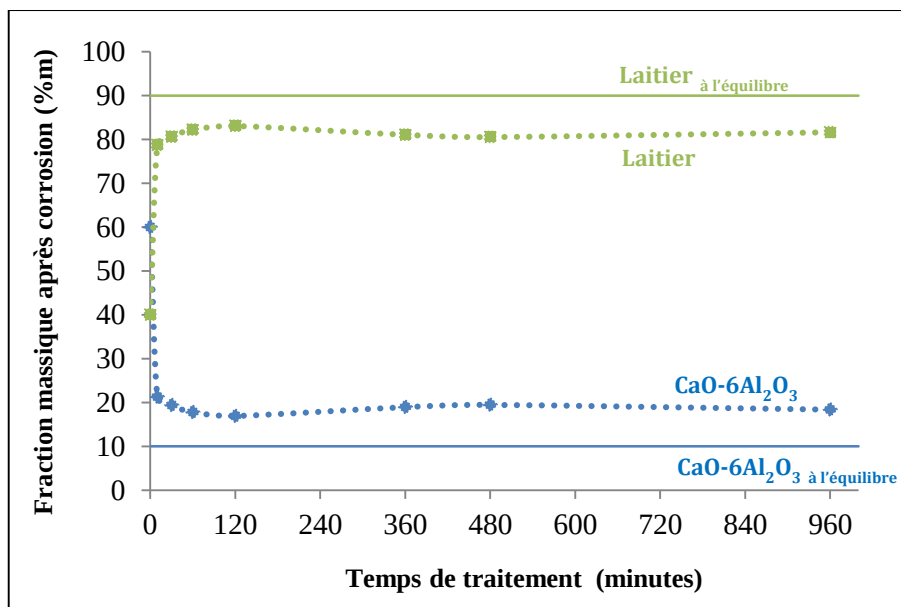


Figure III.1-12 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 60-40 à 1550°C
Essai réalisé avec la poudre d'hexa-aluminate pure de référence

Trois domaines peuvent être déterminés :

- De 0 à 10 minutes, la dissolution de l’hexa-aluminate de chaux est très rapide.
- De 10 minutes à 2heures, la dissolution de l’hexa-aluminate de chaux est ralentie.
- De 2heures à 16 heures, les quantités des deux phases n’évoluent pas.

III.1.2.3 Etude expérimentale de la cinétique de la corrosion de l’hexa-aluminate de chaux granulaire par le laitier binaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

Dans cette partie, les essais ex-situ de corrosion de l’hexa-aluminate de chaux avec le laitier binaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ a été effectué uniquement avec la poudre commerciale Almatiss - 45 μm de CA_6 .

III.1.2.3.a Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m de l’hexa-aluminate de chaux

L’évolution des fractions massiques des différentes phases minérales: l’hexa-aluminate de chaux CA_6 et le di-aluminate de calcium CA_2 en fonction du temps de réaction (jusqu’à 16 heures) à la température de réaction de 1550°C est représentée sur Figure III.1-13.

Les composés attendus à l’équilibre thermodynamique après réaction entre l’hexa-aluminate de chaux CA_6 et le laitier $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ sont représentés par les lignes horizontales.

A l’équilibre thermodynamique : deux phases sont présentes :

- 52,7 %m de CA_6 ;
- 47,5 %m de CA_2 .

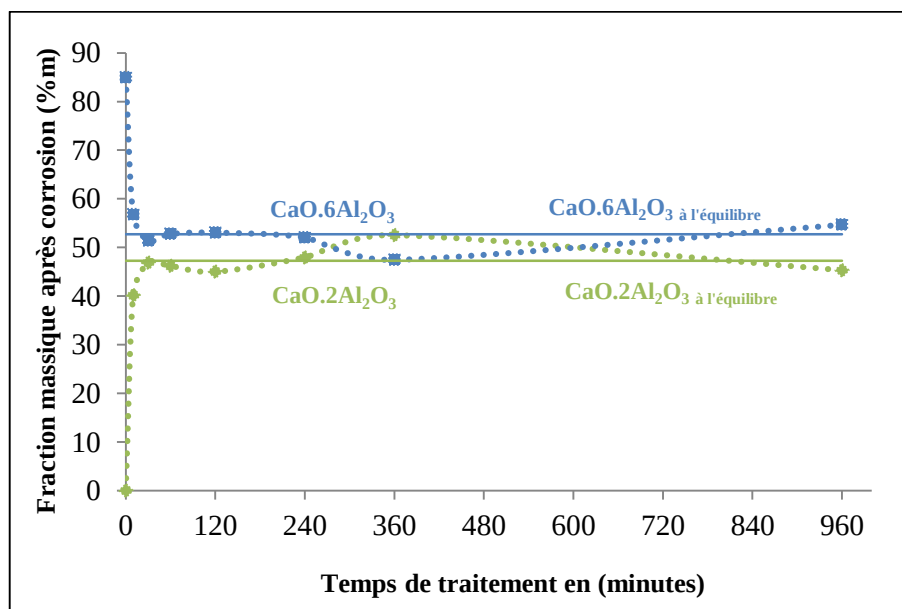


Figure III.1-13 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 85-15 à 1550 °C

Les diffractogrammes obtenus montrent que la phase de type mayenite C_{12}A_7 et la phase aluminate tricalcique C_3A correspondant à la cristallisation du laitier binaire après trempe ne sont pas présentes. Aucune phase liquide n’est détectée. On peut donc en déduire que le laitier est consommé en moins de 10 minutes.

La dissolution de la poudre CA_6 dans le laitier $CaO-Al_2O_3$ est rapide: après 30 min à $1550^\circ C$, l'équilibre thermodynamique est atteint. La phase de CA_2 commence à se former dès les premiers instants.

La valeur expérimentale de la quantité du dialuminate de chaux CA_2 obtenu pour l'essai de corrosion effectué pendant 360 min (6h) est supérieure à la quantité à l'équilibre (52,7 %m au lieu de 47,5 %m).

III.1.2.3.b Étude du mélange : 30%_m de laitier et 70%_m de l'hexa-aluminate de chaux

L'évolution des fractions massiques des différentes phases minérales: l'hexa-aluminate de chaux CA_6 et le di-aluminate de calcium CA_2 en fonction du temps de réaction (jusqu'à 16 heures) à la température de réaction de $1550^\circ C$ est représentée sur le Figure III.1-14 ci-dessous.

Les composés attendus à l'équilibre thermodynamique après réaction entre CA_6 et le laitier $CaO-Al_2O_3$ sont représentés par les lignes horizontales (5,2 %_m de CA_6 et 94,8 %_m de CA_2).

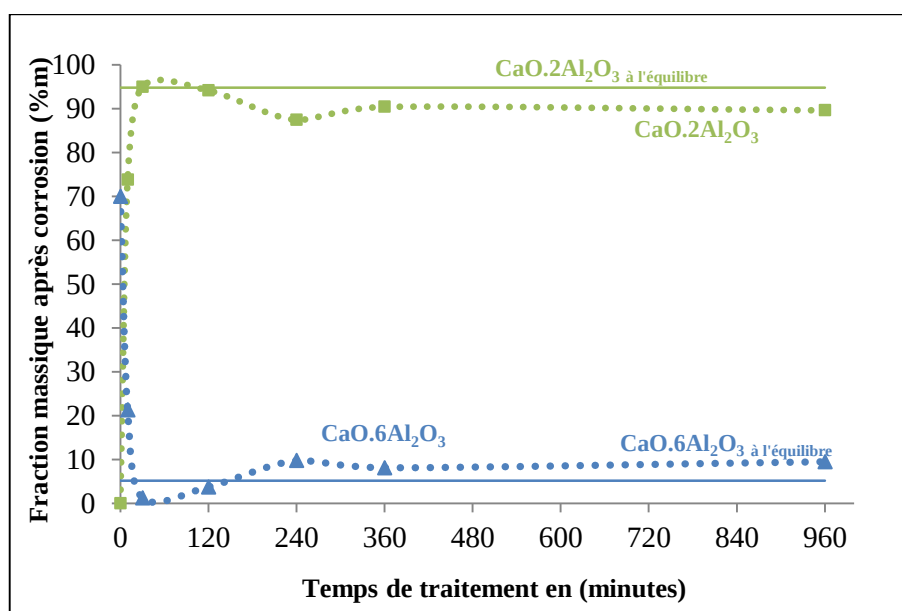


Figure III.1-14 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 70-30 à $1550^\circ C$

La dissolution de la poudre CA_6 dans le laitier $CaO-Al_2O_3$ est rapide: après 30 min à $1550^\circ C$, l'équilibre thermodynamique est atteint.

III.1.2.3.c Étude du mélange : 40 %_m de laitier et 60 %_m de l'hexa-aluminate de chaux

Les courbes cinétiques en fonction du temps de réaction (jusqu'à 16 heures) à la température de réaction de $1550^\circ C$ est représentée sur la Figure III.1-15.

Les composés attendus à l'équilibre thermodynamique après réaction entre le CA_6 et le laitier sont représentés par les lignes horizontales (23,9 %_m de CA_6 et 76,1 %_m de CA_2).

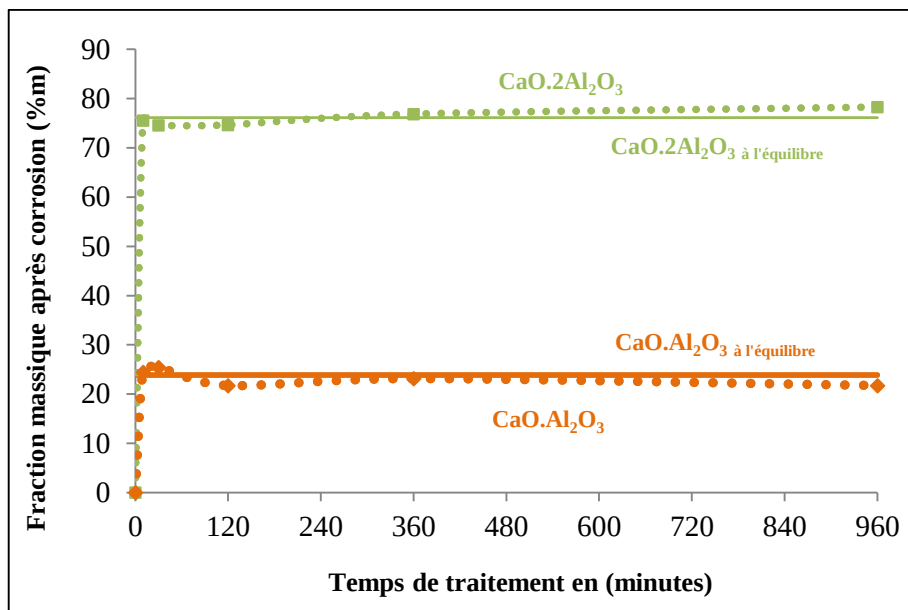


Figure III.1-15 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 60-40 à 1550 °C

Le laitier est rapidement consommé. La dissolution de l'hexa-aluminate de chaux et la précipitation des deux aluminates de calcium CA, CA_2 sont également rapides. On obtient l'équilibre après 10 minutes de réaction à peu près.

Deux domaines peuvent être déterminés :

- De 0 à 10 minutes, la dissolution de l'hexa-aluminate de chaux est très rapide. Les deux aluminates CA_2 et CA précipitent dès les premiers instants.
- De 10 minutes à 16 heures, les quantités de CA_2 et CA n'évoluent plus.

Des observations par microscopie électronique à balayable ont été réalisées en complément des analyses par diffraction des rayons X.

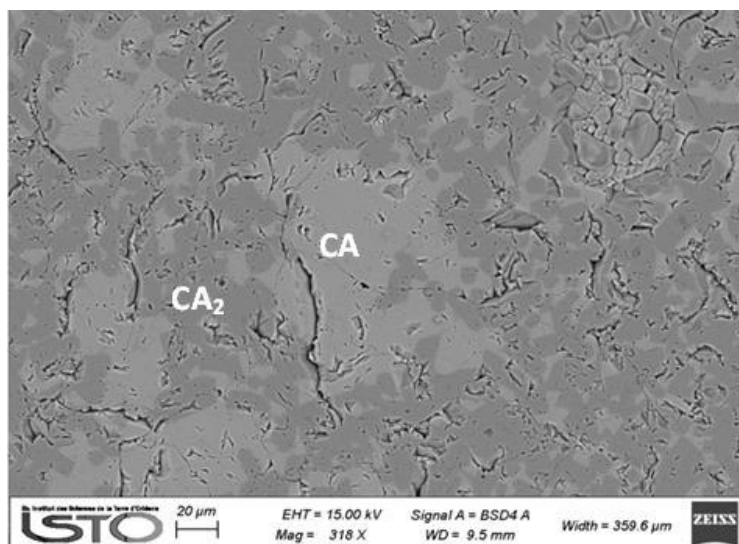


Figure III.1-16 Micrographie d'une poudre d'hexa-aluminate de chaux corrodée par un laitier Al_2O_3 -CaO à 1550°C pendant 2 heures (en proportion 60 %m CA_6 - 40 %m laitier)

La microstructure de l'échantillon après corrosion par le laitier $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ à 1550°C pendant 2 heures montre la présence de deux phases :

- Le dialuminate de chaux CA_2 , présent sous forme de cristaux au cours de l'essai
- Le monoaluminate de chaux CA

A 1550°C , CA_2 est à l'état solide et CA est une phase liquide.

Les grains initiaux d'hexa-aluminate de chaux ont disparu. Ils ont été totalement dissous dans le laitier. Des cristaux de dialuminate de chaux, de taille d'environ 10 à 30 μm et ayant une forme angulaire ont reprecipités. Ces observations microstructurales (Figures III.1-16) sont tout à fait en accord avec les résultats précédents obtenus par la diffraction des rayons X (Figure III.1-15).

III.1.2.4 Synthèse

Les principaux résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau III.1-6.

Tableau III.1-6 Synthèse des résultats expérimentaux

Laitier		CaO-SiO ₂		CaO-Al ₂ O ₃
Hexa-aluminate de chaux		<u>poudre commerciale 45µm</u>	<u>poudre pure de référence*</u>	<u>poudre commerciale 45µm</u>
Mélange 85-15	Phases expérimentales formées	CA ₆ ; Laitier		CA ₂ ; CA ₆
	Phases formées à l'équilibre thermo	CA ₆ ; Laitier		CA ₂ ; CA ₆
	Equilibre atteint	oui		oui
	Dissolution	Directe		Indirecte
	Commentaires	-		-
Mélange 70-30	Phases expérimentales formées	CA ₆ ; Laitier	CA ₆ ; Laitier	CA ₂ ; CA ₆
	Phases formées à l'équilibre thermo	CA ₆ ; Laitier	CA ₆ ; Laitier	CA ₂ ; CA ₆
	Equilibre atteint	oui	oui	oui
	Dissolution	Directe	Directe	Indirecte
	Commentaires	Formation d'hexa-aluminate de chaux secondaire	-	-
Mélange 60-40	Phases expérimentales formées	CA ₆ ; Laitier	CA ₆ ; Laitier	CA ₂ ; CA
	Phases formées à l'équilibre thermo	CA ₆ ; Laitier	CA ₆ ; Laitier	CA ₂ ; CA
	Equilibre atteint	oui	oui	oui
	Dissolution	Directe	Directe	Indirecte
	Commentaires	Formation d'hexa-aluminate de chaux secondaire	-	-

***Pas d'essai réalisé pour le mélange 85-15**

Pour les trois mélanges d'hexa-aluminate de chaux / laitier (chaux-silice) la cinétique de dissolution est rapide. La dissolution directe de la poudre CA₆ dans le laitier binaire (Figure III.1-7 et Figure III.1-11) met en évidence l'effet possible de phase secondaire d'alumine dans la poudre industrielle (Almatis-45µm) de l'hexa-aluminate de chaux: leur dissolution est rapide et conduit à la formation d'hexa-aluminate de chaux secondaire.

Avec le laitier chaux-alumine, nous avons remarqué des cinétiques rapides en début de réaction et l'équilibre thermodynamique est très rapidement atteint au bout de 30 min.

La dissolution de l'alumine dans le laitier chaux-alumine a été étudiée par Dombrowski. M [DOMBROWSKI, 2015]. L'essai de corrosion ex-situ à 1650°C pour le mélange 60 %m de l'alumine avec 40 %m de laitier composé de 50%_m CaO - 50%_m Al₂O₃ est illustré sur la Figure III.1-17 (b). Le test de corrosion a montré que le laitier est rapidement consommé et que trois phases aluminates de calcium (CA, CA₂ et CA₆) précipitent à la suite de la dissolution rapide de l'alumine.

Les couches de CA et CA₂ ne constituent pas de barrière pour la diffusion des cations Ca²⁺ avec un réfractaire d'hexa-aluminate de chaux. Cependant en présence d'alumine comme réfractaire, l'équilibre thermodynamique est atteint après 24h du fait que le grain d'alumine est entouré par une épaisse couche de CA₆ rendant difficile la diffusion des cations Ca²⁺ dans le matériau (Figure III.1-17(a)).

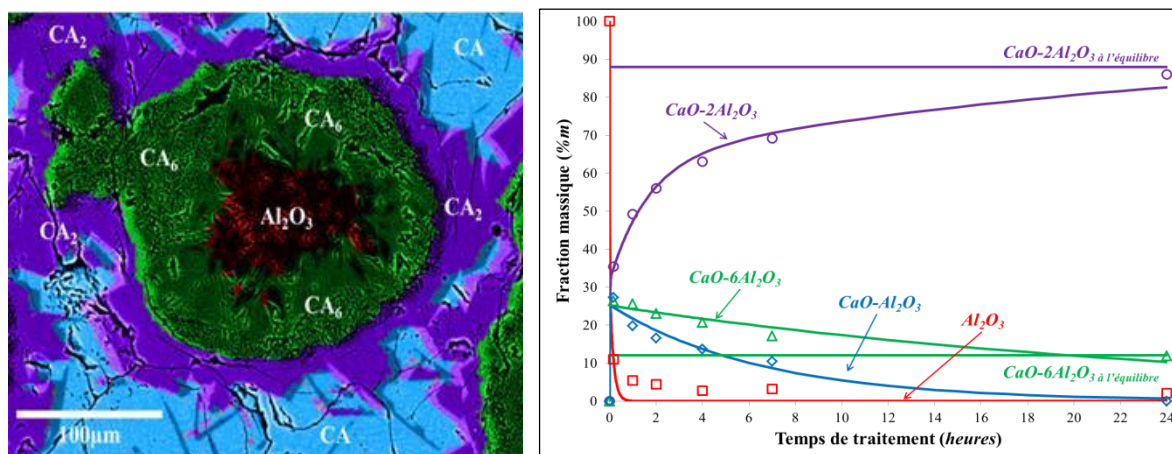


Figure III.1-17 (a) Cartographie obtenue par microscopie électronique d'un grain d'alumine/Corrosion par le laitier CaO-Al₂O₃ à 1650°C pendant 30 minutes pour un mélange 40-60 (b) Cinétique de corrosion ex situ du mélange 40-60 à 1650°C [DOMBROWSKI, 2015]

III.2. Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire silice chaux avec analyse ex situ

Les cinétiques des réactions de corrosion de l'alumine granulaire mise en contact avec un laitier liquide composée de chaux et de silice ont été étudiées aussi. Notre but est de comparer le comportement de dissolution de l'alumine avec celui de l'hexa-aluminate de chaux.

Les techniques expérimentales employées pour étudier la cinétique de corrosion de l'alumine par le laitier binaire chaux-silice est identique à celui utilisé avec l'hexa-aluminate de chaux (voir paragraphe III.1). On a choisi **la grossitte CA₂** comme étalon interne pour quantifier les résultats après l'essai de corrosion.

La dissolution de l'alumine dans le laitier CAO-SiO₂ à 1550°C est une dissolution indirecte avec une limite à saturation de 49 %m de l'alumine dans le laitier.

Trois mélanges laitier / alumine ont été préparés. Les proportions laitier / réfractaire et les proportions des phases obtenues à l'équilibre thermodynamique sont présentées au Tableau III.2-1. Le calcul a été fait avec le logiciel de calcul thermodynamique FactSage à 1550°C.

Tableau III.2-1 Mélanges entre le laitier CaO-SiO_2 et le réfractaire pour les essais de corrosion à 1550°C

Mélange laitier-alumine	15-85	30-70	40-60
Proportion de laitier (%m)	15	30	40
Proportion d'alumine (%m)	85	70	60
Al_2O_3 : à l'équilibre thermodynamique (%m)	65	32	9
Quantité de laitier : à l'équilibre thermodynamique (%m)	29	57	76
CA_6 : à l'équilibre thermodynamique (%m)	6	11	15

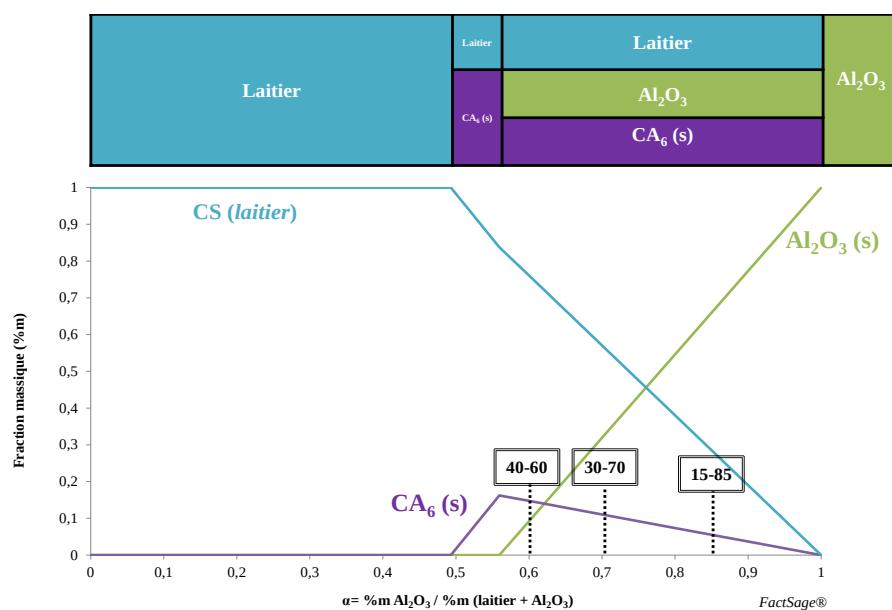


Figure III.2-1 Formation et disparition des phases minérales
Corrosion d'un réfractaire d'alumine par le laitier CaO-SiO_2 à 1550°C

La Figure III.2-1 positionne les trois mélanges sur le diagramme à l'équilibre thermodynamique permettant de déterminer les évolutions des phases formées en fonction du mélange entre le réfractaire et le laitier.

- 15-85 (15 %m en laitier – 85 %m en alumine) : consommation de l'alumine, début de précipitation de la phase de CA_6 + une phase liquide.
- 30-70 (30 %m en laitier – 70 %m en alumine) : consommation de l'alumine + formation de la phase CA_6 + une grande quantité de phase liquide.
- 40-60 (40 %m en laitier – 60 %m en alumine) : consommation presque totale de l'alumine + formation de CA_6 + phase liquide.

III.2.1 Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m de l'alumine

La Figure III.2-2 présente les évolutions des fractions massiques des différentes phases : l'alumine, l'hexa-aluminate de chaux CA_6 et le laitier en fonction du temps de réaction. Les compositions des phases (Al_2O_3 , CA_6 et laitier) sont représentées à l'équilibre thermodynamique par des droites horizontales (en traits pleins).

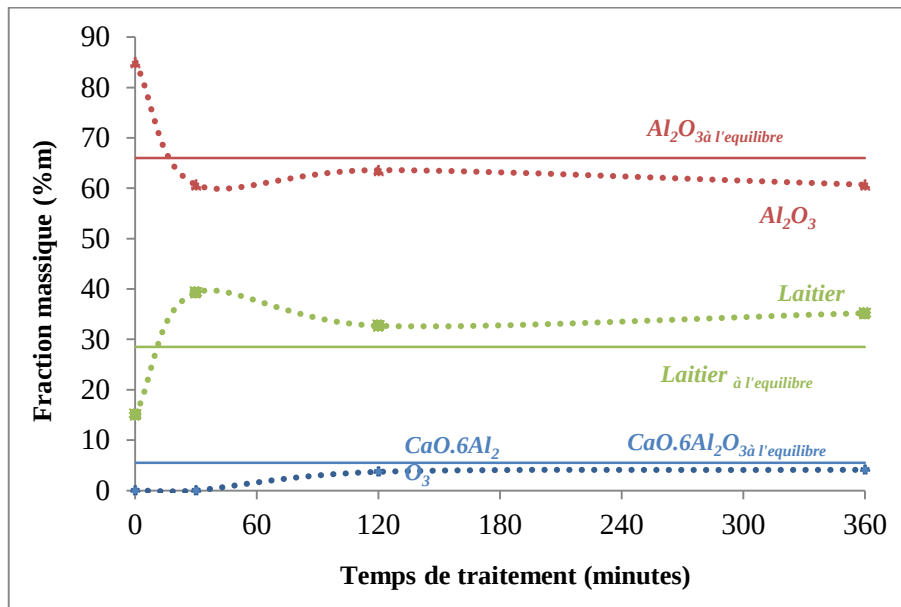


Figure III.2-2 cinétique de corrosion ex situ du mélange 85-15 à 1550°C

Les quantifications, de 30 min à 6 heures, de l'essai à 1550°C donnent une fraction massique d' Al_2O_3 supérieure à la valeur de l'équilibre alors que cette phase est la phase majoritaire. La fraction du laitier également dépasse aussi sa valeur d'équilibre dès 30 min de traitement. Ces résultats ne sont pas justifiables par la thermodynamique et proviennent des incertitudes de quantification. Les conclusions ne prendront pas alors en compte le comportement de ces phases pour cet essai.

III.2.2 Étude du mélange : 30 %m de laitier et 70 %m de l'alumine

La Figure III.2-3 présente l'évolution des fractions massiques des produits après réaction entre l'alumine et le laitier $CaO-SiO_2$ à 1550°C.

Les droites horizontales représentent les fractions attendues (32 %m d' Al_2O_3 , 11 %m de CA_6 et 57 %m laitier) à l'équilibre thermodynamique.

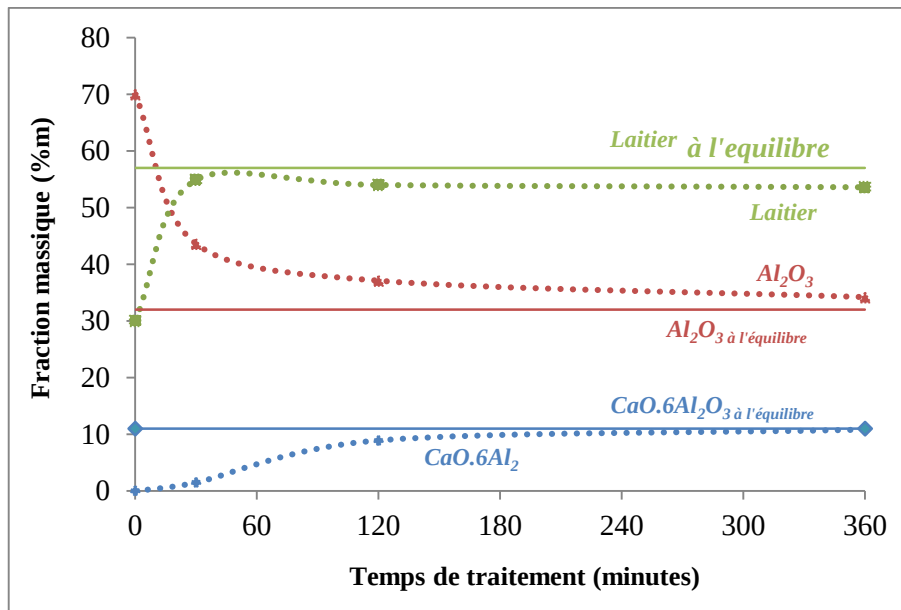


Figure III.2-3 cinétique de corrosion ex situ du mélange 70-30 à 1550°C

Le laitier a été calculé et les phases cristallines Al_2O_3 , CA_6 ont été identifiées. Les fractions massiques des composés tendent vers des valeurs correspondant à l'équilibre thermodynamique. Après 1h, il est observé que le laitier atteint rapidement sa valeur d'équilibre. Le composé CA_6 précipite dès le début de corrosion.

III.2.3 Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m de l'alumine

La Figure III.2-4 à 1550°C présente les évolutions des fractions massiques des différentes phases : l'alumine, l'hexa-aluminate de chaux et le laitier en fonction du temps de réaction.

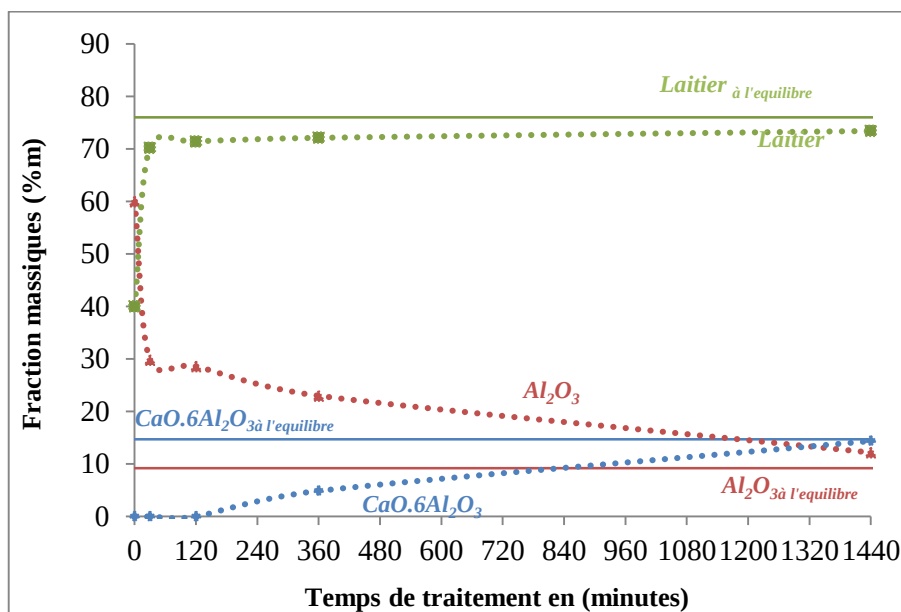


Figure III.2-4 Cinétique de corrosion ex situ du mélange 60-40 à 1550 °C

Les composés attendus à l'équilibre thermodynamique après réaction entre l'alumine et le laitier sont représentés par les droites horizontales (9,2 %m d' Al_2O_3 , 14,7 %m de CA_6 et 76 %m laitier) en traits pleins.

Il est observé que le laitier atteint presque sa valeur d'équilibre après 30 min de réaction. La cinétique de réaction ralentit. La dissolution de l'alumine est également rapide. La précipitation de la phase de CA_6 commence après 2 heures.

Les trois courbes convergent vers les valeurs d'équilibre thermodynamique. L'équilibre thermodynamique est atteint en 24 heures.

III.2.4 Synthèse

Pour le mélange riche en alumine, 70-30, la fraction massique du laitier est de 30 %m au début de l'essai et elle n'est plus que de 3 %m. Le laitier atteint donc très vite sa fraction d'équilibre (en moins de 30 minutes), il n'intervient alors plus dans les transformations. Dans le cas du mélange riche en laitier, 40-60, l'équilibre est pratiquement obtenu en 24 heures. Les trente premières minutes déterminent fortement la suite des transformations. Il est donc important de diminuer le temps d'acquisition des diffractogrammes pour pouvoir quantifier les produits de corrosion dès les premières minutes.

III.3. Conclusion

Nous avons constaté des cinétiques très rapides à 1550°C pour tous les mélanges, avec les deux types de laitiers et pour les deux matières premières alumine et hexa-aluminate de chaux. Les transformations tendent vers l'équilibre pour tous les mélanges.

Pour le mélange pauvre en laitier (85-15) on a observé qu'on a toujours un dépassement des valeurs de l'équilibre thermodynamique. Cela peut provenir des incertitudes de quantification.

L'étude cinétique et thermodynamique de la corrosion des deux matières premières : l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine par les laitiers binaires alumine-chaux et silice-chaux permet de répondre aux objectifs présentées en introduction de ce chapitre.

1. Comparaison de la résistance à la corrosion à 1550°C de l'hexa-aluminate de chaux et de l'alumine par le laitier composé de 50 %m CaO et 50 %m SiO_2 .

Cette comparaison est basée sur deux critères :

- Les données thermodynamiques concernant les limites de solubilité du CA_6 et de l' Al_2O_3 respectivement de 56 %m et 49 %m sont en faveur de l'alumine ;
- Les expériences cinétiques effectuées sur les mélanges 70% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6$ – 30% laitier et 60% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6$ – 40% laitier montrent que la quantité de phase liquide obtenue par dissolution de l'alumine au contact du laitier est plus faible que la quantité de liquide générée par la dissolution du CA_6 (Tableau III.3-1).

Tableau III.3-1 Quantité de phase liquide formée à 1550°C après 6h (360min) au contact de CA_6/Al_2O_3

Mélange	Quantité de phase liquide formée à 1550°C après 6h (360min):	
70-30	CA_6 : 63,4%	Al_2O_3 : 54%
60-40	CA_6 : 80%	Al_2O_3 : 72%

En comparant la Figure III.1-7 et la Figure III.2-3 (cinétique de corrosion des mélanges 70% Al_2O_3 ou CA_6 – 30% laitier $CaO-SiO_2$) et la Figure III.1-12 et la Figure III.2-4 (mélanges 60% Al_2O_3 ou CA_6 – 40% laitier) les taux de dissolution du CA_6 (33 %m 30/min pour le mélange 70 :30 et 44%_m 30/min pour le mélange 60 :40) sont plus élevées que les taux de la dissolution de Al_2O_3 dans le laitier (26,4 %_m 30/min pour le mélange 70 :30 et 32%_m 30/min pour le mélange 60 :40).

2. Comparaison de la résistance à la corrosion du l'hexa-aluminate de chaux vis-à-vis deux laitiers : 50% SiO_2 – 50% CaO et 50% Al_2O_3 – 50% CaO .

Les limites de solubilité à 1550°C dans les laitiers SiO_2-CaO et Al_2O_3-CaO sont respectivement de 56 %_m et 19 %_m.

La quantité de phase liquide dans le laitier SiO_2-CaO est plus élevée que celle obtenue dans le laitier Al_2O_3-CaO (Tableau III.3-2).

Tableau III.3-2 Quantité de phase liquide formée à 1550°C après 6h (360min) dans les deux laitiers

Mélange	Quantité de phase liquide formée à 1550°C après 6h (360min):	
70-30	laitier SiO_2-CaO : 63,4%	laitier Al_2O_3-CaO : 0%
60-40	laitier SiO_2-CaO : 80%	laitier Al_2O_3-CaO : 0%

On en déduit que la résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux vis-à-vis du laitier $CaO-Al_2O_3$ est plus élevée que celle vis-à-vis du laitier SiO_2-CaO .

Pour l'essai de corrosion avec le laitier $CaO-Al_2O_3$, l'hexa-aluminate de chaux se dissout dans le laitier et les deux aluminates de calcium CA_2 et CA précipitent. Le laitier est totalement consommé au moins de 10 min et seule la diffusion à l'état solide continue. Les cinétiques deviennent beaucoup plus lentes. La corrosion observée est thermiquement activée et le laitier joue un rôle prépondérant dans le mécanisme.

Les essais réalisés avec l'alumine [DOMBROWSKI, 2015] montrent la précipitation de trois aluminates de calcium CA , CA_2 et CA_6 sous formes de couche qui recouvrent le grain d'alumine. La corrosion montre deux périodes délimitées par la fin du laitier. Dans la première période de corrosion, deux mécanismes coexistent : dissolution/précipitation à l'interface solide/laitier et diffusion entre les couches. Alors que dans la deuxième période, quand le laitier est totalement transformé, seule la diffusion solide reste.

Avec le laitier chaux-alumine, l'alumine présente une bonne performance par rapport à l'hexa-aluminate de chaux du fait qu'on a une précipitation de la phase de CA_6 qui peut jouer le rôle d'une couche protectrice pour le grain d'alumine.

Références

- [DE BILBAO, 2015]. "Corrosion of high alumina refractories by Al₂O₃-CaO slag: thermodynamic and kinetic approaches." *Metall.Res.Technol* **112**: 607.
- [DOMBROWSKI, 2015]. "Cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides Al₂O₃-CaO et Al₂O₃-CaO-SiO₂." Thèse, Université d'Orleans.
- [LUTTEROTTI, 1990]. "Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method." *Journal of Applied Crystallography* **23**(4): 246-252.
- [LUTTEROTTI, 2003]. "Object oriented programming and fast computation techniques in Maud, a program for powder diffraction analysis written in java." *IUCr: Compcomm Newsletter* **1**: 43-50.
- [MCCUSKER, 1999]. "Rietveld refinement guidelines." *Journal of Applied Crystallography* **32**: 36-50.
- [TAIRA, 1993]. "Kinetic behavior of dissolution of sintered alumina into CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags." *ISIJ International* **33**(1): 116-123.
- [VÁZQUEZ, 2009]. "Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags." *Journal of the European Ceramic Society* **29**(8): 1347-1360.
- [YANG, 1990]. "High-Alumina Corrosion Resistance and Microstructure of Refractories, Based on the Rotary Slag Test." *J.Am.Ceram.SOC* **73**(4): 1074-1077.
- [ZHANG, 2000]. "Alumina Dissolution into Silicate Slag." *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(4): 897–903.
- [ZHANG, 2015]. "Ash melting behavior and slag infiltration into alumina refractory simulating co-gasification of coal and biomass." *Fuel* **139**: 457–465.

Chapitre 4

Chapitre IV. Tenue aux alcalins

IV.1. Attaque par les alcalins des réfractaires aluminosilicatés	IV-2
IV.1.1 Réactions avec le sodium	IV-2
IV.1.2 Réactions avec le potassium	IV-3
IV.2. Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$	IV-3
IV.2.1 Diagramme d'équilibre binaire $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	IV-3
IV.2.2 Diagramme d'équilibre binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$	IV-4
IV.2.3 Diagramme d'équilibre ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	IV-5
IV.3. Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$	IV-7
IV.3.1 Diagramme d'équilibre binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	IV-7
IV.3.2 Diagramme d'équilibre binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	IV-9
IV.3.3 Diagramme d'équilibre ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	IV-9
IV.4. Effet du potassium sur les réfractaires dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$	IV-13
IV.4.1 Résultats	IV-13
IV.4.2 Caractérisation des échantillons corrodés	IV-16
IV.4.2.1 Diffraction des rayons X	IV-16
IV.4.2.2 Microscopie électronique à balayage	IV-17
IV.4.3 Discussion	IV-20
IV.5. Effet du sodium sur les réfractaires dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	IV-21
IV.5.1 Résultats	IV-21
IV.5.2 Caractérisation des échantillons corrodés	IV-24
IV.5.2.1 Diffraction des rayons X	IV-24
IV.5.2.2 Microscopie électronique à balayage	IV-25
IV.5.3 Discussion	IV-30
IV.6. Conclusion	IV-32

Résumé

Ce chapitre traite les résultats de la résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux face aux alcalins en comparaison avec d'autres matières premières comme la chamotte d'argile, l'andalousite, l'andalousite mullitisée, le corindon blanc, la bauxite, la zircon mullite, la mullite et l'alumine- β . Les phases formées après réaction des alcalins avec le matériau réfractaire ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Ce chapitre comprend les parties suivantes :

- Les réactions chimiques des réfractaires alumino-silicatés au contact du sodium et du potassium seront décrites ;
- Les diagrammes binaires $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et ternaires $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ seront présentés ;
- Les paragraphes IV.4 et IV.5 seront consacrés à des essais de corrosion. L'objectif est d'étudier l'effet du potassium et du sodium sur les matières premières des systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

IV.1. Attaque par les alcalins des réfractaires aluminosilicatés

Lorsque les réfractaires sont exposés à des composés gazeux alcalins tel que le sodium ou le potassium, il se forme des phases liquides ainsi que des composés expansifs solides moins denses que le réfractaire d'origine. Ainsi, la formation de composés alcalins conduit à une expansion volumique ou à des contraintes mécaniques d'origine chimique.

IV.1.1 Réactions avec le sodium

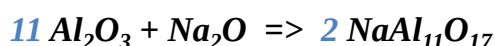
Les deux phases les plus couramment formées dans les réfractaires alumino-silicaté sont la néphéline et l'alumine-β. La formation de la néphéline donne une augmentation du volume de 23 % pour la mullite. Une augmentation de 28 % en volume est associée à la formation de l'alumine-β pour le cas d'hexa-aluminate de chaux et 24 % pour le cas d'alumine. L'alumine-β est un composé binaire d'alumine et de métaux alcalins. Sa formule chimique est (Na,K)Al₁₁O₁₇, mais presque toutes les aluminosilicates-β présentent des compositions non stœchiométriques [IYI, 1989]. Elle est connue pour fondre de façon non congruente à 1877°C. La néphéline est un composé ternaire de formule : Na₂O. Al₂O₃.2SiO₂.

Les réactions de la mullite, l'alumine et hexa-aluminate de chaux avec le sodium sont présentées ci-dessous :



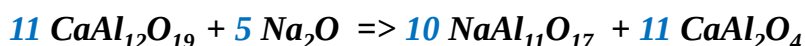
(Mullite)	(Néphéline)	(Alumine)
426,04 g/mol	284,09 g/mol	102 g/mol
3,26 g/cm ³	2,59 g/cm ³	3,99 g/cm ³
130,68 cm ³ /mol	109,68 cm ³ /mol	25,6 cm ³ /mol

$$\Delta V = (2V_{\text{alumine}} + V_{\text{néphéline}} - V_{\text{mullite}}) / V_{\text{mullite}} = +23 \%$$



(Alumine)	(Alumine-β)
102 g/mol	591,77 g/mol
3,99 g/cm ³	3,12g/cm ³
25,6 cm ³ /mol	189,67 cm ³ /mol

$$\Delta V = (2V_{\text{Alumine-}\beta} - 11V_{\text{Alumine}}) / 11V_{\text{Alumine}} = +24 \%$$



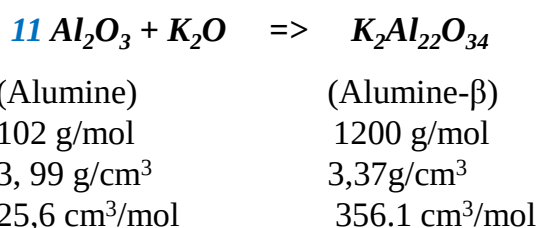
(hexa-aluminate de chaux)	(Alumine-β)	(Krotite)
667,84 g/mol	591,77 g/mol	158,03 g/mol
3,77 g/cm ³	3,12g/cm ³	2,84 g/cm ³
177,14 cm ³ /mol	189,67 cm ³ /mol	55,73 cm ³ /mol

$$\Delta V = (11 V_{\text{krotite}} + 10V_{\text{Alumine-}\beta} - 11V_{\text{hexa-aluminate}}) / 11V_{\text{hexa-aluminate}} = +28 \%$$

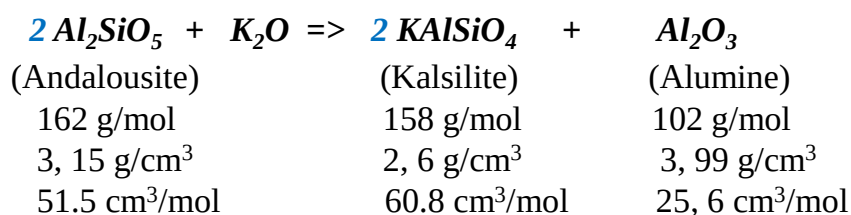
IV.1.2 Réactions avec le potassium

La kalsilite KAlSiO_4 (analogue à la néphéline, composé sodique) ou la leucite KAlSi_2O_6 sont souvent les composés alcalins qui se forment après réaction entre les matières premières réfractaires et le potassium. La formation de kalsilite à partir de l'andalousite entraîne une augmentation de 43 % en volume. La formation de l'alumine- β est également observée dans le système alumine-potassium avec une augmentation en volume de 26 % pour le cas de l'alumine.

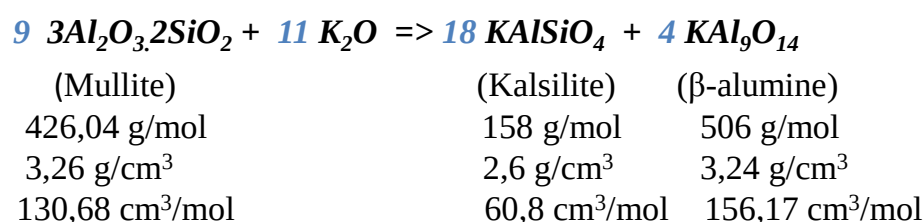
Les réactions de l'alumine, l'andalousite et la mullite avec le potassium sont présentées ci-dessous :



$$\Delta V = (2V_{\text{Alumine-}\beta} - 11V_{\text{Alumine}}) / 11V_{\text{Alumine}} = +26.4 \%$$



$$\Delta V = (2V_{\text{Kalsilite}} + V_{\text{Alumine}} - 2V_{\text{Andalousite}}) / 2V_{\text{Andalousite}} = +43 \%$$



$$\Delta V = (18V_{\text{kalsilite}} + 4V_{\beta\text{-alumine}} - 9V_{\text{mullite}}) / 9V_{\text{mullite}} = +46 \%$$

IV.2. Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$

Le système quaternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$ est très difficile à représenter à l'aide des diagrammes de phase. Par contre il est judicieux de décrire la corrosion des matières premières réfractaires à l'aide des diagrammes binaires $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, $\text{CaO-K}_2\text{O}$ et des systèmes ternaires $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$.

IV.2.1 Diagramme d'équilibre binaire $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$

Le diagramme de phase du système $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ a été étudié par Kracek (1937) en utilisant la méthode de trempe (Figure IV.2-1).

haute température), $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ (alumine- β), et $\text{KAl}_{5.5}\text{O}_{8.75}$ (alumine- β''). β - et β'' -aluminas ont des plages de solubilité limitées comme on peut le constater sur la Figure IV.2-2. En raison de la forte hygroscopicité et de la volatilité du K_2O , la région riche en K_2O n'a pas fait l'objet d'études approfondies dans la littérature.

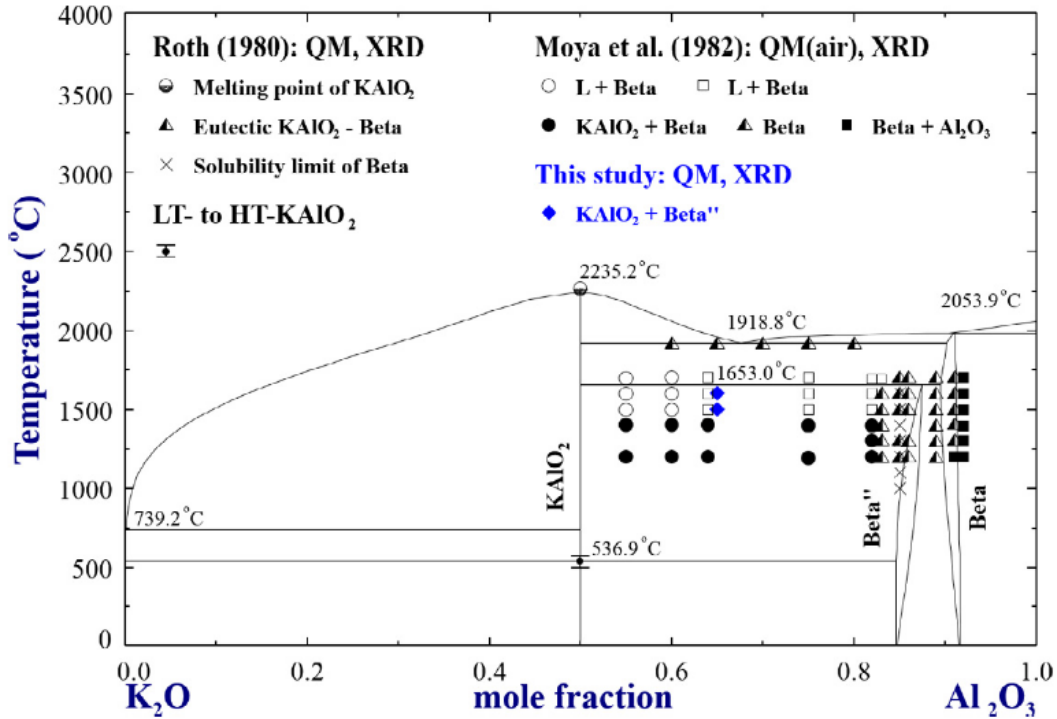


Figure IV.2-2 Diagramme de phase optimisé du système $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ par rapport aux données expérimentales. [KIM, 2018]

IV.2.3 Diagramme d'équilibre ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$

Le système $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$ est un système fondamental pour comprendre le mécanisme de la corrosion des réfractaires de la famille silice-alumine par l'oxyde de potassium dans le cadre de mes travaux de thèse. A ce jour, les études expérimentales sur ce système ont été limitées dans certaines plages de température et de composition en raison des difficultés expérimentales liées à la nature hygroscopique et volatile du K_2O , au point de fusion élevé de l'alumine, et à la viscosité élevée de la phase liquide contenant la silice [KIM, 2018].

Les Figure IV.2-3 et Figure IV.2-4 représentent les isothermes à 800 et 1200°C du diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$ déterminée par simulation numérique à l'aide du logiciel Factsage.

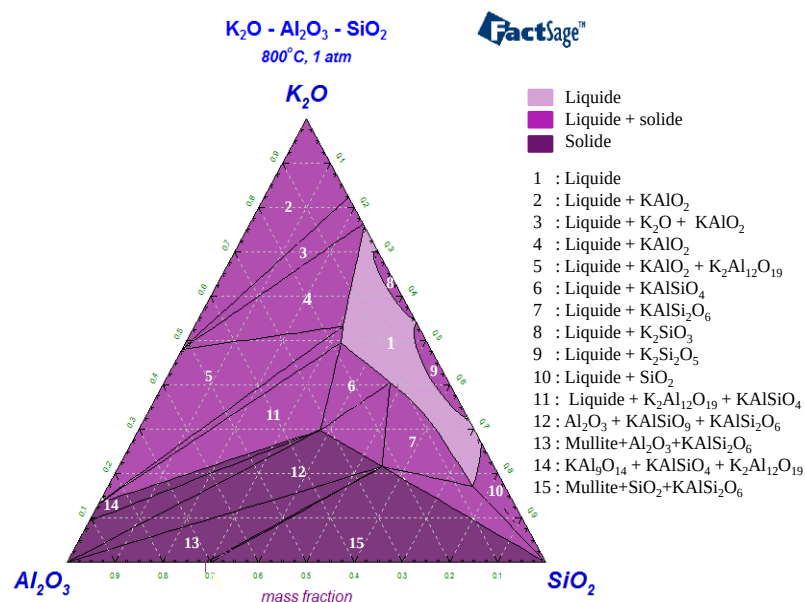


Figure IV.2-3 Diagramme de phases $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ à 800°C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.

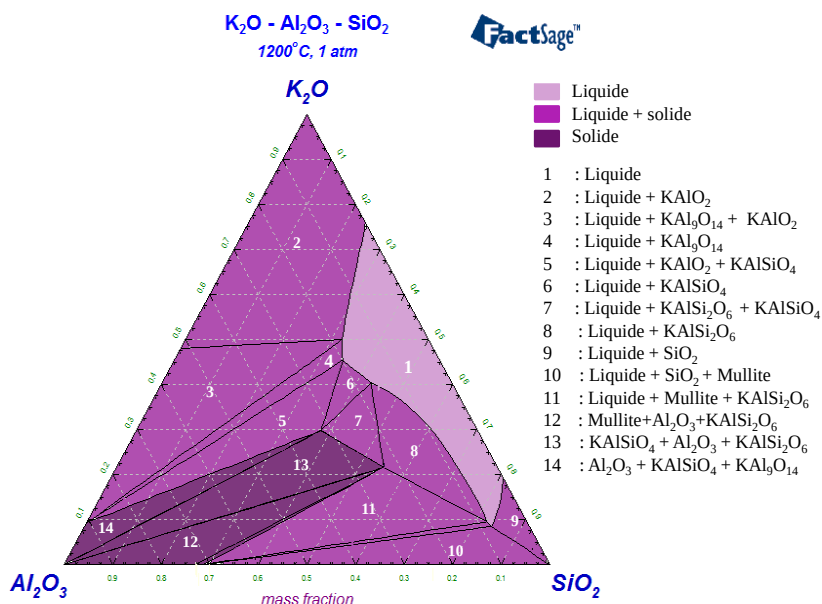


Figure IV.2-4 Diagramme de phases $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ à 1200°C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.

La Figure IV.2-3 met en évidence les différents domaines et les phases associées à 800°C. Il y a 14 phases dans ce système (à $P = 1$ atm) :

- une phase liquide
- K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , $KAlO_2$, $KAlSiO_4$, $KAlSi_2O_6$, $K_2Al_{12}O_{19}$, $KAlSiO_9$, KAl_9O_{14} , K_2SiO_3 , $K_2Si_2O_5$ et mullite.

On remarque que la majorité des phases sont des aluminosilicates de potassium, ce qui témoigne la facilité d'incorporer ce métal alcalin dans le système $SiO_2-Al_2O_3$ même pour des températures relativement basses. Pour les régions hautement riches en silice, la phase SiO_2 reste présente associée à un liquide aluminosilicate alcalin.

A 1200°C, les phases formées sont les suivantes :

- Une phase liquide
- Al_2O_3 , SiO_2 , KAlO_2 , $\text{KAl}_9\text{O}_{14}$, KAlSiO_4 , KAlSi_2O_6 et mullite.

On constate qu'il y a moins de phases qui se forment à cette température. Ceci est peut-être lié à une homogénéisation plus importante des mélanges aluminosilicates alcalins à cette température. Toutefois un comportement semblable à celui à 800°C est observé. Les phases formées sont en majorité des aluminosilicates alcalins sauf à haute teneur en SiO_2 ou faible teneur en K_2O .

Ces diagrammes seront utiles pour l'étude de la corrosion de réfractaires tels que :

- A base d'alumine (100 %m Al_2O_3) ;
- A base de mullite (71 %m Al_2O_3) ;
- A base d'argile (40 %m Al_2O_3).

A partir du diagramme de phase, les principaux composés formés en fonction des différents agrégats soumis à une corrosion par K_2O (23 %m) ont été déterminés. Ils sont présentés dans le Tableau IV.2-1. Les calculs ont été réalisés en plaçant les différentes compositions sur le diagramme.

Tableau IV.2-1 Phases formées lors de la corrosion d'agrégats par K_2O à 800 et 1200°C

Agrégats	Composition [%m]	23% K_2O	23% K_2O
		800°C Phases formées	1200°C Phases formées
A base d'argile	40% SiO_2 +60% Al_2O_3	Al_2O_3 + $\text{K}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ + KAlSiO_4	Al_2O_3 + $\text{KAl}_9\text{O}_{14}$ + KAlSiO_4
A base de mullite	29% SiO_2 +71% Al_2O_3	$\text{KAl}_9\text{O}_{14}$ + $\text{K}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ + KAlSiO_4	Liquide+ $\text{KAl}_9\text{O}_{14}$ + KAlSiO_4
Alumine	100% Al_2O_3	Liquide+ $\text{K}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	Liquide+ KAlO_2 + KAlO_{14}

On constate la formation d'une phase liquide lorsque l'alumine est en contact avec K_2O . Ce résultat surprenant et en contradiction avec les résultats expérimentaux s'explique par le manque de données thermodynamiques du système Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O .

IV.3. Le système Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - Na_2O

Le système quaternaire Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - Na_2O peut être décrit à l'aide des diagrammes binaires SiO_2 - Na_2O , Al_2O_3 - Na_2O , CaO - Na_2O et des diagrammes ternaires : Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O et Al_2O_3 - CaO - Na_2O .

IV.3.1 Diagramme d'équilibre binaire SiO_2 - Na_2O

Le système Na_2O - SiO_2 illustré sur la Figure IV.3-1 est particulièrement adapté à l'étude de céramiques silicatées exposées à la vapeur de sodium. Le système contient trois composés binaires:

- l'orthosilicate ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) ;

- le métasilicate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) ;
- le disilicate ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$).

L'orthosilicate est une phase fondamentale des silicates de sodium. Sa fusion est non congruente. Dans des mélanges contenant moins de 40,7 %m de SiO_2 , l'orthosilicate se décompose en Na_2O (solide) plus un liquide à $1120 \pm 5^\circ\text{C}$ (cette température est inférieure à son point de fusion). La silice cristallise sous trois formes : cristobalite, tridymite et quartz. Les températures de transition allotropiques sont de 1470°C (cristobalite en tridymite) et 870°C (tridymite en quartz)). La température de fusion de la structure cristalline à haute température (cristobalite) est de 1713°C .

La température du liquidus décroît du point de fusion de la silice au point de transition allotropique de la cristobalite en tridymite situé à 88,7 %m de SiO_2 . Ensuite, le liquidus continue à décroître jusqu'à atteindre un eutectique à une température de 789°C et $74,2 \pm 0,3$ %m de SiO_2 .

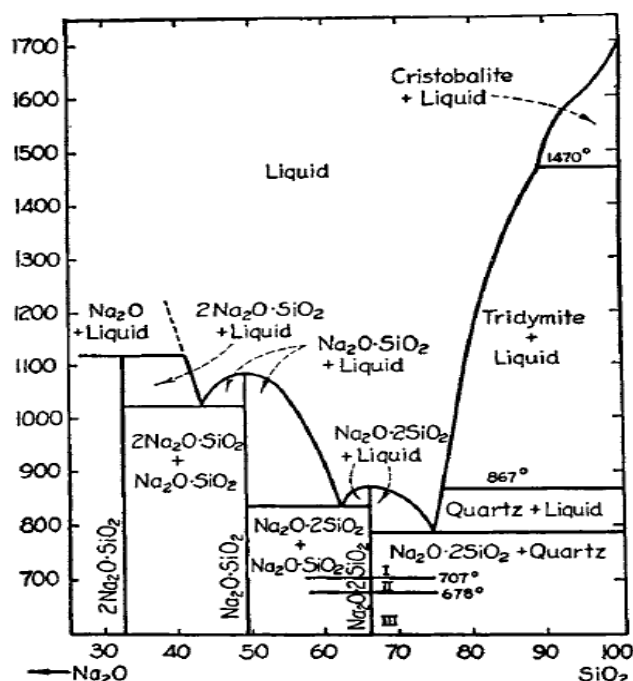


Figure IV.3-1 Diagramme binaire de phase $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [BROWN, 1995]

Dans le domaine entre le métasilicate de sodium et le disilicate de sodium, l'eutectique est situé à 62,1 %m de SiO_2 et à la température de 846°C .

Le composé $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ fond de façon congruente à $874 \pm 3^\circ\text{C}$ et a plusieurs formes polymorphes. Le point de fusion de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ est de $1089 \pm 0,5^\circ\text{C}$, et le point eutectique du métasilicate-orthosilicate de sodium se situe à 41,1 %m de SiO_2 et à la température de 1022°C .

IV.3.2 Diagramme d'équilibre binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Le système $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ est intéressant en raison de la conductivité ionique élevée de la phase réfractaire bien connue qui s'appelle alumine-bêta : $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. La structure cristalline de l'alumine- β entraîne une mobilité extrême de l'ion sodium.

Dans ce système binaire il existe un autre composé avec la formule $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, désigné comme alumine- β'' , puisqu'il a une structure semblable à l'alumine- β . Cela a entraîné une certaine confusion dans la littérature.

Le diagramme de phase du système binaire $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ a été proposé par Rolin et Thanh. Ensuite, il a été analysé de manière critique par DeVrie et Roth [DE VRIES R.C, 1969] et modifiée par Weber et Venero. Le diagramme du Figure IV.3-2 a été obtenu par Rolin et Thanh à partir des données des courbes de refroidissement. Le composé NaAlO_2 fond à 1582°C . Rolin et Thanh ont également observé des paliers thermiques à 2003°C , 1582°C et 1412°C . Ces paliers ont été attribués à la fusion incongruente de l'alumine- β , qu'ils ont définie comme $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, à la fusion incongruente de l'alumine- β'' (définie comme $\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) et à l'eutectique de alumine- β et NaAlO_2 , respectivement. DeVrie et Roth ont attribué à la variation thermique à 1412°C à une phase de NaAlO_2 et a proposé l'existence d'un eutectique se produisant à 1582°C . [RYS, 2007]

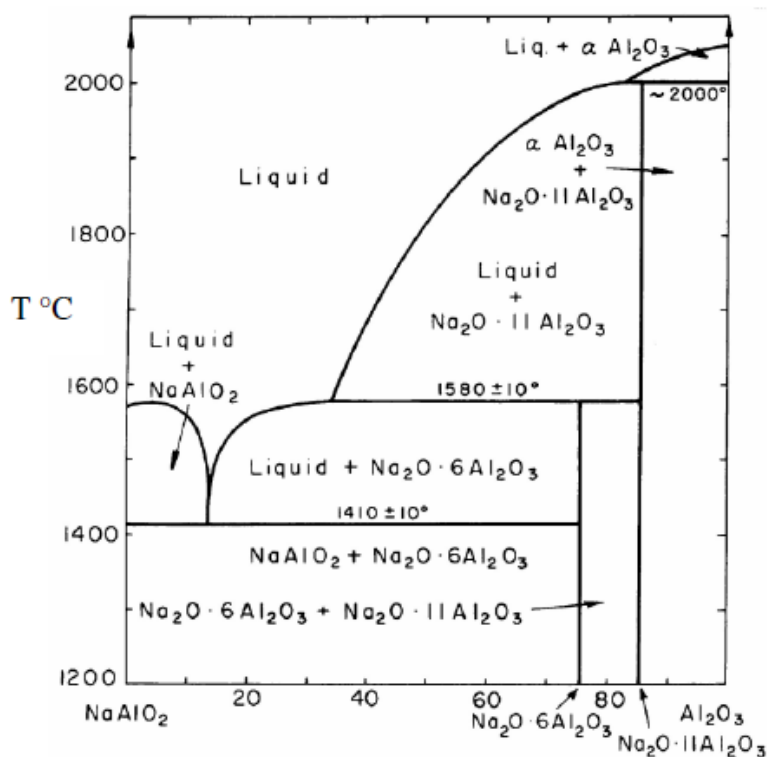


Figure IV.3-2 Diagramme de phase du système $\text{NaAlO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'après de Rolin et Thanh [RYS, 2007]

IV.3.3 Diagramme d'équilibre ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

Le système ternaire $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a été étudié en raison de son importance dans le domaine de la corrosion des réfractaires. D'après une étude de Schairer et Bowen [SCHAIRER, 1956], le point de fusion de l'albite naturelle ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) se situe autour de $1100 \pm 10^\circ\text{C}$. Le point de fusion de la carnegieite synthétique pure (NaAlSiO_4) a été

déterminé à 1526°C et la température de transition allotropique entre la carnegieite et la néphéline est de $1248 \pm 5^\circ\text{C}$. Les résultats des travaux de Bowen et Greig montrent que la carnegieite est isométrique à haute température, mais qu'elle subit une transformation allotropique rapide à 692,1°C lors du chauffage et à 687°C lors du refroidissement à basse température.

Les surfaces des liquidus et les domaines des phases primaires : cristobalite, tridymite, quartz, albite, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 , néphéline, carnegieite, mullite, corindon et alumine- β sont représentés sur la Figure IV.3-3. Ce diagramme de phase ternaire n'a pas été complété.

Deux composés ternaires apparaissent dans ce système, en plus des phases solides que l'on retrouve dans les systèmes binaires limitants albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et nepheline/carnegieite (NaAlSiO_4). L'albite a un point de fusion congruent à $1118 \pm 3^\circ\text{C}$ et présente peu ou pas de solution solide. Le second composé a deux formes cristallines. La néphéline est stable en dessous de $1254 \pm 5^\circ\text{C}$ et la carnegieite est stable jusqu'à son point de fusion congruent à $1526 \pm 2^\circ\text{C}$. [BROWN, 1995; UTLAK, 2017]

Le système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ comprend huit systèmes quasi-binaires :

- Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) - silice (SiO_2) ;
- Disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) - albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ;
- Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) - corindon (Al_2O_3) ;
- Néphéline/carnegieite (NaAlSiO_4) - albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ;
- Metasilicate de sodium (Na_2SiO_3) - néphéline/carnegieite (NaAlSiO_4) ;
- Disilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) - néphéline/carnegieite (NaAlSiO_4) ;
- Carnegieite (NaAlSiO_4) - corindon (Al_2O_3) ;
- Carnegieite (NaAlSiO_4) - aluminate de sodium (NaAlO_2).

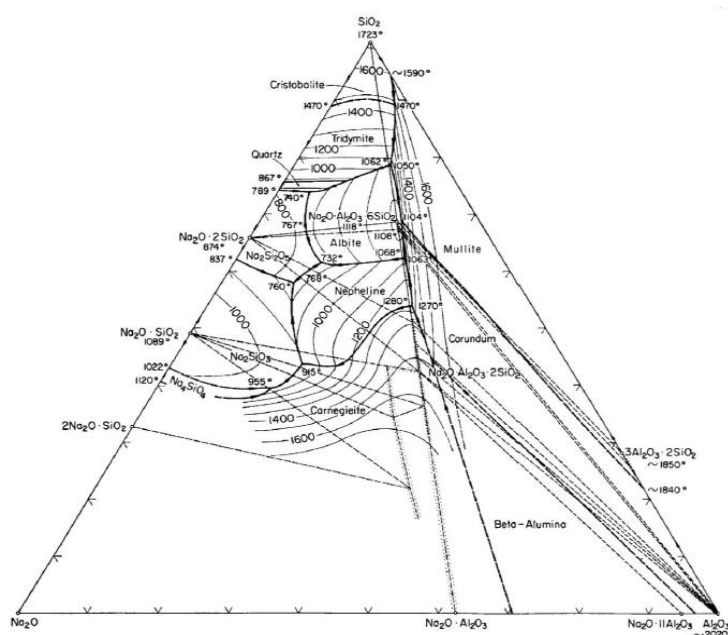


Figure IV.3-3 Diagramme ternaire de phase $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [BROWN, 1995]

Les diagrammes d'équilibre de la Figure IV.3-4 et la Figure IV.3-5, déterminées à l'aide du logiciel Factsage permettent de prédire les phases liquides et solides formés au cours de la corrosion de réfractaires silico-alumineux par Na_2O .

A 800°C , les phases formées sont :

- Une phase liquide
- Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , NaAlO_2 , Na_4SiO_4 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}$, Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, néphéline et mullite.

Et les phases formées à 1200°C sont:

- Une phase liquide
- Al_2O_3 , SiO_2 , NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{NaAl}_9\text{O}_{14}$, néphéline et mullite.

L'ajout de Na_2O dans le système Al_2O_3 - SiO_2 donne un comportement semblable à celui obtenu avec le K_2O . On retrouve principalement des aluminosilicates de sodium. Néanmoins une différence peut être remarquée au niveau de l'étendue des domaines donnant accès à la phase liquide. Celui-ci est plus étroit pour le Na_2O à 800°C mais est plus étendu à 1200°C . Ceci indiquerait qu'il serait plus facile d'incorporer le potassium à des températures relativement basses (800°C) dans le système Al_2O_3 - SiO_2 et qu'au contraire pour des températures plus hautes (1200°C) l'incorporation du sodium serait plus favorisée. Suivant la composition initiale du réfractaire, les quantités de phases liquides formées par réaction entre l'oxyde de sodium et les réfractaires aluminosiliceux seront donc plus ou moins importantes. Un réfractaire très alumineux aura tendance à former des phases solides telles que l'alumine- β , alors qu'un réfractaire riche en silice formera plus de phases liquides.

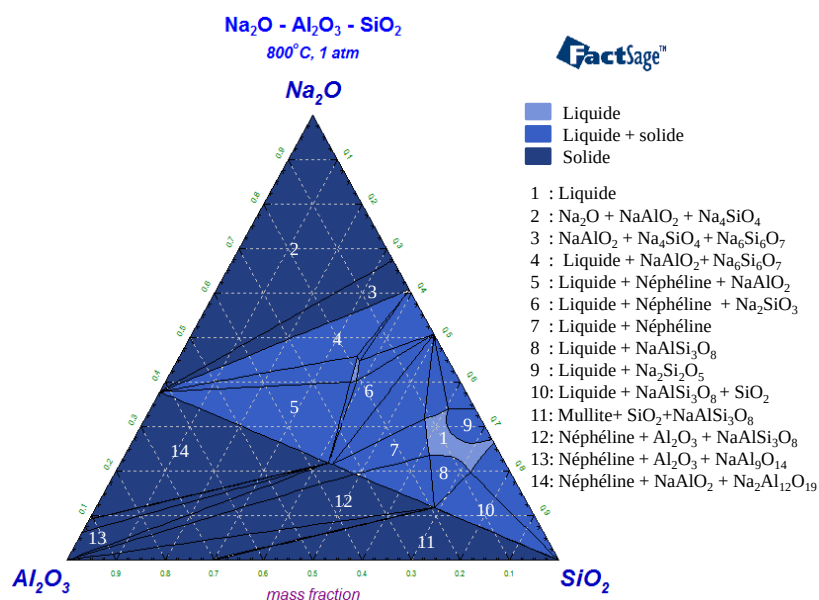


Figure IV.3-4 Diagramme de phases Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 à 800°C . Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.

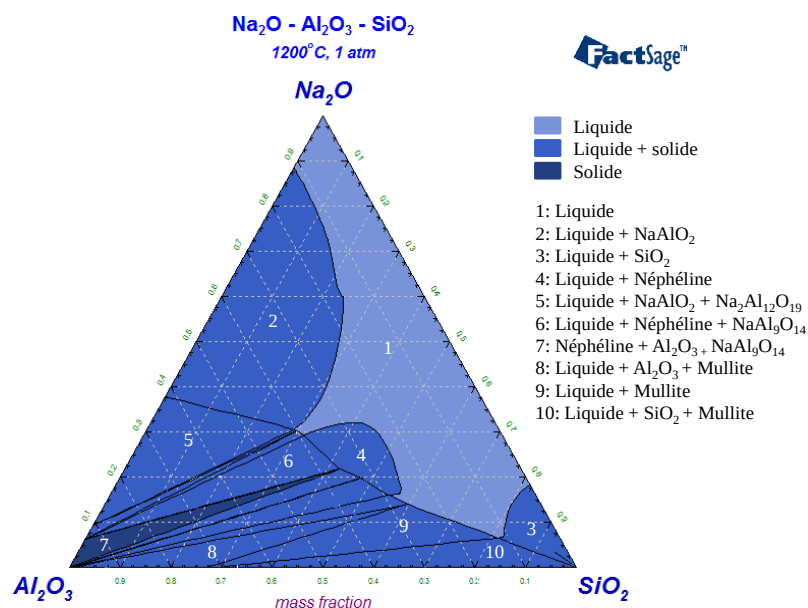


Figure IV.3-5 Diagramme de phases Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ à 1200 °C. Calculé à l'aide de FactSage® 6.3.

A partir de ces diagrammes, la corrosion des 3 réfractaires a été étudiée :

- A base d'alumine (100 %m Al₂O₃)
- A base de mullite (71 %m Al₂O₃)
- A base d'argile (40 %m Al₂O₃).

A partir du diagramme de phase, les principaux composés formés en fonction des différents agrégats soumis à une corrosion par Na₂O ont été déterminés. Ils sont présentés dans le Tableau IV.3-1. Les calculs ont été réalisés en plaçant les différentes compositions sur le diagramme.

Tableau IV.3-1 Phases formées lors de la corrosion d'agrégats par Na₂O à 800 et 1200°C

Agrégats	Composition [%m]	20% Na ₂ O	20% Na ₂ O
		800°C Phases formées	1200°C Phases formées
A base d'argile	40% SiO ₂ +60% Al ₂ O ₃	Liquide + Néphéline	Liquide + Néphéline
A base de mullite	29% SiO ₂ +71% Al ₂ O ₃	Néphéline+NaAlO ₂ + Na ₂ Al ₁₂ O ₁₉	Liquide + Néphéline+ NaAl ₉ O ₁₄
Alumine	100% Al ₂ O ₃	Néphéline+NaAlO ₂ + Na ₂ Al ₁₂ O ₁₉	Liquide+NaAlO ₂ + Na ₂ Al ₁₂ O ₁₉

Bien que de nombreux systèmes binaires et ternaires aient été récemment évalués (Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂, Na₂O-Al₂O₃, K₂O-Al₂O₃, K₂O-Al₂O₃-SiO₂, Na₂O-Al₂O₃-SiO₂), les systèmes binaires K₂O-CaO et Na₂O-CaO ne sont pas encore optimisés. De plus, aucune donnée précise n'est disponible pour le moment pour le système ternaire K₂O-Al₂O₃-CaO, et Na₂O-Al₂O₃-CaO pour décrire précisément les cendres fondues de la biomasse. La Figure IV.3-6 présente les données bibliographiques disponibles sur le diagramme de phase ternaire K₂O-Al₂O₃-CaO

et $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ réalisé par Brownmiller et al. en 1932 et 1935 respectivement. Depuis les travaux de Brownmiller, ce diagramme de phase ternaire n'a pas été complété.

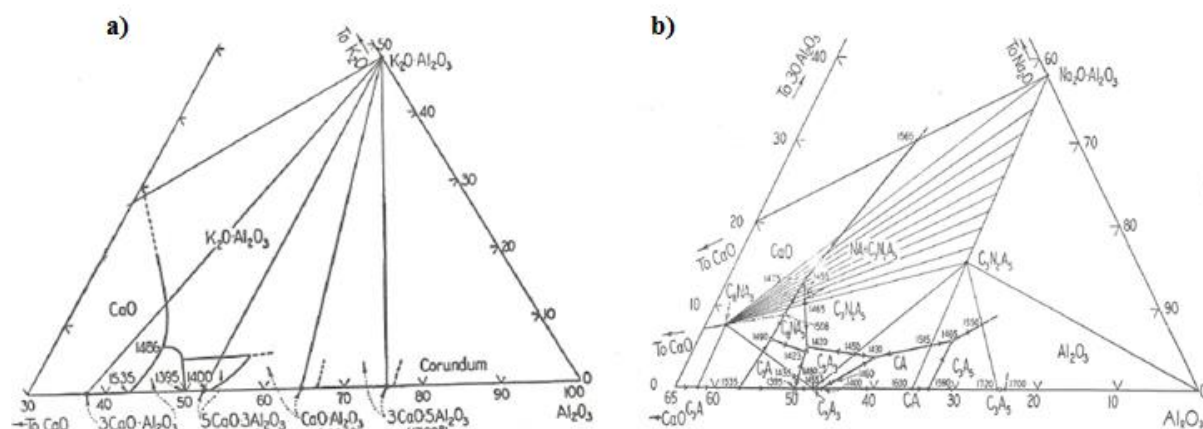


Figure IV.3-6 a) Diagramme ternaire de phase $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$; b) Diagramme ternaire de phase $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ [ERNEST, 1964]

IV.4. Effet du potassium sur les réfractaires dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ $\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$

Des essais de corrosion par l'oxyde de potassium de différentes matières premières ont été réalisés. Les caractéristiques de ces matières premières ainsi que le protocole expérimental ont été décrits au chapitre 2, paragraphe II.2.2. Les résultats expérimentaux, les analyses après essai de corrosion et l'interprétation seront présentés ci-dessous.

IV.4.1 Résultats

Les Figures IV.4-1 et IV.4-2 montrent les pastilles (initialement constituées de 70 %m de matières premières + 30 %m de K_2CO_3) après les essais de corrosion à 800°C et 1200°C , respectivement, pendant 5 heures. Les variations de la taille et de la masse des pastilles ont été mesurées. On note une augmentation du diamètre et de la hauteur sur la majorité des échantillons.

On a deux lots par matière première : la première ligne représente le premier lot d'échantillon avec des grains de 0,5 mm à 1,6 mm correspond aux agrégats réfractaires et la deuxième ligne représente le deuxième lot dont la taille des particules est inférieure à $63 \mu\text{m}$ correspond à la matrice du réfractaire.

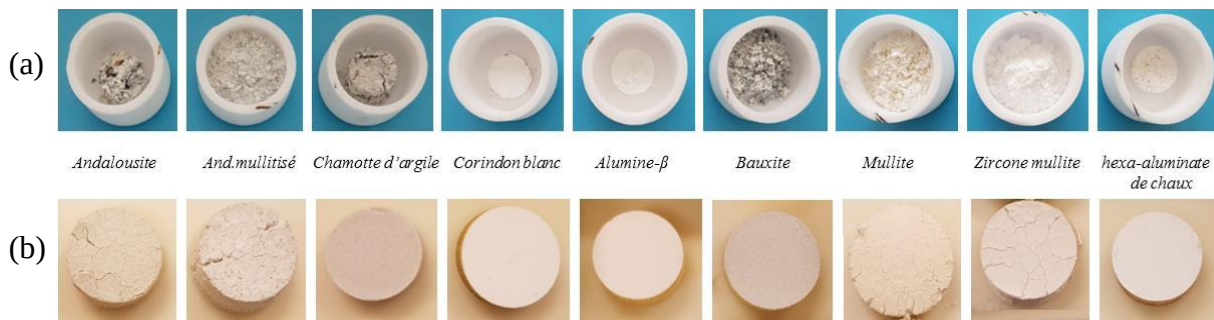


Figure IV.4-1 Photographies des pastilles après essai de corrosion à 800°C
a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 µm

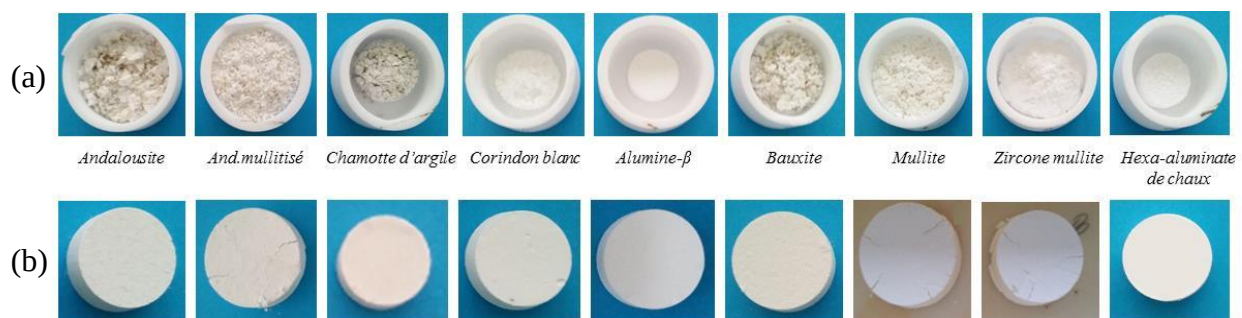


Figure IV.4-2 Photographies des pastilles après essai de corrosion à 1200°C
a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 µm

Les observations macroscopiques montrent que :

- L'andalousite a subi une corrosion et une détérioration importantes. La pénétration du potassium est importante et entraîne une forte expansion volumique ;
- L'andalousite mullitisée présente également une forte corrosion. Semblable à l'andalousite ;
- La chamotte d'argile est moyennement attaquée. La détérioration n'est observée que sur la surface de l'échantillon ;
- Le corindon blanc présente une faible corrosion avec une attaque alcaline faible. Les zones de fusion et de dissolution par apparition de liquide ne sont pas importantes. Il y a une faible expansion du volume ;
- L'alumine-β semble être le matériau le moins corrodé. On n'observe aucune dilatation ou pénétration importante du potassium ;
- La bauxite présente une corrosion importante. Une pénétration importante du potassium apparaît causant la détérioration de la matrice réfractaire. La pastille est détruite par l'expansion volumique et les déformations qu'elle provoque ;
- La mullite montre également un état de corrosion élevé. La pastille perd sa résistance mécanique et se désagrége totalement ;
- La zircone mullite montre une corrosion très importante semblable aux observations faites sur la mullite ;

- L'hexa-aluminate de chaux montre un état de corrosion similaire à celui de l'échantillon de l'alumine- β . Aucune déformation ou expansion volumique n'est observée.

Le Tableau IV.4-1 résume les états de détérioration macroscopique observés sur les différents matériaux réfractaires étudiés après une attaque par K_2O . Les résultats de corrosion sont semblables à 800°C et 1200°C.

Tableau IV.4-1 : Etats de détérioration macroscopique observés sur les différents matériaux réfractaires étudiés après une attaque par K_2O

	Très faible détérioration	Détérioration marquée	Destruction
Andalousite			X
Andalousite mullitisé			X
Chamotte d'argile		X	
Corindon blanc		X	
Alumine-β	X		
Bauxite			X
Mullite			X
Zircone mullite			X
Hexa-aluminate de chaux	X		

La Figure IV.4-3 est une représentation sous forme d'histogramme de la variation du volume de tous les échantillons pour les deux températures d'essais. Les échantillons sont classés de la variation de volume la plus faible à la déformation la plus élevée. La mesure a été effectuée sur des grains de tailles inférieures à 63 μm .

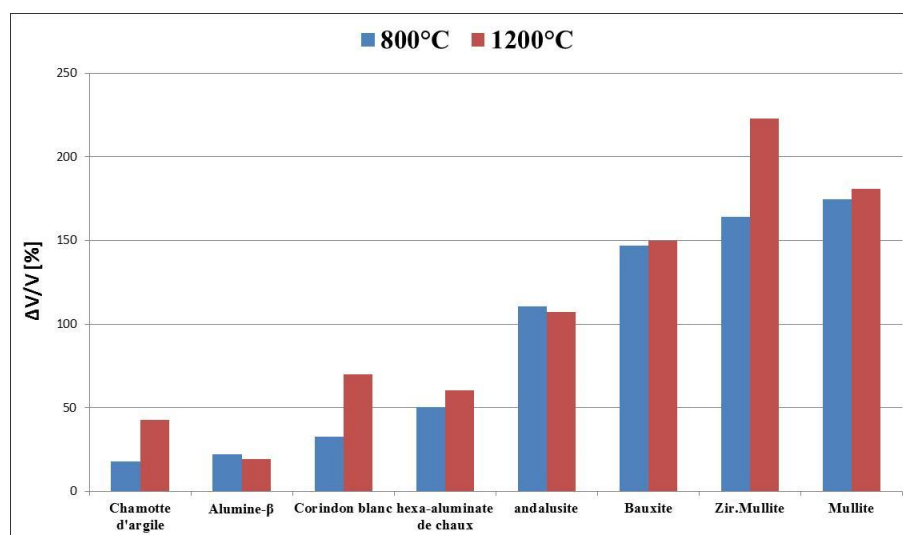


Figure IV.4-3 Représentation de la variation du volume des échantillons pour les deux températures

On constate que la chamotte d'argile, l'alumine- β , le corindon blanc et l'hexa-aluminate de chaux présentent un faible changement de volume par rapport aux autres matières premières.

IV.4.2 Caractérisation des échantillons corrodés

Après corrosion, les échantillons ont été caractérisés par diffraction X et par microscopie électronique à balayage.

IV.4.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée sur des pastilles de granulométrie inférieure à 63 μm . Le Tableau IV.4-2 synthétise les principaux résultats. Après réaction des matières premiers avec le potassium on observe que :

- Les échantillons contenant de la silice comme : la chamotte d'argile, l'andalousite, l'andalousite mullitisée, la mullite, la bauxite et la zircon mullite réagissent avec le potassium pour former la phase kalsilite KAlSiO_4 avec une phase de silicate liquide en température. On a constaté aussi que la structure cristallographique initiale de la matière change après réaction avec le potassium.
- Les échantillons d'alumine comme : l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine- β réagissent avec le potassium pour former de l'alumine- β sans changement de leur structure, alors que pour le corindon blanc, on observe un changement dans sa structure cristallographique de rhomboédrique à hexagonal.

Tableau IV.4-2 Synthèse des résultats DRX

	Phase Kalsilite (KAlSiO_4)	Phase alumine- β ($\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$)	Phase vitreuse*	Modification de la structure
Hexa-aluminate de chaux	-	X	-	Hexagonal=> Hexagonal
Alumine- β	-	X	-	Hexagonal=> Hexagonal
Corindon blanc	-	X	-	Rhomboédrique => Hexagonal
Chamotte d'argile	X	-	++++++	Orthorhombique => Hexagonal
And.Mullitisée	X	-	++++	Orthorhombique => Hexagonal
Andalousite	X	-	+++	Orthorhombique => Hexagonal
Mullite	X	-	++	Orthorhombique => Hexagonal
Zircon mullite	X	-	+++++	Orthorhombique => Hexagonal
Bauxite	X	-	+	Rhomboédrique => Hexagonal

*La quantité de phase vitreuse a été déterminée à partir d'une étude faite par P.Prigent [PRIGENT, 2006]

IV.4.2.2 Microscopie électronique à balayage

Des informations détaillées sur l'infiltration de potassium dans le réfractaire ont été obtenues par des analyses MEB-EDX sur les grains de taille 0.5 mm-1.6 mm à 800°C et 1200°C, comme le montre la Figure IV.4-4 et la Figure IV.4-5.

L'analyse de la microstructure par MEB des échantillons contenant de la silice comme la chamotte d'argile et la bauxite montre que le potassium réagit d'abord avec la matrice vitreuse.

La Figure IV.4-4 et la Figure IV.4-5 montrent la localisation du potassium dans les grains après corrosion à 800°C et 1200°C pendant 5 heures.

Trois comportements différents sont observés : une absorption superficielle du potassium pour la chamotte d'argile, le corindon blanc, l'andalousite et l'andalousite mullitisée (Figure IV.4-4 (b)-(e)-(d)-(a)), une infiltration presque stable sur l'ensemble du grain pour l'hexa-aluminate de chaux (Figure IV.4-4(f) et Figure IV.4-5(e)) et une infiltration totale du potassium dans le grain d'alumine- β (Figure IV.4-5(f)).

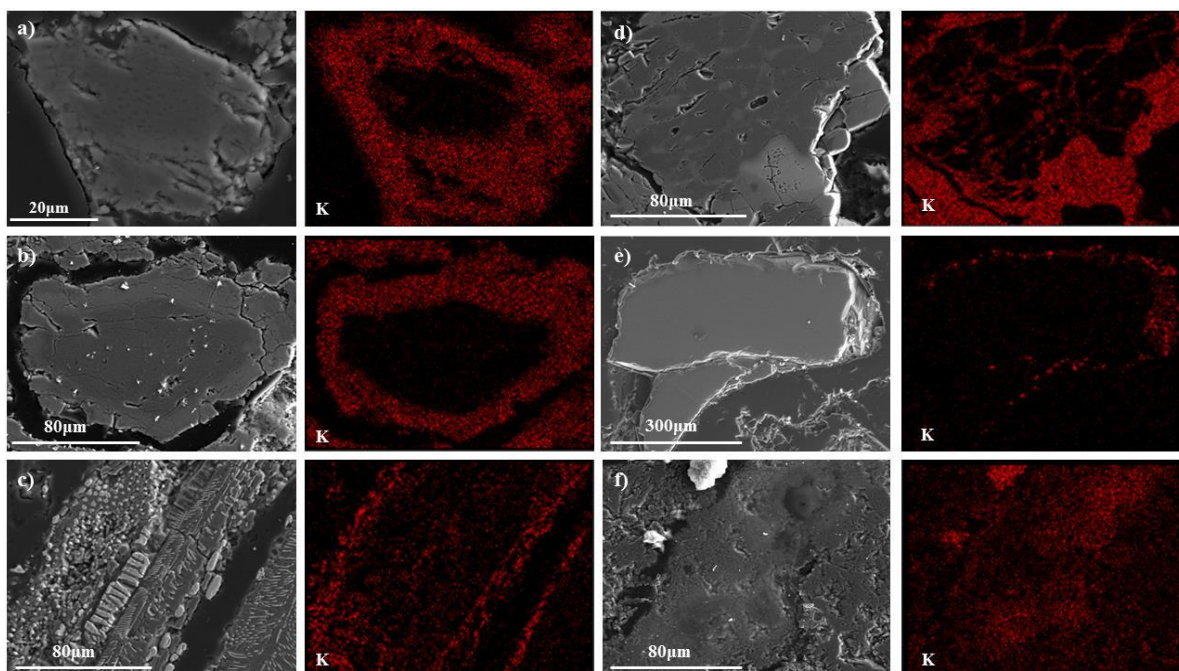


Figure IV.4-4 Micrographies de l'infiltration du potassium dans les grains à 800°C pendant 5 heures ;
a) Andalousite mullitisée b) Chamotte d'argile c) Zircone mullite d) Andalousite e) Corindon blanc
f) Hexa-aluminate de chaux

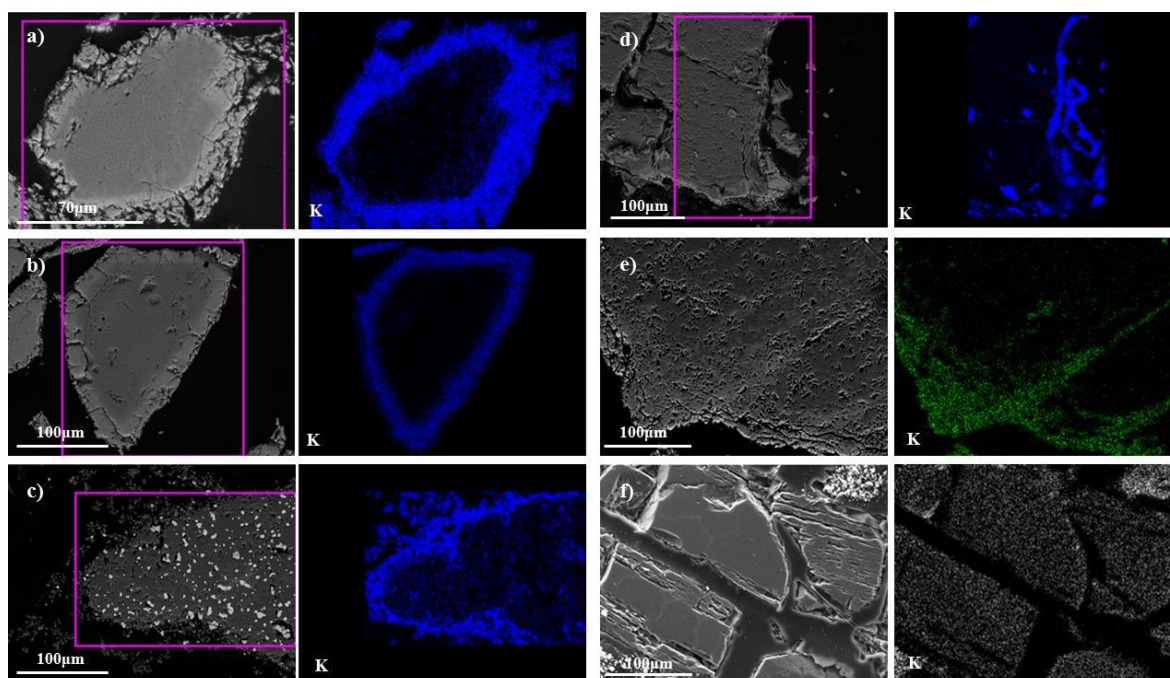


Figure IV.4-5 Micrographies de l'infiltration du potassium dans les grains à 1200 °C pendant 5 heures ;
a) Andalousite mullitisé b) Chamotte d'argile c) Zircone mullite d) Corindon blanc
e) Hexa-aluminate de chaux f) Alumine-β

Les Figure IV.4-6 et Figure IV.4-7 représentent l'évolution des teneurs en potassium en fonction de la distance à la surface du grain (de taille 0.5 mm-1.6 mm) pour les essais effectués à 1200°C.

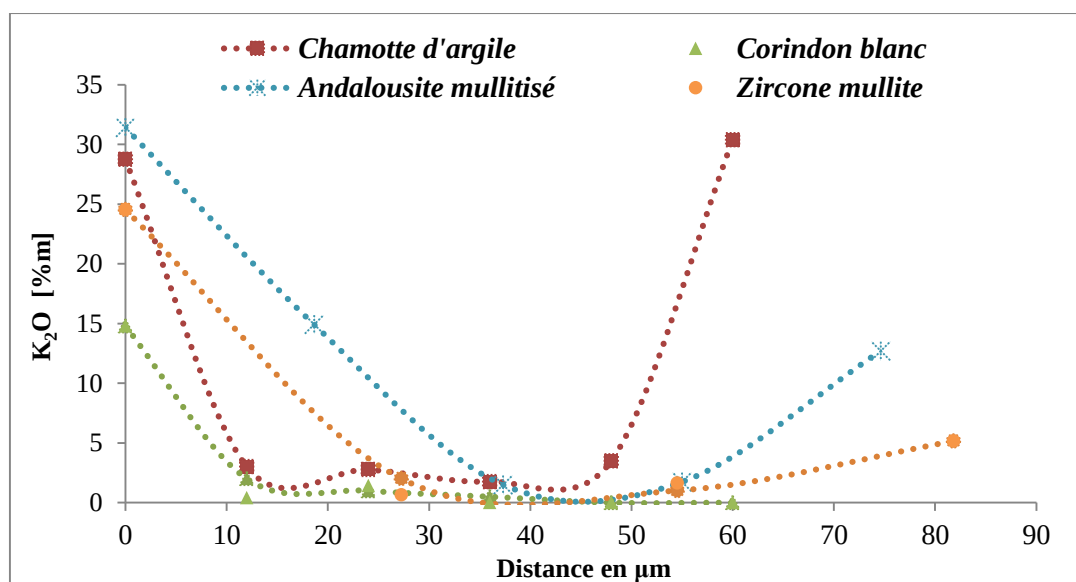


Figure IV.4-6 L'infiltration du potassium dans les grains réfractaires à 1200°C

La Figure IV.4-6 met en évidence la répartition du potassium dans les composés qui présentent une forte/faible corrosion.

Pour la chamotte d'argile on note une répartition inhomogène du potassium dans le matériau. En effet, sur le bord du matériau on note la présence d'un fort taux en potassium (30 %m), ce

dernier subit une variation rapide et devient quasi nul pour une distance de 11 μm . Entre 11 et 50 μm on observe une répartition faible et constante du potassium dans le matériau. Après 50 μm , on note une augmentation brusque et une variation très marquée en potassium. Ce résultat est en accord avec les cartographies présentées aux Figure IV.4-4 et Figure IV.4-5. Une répartition superficielle du potassium dans la chamotte d'argile peut être expliquée par le fait que le potassium a été piégé dans la phase vitreuse.

L'andalousite mullitisée est le composé le plus riche en potassium. A proximité de la surface du grain, on note la présence d'un fort taux en K_2O qui est supérieur à 30 %m. Ce dernier subit une diminution linéaire et tend vers 0 aux alentours du 45 μm . La même tendance est observée pour la zircon mullite avec un taux de 25 %m en K_2O en périphérie. La localisation du potassium dans l'andalousite mullitisée, la chamotte d'argile et la zircon mullite serait due à l'existence de site interstitiel dans les unités tétraédrique et octaédrique présentes dans les structures cristallines de ces matériaux. Ces sites interstitiels permettent ainsi d'accueillir les atomes de potassium ce qui conduit à un changement de la structure (voir Tableau IV.4-2). Pour aller plus loin dans cette interprétation, il est nécessaire de décrire de façon bien détaillée l'ensemble des structures des matières premières.

Le corindon blanc est le composé qui présente un faible taux en potassium comparé avec la zircon mullite, l'andalousite mullitisé et la chamotte d'argile. Sur les bords des grains, on note la présence de 15 %m en K_2O , ce dernier subit une diminution rapide et devient quasi-nul après une distance de 10 μm . Après 10 μm , on note une disparation totale du potassium. L'absence du potassium dans le corindon blanc est peut-être expliquée par l'absence de joints des grains.

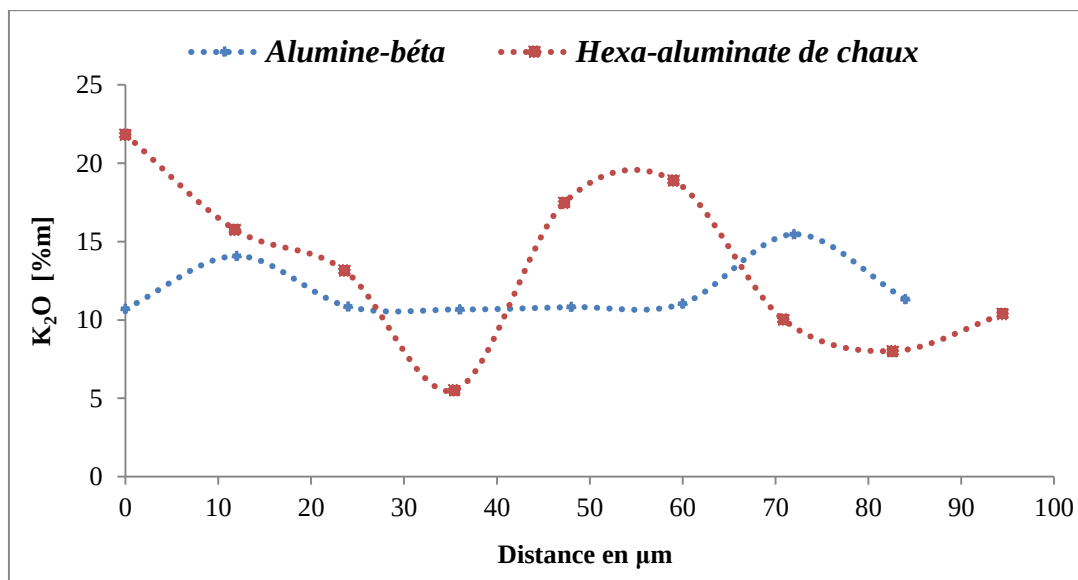


Figure IV.4-7 L'infiltration de potassium dans les grains réfractaires à 1200 °C

Les deux composés l'alumine- β et l'hexa-aluminate de chaux sont les deux matériaux qui présentent une grande résistance à la corrosion par le potassium. La Figure IV.4-7 met en évidence la répartition du potassium dans les matériaux en fonctions de la distance. On

constate que, à la surface des grains des deux matériaux (l'alumine- β et l'hexa-aluminate de chaux), le taux du potassium est de l'ordre de 10 et 22 %m, respectivement. Pour l'alumine- β , on constate que la répartition de potassium est quasi-constante (≈ 11 %m) sur tout le grain. Pour l'hexa-aluminate de chaux on observe que le taux de potassium varie avec la distance et atteint 5 %m vers 35 μm . Entre 40 et 60 μm , le potassium commence à augmenter de nouveau et atteint 20 %m puis subit une chute importante vers 80 μm .

Malgré une forte teneur en potassium, les grains d'hexa aluminate de chaux et d'alumine- β résistent mieux aux attaques du potassium grâce à leur structure hexagonale qui peut incorporer le potassium sans modification de structure.

IV.4.3 Discussion

Il y a 3 paramètres qui expliquent le comportement des matières premières face aux alcalins :

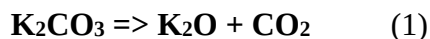
- Les changements de structure cristallographique ;
- Les variations de volume après réaction à l'échelle macroscopique ;
- La présence ou l'absence de phase liquide.

Après une attaque au potassium, on observe que les matières premières à base d'alumine (l'hexa-aluminate de chaux, alumine- β et le corindon blanc) présentent une grande stabilité. On observe de faibles variations de volumes et la forme initiale de la pastille est conservée. Cette propriété s'explique par leur structure, qui peut incorporer des alcalins sans expansion et sans formation de fissures [BÜCHEL, 2005]. En effet, l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine- β ont une structure cristalline similaire : hexagonale.

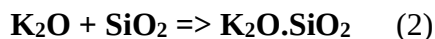
Le corindon blanc présente une dégradation modérée. L'attaque du potassium sur les échantillons à haute teneur en alumine mène à la formation d'une phase majoritaire nommée alumine- β : $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$.

Les autres échantillons sont complètement détruits. Les matières premières silice-alumine montrent la formation d'une phase cristalline kalsilite KAlSiO_4 avec une phase vitreuse de silicate liquide à haute température. En effet, le potassium réagit avec la matrice vitreuse silicatée pour former une phase de silicate liquide responsable de la détérioration des pastilles [SCUDELLER, 1990]. D'après Scudeller et McCUNE, plus la concentration de kalsilite augmente avec le temps plus elle réagit avec la silice libre pour former la phase de leucite, qui est plus stable. [MCCUNE, 1957; SCUDELLER, 1990]

Ainsi, la réaction probable produite est la suivante :



L'oxyde de potassium issu de la réaction (1) pénètre dans le matériau et réagit selon cette réaction :



Pour le cas de la chamotte d'argile, il y a excès de silice (52 %m) et la concentration en potassium est faible par rapport à la quantité de silice. Par conséquent, la réaction (2) est l'étape limitante du processus. La réaction est de pseudo-premier ordre [SCUDELLER, 1990]. Lorsqu'on considère une matière première contenant moins de 30 %m de silice, il y a une quantité limitée de silice libre. Dans ce cas, la réaction de limitante (2) est de second ordre.

La Figure IV.4-4 [(a) ;(b) ;(c) ;(d) ;(e)] et la Figure IV.4-5 [(a) ;(b) ;(c)] montrent que le potassium réagit avec la matrice vitreuse du réfractaire. Cette réaction se produit en trois étapes distinctes :

- a) diffusion du potassium à l'interface du grain ;
- b) réaction à l'interface avec la formation d'un silicate de potassium ;
- c) migration du silicate de potassium hors de l'interface.

Le silicate de potassium formé est concentré dans les zones riches en silice. Alors les réactions suivantes sont susceptibles de se produire :



Les mécanismes des réactions (3) et (4) peuvent être résumés comme suit :

- a) diffusion d'ions Si^{4+} et K^+ sur l'interface matrice/mullite ;
- b) réaction à l'interface, formant la kalsilite ;
- c) formation de deux nouvelles interfaces, kalsilite /mullite et matrice / kalsilite ;
- d) croissance de la couche kalsilite entre la mullite et la phase vitreuse.

La réaction du silicate de potassium avec la mullite (réaction (4)) et la formation de kalsilite provoque une expansion volumique de 48 %m (Figure IV.4-3). Cette observation est en accord avec ce qui se trouve dans la littérature [SCUDELLER, 1990].

IV.5. Effet du sodium sur les réfractaires dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

Pour évaluer la résistance des matériaux réfractaires au sodium nous avons effectué des essais de corrosion par l'oxyde Na_2O pour les différentes matières premières. Les caractéristiques de ces matières premières ainsi que le protocole expérimental ont été décrits au chapitre 2, paragraphe II.2.2. Les résultats expérimentaux, les analyses après essai de corrosion et l'interprétation seront présentés ci-dessous.

IV.5.1 Résultats

Les mêmes essais de corrosion ont été effectués avec du Na_2O . Les photos des pastilles avant et après les essais sont montrées sur la Figure IV.5-1 et la Figure IV.5-2. Tout comme pour les essais réalisés avec K_2O , on observe une augmentation des dimensions de la pastille pour la majorité des échantillons.

On a deux lots par matières premières : le premier lot représente les grains de 0,5 mm à 1,6 mm et le deuxième lot représente les particules inférieures à 63 μm .



Figure IV.5-1 Photographies des pastilles après essai de corrosion à 800°C
a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 μm



Figure IV.5-2 Photographies des pastilles après essai de corrosion à 1200°C
a) Grains de granulométrie 0.5-1.6mm b) Grains de granulométrie < 63 μm

La réaction principale entre les matières premières et le sodium, conduit à une dégradation des grains. Les différents essais ont cependant mis en évidence une dégradation plus importante des matières premières à base de silice-alumine par rapport aux grains appartenant à la famille chaux-alumine. Cette dégradation se caractérise par l'apparition de nouvelles phases cristallines dont les principales sont l'alumine- β et la néphéline associée à une phase amorphe. Les observations macroscopiques montrent que :

- L'andalousite est profondément corrodée par Na_2O . La pénétration importante du sodium provoque une forte expansion volumique ;
- L'andalousite mullitisée présente des attaques limitées ;
- La chamotte d'argile est moyennement attaquée ;
- Le corindon blanc présente un faible état de corrosion avec une attaque alcaline faible. Il y a une petite augmentation de volume ;
- L'alumine- β semble être le matériau le moins corrodé avec une pastille qui ne présente aucune dilatation ;
- La bauxite a subi une corrosion et une détérioration importantes de sa structure ;
- La mullite montre un état de corrosion élevé. La pastille a perdu sa résistance mécanique et s'est totalement désagrégée ;

- La zirconie mullite montre également une grande pénétration de sodium causant la destruction du matériau réfractaire ;
- L’hexa-aluminate de chaux a un comportement similaire à celui de l’alumine- β . Aucune expansion volumique n'a été observée.

Le Tableau IV.5-1 résume les états de détérioration macroscopiques observés sur les différents matériaux réfractaires étudiés après une attaque par Na_2O . Les résultats de corrosion sont semblables à 800°C et 1200°C.

Tableau IV.5-1 : Résumé des états de détérioration macroscopiques observés sur les différents céramiques réfractaires étudiées après une attaque par Na_2O

	Très faible détérioration	Détérioration marquée	Destruction
Andalousite			X
Andalousite mullitisée		X	
Chamotte d'argile		X	
Corindon blanc		X	
Alumine-β	X		
Bauxite			X
Mullite			X
Zirconie mullite			X
Hexa-aluminate de chaux	X		

La Figure IV.5-3 montre une représentation de la variation de volume de tous les échantillons pour les deux températures sous forme d'histogramme avec une classification des matériaux de la déformation la plus faible à la déformation la plus élevée. La mesure a été effectuée sur les grains de taille inférieure à 63 μm .

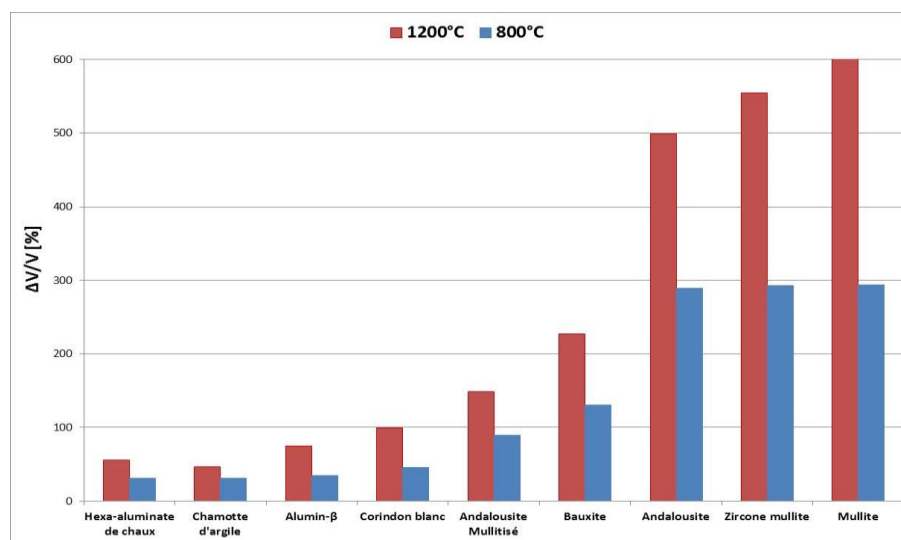


Figure IV.5-3 Représentation de la variation du volume des échantillons pour les deux températures

On constate que l’hexa-aluminate de chaux, la chamotte d’argile, l’alumine- β et le corindon blanc présentent un faible changement de volume par rapport aux autres matières premières.

IV.5.2 Caractérisation des échantillons corrodés

Après corrosion, les échantillons ont été caractérisés par diffraction X et par microscopie électronique à balayage.

IV.5.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction a été réalisée sur des pastilles de granulométrie inférieure à 63 µm. Le Tableau IV.5-2 synthétise les principaux résultats. Après réaction des matières premières avec le potassium on observe que :

- Les matériaux contenant de la silice comme la chamotte d'argile, l'andalousite, l'andalousite mullitisée, la mullite, la bauxite et la zircon mullite réagissent avec le sodium pour former la néphéline NaAlSiO_4 associée à une phase vitreuse de silicate liquide à haute température. On constate aussi que la structure cristallographique initiale de la matière change après réaction avec le sodium ;
- Les échantillons d'alumine comme l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine-β réagissent avec le sodium pour former la phase de l'alumine-β ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$) sans changement de leur structure, alors que pour le corindon blanc, on observe un changement dans sa structure cristallographique.

Tableau IV.5-2 Synthèse des résultats DRX

	Phase Néphéline (NaAlSiO_4)	Phase alumine-β ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$)	Phase vitreuse*	Modification de la structure
Hexa-aluminate de chaux	-	x	-	Hexagonal=> Hexagonal
Alumine-β	-	x	-	Hexagonal=> Hexagonal
Corindon blanc	-	x	-	Rhomboédrique => Hexagonal
Chamotte d'argile	x	-	++++++	Orthorhombique => Hexagonal
And.Mullitisée	x	-	++++	Orthorhombique => Hexagonal
Andalousite	x	-	+++	Orthorhombique => Hexagonal
Mullite	x	-	++	Orthorhombique => Hexagonal
Zircon mullite	x	-	+++++	Orthorhombique => Hexagonal
Bauxite	x	-	+	Rhomboédrique => Hexagonal

*La quantité de phase vitreuse a été déterminée à partir d'une étude faite par P.Prigent [PRIGENT, 2006]

IV.5.2.2 Microscopie électronique à balayage.

Les analyses par diffraction des rayons X et les différentes observations réalisées au microscope électronique à balayage ont permis d'identifier les réactions se produisant entre les grains et le sodium.

❖ A 800°C

Des informations détaillées sur l'infiltration de sodium dans le réfractaire ont été obtenues par des analyses MEB-EDX sur les grains de taille 0.5 mm-1.6 mm à 800°C, comme le montre la Figure IV.5-4 et la Figure IV.5-5.

Trois comportements différents sont déterminés avec une quantité de sodium absorbée plus ou moins variable d'un réfractaire à un autre:

- une absorption superficielle de sodium pour la chamotte d'argile, le corindon blanc, l'andalousite, la mullite et la zircone mullite, Figure IV.5-4(e)-(a)-(b)-(c)-(d) ;
- une infiltration presque stable sur l'ensemble du grain pour l'hexa-aluminate de chaux et l'andalousite mullitisé, Figure IV.5-4(f) et Figure IV.5-5(a) ;
- une infiltration totale du sodium dans le grain d'alumine- β , Figure IV.5-5(b).

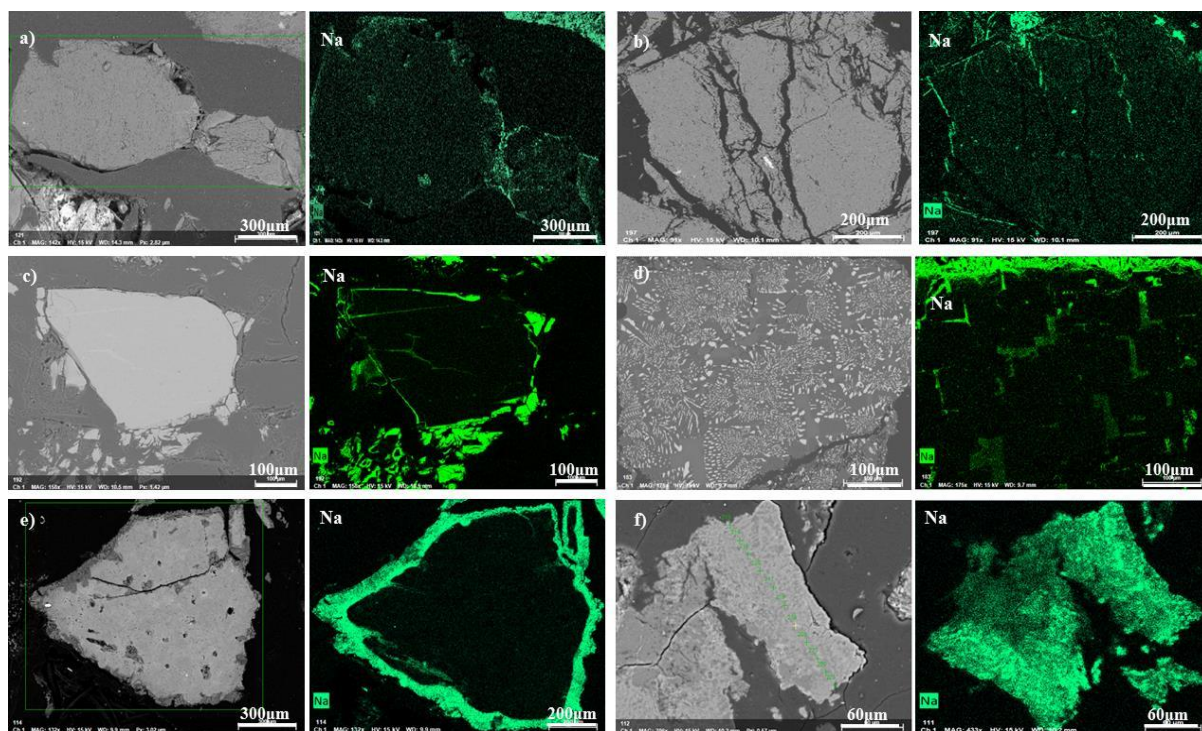
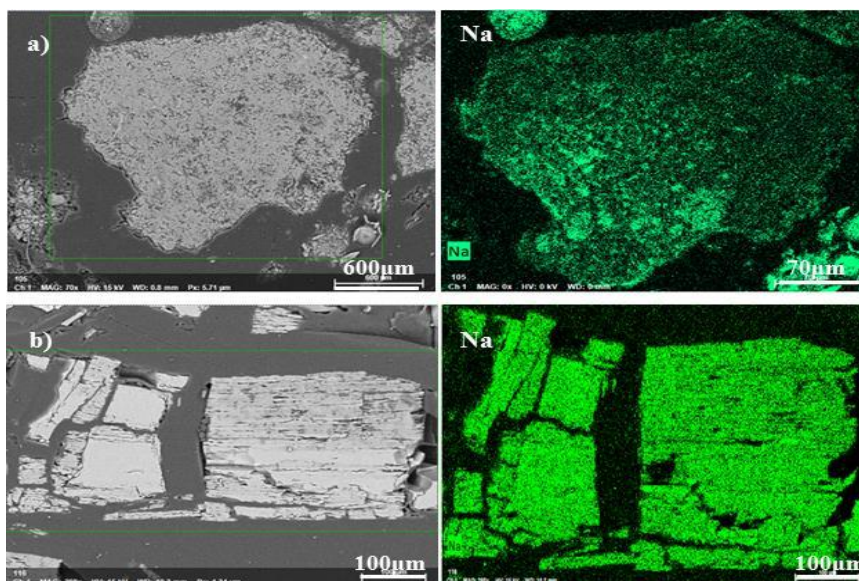


Figure IV.5-4 Micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 800°C pendant 5 heures ;
a) corindon blanc b) Andalousite é c) Mullite d) Zircone mullite e) Chamotte d'argile f) Andalousite mullitisée

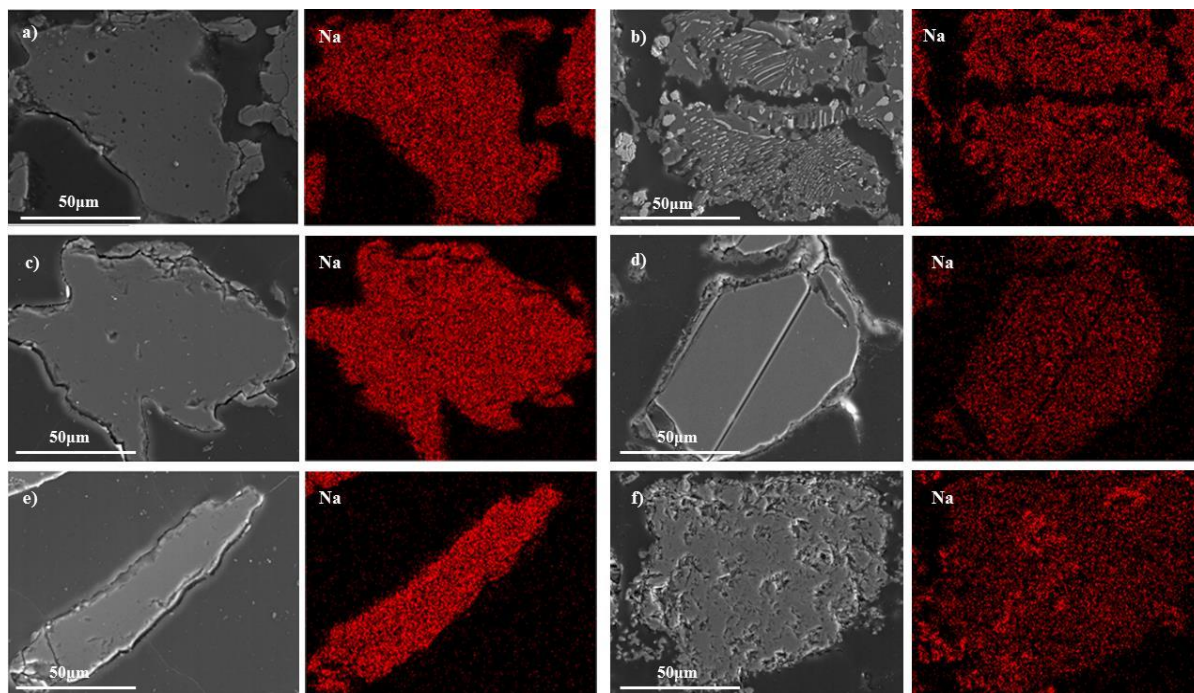


**Figure IV.5-5 Micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 800°C pendant 5 heures ;
a) Hexa-aluminate de chaux b) Alumine- β**

❖ A 1200°C

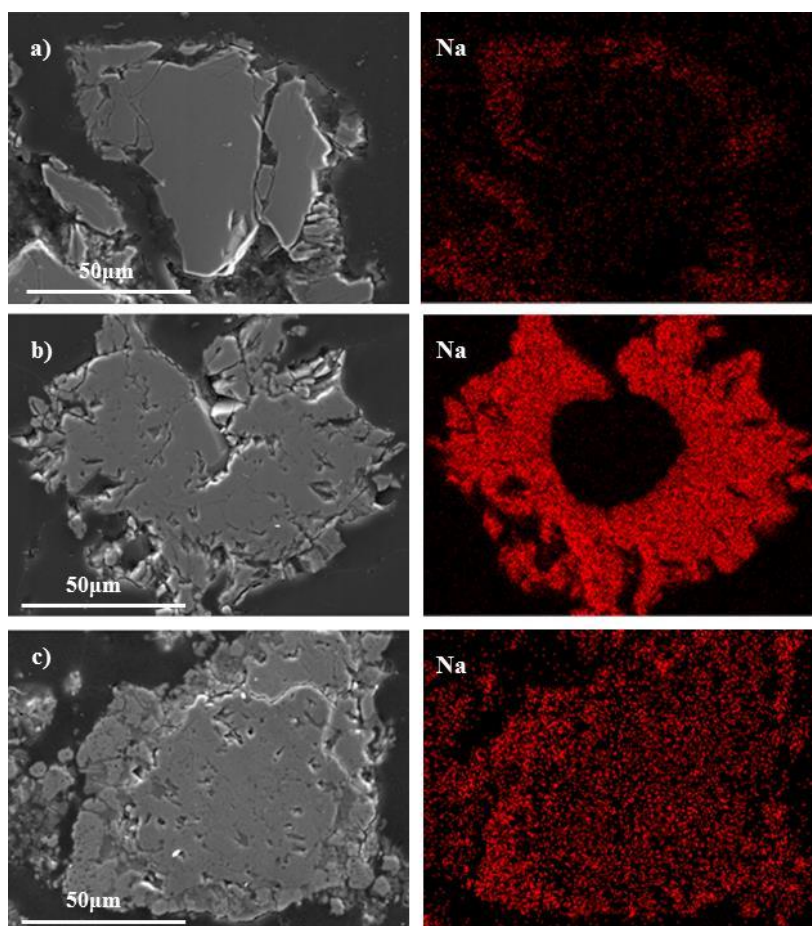
La Figure IV.5-6 et la Figure IV.5-7 montrent les micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 1200°C pendant 5 heures. Trois comportements différents sont observés :

- une absorption superficielle de sodium pour le corindon blanc et la mullite, Figure IV.5-7[(a)-(b)] ;
- une infiltration presque stable sur l'ensemble du grain pour l'hexa-aluminate de chaux, Figure IV.5-7(c) ;
- une infiltration totale du sodium pour la majorité des échantillons : andalousite, zircon mullite, andalousite mullitisé, alumine- β , chamotte d'argile et la bauxite, Figure IV.5-6 [(a)-(b)-(c)-(d)-(e)-(f)].



**Figure IV.5-6 Micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 1200°C pendant 5 heures ;
a) Andalousite b) Zircon mullite c) Andalousite mullitisé d) Alumine-β e) Chamotte d'argile f) Bauxite**

A 1200°C, la quantité de sodium absorbé est beaucoup plus grande qu'à 800°C. On est passé d'une infiltration superficielle à une absorption totale sur tout le grain du réfractaire pour la chamotte d'argile, l'andalousite, la bauxite et la zircon mullite.



**Figure IV.5-7 Micrographies de l'infiltration de sodium dans les grains à 1200°C pendant 5 heures ;
a) Corindon blanc b) Mullite c) Hexa-aluminate de chaux**

Le profil d'infiltration du sodium au sein d'un grain réfractaire de toutes les matières premières à 1200°C est tracé sur les Figure IV.5-8 et Figure IV.5-9 et Figure IV.5-10.

Pour l'alumine- β et la bauxite (Figure IV.5-8) on constate que le taux du sodium est très faible sur les bords des grains (4 %m). Entre 1 et 20 μm on constate que le taux du sodium diminue légèrement puis il commence à augmenter progressivement pour les deux matériaux.

Pour l'andalousite, la chamotte d'argile, l'andalousite mullitisée et la zircone mullite (Figure IV.5-9), on observe un phénomène de corrosion uniforme. L'infiltration du sodium dans ces matériaux est homogène, avec un pourcentage qui varie entre 10 et 15 %m mais constant sur toute la surface des matériaux.

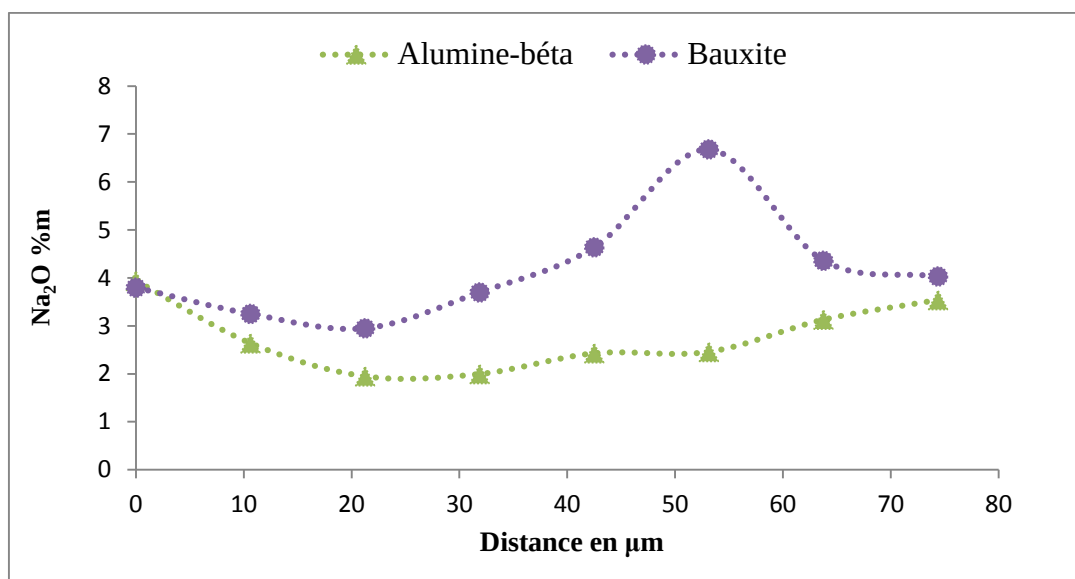


Figure IV.5-8 L'infiltration de Na_2CO_3 dans les grains réfractaires à 1200°C

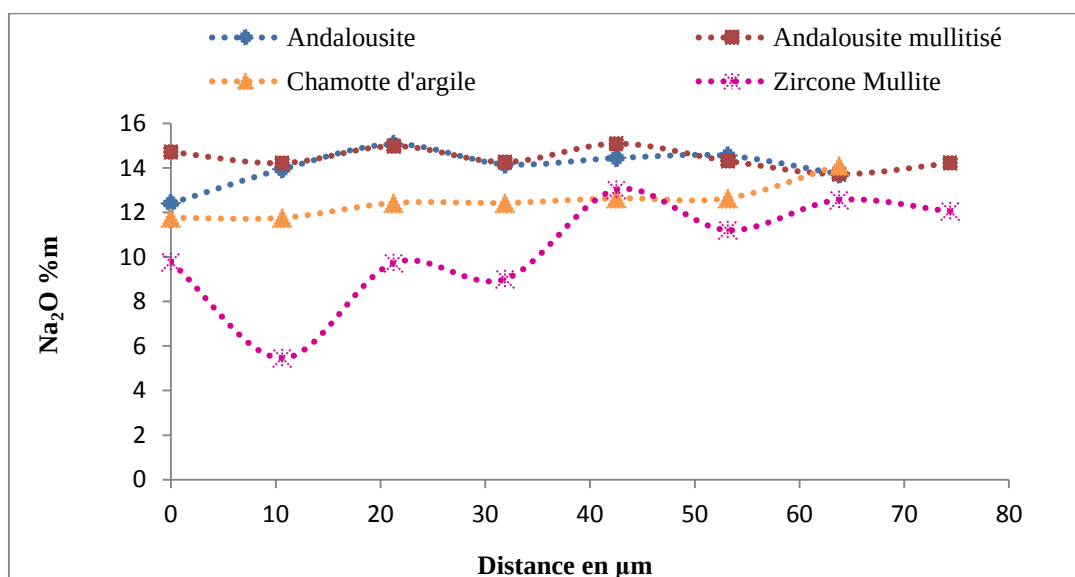


Figure IV.5-9 L'infiltration de Na_2CO_3 dans les grains réfractaires à 1200°C

Pour le corindon blanc (Figure IV.5-10), on observe une infiltration de 4 %m du sodium sur le bord du grain, après on a une diminution rapide et la quantité de Na_2O devient quasi-nulle après une distance de 20 μm . Pour le cas de la mullite, on constate une grande infiltration en quantité du Na_2O sur le bord (18 %m) pour une distance de 30 μm . Entre 30 et 70 μm la quantité du Na_2O devient presque nulle. Après 70 μm on note une augmentation brusque et une variation très marquée en sodium. Alors que pour l'hexa-aluminate de chaux le matériau qui tient le mieux, on constate que sur le bord du grain le taux du sodium est de l'ordre de 12 %m. Après 20 μm , la répartition de sodium devient constante (≈ 4 %m).

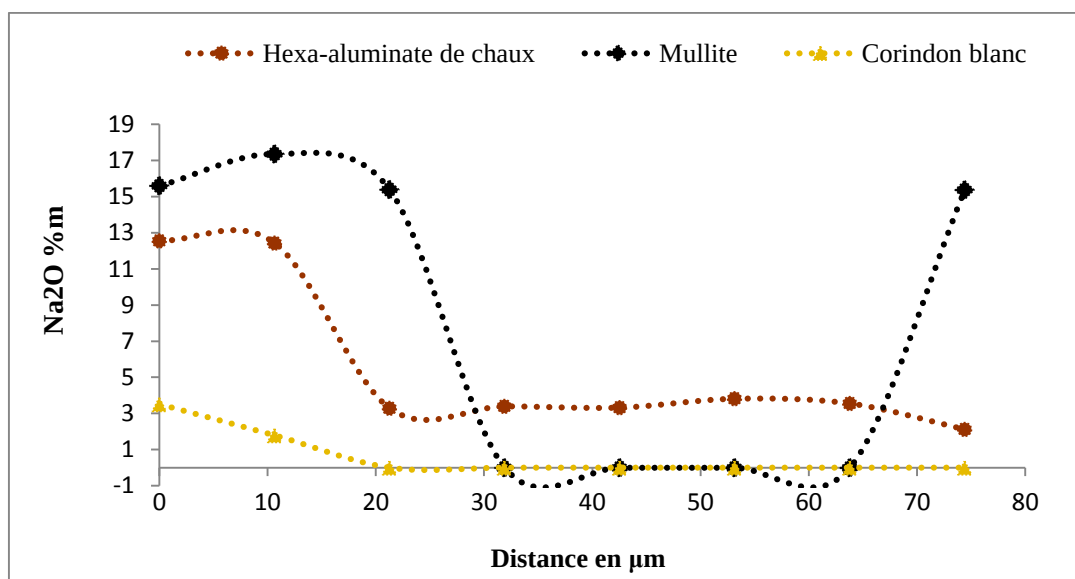


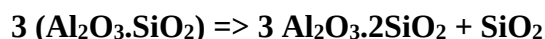
Figure IV.5-10 L'infiltration de Na_2CO_3 dans les grains réfractaires à 1200°C

Les essais de corrosion à 800°C et à 1200°C montrent que le sodium suffit à corroder les matériaux. Les observations montrent que les matériaux réfractaires à base d'alumine ou alumine-chaux ont une meilleure résistance à la corrosion par attaque au sodium.

IV.5.3 Discussion

Après une attaque au sodium, les matières premières silice-alumine sont complètement détruites à l'exception de l'andalousite mullitisée et la chamotte d'argile. Ces échantillons montrent la formation de la phase néphéline NaAlSiO_4 avec une phase vitreuse de silicate liquide à haute température. En effet, le sodium réagit avec la matrice vitreuse silicatée en fusion pour former une phase de silicate liquide responsable de la détérioration des pastilles. La formation de la phase liquide peut également entraîner une fissuration sous l'effet de cycles de chauffage et de refroidissement. La quantité de phase liquide est en relation avec la quantité d'alumine dans le matériau : plus la teneur en alumine du réfractaire est élevée plus la quantité de phase liquide est faible.

La Figure IV.5-11 montre la microstructure d'un grain d'andalousite mullitisée. Deux phases coexistent : la mullite et un verre riche en mullite issus de la décomposition de l'andalousite à une température supérieure à 1280°C .



Pour l'andalousite mullitisée, le verre étant « piégé » dans le réseau de mullite, il est donc peu accessible par le sodium ce qui évite la destruction des grains d'andalousite mullitisée.

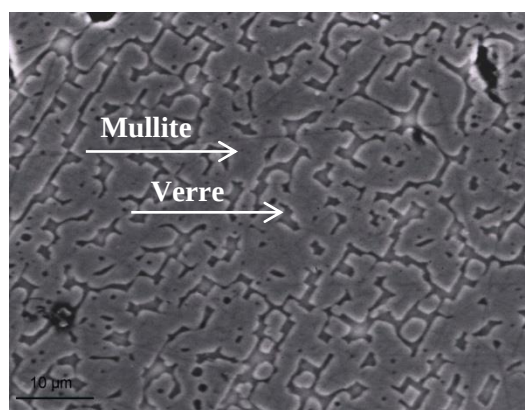


Figure IV.5-11 Microstructure d'un grain d'andalousite mullitisée [PRIGENT, 2006]

Par contre, dans les argiles, le verre étant plus accessible aux alcalins, les matières premières à base de chamotte sont plus sensibles à la corrosion par le sodium. Ces observations sont en accord avec la littérature [PRIGENT, 2006] qui évoque le rôle du sodium dans la formation de phases liquides.

La formation de néphéline se faisant avec une expansion volumique, des contraintes d'origine chimique, favorisant l'apparition de fissures, sont générées.

Les matières premières à base d'alumine (l'hexa-aluminate de chaux, alumine- β , corindon blanc) présentent une grande stabilité. On observe de faibles variations de volumes et la forme initiale de la pastille est conservée. Cette propriété s'explique par leur structure, qui peut incorporer des alcalins sans expansion et sans formation de fissures [BÜCHEL, 2005]. En effet, l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine- β ont une structure cristalline similaire : hexagonale.

L'alumine présente une dégradation modérée. L'attaque du sodium sur les échantillons à haute teneur en alumine mène à la formation d'une phase majoritaire nommée alumine- β $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude rejoignent les résultats postulés par Farris et Allen qui ont examiné la corrosion des aluminosilicates réfractaires avec l'oxyde de sodium Na_2O . Ils constatent que le composant silice réagit d'abord avec le sodium, puis le composant alumine réagit. Les principaux produits sont la néphéline et l'alumine- β ($11\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Kennedy a aussi exposé de la mullite au sodium à 1000°C pendant 125 h et a trouvé de la carnegiéite et de l'alumine- β . Il a constaté que l'expansion du volume associée à la formation du produit était la principale cause de dégradation. [JACOBSON, 1996]

Okawara & Al., [OKAWARA, 1969] ont réalisé un essai portant sur la corrosion de la mullite par des vapeurs produites à partir de Na_2CO_3 . Dans cette étude, une poudre de mullite est placée au-dessus d'une source de carbonate de sodium fondu. Les vapeurs formées à haute température attaquent la poudre réfractaire, entraînent la formation de néphéline, de corindon, de carnegiéite et d'une solution solide de carnegiéite-aluminate de sodium. La mullite se décompose en carnegiéite et corindon. Après corrosion, la phase cristallisée finale est l'aluminate de sodium. Après une longue période d'exposition du réfractaire aux vapeurs

alcalines, cette phase se transforme en une phase vitreuse qui provoque la destruction de la mullite.

IV.6. Conclusion

Les mécanismes d'attaque des réfractaires par les alcalins sont complexes et ont fait l'objet de plusieurs publications [BRACHHOLD, 2012; NA LI, 2017; PRIGENT 2011; STJERNBERG, 2008; VILLALBA WEINBERG, 2017; YANG, 1990] . Dans ce chapitre, on a étudié la résistance de neuf matières premières face aux alcalins. La résistance de ces matériaux a été évaluée par la mesure des variations des dimensions, l'imagerie par la microscopie électrique à balayage et la diffraction des rayons X.

Le résultat de ces caractérisations révèle que ces matériaux possèdent des comportements similaires vis-à-vis de l'attaque des alcalins (K, Na) à l'exception de l'andalousite mullitisé et la chamotte d'argile qui montrent une bonne stabilité face à l'attaque au sodium contrairement à leur comportement face au potassium.

L'hexa-aluminate de chaux et l'alumine- β présentent une bonne résistance face aux attaques alcalines.

Dans notre étude, on observe que la quantité de potassium qui a pénétré dans le matériau réfractaire est plus importante que la quantité de sodium alors que la taille des ions potassium (~ 220 pm) est plus grosse que la taille de cation sodium (~ 180 pm). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le potassium s'incorpore plus rapidement que le sodium dans la matrice indépendamment de la taille.

Références

- [BRACHHOLD, 2012]. "Synthesis of alkali aluminosilicates-Materials for alkali contaminated at high temperatures." The American Ceramic Society.
- [BROWN, 1995]. "The Use of Phase Diagrams to Predict Alkali Oxide Corrosion of Ceramics."
- [BÜCHEL, 2005]. "Alkali- and CO-resistance of dense calcium hexaaluminate Bonite." 48th International Colloquium on Refractories Proceedings: 208 - 214.
- [DE VRIES R.C, 1969]. "Critical Evaluation of the Literature Data on Beta Alumina and Related Phases: I, Phase Equilibria and Characterization of Beta Alumina Phases " J.Amer.Ceram.Soc 52(7): p.364-369.
- [ERNEST, 1964]. "Phase diagrams for ceramists, Volume I." The American Ceramic Society.
- [IYI, 1989]. "Crystal chemistry of hexaaluminates: β -alumina and magnetoplumbite structures." Journal of Solid State Chemistry 83: 8-19.
- [JACOBSON, 1996]. "Corrosion of mullite by molten salts." J. Am. Ceram. Soc 79(8): 2161-2167.
- [KIM, 2018]. "Thermodynamic modeling of the $K_2O-Al_2O_3$ and $K_2O-MgO-Al_2O_3$ systems with emphasis on β - and β'' -aluminas." Journal of the European Ceramic Society 38: 3188–3200.
- [KIM, 2018]. "Thermodynamic Optimization of the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ System." Ceramics International.
- [KRACEK, 1937]. "EQUILIBRIUM RELATIONS AND FACTORS INFLUENCING THEIR DETERMINATION IN THE SYSTEM $K_2SiO_3-SiO_2$." THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY 41.
- [MCCUNE, 1957]. "Reaction Between K_2O and $Al_2O_3-SiO_2$ Refractories as Related to Blast-Furnace Linings " Journal of the American Ceramic Society 40(6): 187-195.
- [NA LI, 2017]. "High-Temperature Corrosion of Refractory Materials in Biomass and Waste Combustion: Method Development and Tests with Alumina Refractory Exposed to a K_2CO_3-KCl Mixture." Energy Fuels 31: 10046-10054.
- [OKAWARA, 1969]. "Corrosion of mullite by alkaline vapour." Journal of Ceramic of Japan 6: 208.
- [PRIGENT, 2006]. "Rôle des aluminosilicates sur la corrosion des réfractaires alumineux utilisés dans un four de cuisson d'anodes." Mémoire de fin d'étude-Polytechnique Orléans.
- [PRIGENT 2011]. "Andalusite: An amazing refractory raw material with excellent corrosion resistance to sodium vapours." Ceramics International 37: 2287–2296.

[RYŚ, 2007]. "Investigation of Thermodynamic Properties of Alkali Metals in Oxide Systems Relevant to Coal Slags." Thèse, Université de Aachen.

[SCHAIRER, 1956]. "The system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$." Am. J. Sci 254: 129-195.

[SCUDELLER, 1990]. "Potassium Vapor Attack in Refractories of the Alumina-Silica System." J.Am.Ceram.SOC 73: 1413-1416.

[STJERNBERG, 2008]. "Degradation of refractory bricks used as thermal insulation in rotary kilns iron ore pellet production." The American Ceramic Society.

[UTLAK, 2017]. "Thermodynamic Assessment of the Pseudo-Ternary $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System."

[VILLALBA WEINBERG, 2017]. "Corrosion of $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ refractories by sodium and sulfur vapors: A case study on hazardous waste incinerators." Ceramics International.

[YANG, 1990]. "High-Alumina Corrosion Resistance and Microstructure of Refractories, Based on the Rotary Slag Test." J.Am.Ceram.SOC 73(4): 1074-1077.

Chapitre 5

Chapitre V. De la formulation du matériau réfractaire aux essais industriels dans un incinérateur

V.1. Evaluation de la tenue à la corrosion des bétons.....	V-2
V.1.1 Etude de la corrosion par le laitier binaire CaO-SiO ₂	V-2
V.1.2 Etude de la corrosion par le laitier ternaire CaO-SiO ₂ -K ₂ O.....	V-4
V.1.2.1 Test de corrosion à 1400°C	V-4
V.1.2.2 Test de corrosion à 1550°C	V-6
V.1.3 Synthèse.....	V-8
V.2. Essai industriel	V-9
V.2.1 Objectif.....	V-9
V.2.2 Introduction	V-9
V.2.3 Analyse post-mortem	V-11
V.2.3.1 Analyse macroscopique.....	V-11
V.2.3.2 Analyse MEB	V-14
V.2.3.3 Analyse par DRX	V-16
V.2.4 Synthèse sur les résultats.....	V-19
V.3. Conclusion.....	V-20

Résumé

Après avoir évalué en laboratoire la réactivité de l'hexa-aluminate de chaux et de l'alumine sous forme de poudre notamment au contact des oxydes liquides et des alcalins (chapitres 3 & 4), nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude de corrosion de deux matériaux réfractaires à base d'hexa-aluminate de chaux et d'alumine formulés sous forme de bétons (la mise en œuvre et la formulation a été présentée dans le chapitre 2, paragraphe II.1.4) au contact d'un laitier binaire composé de 50 %m de chaux et 50 %m de silice (noté CS) et d'un laitier ternaire composé de 40 %m de chaux, 40 %m de silice et 20 %m de potassium (noté CSK). Les essais de corrosion ont été réalisés à deux températures différentes : 1400°C et 1550°C. Les matières premières ont été introduites comme agrégats :

- D'un béton d'hexa-aluminate de chaux à faible teneur en ciment (LCC) ;
- D'un béton d'alumine sans ciment (NCC).

Par la suite on désignera par :

- A-NCC : le béton à base d'alumine sans ciment ;
- B-LCC : le béton à base de bonite à faible teneur en ciment.

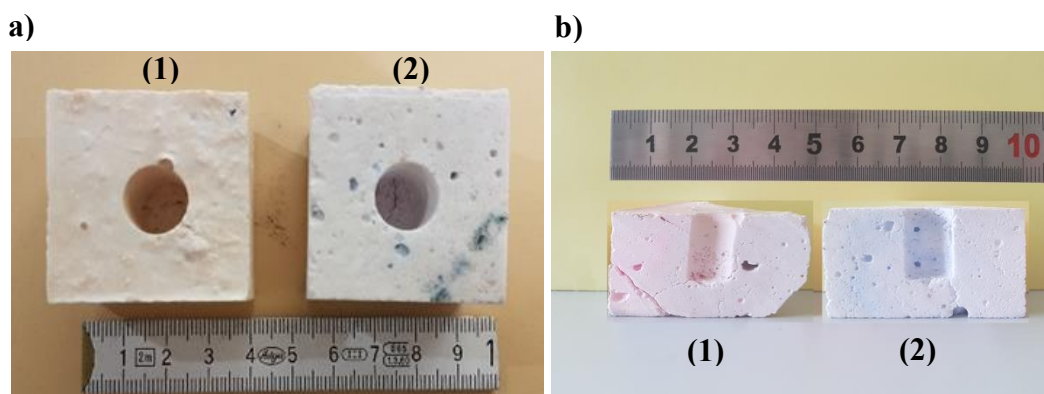
La deuxième partie de ce chapitre présente des essais réalisés à une échelle industrielle du béton formulé et mis en œuvre à Aix la Chapelle. Les performances de ce béton sont comparées à 8 autres matériaux réfractaires insérés dans une chambre de combustion secondaire (CCS) de l'incinérateur de déchets dangereux de Port-Arthur, Texas, États-Unis.

V.1. Evaluation de la tenue à la corrosion des bétons

V.1.1 Etude de la corrosion par le laitier binaire CaO-SiO_2

Un microscope électronique à balayage (LEO 440i) et un système intégré d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été utilisés pour déterminer la morphologie et les phases des produits de réaction.

L'essai de corrosion a été réalisé à 1550°C pendant 6 heures en auto-creusets. Ces creusets ont été ensuite trempés dans l'air à température ambiante. La Figure V.1-1 montre ces creusets après essais. On remarque que les deux échantillons ne sont pas corrodés. Le laitier initialement présent a imprégné la porosité ouverte. Les fissures observées sur le béton d'hexa-aluminate de chaux proviennent essentiellement de la découpe avec la scie.



*Figure V.1-1 Echantillons après essai de corrosion par le laitier CaO-SiO_2 à $1550^\circ\text{C}/6\text{h}$
a) Vue de dessus ; b) Coupe longitudinale ;
(1) Béton B-LCC (2) Béton A-NCC*

La Figure V.1-2 présente la microstructure du béton à base d'hexa-aluminate de chaux près de la zone de pénétration du laitier. Les résultats obtenus par analyse EDX (Tableau V.1-1) indiquent que la diffusion des éléments du laitier CaO-SiO_2 à travers le béton s'est produite.

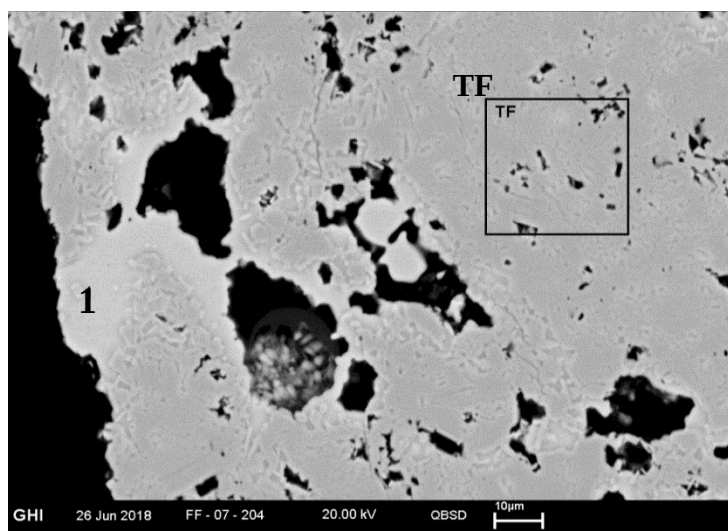


Figure V.1-2 Micrographie du béton de CA_6 après corrosion par laitier CS à $1550^\circ\text{C}/6\text{h}$

Tableau V.1-1 Analyse EDX de la figure V.1-2

[%m]	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Na ₂ O
1	74,83	21,91	2,92	0,34
TF	88,05	10	1,95	-

Ce laitier a pénétré dans les pores de la matrice fine et sa composition est enrichie en alumine. La dissolution directe de CA₆ dans le laitier CS sans formation de produit de réaction solide est confirmée.

Il est probablement possible que le corindon (Al₂O₃) et le dialuminate de calcium restants des matières premières, ainsi que le CaO du laitier, ont tendance à former davantage d'hexa-aluminate de chaux.

La Figure V.1-3 montre le béton de l'alumine après corrosion avec le laitier CS. On observe la formation des grains d'hexa-aluminate de chaux (CA₆) (Tableau V.1-2, EDX-2) entourés des grains de corindon (Al₂O₃) et une phase amorphe qui était liquide (Tableau V.1-2, EDX-1). Cette phase amorphe présente une quantité élevée en alumine (58,17 %m d'Al₂O₃) (Tableau V.1-2, EDX-1), ce qui indique que la matrice réfractaire originale (Al₂O₃= 92 %m, CaO=3,2 %m, Na₂O= 2,7 %m, TiO₂=2,1 %m) est dissoute par le laitier en fusion.

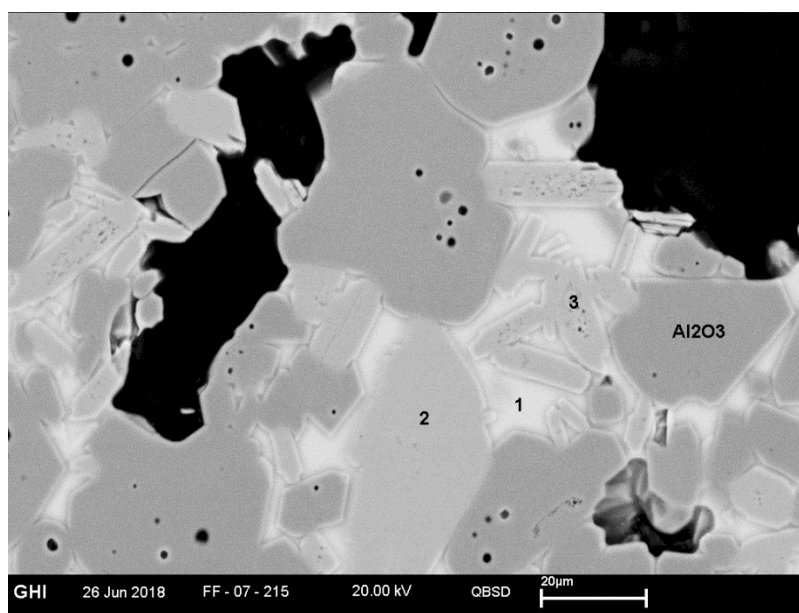


Figure V.1-3 Micrographie du béton d'alumine après corrosion par laitier CS à 1550°C/6h

Tableau V.1-2 Analyses EDX de la figure V.1-3

[%m]	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	Phase probable
1	58,17	14,60	22,88	4,35	
2	91,24	8,76	-	-	CA ₆
3	49,38	20,09	25,55	4,22	

V.1.2 Etude de la corrosion par le laitier ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$

V.1.2.1 Test de corrosion à 1400°C

Les deux bétons B-LCC/A-NCC sont testés à 1400°C avec le laitier ternaire CSK pendant 6h, puis ils sont trempés dans l'air à température ambiante.

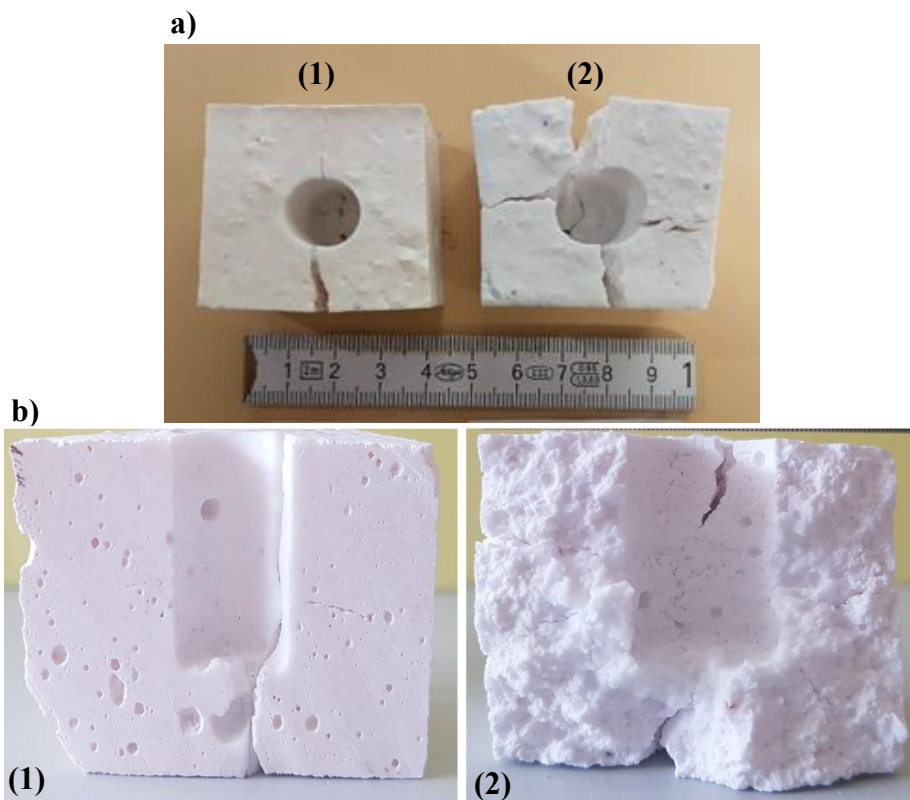


Figure V.1-4 Echantillons après essai de corrosion par le laitier $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ à $1400^\circ\text{C}/6\text{h}$

a) Vue de dessus ; b) Coupe longitudinale ;

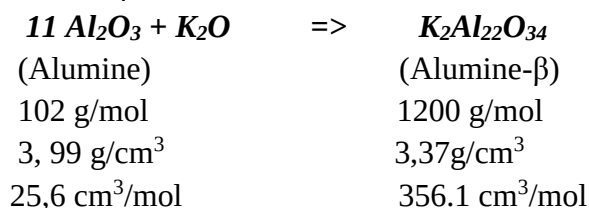
(1) Béton B-LCC (2) Béton A-NCC

La corrosion était importante pour le béton A-NCC, beaucoup de fissures sont apparues causant sa destruction. Pour le béton B-LCC, on observe moins de fissures, il est moyennement attaqué (Figure V.1-4).

La micrographie du béton B-LCC après corrosion à 1400°C en contact avec le laitier CSK pendant 6h (Figure V.1-5) révèle trois phases:

- Une phase amorphe dont la composition est représentée dans le Tableau V.1-3; EDX-1 ;
- Une couche de dialuminate de calcium CA_2 (Tableau V.1-3; EDX-2).
- Une phase de β -alumine formée à partir de la diffusion du potassium dans la matrice (Tableau V.1-3; EDX-3).

La formation de l'alumine- β a lieu suivant la réaction suivante :



Avec une variation de volume de : $\Delta V = (2V_{\text{Alumine-}\beta} - 11V_{\text{Alumine}}) / 11V_{\text{Alumine}} = +26,4\%$

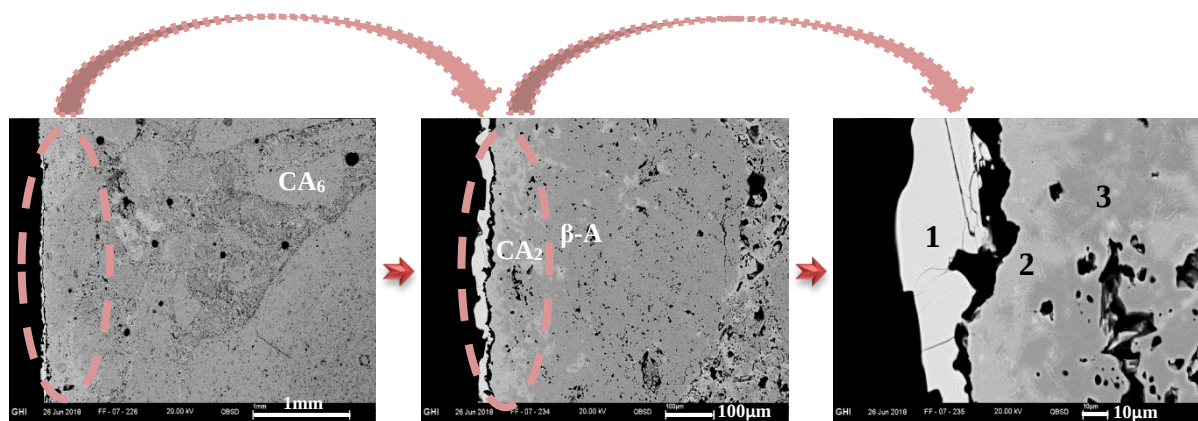


Figure V.1-5 Micrographie du béton de CA₆ après corrosion par le laitier CSK à 1400°C/6h

Tableau V.1-3 Mesures EDX de la figure V.1-5

[%m]	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	K ₂ O
1	35,84	40,19	23,11	0,89
2	77,65	22,35	-	-
3	90,27	1,25	-	8,48

Un fort grossissement du béton d'alumine corrodée est illustré à la Figure V.1-6. Les grains d'alumine tabulaires sont observés sur la Figure V.1-6 avec une porosité intragranulaire et une forme isométrique ; Alors que la morphologie de l'hexa-aluminate de chaux est plutôt uniaxiale après croissance.

Le Tableau V.1-4 ; EDX-TF montre une composition correspondant à une phase liquide à 1400°C. Compte tenu de la quantité élevée de potassium il pourrait s'agir du potassium β -alumine dissoute par le laitier.

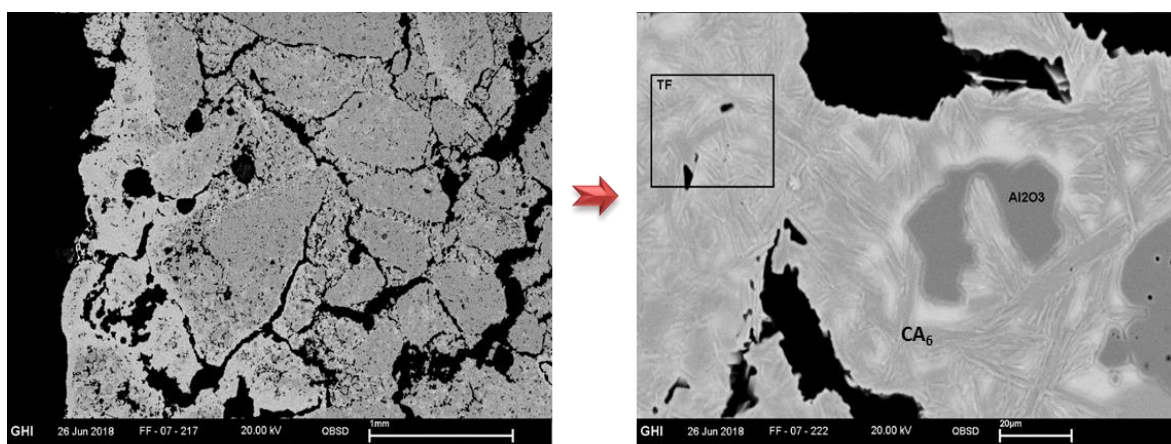


Figure V.1-6 Micrographie du béton d'alumine après corrosion par le laitier CSK à 1400°C/6h

Tableau V.1-4 Mesures EDX de la figure V.1-6

[%m]	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
TF	70,15	8,20	13,73	6,54	1,39

V.1.2.2 Test de corrosion à 1550°C

Les deux bétons B-LCC/A-NCC sont ensuite testés 6h à 1550°C avec le laitier CSK puis trempé dans l'air jusqu'à température ambiante. Les fissures observées sur le béton B-LCC proviennent essentiellement de la découpe avec la scie.

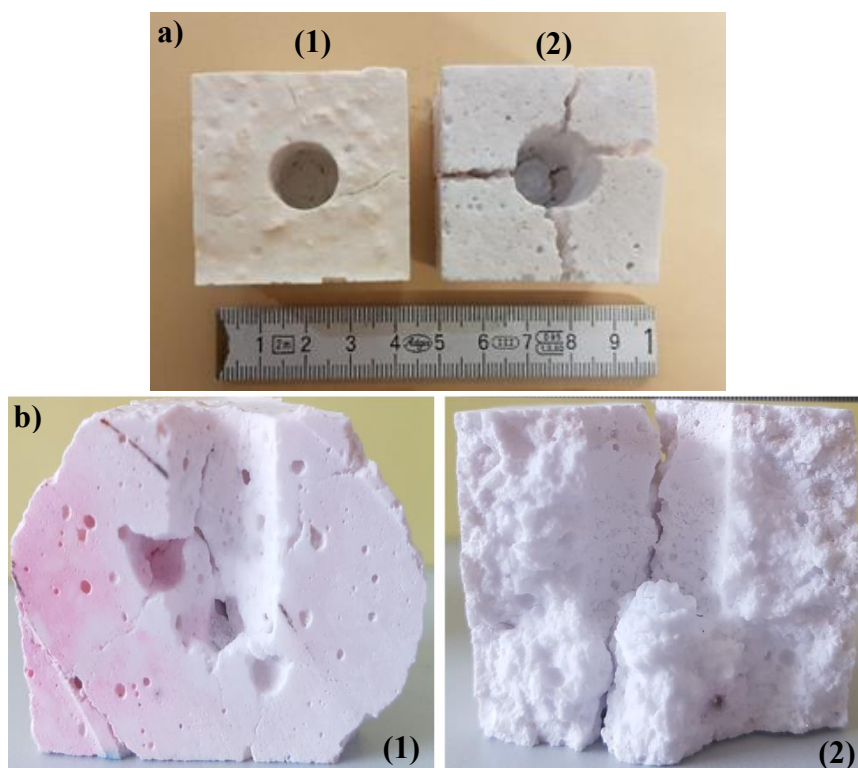


Figure V.1-7 Echantillons après essai de corrosion par le laitier K₂O-CaO-SiO₂ à 1400°C/6h

a) Vue de dessus ; b) Coupe longitudinale ;
(1) Béton B-LCC (2) Béton A-NCC

Aucune déformation ou variation volumique n'a été observée sur le béton B-LCC alors que le béton A-NCC a subi une corrosion, une fissuration et une déformation importante (Figure V.1-7).

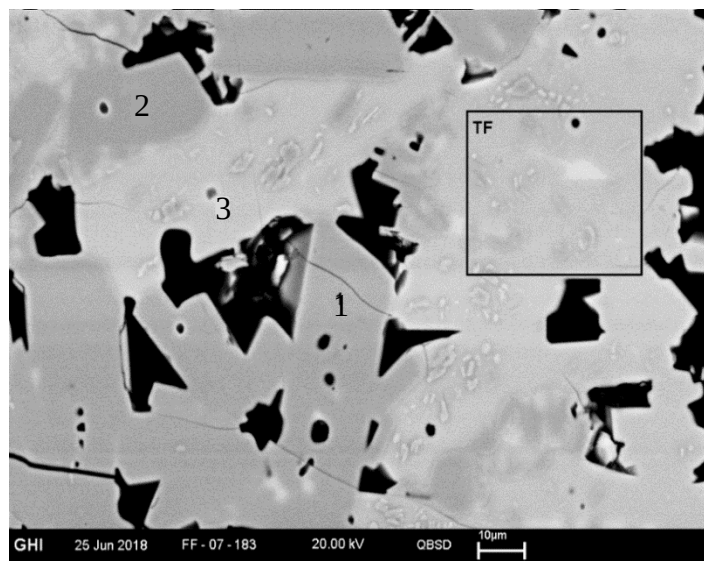


Figure V.1-8 Micrographie du béton de CA_6 après corrosion par le laitier CSK à 1550°C/6h

Tableau V.1-5 Mesures EDX de la figure V.1-8

[%m]	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Na_2O	MgO	K_2O
1	89,62	0,83	-	0,63	1,33	7,60
2	90,55	0,72	-	-	0,83	7,90
3	78,03	21,49	-	0,28	-	0,20
TF	79,37	15,04	2,46	-	0,30	2,82

Dans le cas des laitiers alcalins, le contact de l'hexa-aluminate de chaux avec l'oxyde de potassium K_2O conduit à la formation de $K_2O-11Al_2O_3$. L'analyse EDX a permis d'observer que les compositions de la phase 1 et 2 (Figure V.1-8) sont proches de celle de la phase cristalline $K_2O-11Al_2O_3$ dans la microstructure (Tableau V.1-5, EDX-1 & EDX-2).

La chaux de l'hexa-aluminate de chaux est libéré en phase liquide, où une précipitation du dialuminate de calcium CA_2 a été observée (Tableau V.1-5, EDX-3). La chimie atteste la présence de potassium provenant du laitier à l'intérieur du produit de réaction dialuminate de calcium. La dissolution de l'alumine- β et l'hexa-aluminate de chaux dans le laitier est indirecte. La dissolution de l'alumine- β est accompagnée par la précipitation de CA_6 et CA_2 .

La micrographie du béton de CA_6 après corrosion (Figure V.1-8) est comparée à celle du béton d'alumine A-NCC après corrosion avec le même laitier pendant 6h à 1550°C (Figure V.1-9).

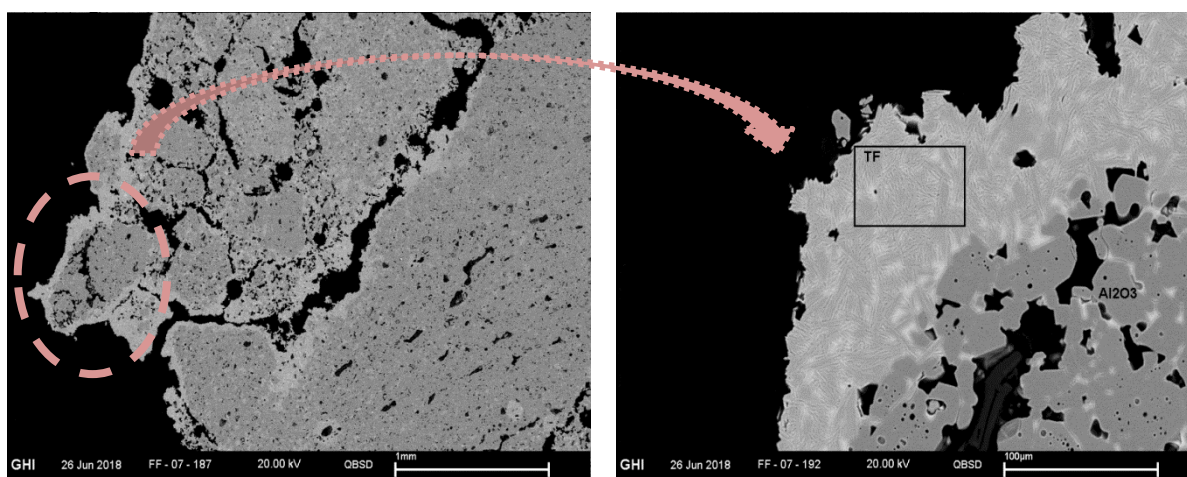


Figure V.1-9 Micrographie du béton d'alumine après corrosion par le laitier CSK à 1550°C/6h

Tableau V.1-6 Mesures EDX de la figure V.1-9

[% .m]	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
TF	74,39	10,91	10,68	1,08	2,94

Après corrosion de l'échantillon avec le laitier CSK, il se forme une couche de laitier fondu dont la composition est enrichie en alumine par rapport à la composition initiale.

V.1.3 Synthèse

Le laitier utilisé pour les essais de corrosion était composé de CaO, SiO₂ et K₂O, qui sont les trois principaux oxydes rencontrés dans les cendres de biomasse. La comparaison des essais entre un laitier binaire et un laitier ternaire a permis de déterminer l'effet de K₂O sur la corrosion des deux bétons.

La corrosion du béton d'hexa-aluminate de chaux à basse teneur en ciment (B-LCC) avec le laitier CaO-SiO₂ conduit à la formation de CA₆.

Au contact du laitier ternaire CaO-SiO₂-K₂O, les principaux mécanismes sont :

- la dissolution de la matrice dans une phase liquide ;
- la formation de l'alumine-β.

Les grains de CA₆ sont alors entourés d'une phase liquide riche en CaO et leur dissolution conduit à la précipitation de cristaux de grossite CA₂.

Un léger effet de fissuration du béton d'hexa-aluminate de chaux par le laitier ternaire a été observé. Cette fissuration s'explique par la formation de l'alumine-β.

Le principal effet est la formation de l'alumine-β due au potassium contenu dans le laitier. En effet, au contact du laitier, le réfractaire réagit d'abord avec l'ion le plus mobile dans le mélange fondu.

Pour le béton d'alumine sans ciment A-NCC, la dissolution de l'alumine dans le laitier binaire est suivie d'une précipitation d'un composé intermédiaire : l'hexa-aluminate de chaux. Au contact du laitier ternaire, on observe la formation d'une phase d'une composition contenant Al₂O₃, SiO₂, CaO, K₂O et des impuretés (Na₂O) qui viennent probablement de la matière

première. Une destruction totale du béton A-NCC est observée suite à la corrosion avec le laitier ternaire.

L'ensemble des résultats obtenus permet de conclure que le béton d'hexa-aluminate de chaux à basse teneur en ciment résiste mieux à la corrosion par un laitier chaux-silice-oxyde potassium qu'un béton d'alumine sans ciment.

V.2. Essai industriel

V.2.1 Objectif

Afin de tester la résistance à la corrosion de nos neuf matières premières, présentées dans le chapitre 4, un essai industriel avec deux lots d'échantillons a été réalisé, chaque lot est composé de ces 9 matières premières. Chacun a été inséré dans une chambre de combustion secondaire (CCS) de l'incinérateur de déchets dangereux de Port-Arthur, Texas, États-Unis. La présente étude vise à résumer et à interpréter les résultats de l'ensemble des réfractaires testés pendant 7,5 mois.

V.2.2 Introduction

Les fours rotatifs combinés à des chambres de combustion secondaires (CCS) sont la technologie la plus courante pour incinérer les déchets dangereux. La fonction de la chambre de combustion secondaire est d'éliminer les gaz organiques toxiques à une température constamment élevée ($> 850^{\circ}\text{C}$). Le mazout et les déchets liquides sont utilisés comme source d'énergie primaire.

Le gaz et les cendres volantes qui sortent du four rotatif entrent dans la chambre par la partie inférieure et montent à la sortie par la partie supérieure de la chambre, où ils entrent dans la chaudière (Figure V.2-1). Les déchets liquides à faible pouvoir calorifique qui ne peuvent pas être traités dans le four rotatif sont injectés dans la chambre de combustion secondaire à partir des parois de la chambre à côté du brûleur à gaz.

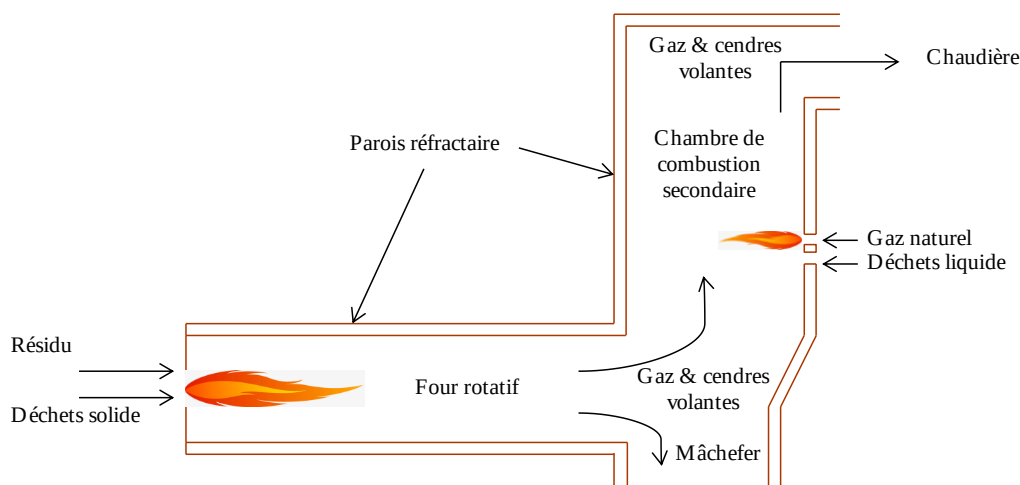


Figure V.2-1 Schéma de principe de la chambre de combustion secondaire

Ce sont généralement des solutions alcalines qui contiennent des agents corrosifs tels que Na, K, F, Cl, et S. Il est certain que l'élimination des composées hautement alcalins et le contrôle de la vitesse d'alimentation contribueraient à réduire la corrosion. Mais c'est difficile à faire dans le secteur des déchets.

Aux températures de fonctionnement (typiquement de 950°C à 1250°C, dans l'incinérateur de déchets de Port-Arthur), les sels se vaporisent, s'infiltrant dans le réfractaire, et le corrodent. Les travaux de Villalba et al, ont montré que la silice (SiO_2) est particulièrement vulnérable à de tels environnements corrosifs [JACOBSON, 1996; VILLALBA WEINBERG, 2017]. En outre, il a été démontré que non seulement la teneur globale en silice joue un rôle, mais aussi sa nature minéralogique. Lorsqu'elle est liée à l'alumine sous forme de mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), la silice résiste mieux aux vapeurs contenant des sels que lorsqu'elle est librement accessible sous forme de cristobalite, de quartz ou comme phase vitreuse.

Les conclusions tirées par ces travaux pourraient trouver des limites et être remis en cause pour les installations dont les sollicitations sont plus élevées notamment les températures d'incinération plus élevées dans une chambre de combustion secondaire (CCS), comme c'est probablement le cas pour celle de Port-Arthur, Texas, États-Unis. Pour cette raison, il est primordial de tester des matériaux réfractaires alternatifs dans des conditions industrielles spécifiques. Ceci nous a conduits à réaliser un test industriel avec neuf réfractaires différents. La bonite est fournie par Almatiss, le corindon chrome est fourni par HWI (Harbison Walker Industries) et les six autres réfractaires sont fournis par Bony. La teneur en SiO_2 et les propriétés des matériaux testés sont résumées dans le Tableau V.2-1.

Tableau V.2-1 Caractéristiques des matériaux réfractaires testés

Notation	Réfractaires	Principales matières premières	SiO_2 [%m]	Porosité ouverte	Référence du réfractaire sur la figure V.2-2
A	Brique	Corindon chrome	1,9	17%	2-1
B	Béton	Bonite	0,6	21%	2-2
C	Brique	Alumine « electrofondu blanc »	4,9	16%	2-3
D	Brique	Alumine « electrofondu brun »	4,2	15%	2-4
E	Brique	Bauxite	14,5	21%	2-5
F	Brique	Mullite	24,0	17%	2-6
G	Brique	Andalousite	32,3	16%	2-7
H	Brique	Chamotte d'argile (Haute qualité)	44,8	16%	2-8
I	Brique	Chamotte d'argile	51,4	16%	2-9

Deux séries d'échantillons ont été installées le 23 février 2018 dans deux murs opposés de la chambre (Ouest et Est). L'ensemble installé dans le mur « EST » a été démonté le 6 octobre 2018, soit après 7,5 mois puis envoyé au CEMHTI pour être caractérisé. L'autre ensemble « Ouest » a été testé jusqu'en mai 2019, c'est-à-dire après une période d'essai totale de 15 mois.

Ces échantillons étaient étiquetés 2-1 à 2-9, comme illustré à la Figure V.2-2. Tous les échantillons ont les dimensions (50×50×100) mm³, avec une précision de ± 1,5 mm. La Figure V.2-2 montre le montage des échantillons avant essai et la Figure V.2-4 montre l'ensemble d'échantillons après la période d'essai.

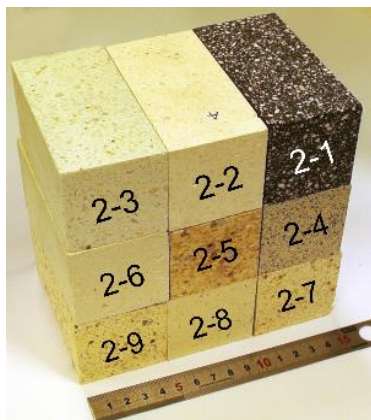


Figure V.2-2 Photo de la série d'échantillons



Figure V.2-3 les échantillons installés de côté "Est"



Figure V.2-4 Photo de la série d'échantillons après 7,5 mois

V.2.3 Analyse post-mortem

Dans cette partie, nous discutons l'analyse post-mortem des échantillons récupérés après 7,5 mois.

V.2.3.1 Analyse macroscopique

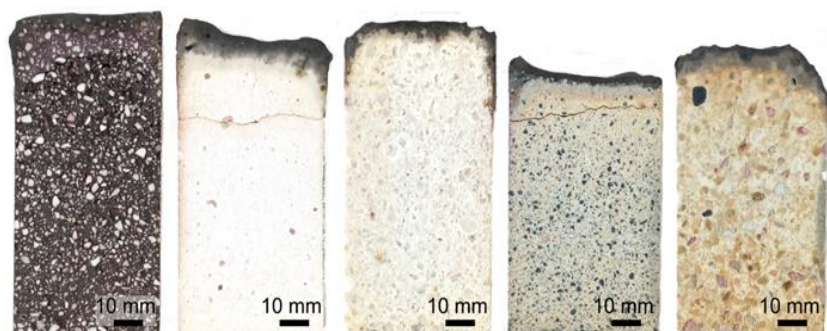
Les échantillons ont été coupés en leur milieu au moyen d'une scie à diamant à refroidissement par eau. Les échantillons découpés ont été étuvés à 110°C. La longueur restante entre la face froide et l'interface réfractaire/dépôt a été mesurée au centre de l'échantillon. Les résultats sont illustrés à la Figure V.2-5.

Le matériau de référence Bonite «B» a perdu seulement 9 mm par rapport à la longueur initiale. Des fissures sont très peu visibles dans le matériau sauf la fissure qui apparaît tout le long de l'échantillon qui vient probablement du découpage.

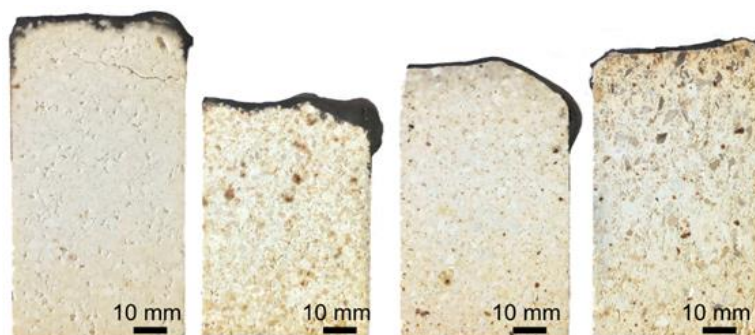
Des fissures sont visibles dans les matériaux « C », « E » et le réfractaire à base de mullite « F ». Le matériau à base de corindon « C » et les matériaux plus riches en silice à base d'andalousite « G » et chamotte d'argile « H et I » contiennent beaucoup moins de fissures.

Le corindon chrome « A » a perdu seulement 2 mm par rapport à la longueur initiale. Par contre, ce matériau a été infiltré plus que les autres matériaux et il est fortement endommagé par des fissures apparaissant juste en-dessous de la zone infiltrée.

Les matériaux ayant une teneur en silice supérieure à 30 %m ont perdu une longueur considérable. Très probablement, ces matières sont rapidement corrodées par le laitier liquide.



Notation	A	B	C	D	E
Réfractaires	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
SiO ₂ [%m]	1,9	0,5	4,9	4,2	14,5
Porosité ouverte [%]	17	21	16	15	21
Perte de masse [mm]	2	9	6	22	12
Epaisseur d'infiltration [mm]	13	5	2	5	6
Fissures	+++	+++	+	+++	+



Notation	F	G	H	I
Réfractaires	2-6	2-7	2-8	2-9
SiO ₂ [%m]	24	32,3	44,8	51,4
Porosité ouverte [%]	17	16	16	16
Perte de masse [mm]	5	29	18	13
Epaisseur d'infiltration [mm]	2	1	0	0
Fissures	++	0	0	0

Figure V.2-5 Coupe transversale d'échantillons réfractaires et mesure de la perte de masse de matériau, de la profondeur d'infiltration et des dommages causés par les fissures.

La longueur restante est évidemment un facteur critique lors de l'évaluation des performances des différents matériaux. Mais, dans le cas où le mécanisme réel d'usure est basé sur une perte discontinue de couches réfractaires infiltrées, une simple comparaison de l'épaisseur restante après une exposition de 7,5 mois puisse conduire à un jugement erroné.

Le laitier liquide a infiltré dans les pores jusqu'à 5 mm dans le matériau « B » (Figure V.2-6). La zone infiltrée est plus dense et présente donc des propriétés mécaniques et thermiques altérées.



Figure V.2-6 Photographie de la face exposée du matériau Bonite

Parmi les matériaux alternatifs, le matériau « C » à base de corindon semble aussi être un bon candidat. Comparé à la structure de l'échantillon « B », l'échantillon « C » s'est comporté différemment. Sa longueur restante est inférieure, ce matériau n'est infiltré que quelques millimètres. A priori, les contraintes induites par une telle couche infiltrée sont insuffisantes pour générer des fissures.

L'échantillon « C » présente peu de petites fissures et une bonne résistance à la dissolution et à l'infiltration. Une explication de la résistance supérieure à l'infiltration du « C » à base de corindon pourrait être un comportement mouillant différent du laitier liquide.

V.2.3.2 Analyse MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été réalisée sur l'échantillon « A », « B » et « C ». Ces analyses permettent de déterminer à quel endroit de la microstructure du matériau l'infiltration a eu lieu et quels éléments chimiques étaient impliqués. La Figure V.2-7 et la Figure V.2-8 montrent une vue globale de l'interface dépôt / réfractaire.

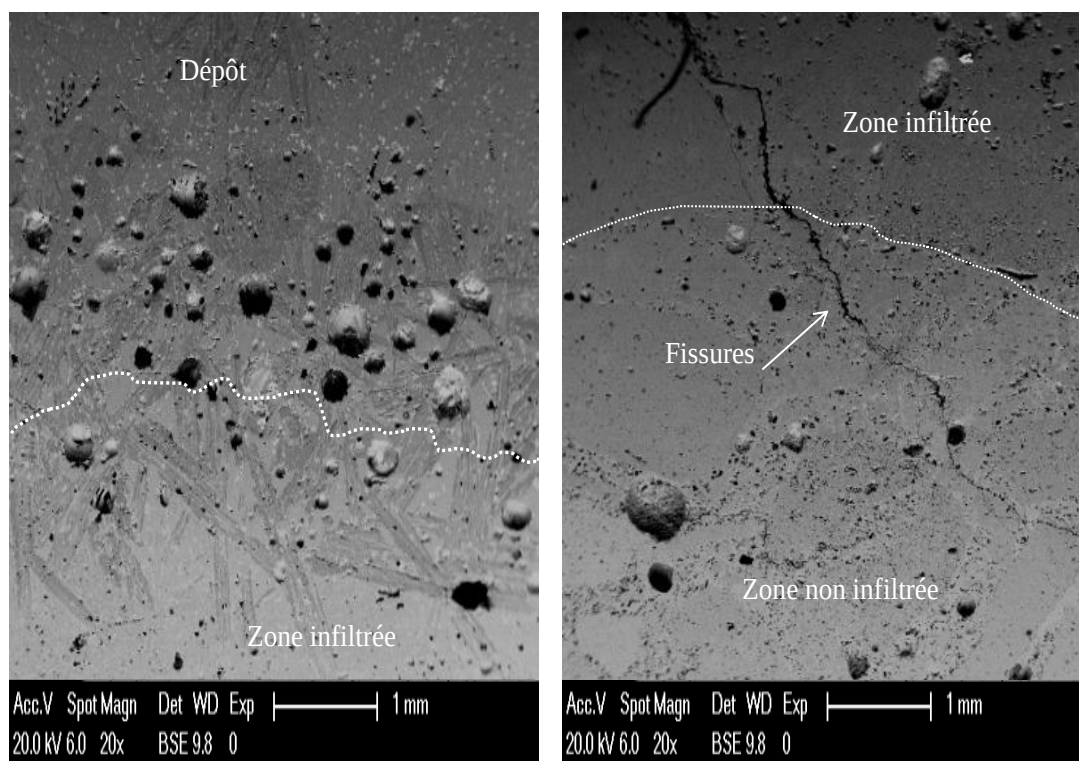


Figure V.2-7 Une vue globale de la microstructure à l'interface réfractaire/dépôt de matériau Bonite « B »

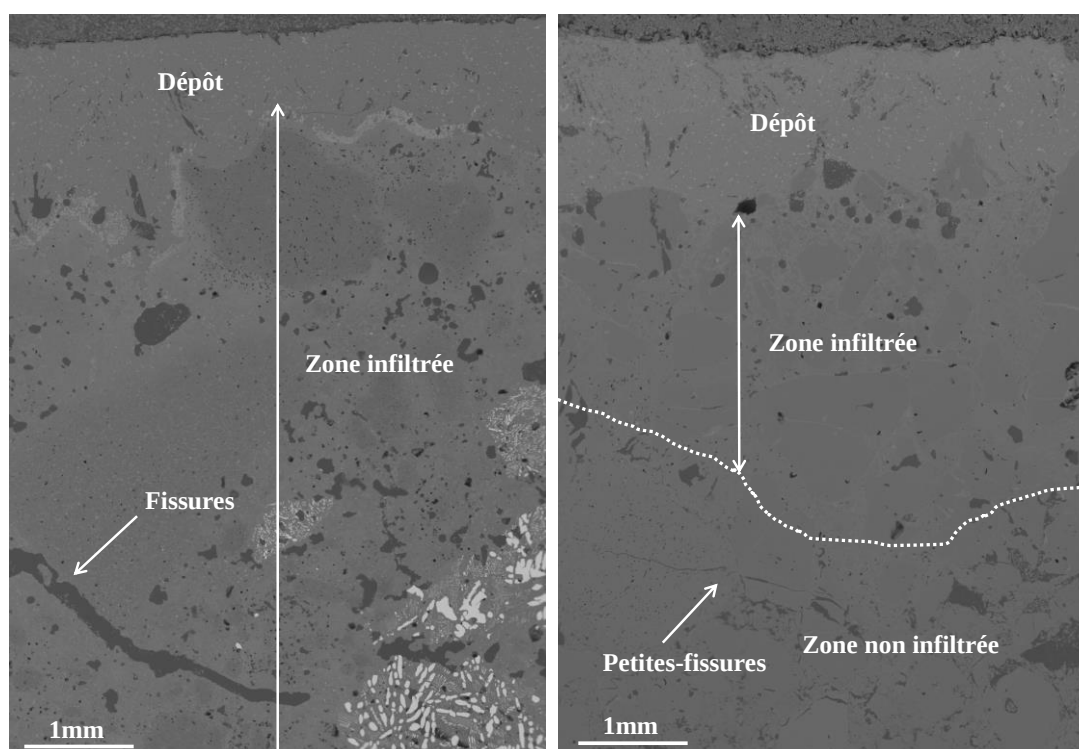


Figure V.2-8 Une vue globale de la microstructure à l'interface réfractaire/dépôt des matériaux ; corindon chrome « A » (à gauche) et alumine « C » (à droite).

La composition chimique du dépôt, déterminée par EDS (Tableau V.2-2), montre que le laitier est principalement composé des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et Fe_2O_3 .

Tableau V.2-2 Composition chimique de dépôt

Oxydes	%m
SiO ₂	57,06
Al ₂ O ₃	20,53
CaO	6,57
Fe ₂ O ₃	7,6
Na ₂ O	3,16
MgO	1,10
K ₂ O	0,92
P ₂ O ₅	0,77
NiO	0,66
Cr ₂ O ₃	0,20

En raison des quantités élevées d'oxyde formateur de verre SiO₂, ce laitier a tendance à former un laitier visqueux à des températures élevées (> 1100°C). Il y a également peu de quantités de Na₂O qui, en tant que fondant, réduisent considérablement la température de fusion des laitiers. Probablement, le laitier ferme le réseau de pores ouverts du matériau et dissout les plus petits grains dans le liquide, transformant la matrice cristalline poreuse en une phase vitreuse visqueuse.

V.2.3.3 Analyse par DRX

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les phases formées après réaction du liquide infiltré avec le matériau réfractaire.

Ces mesures ont été effectuées sur l'échantillon référence Bonite « B » à différentes distances de l'interface dépôt/réfractaire. Les diffractogrammes démontrent qu'il y a peu de changements minéralogiques. Dans le matériau de référence Bonite, de l'anorthite [(Ca,Na).(Si,Al)₄O₈] et de la leucite (Al₂O₃.K₂O₄.SiO₂) sont apparues (Figure V.2-9), dans la zone de dépôt (0-5mm) mais ne sont pas présentes dans le réfractaire tel que fabriqué.

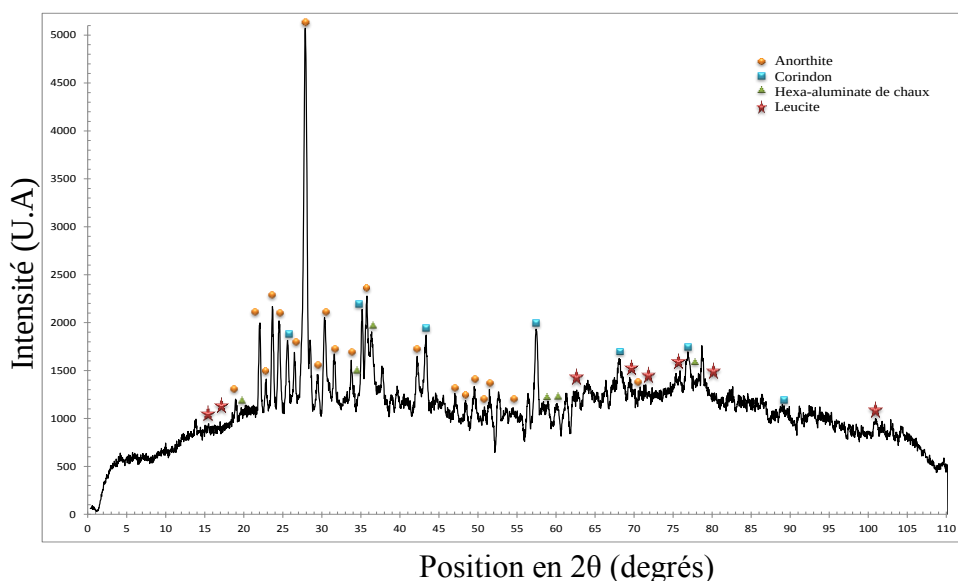


Figure V.2-9 Diffractogramme indiquant la présence des phases minéralogiques à une distance de 0-5 mm de l'interface dépôt/réfractaire.

Pour la zone située au-dessous de la zone de dépôt (5-10 mm), on remarque la disparition de la phase de corindon ainsi que la leucite et l'apparition de la phase wollastonite (CaSiO_3) (Figure V.2-10). Au-delà de cette zone, on n'observe que la phase de CA_6 et CA_2 (Figure V.2-11) qui forment le matériau réfractaire d'origine.

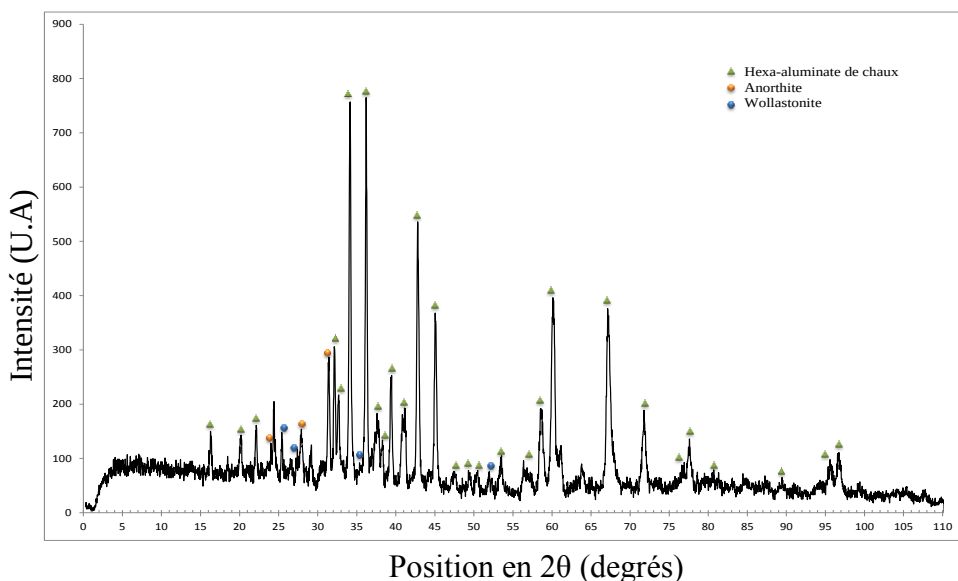


Figure V.2-10 Diffractogramme indiquant la présence des phases minéralogiques à une distance de 5-10 mm de l'interface dépôt/réfractaire.

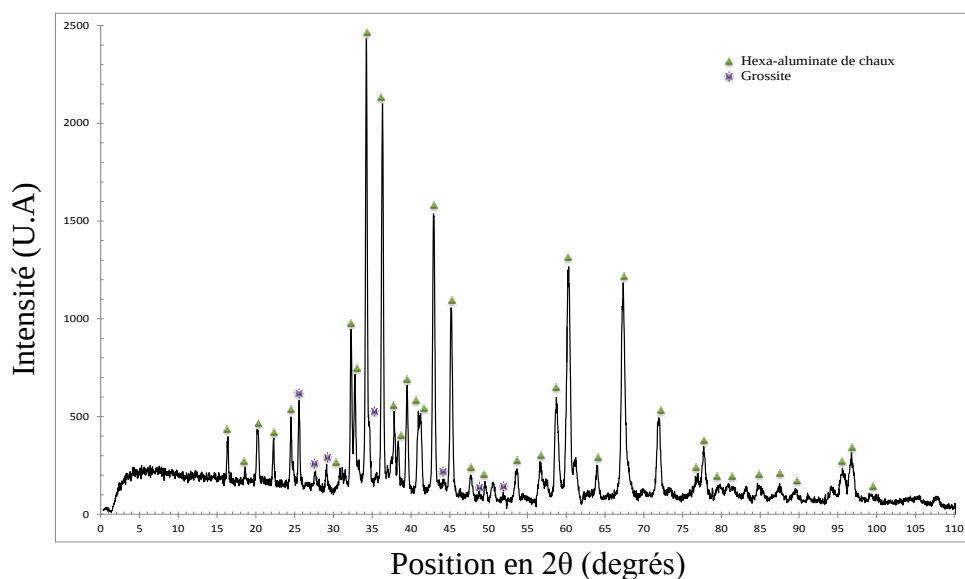


Figure V.2-11 *Diffractogramme indiquant la présence des phases minéralogiques à une distance de 10-15 mm de l'interface dépôt/réfractaire.*

La diffraction des rayons X a été effectuée aussi sur l'échantillon « A », « C » et « F » à différentes distances de l'interface dépôt / réfractaire.

Les diffractogrammes montrent (Figure V.2-12) qu'il y a peu de changements minéralogiques. Dans le matériau « A », de l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et de la gehlinité ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) sont apparues, qui ne sont pas présentes dans les produits réfractaires tels que fabriqués. Parallèlement, les pics d'eskolaite (Cr_2O_3) ont disparu pour la zone située juste sous le dépôt (0-10 mm). Cela pourrait s'expliquer par une dissolution dans le liquide infiltrant et une transformation en une phase vitreuse, non observable par diffraction des rayons X. Dans le cas des matériaux « C » et « F », c'est la mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) qui est dissoute par le laitier, puisque l'intensité du pic diminue à l'interface dépôt/réfractaire. Là encore, les diffractogrammes prouvent la présence d'albite et de gehlinité. Très probablement, ces deux phases se cristallisent lorsque le laitier infiltré refroidit.

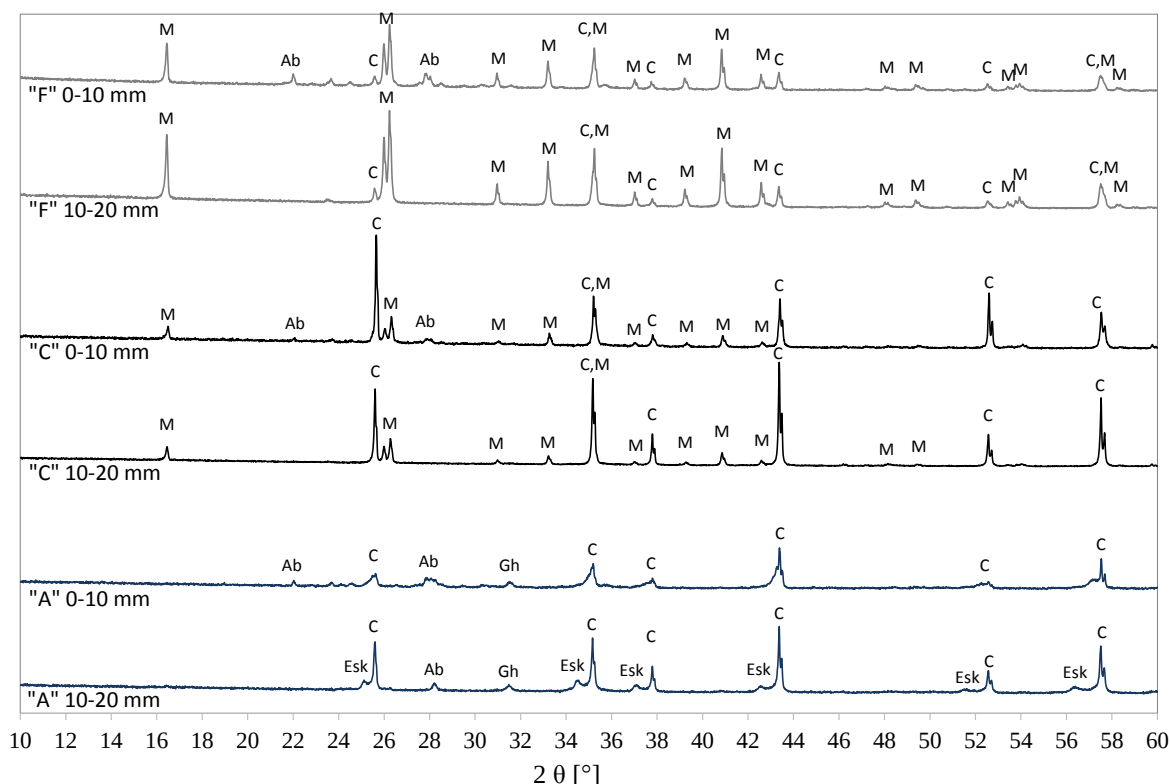


Figure V.2-12 Diffractogrammes indiquant la présence des phases minéralogiques à une distance de 0-10 mm de l'interface dépôt/brique et à une distance de 10-20 mm.

Phases minéralogiques : M-Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), C-Corundum (Al_2O_3), Esk-Eskolaite (Cr_2O_3), Ab-Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et Gh-Gehlinite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$).

En résumé, les résultats de la diffraction des rayons X et de microscopie indiquent une dissolution par le laitier riche en SiO_2 , Al_2O_3 , et CaO mais peu de formation de nouveaux composés à l'intérieur de béton. Il n'y a aucune attaque de vapeur corrosive.

V.2.4 Synthèse sur les résultats

Le test comparatif effectué à la chambre de combustion secondaire (CCS) de Port-Arthur a permis d'obtenir des résultats sélectifs après une période de test de 7,5 mois. Bien que les réfractaires n'aient pas été attaqués par des gaz corrosifs, comme c'est le cas dans les installations françaises d'incinération, l'analyse post mortem a montré que, dans la chambre de combustion secondaire (CCS) de Port-Arthur, le dépôt adhérent sur le revêtement réfractaire est particulièrement corrosif.

Tous les échantillons présentaient des dommages, mais la gravité et les symptômes de dommages n'étaient pas les mêmes pour les différents matériaux. Le matériau de référence Bonite résiste bien à la dissolution. De plus, ce matériau était légèrement infiltré par les laitiers visqueux. En pratique et après des périodes d'exposition plus longues, cette infiltration pourrait entraîner l'écaillage des couches réfractaires infiltrées.

Parmi les matériaux alternatifs, seuls ceux ne contenant pas de silice libre ont montré une performance satisfaisante. Ces trois matériaux sont les matériaux : « C » à base de corindon, « A » et « F » à base de mullite synthétique.

Les autres matériaux « **D, E, G, H, I** » n'ont pas bien résisté à la dissolution au contact du laitier agressif. Néanmoins, la résistance à la dissolution n'augmente pas constamment avec l'augmentation de la teneur en silice. Les échantillons à très forte teneur en silice ($> 40\% \text{m de SiO}_2$) ont mieux résisté que les échantillons à $32\% \text{m de SiO}_2$.

V.3. Conclusion

Pour l'application dans les incinérateurs de biomasse, l'hexa-aluminate de chaux doit présenter à la fois une grande stabilité contre les alcalins et une grande résistance à la dissolution avec des oxydes liquides. La première partie de ce chapitre a porté sur le premier aspect par l'examen post-mortem d'un échantillon d'hexa-aluminate de chaux à faible teneur en ciment (B-LCC) en le comparant avec un béton d'alumine sans ciment (A-NCC). Le laitier utilisé pour les essais de corrosion était composé de CaO , SiO_2 et K_2O , qui sont les trois principaux oxydes rencontrés dans les cendres de biomasse.

Au contact du laitier binaire chaux-silice, les deux bétons B-LCC et A-NCC ne présentent aucune déformation et résistent. La différence de comportement à la corrosion entre les bétons d'hexa-aluminate de chaux et l'alumine a été étudiée pour mieux comprendre leurs performances au contact des alcalins en fonction de leurs caractéristiques thermodynamiques et microstructurales.

Au contact du laitier ternaire chaux-silice-potassium, il a été montré que l'oxyde de potassium K_2O contenu dans le laitier s'infiltre dans le béton B-LCC et réagit avec l'hexa-aluminate de chaux ($\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$) pour former l'alumine- β ($\text{K}_2\text{O-11Al}_2\text{O}_3$) et le dialuminate de calcium ($\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$). La formation de ces phases a été observée avec le MEB.

La microstructure des échantillons post-mortem a révélé l'infiltration profonde de la phase laitier dans le réfractaire et la dissolution de la phase de laitier dans le réfractaire l'hexa-aluminate de chaux en phase liquide. On constate qu'il n'y a pas d'endommagement du béton B-LCC corrodés avec le laitier ternaire, ce qui confirme que la formation de la phase alumine- β ne s'accompagne pas d'une expansion volumique. Contrairement au béton d'alumine A-NCC qu'il a mal résisté à l'attaque par le K_2O .

Les essais en laboratoire sont essentiels pour permettre les premières constatations sur les mécanismes de corrosion de l'hexa-aluminate de chaux avec une composition de laitier définie. Par ailleurs, un béton d'hexa-aluminate de chaux a été testé dans une chambre de post combustion d'un incinérateur d'ordures ménagères à Houston, États-Unis d'Amérique. Les performances de l'hexa-aluminate de chaux ont été comparées à celles d'autres matériaux habituellement utilisés dans l'incinération des déchets dangereux. Les premiers résultats après 7,5 mois d'essai nous a permis de conclure que le béton de Bonite présente une bonne résistance qui reste à confirmer par une analyse des échantillons de 15 mois. En effet, l'ensemble installé dans le mur « Ouest » a été récupéré le 7 mai 2019 et il est en cours de d'analyse (Figure V.3-1). Les résultats seront probablement présentés lors de la soutenance de thèse.

La Figure V.3-1 montre l'ensemble d'échantillon après 15 mois d'essai.



Figure V.3-1 Photo de la série d'échantillons après 15 mois

Référence

[JACOBSON, 1996]. "Corrosion of mullite by molten salts." J. Am. Ceram. Soc **79**(8): 2161-2167.

[VILLALBA WEINBERG, 2017]. "Corrosion of Al₂O₃-SiO₂ refractories by sodium and sulfur vapors: A case study on hazardous waste incinerators." Ceramics International.

Conclusion générale et perspectives

Les réfractaires sont des céramiques structurelles consommables et sont utilisés dans des nombreuses industries notamment dans les revêtements des fours industriels. Ils sont présents au cœur chaud de la majorité des processus de transformation de la matière, de production d'énergie ou de confinement de la chaleur impliquant des températures allant de 600°C à plus de 2000°C. Ces matériaux ne résistent pas seulement aux hautes températures, mais également aux agressions thermomécaniques et à la corrosion chimique, notamment par les oxydes liquides et les alcalins, qui constitue l'une des causes principales de dégradation. Depuis de nombreuses années, les laboratoires académiques et industriels étudient la corrosion des réfractaires par les laitiers.

Les travaux réalisés durant cette thèse ont porté sur l'étude de la réactivité de l'hexa-aluminate de chaux face aux laitiers de biomasse. Les principaux oxydes contenus dans ces cendres sont: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O et Na_2O . Ces oxydes sont sélectionnés pour examiner la dissolution à haute température de l'hexa-aluminate de chaux. La stratégie adoptée dans ce travail de thèse est de s'intéresser à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux face à ces oxydes. En effet, il a deux situations possibles : soit on a une attaque majoritaire de potassium / sodium ; soit une attaque majoritaire d'oxyde liquides : CaO , SiO_2 , Al_2O_3 .

Deux aspects ont été étudiés séparément. Trois essais de corrosion, ont été réalisés :

- Essais de corrosion « ex situ » de grains d'hexa-aluminate de chaux/alumine avec deux laitiers de compositions différentes : 50 %m Al_2O_3 – 50 %m CaO et 50 %m CaO – 50 %m SiO_2 à une température de 1550°C. La résistance à la corrosion de l'hexa-aluminate de chaux est comparée à celle d'alumine.
- Essais de corrosion de différentes matières premières (telles des matières premières de l'andalousite, de l'andalousite mullitisé, de chamotte d'argile, de corindon blanc, d'alumine- β , de bauxite, de zircone mullite, de mullite et de l'hexa-aluminate de chaux) au contact d'alcalins (potassium et sodium) réalisés en deux températures 800°C et 1200°C.
- Essais de corrosion en autocreusets des bétons réfractaires Bonite-LCC et Alumine-NCC par deux laitiers de composition suivante : 50 %m CaO – 50 %m SiO_2 et 40 %m CaO – 40 %m SiO_2 – 20 %m K_2O .

Les analyses concernant les aspects cinétiques et microstructuraux ont été réalisées en utilisant la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Électronique à Balaye (MEB) et sont appuyées par des calculs d'équilibres thermodynamiques.

Les principaux résultats obtenus montrent que :

- les échantillons d'hexa-aluminate de chaux résistent moins bien que les échantillons d'alumine avec un laitier liquide composé de chaux-silice ou de chaux-alumine.
- l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine- β présentent une excellente résistance face aux attaques par les alcalins (potassium et sodium) en comparaison avec les autres matières premières qui sont habituellement utilisées dans les industries.

- avec un laitier composé de chaux-silice-potassium, le béton d'hexa-aluminate de chaux montre une bonne résistance à la corrosion par rapport au béton d'alumine ; on voit que la microstructure de l'alumine est fortement endommagée après la réaction, alors que celle de l'hexa-aluminate de chaux est stable.

Cette étude permet de comprendre la corrosion avec les laitiers liquides contenant les principaux oxydes provenant des cendres de la biomasse. La différence de comportement à la corrosion entre l'hexa-aluminate de chaux et l'alumine est étudiée pour mieux comprendre leurs résistances au contact des laitiers contenant des alcalins en fonction de leurs caractéristiques thermodynamiques et microstructurales. Les essais en laboratoire préliminaires sont indispensables pour permettre les premières constatations sur les mécanismes de corrosion d'hexa-aluminate de chaux avec une composition de laitier définie. Entre-temps, un béton d'hexa-aluminate de chaux a été installé avec d'autres échantillons dans une chambre de combustion secondaire d'un incinérateur à Houston, États-Unis. Les premiers résultats après 7.5 mois d'essai montrent que l'hexa-aluminate de chaux est parmi les matériaux qui résistent le mieux.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. En premier lieu, on a effectué des essais de corrosion d'un réfractaire d'hexa-aluminate de chaux/alumine avec un laitier composé de 50 %m CaO - 50 %m SiO₂ ou 50 %m CaO - 50 %m Al₂O₃, il serait utile de faire varier la quantité de chaux dans le mélange pour précipiter de nouvelles phases. Des essais sur des laitiers plus complexes devront être effectués (ajout d'oxyde de fer ou d'oxyde de magnésium) pour tendre vers des laitiers sidérurgiques ou des laitiers avec des compositions proches des cendres de biomasse dans les procédés de gazéification. En deuxième lieu, réaliser une analyse DRX « in situ » qui permet de suivre à haute température les transformations de phase dès les premiers instants de l'interaction entre le réfractaire solide et le laitier fondu.

Pour les essais de corrosion réalisés sur des pastilles face aux alcalins, il serait intéressant de réaliser des essais avec un sel composé de : NaCl, KCl et S ou CaSO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄, KCl et NaCl permettant d'avoir une composition plus proche des conditions industrielles.

Réactivité à haute température de l'hexa-aluminate de calcium au contact des cendres de biomasse

Résumé:

La corrosion à haute température par les alcalins (sels ou oxydes de sodium et/ou de potassium à l'état solide, liquide et en état vapeur) et les oxydes liquides (laitiers) est un problème sérieux qui affecte la vie des matériaux réfractaires utilisés dans les installations d'incinération de déchets. Afin de contribuer à une meilleure connaissance de cette attaque, une étude en laboratoire a été réalisée pour étudier la corrosion alcaline de différentes matières premières : chamotte d'argile, andalousite, andalousite mullitisée, mullite, zircone mullite, bauxite, corindon blanc, alumine- β et comparé à l'hexa-aluminate de chaux.

La réactivité de l'hexa-aluminate de chaux et de l'alumine avec les laitiers CaO-SiO_2 et $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ est étudiée pour évaluer leur résistance. La cinétique de réaction est déterminée à partir d'essais de corrosion ex situ par DRX après refroidissement, sur des grains de $\text{CA}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ mélangés à des laitiers synthétisés et broyés dans des proportions variables. Pour les grains d'alumine et d'hexa-aluminate de chaux, la dissolution est rapide, suivie d'une lente précipitation d'un composé intermédiaire. Ceci est en accord avec les prévisions thermodynamiques.

Par conséquent, l'hexa-aluminate de chaux présente à la fois une stabilité thermochimique élevée au contact des alcalins et une résistance élevée à la dissolution des oxydes liquides. Des essais industriels ont été réalisés dans un incinérateur de déchets dangereux situé à Houston, USA. Les résultats après une période d'essai de 7.5 mois montrent que le béton d'hexa-aluminate de chaux résiste bien.

Mots clés: biomasse, hautes températures, cendres, réfractaires, hexa-aluminate de chaux, alumine, alcalin, cinétique, diffraction des rayons X, quantification Rietveld

High temperature reactivity of calcium hexa-aluminate in contact with biomass ash

Abstract:

High-temperature corrosion by alkali (salts or oxides of sodium and/or potassium in solid, liquid, and vapor state) and slag is a serious problem that affects the service life of refractories used in incineration plants. In order to contribute to a better knowledge of this attack, a laboratory study was carried out during this research to study alkali corrosion of different raw materials: fireclay, andalusite, mullitized andalusite, mullite, fused zirconia mullite, bauxite, white corundum, β -alumina and compared to calcium hexa-aluminate.

Moreover, the reactivity of calcium hexa-aluminate and alumina with CaO-SiO_2 and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slags is studied to evaluate their resistance. The reaction kinetics is determined from ex-situ corrosion tests by XRD after cooling, on $\text{CA}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ grains mixed with slag synthesized and milled in varying proportions. For both alumina and calcium hexa-aluminate grains, the dissolution is fast, followed by a slow precipitation of an intermediate compound. This is in agreement with thermodynamic predictions.

As a result, calcium hexa-aluminate shows both high thermochemical stability in contact with alkali and high dissolution resistance to liquid oxides. Industrial trials are underway in an American hazardous waste incinerator located in Houston. The results after a trial period of 7.5 months show that calcium hexaluminate castable is resistant.

Keywords: biomass, high temperature, ash, refractories, calcium hexa-aluminate, alumina, alkali, kinetics, X-ray diffraction, Rietveld quantification