

N° d'ordre : 1905

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIÈRE ET DU RAYONNEMENT-U.F.R. de chimie

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Par **Murielle RIVENET**

MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES BASIQUES À PROJETER :

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET STRATÉGIE D'OPTIMISATION

Soutenue le **16 décembre 1996**

Après avis de : Mme D. MERCURIO
M. J.P. BRICOUT

Rapporteurs



Devant la commission d'examen formée de :

M. J.C. BOIVIN

Président

Mme D. MERCURIO

Rapporteur

M. J.P. BRICOUT

Rapporteur

M. F. ABRAHAM

Examinateur

Mlle N. RUCHAUD

Examinateur

M. J. de LORGERIL

Examinateur

*A Paul et Virginie
au tenon et à la mortaise
à la chèvre et au chou
à la paille et à la poutre
au-dessus et au-dessous du panier
à Saint-Pierre et à Miquelon
à la une et à la deux
à la mygale et à la fourmi
au zist et au zest
à votre santé et à la mienne
au bien et au mal
à Dieu et au Diable
à Laurel et à Hardy.*

Extrait de "ECRITURES SAINTES" de J. Prévert

Ce travail n'aurait pu voir le jour sans le soutien financier de la Société Terres Réfractaires du Boulonnais (T.R.B.) et du Conseil Régional du Nord-Pas de Calais. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon immense gratitude.

Je tiens également à remercier Madame Danièle MERCURIO, Professeur à l'Université de Limoges, et Monsieur Jean-Paul BRICOUT, Professeur à l'Université de Valenciennes, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger de ce mémoire. Je suis tout à fait consciente du surplus de travail que cela incombe, surtout en cette période de l'année, et leur en suis d'autant plus redevable.

Ce travail a trouvé une bonne part de sa réalisation pratique au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S. URA 452) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (E.N.S.C.L.). J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'E.N.S.C.L., et à Monsieur Francis ABRAHAM, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille (U.S.T.L.), codirecteurs de ce travail, pour m'avoir accueillie au laboratoire et accordé leur confiance au cours de ces quatre années. Leur qualité de pédagogue, leur rigueur scientifique ainsi que nos discussions (de sujets multiples et variés!) m'auront beaucoup apporté et resteront un guide par le futur. Je suis particulièrement honorée de leur participation à ce jury.

Qu'il me soit aussi permis d'exprimer toute ma reconnaissance à Mademoiselle Nathalie RUCHAUD, Ingénieur de recherche dans la Société T.R.B., pour m'avoir encadrée avec beaucoup de compétence, de constance et de rigueur. La bonne qualité des relations entretenues durant ce travail doit beaucoup à sa grande gentillesse. Je la remercie d'être présente aujourd'hui.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Jacques de LORGERIL, Responsable du département réfractaire-aciérie de Sollac-Fos, qui a accepté de commenter ce mémoire et de faire partie de ce jury en dépit d'un emploi du temps chargé.

La collaboration avec T.R.B. aura été l'occasion de nombreux aller-retours entre Lille et Boulogne et de nombreux échanges avec Monsieur Yves BRAUD, Directeur Général de la Société T.R.B., et Monsieur Pascal HUBERT, Responsable du Laboratoire de Recherche et Développement de T.R.B. Leur vif intérêt pour le sujet aura été un élément de motivation non négligeable au cours de ce travail.

Que Monsieur Jean-Bernard VOGT, et Monsieur Pierre PERROT, du Laboratoire de Métallurgie, Professeurs à L'E.N.S.C.L., trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour toute l'aide qu'il m'ont apportée.

Je ne saurais oublier toutes les personnes du L.C.P.S. qui m'ont soutenue ou conseillée à un moment ou à un autre. Je ne les citerai pas tous (on croirait que je n'ai rien fait!). J'aimerais néanmoins remercier plus spécialement Monsieur Pierre CONFLANT, Professeur à L'E.N.S.C.L., pour les nombreux diagrammes de thermodiffraction X qu'il a réalisé, ainsi que Madame Claudine FOLLET-HOUTTEMANE et Monsieur Gaëtan MAIRESSE, Professeurs à l'Université de Valenciennes, qui savent pourquoi je les remercie.....

Ce travail n'aurait pu être aussi complet sans l'aide efficace de Laurence BURYLO, technicienne au L.C.P.S., qui m'a initiée à l'utilisation du Diffrac-at et m'a toujours facilité l'accès au diffractomètre, ainsi que de Bernard DETOUT et de Brigitte PLANCHET, techniciens chez T.R.B. Que chacun d'entre eux trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes camarades et l'ensemble du personnel du L.C.P.S. ont su entretenir, au cours de ces quatre années, une ambiance chaleureuse à laquelle j'ai été particulièrement sensible. J'adresse à tous mes remerciements les plus sincères.

Ce travail doit un peu plus à l'un d'entre eux, Olivier COUSIN, qui a contribué à cette étude dans le cadre de son stage de DEA. Je le remercie particulièrement de l'esprit d'initiative et de la pugnacité dont il a su faire preuve au cours de cet exercice.

Enfin un grand merci du fond du coeur

- à mes parents pour leur patience et leur générosité,
- à Ariane et Sophie pour leur présence de tous les instants,
 - à Olivier M. qui me fait rire,
- à Eric qui joue de la belle musique mais qui dit moins bien "pneu" que moi,
- à Christophe qui sait rendre ma vie plus belle et plus enrichissante chaque jour....

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : <i>De l'aciérie au produit de gunitage</i>	5
I. LA MÉTALLURGIE DU FER	5
II. DE LA FONTE À L'ACIER	5
II.1 La fonte	5
II.2 L'acier	7
II.2.1 Affinage en convertisseur	7
II.2.2 Affinage en poche	9
II.3 Nécessité des réfractaires	10
III. LE CONVERTISSEUR	10
III.1 Le revêtement	11
III.2 Les contraintes du revêtement	12
III.3 Sollicitations par zone	13
III.4 Les techniques d'entretien	15
III.4.1 Le tartinage ou "coating"	15
III.4.2 Le crépi	16
III.4.3 Le gunitage	16
III.4.3.1 Principe	16
III.4.3.2 Mise en oeuvre	16
III.4.3.3 Paramètres modifiant la mise en place du matériau	17
III.4.3.3A Paramètres externes	17
III.4.3.3B Paramètres liés à la mise en oeuvre	18
IV. LE MATÉRIAU DE GUNITAGE	20
IV.1 Qualités requises	20
IV.2 La formulation	21

IV.2.1 La granulométrie	21
IV.2.2 Le choix des matières premières	23
IV.2.2.1 Le granulat réfractaire.....	23
IV.2.2.1A La magnésie	23
IV.2.2.1B Le clinker de dolomie	26
IV.2.2.1C L'olivine	27
IV.2.2.2 Le liant	27
IV.2.2.2A Les liants argileux.....	27
IV.2.2.2B Chromates et acides chromiques.....	27
IV.2.2.2C Les sulfates de magnésium	28
IV.2.2.2D Le silicate de sodium	28
IV.2.2.2E Les phosphates alcalins	28
IV.2.2.2F Additif calcique	29
IV.2.2.2G Les composés carbonés.....	29
IV.2.2.2H Les additifs organiques.....	30
IV.3 Le matériau de référence	30
CHAPITRE II : Caractérisation des matériaux	32
I. LES MATIÈRES PREMIÈRES	32
I.1 Les matières premières réfractaires	32
I.1.1 La magnésie.....	32
I.1.2 L'olivine	35
I.1.3 Le clinker de dolomie	36
I.1.4 La chaux éteinte	37
I.2 Les phosphates.....	38
I.2.1 Le sel de Graham (NaPO_3) _n	38
I.2.1.1 Mesure des longueurs de chaînes.....	39
I.2.1.2 Evolution des sels de Graham secs	
en fonction de la température	40
I.2.1.3 Etude de l'évolution du mélange [sel de Graham + eau].....	43
I.2.1.4 Propriétés	48
I.2.2 Le potassium dihydrogéo-phosphate KH_2PO_4	49

I.2.2.1 Evolution de KH_2PO_4 en fonction de la température	50
I.2.2.2 Etude du mélange sel de Graham et orthophosphate de potassium.....	53
I.3 Résumé des caractéristiques principales des matières premières.....	56

II LES MATÉRIAUX DE GUNITAGE **57**

II.1 Nature des phases haute température du produit de référence et de ses dérivés	57
II.1.1 Formulation	57
II.1.2 Préparation.....	59
II.1.3 Etude des phases formées à haute température.....	59
II.1.3.1 Le produit de référence	59
II.1.3.2 Les dérivés.....	60
II.1.3.3 Résumé de la nature des phases présentes, après traitement thermique en fonction de la formulation	65
II.2 Etude des caractéristiques mécaniques.....	67
II.2.1 Formulation et phases haute température des matériaux choisis	67
II.2.2 Mesures des caractéristiques mécaniques	67
II.2.3 Etude de la relation entre les caractéristiques mécaniques à froid et la nature des phases formées	68
II.2.3.1 Etude en fonction de la température de chauffage.....	68
II.2.3.2 Etude en fonction du nombre de cycles thermiques	77
II.2.3.3 Etude en fonction du temps de maintien à 1600°C	81
II.2.3.4 Etude en fonction de l'apport en calcium.....	82
II.2.4 Caractéristiques mécaniques à chaud.....	83
II.2.4.1 Tests en affaissement.....	83
II.2.4.2 Mesures de dilatation thermique.....	84
II.2.4.3 Mesures d'affaissement sous charges.....	85
II.2.4.4 Résistances à la rupture à chaud	86
II.2.4.5 Conclusion.....	86
II.2.5 Relation formulation-phases formées-propriétés	87
II.3 Etude de la phase liante à haute température.....	88

II.3.1 Rappels bibliographiques	88
II.3.2 Microanalyse X.....	88
II.3.2.1 Microanalyse X du 90C.....	89
II.3.2.2 Microanalyse X du 90DC.....	94
II.3.3 Comparaison des résultats de diffraction X et de microanalyse X du liant silicophosphate du 90DC	99
II.3.4 Fluorescence X.....	101
II.3.5 Résumé de l'étude de la phase liante.....	103
II.4 Conclusion générale.....	104

CHAPITRE III : Etude des interfaces **106**

I. INTÉRACTION LAITIER - MATÉRIAU DE GUNITAGE **106**

I.1 Réalisation des tests.....	106
I.1.1 Les laitiers.....	106
I.1.1.1 Laitier No.1	106
I.1.1.2 Laitier No.2	108
I.1.2 Tests sur matériaux pulvérulents.....	109
I.1.3 Tests sur creusets.....	109
I.2 Les résultats	110
I.2.1 Corrosion à 1600°C.....	110
I.2.1.1 Aspect des creusets.....	110
I.2.1.2 Résultat d'analyse par diffraction X.....	111
I.2.1.2A Le 90DC	111
I.2.1.2B Le 900C.....	112
I.2.1.2C Le 90C	115
I.2.2 Corrosion à 1700°C.....	116
I.2.3 Influence de la teneur en fer du laitier.....	117
I.2.3.1 Aspects des creusets	117
I.2.3.2 Résultats de diffraction X.....	117
I.3 Conclusion.....	118

II. LE MATÉRIAU PROJETÉ..... **121**

II.1 Comparaison entre le gunitage sur site et le gunitage	
effectué au laboratoire	121
II.2 Gunitage du 90DC sur la brique	122
II.2.1 Déroulement de l'essai	122
II.2.2 Exploitation des résultats	122
II.2.2.1 Observations macroscopiques	122
II.2.2.2 Caractérisation	124
II.2.2.2A Caractérisation du rebond	124
II.2.2.2B Caractérisation de la brique	124
II.2.2.2C Caractérisation du matériau gunité	126
II.2.3 Principaux résultats sur le gunitage du 90DC	134
II.3 Gunitage du 90DC sur la brique recouverte de laitier	135
II.3.1 Déroulement de l'essai	135
II.3.2 Aspect des échantillons	136
II.3.3 Caractérisation des échantillons	136
II.3.3.1 Résultats de diffraction X et de fluorescence X <i>en fonction de la zone analysée</i>	137
II.3.3.1A La brique	137
II.3.3.1B L'interface	137
II.3.3.1C Le 90DC	137
II.3.3.2 Microanalyse X	138
II.3.3.2A Les cristaux de périclase	143
II.3.3.2B Le liant silicophosphate	143
II.3.3.2C L'oxyde de calcium et de fer	145
II.3.3.2D Les grains de silicophosphate de calcium	145
II.3.4 Principaux résultats	146
II.4 Gunitage brique/laitier/90DC/laitier	147
II.4.1 Déroulement de l'essai	147
II.4.2 Résultats	148
II.4.2.1 Observations macroscopiques	148
II.4.2.2 Résultats de diffraction X	149

III CONCLUSION	150
CHAPITRE IV : Contribution à l'étude du système	
<i>Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂</i>	154
I RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	154
I.1 Etude du binaire NaCaPO₄-Ca₃(PO₄)₂	154
I.2 Etude du binaire NaCaPO₄-Ca₂SiO₄	156
II SYNTHÈSES	157
II.1 Synthèses du phosphate Na₃Ca₆(PO₄)₅ (système NaCaPO₄-Ca₃(PO₄)₂)	158
II.2 Synthèse de la silicorhénanite, Na₂Ca₄(PO₄)₂SiO₄	
(système NaCaPO₄-Ca₂SiO₄)	158
III ETUDE DES CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES	158
III.1 Composition Na₃Ca₆(PO₄)₅	158
III.1.1 Détermination des paramètres de maille	159
III.1.2 Etude d'un monocristal	162
III.1.2.1 Etude préliminaire	162
III.1.2.2 Collecte des intensités	163
III.1.2.3 Essais de détermination structurale	164
III.1.2.3A Méthode de l'atome lourd	164
III.1.2.3B Méthodes directes	164
III.1.3 Comparaison des caractéristiques cristallographiques	
de Na₃Ca₆(PO₄)₅ et de Na₂Ca₅(PO₄)₄	165
III.1.4 Microanalyse X	166
III.1.5 Calcul du nombre d'unités formulaires par maille	167
III.1.6 Composition Na₂Ca₅(PO₄)₄	167
III.1.7 Conclusion	171
III.2 La silicorhénanite Na₂Ca₄(PO₄)₂SiO₄	173
III.2.1 Détermination des paramètres de maille	174

III.2.2	<i>Etude en fonction de la température</i>	174
III.2.3	<i>Microanalyse X</i>	176
III.2.4	<i>Comparaison $Na_2Ca_5(PO_4)_4-NaCa_6(PO_4)_3SiO_4$</i>	178
IV	CONCLUSION	178
CHAPITRE V	<i>Synthèse des résultats et stratégies d'optimisation</i>	180
I	SYNTHÈSE DES RÉSULTATS	180
I.1	<i>Etude des matériaux façonnés</i>	180
I.1.1	<i>Le matériaux 900C</i>	180
I.1.2	<i>Comparaison des matériaux 90C et 90DC</i>	180
I.1.2.1	<i>Nature de la liaison haute température</i>	180
I.1.2.2	<i>Caractéristiques mécaniques</i>	181
I.1.2.3	<i>Résistance à la corrosion</i>	182
I.2	<i>Etude du 90DC projeté</i>	182
I.2.1	<i>Etude des réactions à l'interface 90DC projeté-laitier</i>	182
I.2.2	<i>Comparaison entre le matériau 90DC projeté et façonné</i>	182
II	STRATÉGIES PROPOSÉES	183
II.1	<i>Choix du phosphate</i>	183
II.2	<i>Choix de l'apport en calcium</i>	184
II.3	<i>Choix de l'apport en silicium</i>	184
II.3.1	<i>Silicium provenant uniquement des matières premières réfractaires</i>	185
II.3.2	<i>Addition d'une source supplémentaire de silicium</i>	185
II.3.3	<i>Utilisation de matières premières réfractaires pauvres en silicium enrichies par un apport extérieur en silicium</i>	186

CONCLUSION	189
ANNEXE	193
I. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	193
I.1 La diffraction X	193
<i>I.1.1 Principe</i>	<i>193</i>
<i>I.1.2 Enregistrement à température ambiante</i>	<i>193</i>
<i>I.1.3 Enregistrement en fonction de la température</i>	<i>194</i>
<i>I.1.3.1 Le diffractomètre Siemens D5000 en configuration</i> <i>"haute température"</i>	<i>195</i>
<i>I.1.3.2 La chambre de Guinier-Lenné</i>	<i>195</i>
<i>I.1.3.3 Comparaison des deux techniques d'enregistrement</i>	<i>196</i>
<i>I.1.4 Calcul des paramètres de maille</i>	<i>196</i>
<i>I.1.4.1 Principe</i>	<i>196</i>
<i>I.1.4.2 Les "figures de mérite"</i>	<i>197</i>
<i>I.1.4.3 Affinement des paramètres de maille</i>	<i>198</i>
I.2 Microanalyse X par dispersion d'énergie	198
<i>I.2.1 Principe</i>	<i>198</i>
<i>I.2.2 Appareillage et conditions d'analyse</i>	<i>199</i>
<i>I.2.3 Préparation des échantillons</i>	<i>200</i>
I.3 La fluorescence X	200
<i>I.3.1 Principe</i>	<i>200</i>
<i>I.3.2 Appareillage</i>	<i>200</i>
<i>I.3.3 Préparation des échantillons</i>	<i>201</i>
<i>I.3.4 Analyse quantitative</i>	<i>201</i>
I.4 Mesures des caractéristiques mécaniques	203
<i>I.4.1 Caractéristiques mécaniques à froid</i>	<i>203</i>
<i>I.4.1.1 Résistance à la rupture</i>	<i>203</i>
<i>I.4.1.2 Résistance à la compression</i>	<i>203</i>

<i>I.4.1.3 Masse volumique apparente et porosité</i>	204
<i>I.4.1.4 Variation permanente de dimension</i>	204
<i>I.4.2 Caractéristiques mécaniques à chaud</i>	205
<i>I.4.2.1 Dilatation thermique</i>	205
<i>I.4.2.2 Affaissement sous charges</i>	205
<i>I.4.2.3 Résistance à la rupture</i>	206
II TABLEAUX DE RÉSULTATS	208
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	224

INTRODUCTION

Les températures élevées atteintes dans les différentes étapes d'élaboration de l'acier nécessitent l'emploi de matériaux réfractaires afin de protéger les parois internes des réacteurs et contenants sidérurgiques. Selon le cas, les matériaux réfractaires qui constituent ce revêtement sont monolithiques ou façonnés (briques).

Ainsi, la paroi interne des convertisseurs auxquels nous nous sommes plus spécifiquement intéressés, est garnie de briques. Celles-ci, directement en contact avec le métal liquide, sont soumises à des contraintes thermiques, mécaniques et chimiques importantes lors du process. Leur vitesse d'usure dépend fortement de leur localisation. La zone des tourillons (axe de basculement) est de ce point de vue particulièrement vulnérable. La durée de vie du convertisseur étant limitée par la tenue de l'élément le plus faible, les zones sensibles sont réparées périodiquement (en moyenne toutes les 2 à 3 coulées) à l'aide d'un produit réfractaire: le matériau basique à projeter.

L'opération de réparation, ou "gunitage", s'effectue entre deux coulées d'acier. Elle est réalisée à l'aide d'un appareil spécifique appelé shooter. Le matériau basique pulvérulent, initialement situé dans la cuve du shooter, est mélangé à de l'eau puis projeté vers la paroi du convertisseur au travers d'une lance, sous pression d'air. La température d'application du matériau est d'environ 1300°C. Son chauffage est réalisé, au moment de la projection, par transfert de chaleur depuis la paroi, puis, au cours de l'élaboration de l'acier, par le bain métallique.

Une fois projeté, le matériau subit le même type de contraintes que les briques qu'il sert à réparer. Il doit donc posséder les mêmes caractéristiques que le revêtement réfractaire du convertisseur : résistance mécanique, résistance aux chocs thermiques et à la corrosion. Cependant, son mode d'application nécessite qu'il possède d'autres propriétés ; notamment, thixotropie du mélange, adhérence à la paroi au moment de la projection, ségrégation granulométrique faible lors du passage dans la lance,...

Afin de répondre aux critères de qualité demandés, le matériau de gunitage est composé

- de matières premières réfractaires basiques, compatibles avec la nature chimique des briques du revêtement (MgO-Carbone) et du laitier (majoritairement constitué de silicates de calcium et d'oxydes mixtes de calcium et de fer)
- d'un liant permettant d'assurer l'adhérence au support de projection.

L'étude que nous avons menée a été réalisée autour d'un produit industriel commercial, composé de magnésie, de dolomie, de chaux et d'un liant phosphate, mélange de dihydrogénéphosphate de potassium, KH_2PO_4 , et de sel de Graham, $(\text{NaPO}_3)_n$. L'objectif de ce travail consiste à déterminer les mécanismes réactionnels au sein du matériau à haute température, à caractériser les interactions aux interfaces entre le matériau et le support de projection, d'une part et le laitier, d'autre part, à définir ensuite l'incidence des réactions sur les propriétés du matériau, et enfin à proposer une stratégie d'optimisation de la formulation. Le travail réalisé se présente en cinq parties.

→ Dans le premier chapitre, sont présentés les paramètres susceptibles de modifier l'adhérence et la tenue du matériau projeté. Certains dépendent directement des conditions de

l'élaboration de l'acier, dont nous rappellerons les grands principes. Les autres sont liés à la mise en place du matériau ou au choix et à la qualité des matières premières.

→ La seconde partie concerne l'étude intrinsèque de barrettes de matériaux de gunitage et des matières premières utilisées. Celle-ci nous a conduit à définir trois catégories de matériaux de gunitage à partir des modifications apportées à la formulation du produit de référence associées à l'identification, par diffraction X, de la nature des phases formées après chauffage. La suite du travail porte sur l'étude comparative d'un échantillon de chacune des catégories mises en évidence. Pour cela, les caractéristiques mécaniques des échantillons ont été mesurées à froid, pour différents traitements thermiques, et à chaud. Après chauffage, les matériaux ont été analysés par diffraction X, microanalyse X et fluorescence X. Ces méthodes de caractérisation se sont avérées très complémentaires. Corrélées aux essais mécaniques, elles ont notamment permis de comprendre les mécanismes de formation de la liaison à haute température, d'expliquer l'évolution des performances mécaniques des matériaux par la nature de la phase liante formée et de mettre en évidence l'avantage de la formation d'une liaison silicophosphate de calcium et de la présence de dolomie dans la formulation.

→ L'étude comparative des matériaux se prolonge dans le troisième chapitre par la caractérisation des interfaces matériaux de gunitage-laitier. L'analyse des résultats confortant les conclusions de l'étude précédente, le matériau correspondant a été testé, en projection, dans un four rotatif de laboratoire. La caractérisation des phases formées a permis de montrer que ce mode d'application conduit à une modification de la composition de la phase liante par rapport aux barrettes. Ceci est particulièrement vérifié à l'interface avec le support. De plus,

grâce à la microanalyse X de l'interface brique-laitier-produit de gunitage, les interactions entre le matériau et le laitier ont été clairement identifiées.

→ La phase liante silicophosphate appartenant au système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, la caractérisation des matériaux a été complétée par des essais de synthèse de cette phase, et de détermination structurale, dans les diagrammes binaires $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence d'un large domaine de solution solide permettant d'expliquer les relations existant entre les diagrammes de diffraction des différentes phases liantes formées au sein des matériaux. Ils démontrent également la nécessité de compléter l'étude fondamentale de ces systèmes.

→ Enfin, compte tenu des résultats mis en évidence lors de la caractérisation des matériaux, le cinquième chapitre est consacré aux stratégies d'optimisation proposées.

CHAPITRE I : De l'aciérie au produit de gunitage

L'objectif de ce chapitre consiste, dans un premier temps, à décrire le circuit du métal liquide au sein d'une aciérie, ainsi que le processus d'élaboration de l'acier et ses conséquences sur le revêtement réfractaire d'un convertisseur. Nous verrons ensuite quel est le rôle du gunitage ainsi que ses paramètres de réussite.

I. LA METALLURGIE DU FER

"La métallurgie est la science, ou l'art, d'extraire le métal de son minerai (1)" : définition restrictive par rapport au sens moderne de la métallurgie, mais qui permet d'expliquer l'apparition tardive de la métallurgie du fer dans l'histoire de l'humanité. En effet, si l'âge du bronze (III^e / I^{er} millénaire avant notre ère) précède l'âge du fer (~XII^e / III^e s. avant notre ère), c'est parce que, contrairement au cuivre et à l'étain, le fer n'existe pas à l'état natif et qu'il aura fallu à l'Homme suffisamment de maîtrise technologique pour savoir traiter les minerais d'oxydes de fer (magnétite : Fe_3O_4 , hématite : Fe_2O_3) afin d'en extraire le fer métallique.

Depuis cette découverte, attribuée aux Hittites (II^e millénaire avant notre ère), les progrès de la métallurgie du fer sont associés à l'amélioration des traitements thermiques et des techniques d'affinage. Actuellement, le fer est utilisé sous forme d'alliage avec le carbone. La fonte est élaborée dans les hauts fourneaux. La fabrication et l'affinage de l'acier ont lieu en aciérie.

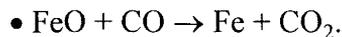
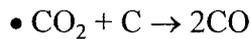
II. DE LA FONTE A L'ACIER

II.1 La fonte

La fonte est apparue pour la première fois en 1311 (1).

Actuellement, elle est obtenue par fusion d'un mélange de minerai de fer plus ou moins enrichi, de coke métallurgique, issu de la transformation de la houille, et de fondants. Le rôle principal des fondants consiste à séparer la gangue du minerai par diminution de son point de fusion : un minerai siliceux conduira à l'addition de calcite alors qu'un minerai calcaire entraîne l'addition d'un fondant siliceux ou alumineux.

Au moment de la fabrication de la fonte, une partie du coke est transformée en CO_2 grâce à l'injection d'air chaud. Les réactions chimiques fondamentales intervenant lors de l'affinage sont les réactions d'oxydo-réduction :



Ces réactions ont lieu à haute température (vers 1500°C) et conduisent à un mélange de fonte, contenant au moins 95% de fer, et de laitier, liquide surnageant, provenant de la réaction entre la gangue du minerai, les fondants et les cendres de coke.

Le laitier est constitué d'oxydes, MgO , Fe_xO_y , CaO , MnO , de sulfures CaS , MnS et majoritairement d'un silicate complexe de calcium et d'aluminium. Il est caractérisé par son indice de basicité, i_b , rapport entre les pourcentages massiques des oxydes basiques et acides

le constituant : $i_b = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO} + \% \text{MnO}}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{SiO}_2 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{P}_2\text{O}_5}$. Cet indice est simplifié dans les

laitiers riches en chaux et peu oxydés où il est simplement calculé à partir du rapport $\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2}$.

La température de formation, comme la rhéologie du laitier, varie avec l'indice de basicité.

Les laitiers basiques ($i_b > 3$) fondent à température assez élevée ($\sim 1550^\circ\text{C}$) et sont très fluides alors que les laitiers acides ($i_b < 2$) fondent à température inférieure ($\sim 1400^\circ\text{C}$) et sont beaucoup plus visqueux.

La composition chimique du laitier est ajustée au cours du process afin d'éliminer les éléments indésirables de la fonte. Par exemple, la désulfuration d'un minerai est obtenue par addition d'un fondant riche en CaO ou MnO favorisant la formation des sulfures de calcium et de manganèse qui passent alors en solution dans le laitier.

Le traitement en haut fourneau est cependant insuffisant pour permettre d'abaisser suffisamment la teneur en soufre, phosphore et autres éléments indésirables, qui diminuent fortement la tenue mécanique du produit fini. La fonte liquide est donc transportée à l'aide de poches-fonte vers l'aciérie.

II.2 L'acier

II.2.1 Affinage en convertisseur

L'acier est obtenu par décarburation de la fonte. Cette opération consiste en un nouvel affinage, réalisé en convertisseur, où une grande partie du carbone et des autres impuretés seront éliminées par oxydation sélective. Il existe plusieurs méthodes d'affinage :

- celles où l'oxydation des éléments thermogènes (C, Si, P) apportent les calories nécessaires (Thomas, procédé à l'oxygène)
- celles qui nécessitent un apport de calories (procédé Martin, four électrique).

Nous parlerons du procédé à l'oxygène de type L.E.T. (Lance Equilibre Tuyères).

Une fois la fonte enfournée dans le convertisseur, la température est abaissée par addition de ferrailles. De l'oxygène est insufflé par l'intermédiaire d'une lance, introduite par le haut du

convertisseur (bec), et de tuyères situées dans le fond. Cette opération, augmente la température ce qui permet de décarburer le fonte et d'éliminer les oxydes volatils (SO_2 , P_2O_5). Les autres impuretés, comme les oxydes non gazeux acides, sont éliminées par réaction avec le laitier rendu basique par des additions de chaux et de dolomie : SiO_2 se combine à CaO pour former des scories légères qui surnagent, le phosphore s'oxyde en phosphate de calcium soluble dans le laitier, etc....

La capacité d'épuration du métal par le laitier est améliorée par brassage métallurgique en fin de soufflage d'oxygène. Cette opération, réalisée par insufflation d'un gaz neutre (argon), facilite les échanges entre le laitier et le métal liquide.

• Modification de la composition du laitier en cours d'affinage

En début d'affinage, le laitier est très hétérogène. C'est à ce moment que la corrosion des réfractaires est la plus sensible car la composition du laitier est éloignée de la saturation en chaux et magnésie.

Il comporte une phase liquide "acide" ($\text{SiO}_2 + \text{FeO} + \text{MnO}$) et divers solides (2) :

- la chaux d'enfournement,
- la dolomie d'enfournement,
- le reste de laitier de la charge précédente : ce laitier s'est en grande partie solidifié au refroidissement (durant l'attente et le chargement des ferrailles et de la fonte liquide) et par suite de la réduction des oxydes de fer de la fonte liquide,
- des fragments de réfractaires (briques, écaillés par les chocs mécaniques et thermiques, matériau de gunitage non adhérent), etc...

L'affinage, et plus particulièrement le brassage, ont pour effet de mettre en solution l'ensemble de ces solides, ce qui augmente la teneur en chaux et donc la basicité des laitiers qui deviennent moins corrosifs en fin d'élaboration.

L'affinage ne permet pas toujours de diminuer suffisamment les teneurs en éléments indésirables (carbone, phosphore, soufre) de l'acier, ce qui nécessite d'injecter davantage d'oxygène en fin d'élaboration (sursoufflage). Cette opération, qui augmente considérablement la température ($\rightarrow 1700^{\circ}\text{C}$) et le brassage, est particulièrement néfaste pour la tenue du revêtement réfractaire du convertisseur car elle accroît la fluidité du laitier ainsi que sa teneur en fer.

II.2.2 Affinage en poche

Après la première phase oxydante réalisée dans le convertisseur, l'affinage de l'acier est réalisé par voie réductrice en poche. Cette seconde phase vise à diminuer les teneurs en oxygène de l'acier afin d'éviter les dégagements gazeux d'oxydes de carbone (calmage). Elle permet également de mettre l'acier à nuance. Elle peut être effectuée, par addition d'agents réducteurs (aluminium, carbone, spiegel), par traitement sous vide, ou par traitement Rheinstahl Heraeus (RH) lorsque l'on souhaite obtenir une décarburation et une déshydrogénation poussée.

C'est également en poche que l'acier peut être désulfuré ($\tau_{\text{désulfuration}} > 80\%$). Cette opération nécessite une température élevée et la formation d'un laitier spécial à base de chaux obtenu par ajout de spath fluor.

Une fois mis à nuance, l'acier est coulé dans le répartiteur afin d'être distribué dans les lingotières de coulée continue où il se solidifie.

II.3 La nécessité des réfractaires

Les températures atteintes (~1500°C, en moyenne) à chacune des étapes de fabrication de l'acier nécessitent l'emploi de matériaux réfractaires pour le revêtement des appareils métallurgiques. Il en existe deux grandes catégories : les silico-alumineux, carbonés ou non, et les produits basiques à base de magnésie (MgO) et/ou de dolomie (MgO-CaO) également carbonés ou non.

Nous nous attarderons davantage à la description du convertisseur et de son revêtement, support du matériau de gunitage.

Nous verrons également la façon dont l'ensemble des opérations liées au process d'élaboration de l'acier contribue à l'usure du revêtement réfractaire.

III. LE CONVERTISSEUR

Le convertisseur est composé d'une cornue fixée sur une ceinture (figure I.1). La ceinture, solidaire du mécanisme de basculement permet de faire pivoter la cornue entre les positions verticales (élaboration de l'acier) et inclinées (enfournement des matières premières, coulée de l'acier en poche).

La cornue est subdivisée en quatre zones (figure I.1) :

- une zone médiane cylindrique de diamètre intérieur 8160 mm et d'épaisseur 80 mm,
- deux parties tronconiques d'épaisseur 60 mm joignant la zone médiane par un élément torique de grand rayon d'épaisseur 80 mm,
- un fond bombé de rayon intérieur 7800 mm, de 60 mm d'épaisseur.

(Les dimensions données (3) correspondent à celles des convertisseurs L.E.T. de Sollac-Fos dont la capacité est de 310 tonnes.)

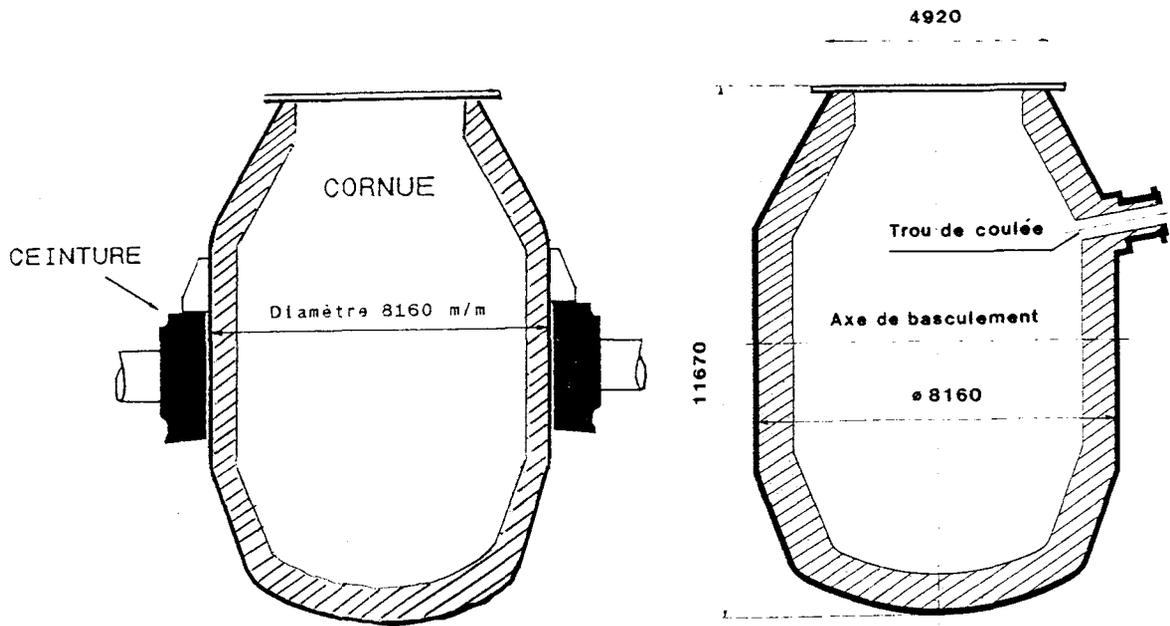


Figure I.1 : Schémas en coupe (0° et 90°) d'un convertisseur

III.1 Le revêtement

La protection thermique de la tôle formant la cornue est assurée par une double couche réfractaire composée :

- d'un revêtement de sécurité, constitué de briques de magnésie tempérée liées au brai, d'épaisseur moyenne 200 mm,
- d'un revêtement d'usure (briques de magnésie-carbone, briques de magnésie tempérée) dont l'épaisseur varie de 900 à 550 mm.

Le revêtement d'usure est constitué de briques de magnésie-carbone (MgO-C) dans les zones les plus sollicitées. Les contraintes auxquelles elles sont soumises peuvent être classées en trois catégories (4, 5).

III.2 Les contraintes du revêtement

La principale cause d'usure est due à la corrosion chimique à haute température. Elle est provoquée par l'oxydation du carbone intergranulaire des briques, suivie de la dissolution des grains de périclase dans le laitier. L'oxydation du carbone est due à sa réaction avec les oxydes de fer combinés au calcium contenus dans le laitier ainsi qu'à l'atmosphère (gaz) oxydo-réductrice régnant dans le convertisseur au moment du chargement (6, 7).

Le mécanisme d'usure, l'apparition de porosité et le rôle des anti-oxydants (Al, Mg, Si) contenus dans les briques ont pu être expliqués grâce à la microanalyse X des zones corrodées (4, 6-9). En résumé, la formation des pores est due à la réduction de MgO et des phases silicates de la magnésie ou de la gangue du graphite, en Mg et SiO₂ gazeux à haute température. Ces produits se réoxydent à la face chaude, respectivement, en MgO, formant une couche dense et en Mg₂SiO₄, CaMgSiO₄ et Ca₃Mg(SiO₄)₂ (4, 8, 9). L'aluminium contenu dans les briques sous forme de Al₄C₃ jusqu'à 1400°C, réagit avec MgO au delà de cette température, ce qui entraîne la formation de spinelle protégeant la brique de l'oxydation (9).

La seconde cause d'usure des matériaux est associée aux contraintes mécaniques à chaud. Elles sont dues au brassage qui provoque un phénomène d'érosion, à l'impact des ferrailles introduites en début d'élaboration ou à celle des additions effectuées en cours d'élaboration, ainsi qu'aux mouvements de basculement du convertisseur qui sollicitent les briques par blocage de la dilatation et contraintes de cisaillements.

La troisième catégorie de contraintes (contraintes thermomécaniques) est causée par les variations brutales de température lors de la montée en température, en cours de service, et lors des arrêts et remise en service du convertisseur en cours de campagne.

III.3 Sollicitations par zone

Parmi les zones les plus sollicitées (5), on distingue (figure I.2):

- la zone d'impact,
- le talus, formant la zone de raccord entre les parois verticales du cylindre et le fond,
- la zone des tourillons, situés au niveau de la ceinture.

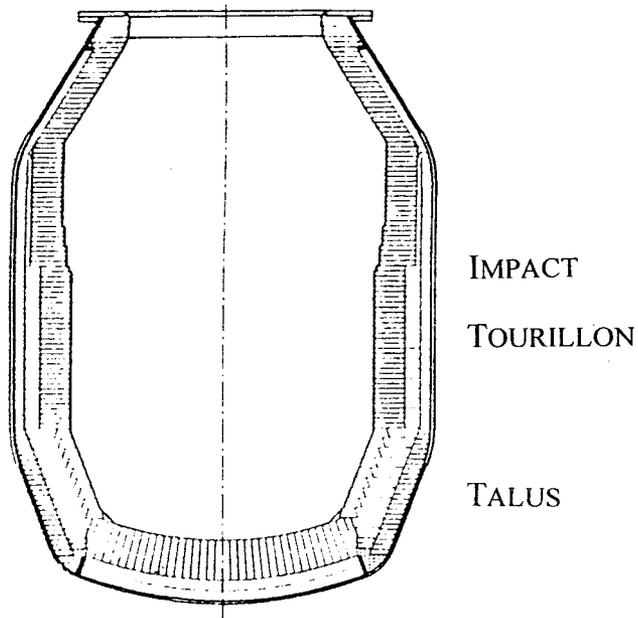


Figure I.2 : Principales zones d'usure d'un convertisseur de type L.E.T.

De part sa localisation (figure I.2), la zone des tourillons est la plus sensible du convertisseur. Elle est sollicitée mécaniquement par les mouvements de tôlerie dus au basculement du convertisseur et par les additions de minerai, de chaux et de dolomie effectuées au cours du

process. Les contraintes thermochimiques auxquelles elle est soumise sont essentiellement causées par la masse thermique de cette zone (accrochage des tourillons), ce qui a pour conséquence d'élever la température du revêtement et d'en accentuer la corrosion (10).

Le talus est soumis à de fortes contraintes mécaniques à l'origine desquelles on trouve (11) :

- la dilatation thermique (pression)
- les déplacements relatifs dans le briquetage suite à la dilatation thermique (pression, traction, flexion)
- le poids des empilages de briques (pression, traction, flexion).

La seconde source de faiblesse de cette zone est due à la forme de la cornue qui entraîne la formation de gradins lors du maçonnerage du talus et une rupture du contour au raccord cône-cylindre (figure I.3).

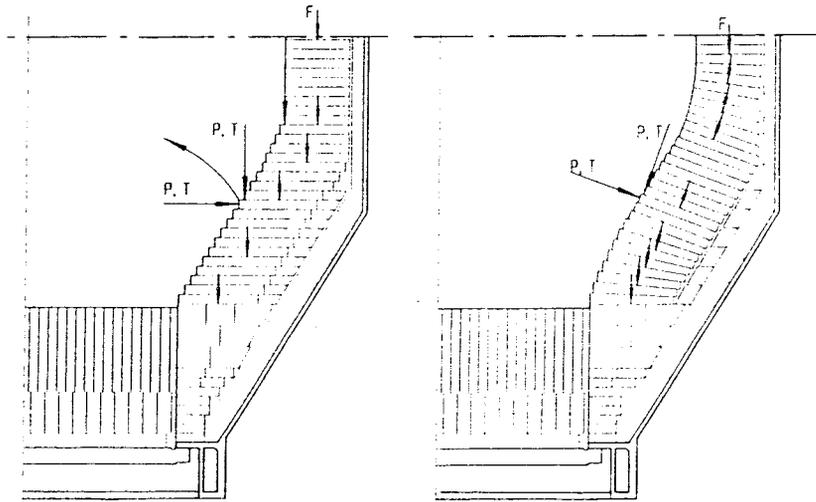


Figure I.3 : Contraintes en fonction du profil du talus (ancienne et nouvelle conception)

L'érosion chimique du talus est causée par l'interface métal-laitier. Situé au dessus du talus en début de campagne, le niveau de l'interface descend rapidement à hauteur du talus à cause de l'usure du fond du convertisseur.

La surface de la zone d'impact est plus limitée que les précédentes. Elle est sollicitée mécaniquement par les charges solides ou liquides et subit une érosion interne ainsi que des phénomènes de chocs thermiques (10).

La durée de vie du convertisseur sera fonction de la tenue de l'élément le plus faible. Le temps de réfection de la maçonnerie est long (environ une semaine), c'est la raison pour laquelle les aciéristes tentent, au moment de la conception, de jouer sur les épaisseurs de revêtement réfractaire afin d'équilibrer les zones d'usure. L'équilibre est rarement atteint, il est donc nécessaire d'effectuer des opérations d'entretien pour prolonger la durée de vie du convertisseur à un nombre de coulées supérieur à 3000.

III.4 Les techniques d'entretien

III.4.1 Le tartinage ou "coating"

Cette méthode d'entretien consiste, à la fin de la coulée de l'acier en poche, à garder une partie du laitier dans le convertisseur, à l'amender, si besoin, pour favoriser son adhérence, et à le déposer sur le revêtement par basculement de la cornue.

Le laitier déposé forme une couche dense scorifiée à la surface de la brique la protégeant des phénomènes d'oxydation, d'usure par érosion et des fissurations liées aux chocs thermomécaniques.

Pour assurer un regarnissage efficace du revêtement, le laitier doit posséder une viscosité particulière correspondant à un rapport $\frac{\text{solide}}{\text{liquide}} = 20\%$ (2). Les cristaux participant à la formation de la couche protectrice sont exclusivement le silicate de calcium, Ca_2SiO_4 , la chaux sous forme de solution solide $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{O}$ et le périclase solution solide $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$. La teneur en oxyde de fer doit être la plus faible possible ($\sim 14\%$). Cette opération ne permet pas de recouvrir toutes les parois du convertisseur.

III.4.2 Le crépi

Le crépi consiste à projeter du laitier sur les parois du convertisseur, entre deux coulées d'acier, en insufflant de l'argon. Cette technique d'entretien offre l'avantage, contrairement au tartinage, de déposer du laitier sur les parois latérales du convertisseur : elle est réalisée le plus souvent possible avant gunitage.

III.4.3 Le gunitage

III.4.3.1 Principe

Le gunitage sert à réparer les zones latérales du convertisseur qui ne peuvent être protégées par tartinage, et plus particulièrement les tourillons.

L'opération est effectuée, en cours de campagne, selon le degré d'usure du revêtement. Elle est réalisée entre deux coulées d'acier, par projection d'un matériau réfractaire pulvérulent sur les zones usées du convertisseur.

III.4.3.2 Mise en oeuvre

L'appareil de projection (shooter) comporte :

- une cuve contenant 1 tonne du mélange matériau réfractaire + liant
- une réserve d'eau (500 l)
- un compresseur,
- et une lance.

La lance du shooter est introduite à l'intérieur du convertisseur basculé à l'horizontale par l'ouverture supérieure (bec). Le matériau réfractaire et l'eau, poussés par la pression d'air, se mélangent à l'entrée de la lance, qu'ils traversent pour être déposés sur la paroi du convertisseur recouverte de laitier. La température d'application du produit étant élevée (1000-1300°C), la lance est refroidie par de l'eau tout au long de l'opération de gunitage.

En fin de gunitage, le convertisseur est replacé à la verticale avant de réaliser un nouveau cycle d'affinage.

Cette technique de réparation offre l'avantage d'être de mise en oeuvre rapide (~15 min) et de protéger efficacement les zones usées. Cependant de nombreux paramètres vont conditionner un bon gunitage.

III.4.3.3 Paramètres modifiant la mise en place du matériau

III.4.3.3A Paramètres externes

L'état de surface de la paroi va conditionner l'adhérence du matériau de gunitage au moment de la projection ainsi que sa tenue au cours de l'élaboration de l'acier. Or, le revêtement étant toujours recouvert de laitier, son état de surface dépendra principalement des caractéristiques du laitier, notamment de sa viscosité (12-15). Un laitier visqueux, limitant les réactions à une diffusion à l'état solide, ne permettra pas de développer de liaison interfaciale. Un laitier très fluide entraînera la migration massive des éléments dans la couche projetée, sans produire de

liaison effective. La consolidation de l'interface est conditionnée par la diffusion d'un nombre limité de phases liquides formant, par réaction avec le matériau de gunitage, des phases solidifiant le laitier : solutions solides réfractaires (silicophosphate de calcium) (12, 13), ou phases appauvrissant le laitier en fer (dissolution de CaO, formation de (Mg, Fe)O) (14, 15).

Quatre paramètres principaux, corrélés entre eux, vont jouer un rôle déterminant sur la viscosité du laitier et donc sur l'adhérence et la tenue du matériau :

- la composition du laitier,
- le rapport $\frac{\text{solide}}{\text{liquide}}$ du laitier,
- la température,
- l'atmosphère.

III.4.3.3B Paramètres liés à la mise oeuvre

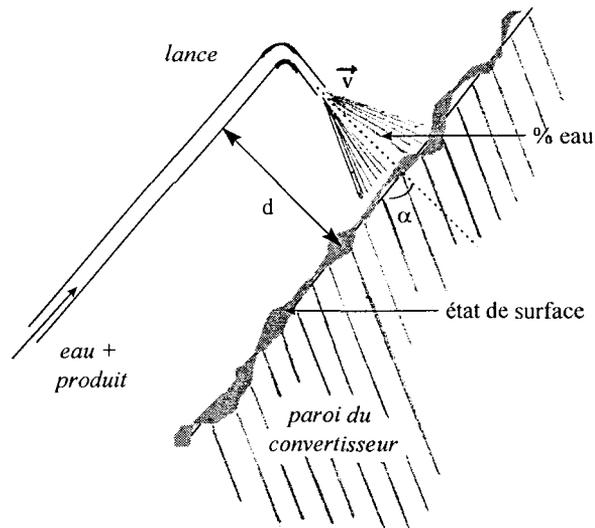
La vitesse d'arrivée du matériau réfractaire sur la paroi est un des facteurs de réussite fondamentaux. Trop faible, elle entraîne la formation d'une couche projetée mal compactée. Si elle est trop rapide, le taux de rebond est élevé, ce qui appauvrit le matériau en fractions grossières. La granulométrie et la composition du produit se trouvant affectées, les propriétés à chaud sont amoindries (12, 16). La vitesse d'arrivée des particules dépend de leur vitesse d'éjection en bout de lance et de la distance lance - paroi (12) dont la valeur optimale (1 à 2m) est déterminée en fonction de la quantité d'eau et du type de liant (16).

L'humidification du matériau de projection est le second facteur essentiel qu'il est nécessaire de bien maîtriser (12, 16, 17) . Si la quantité d'eau est trop faible, les particules fines

n'adhèrent pas et le taux de rebond est important. Si elle est en excès, l'eau ruisselle sur la paroi, le produit adhère mal, manque de cohésion, et sa texture est peu dense.

Le rôle de l'eau est multiple : nous avons vu qu'elle peut refroidir la lance mais elle conditionne également la qualité du transport du matériau, ainsi que les caractéristiques mécaniques (densité, porosité, résistance) de la couche projetée. Le débit d'eau est réglé de façon à ce que la viscosité du matériau soit faible au moment du passage dans la lance, afin d'éviter les risques de bouchage, et élevée lors de l'arrivée sur la paroi, afin de permettre une prise rapide du matériau projeté ainsi qu'une bonne adhérence (12, 18). La teneur optimale en eau (~ 25 à 40 %) dépend de la nature et de la proportion du liant ainsi que de la proportion de fractions fines du produit (12, 16). D'autres études ont également permis de montrer que de l'eau à 75°C permettait d'augmenter l'adhérence et la densité du matériau, tout en diminuant le taux de rebond (17).

D'autres paramètres techniques interviennent, tels l'angle formé entre la buse d'éjection et la paroi qui doit être d'environ 90° (12, 17) pour augmenter l'adhérence et diminuer le pourcentage de perte. L'application du matériau doit être effectuée par couches relativement minces (2 à 3 cm). Si elles sont trop épaisses, le frittage du produit ne peut avoir lieu (12).



Résumé des paramètres modifiant la mise en place du matériau de gunitage

IV LE MATERIAU DE GUNITAGE

IV.1 Qualités requises

Le matériau de gunitage doit présenter, pour une part, les mêmes qualités intrinsèques que celles requises pour les briques.

- Les propriétés mécaniques à chaud doivent être élevées du fait que, une fois gunité, le produit doit résister aux impacts et aux phénomènes d'usure (abrasion) liés au process d'élaboration de l'acier.
- Une bonne stabilité volumique est nécessaire afin d'éviter que les dilatations et retraites successifs associés aux chocs thermiques n'entraînent le détachement du matériau de la paroi.

- La porosité du matériau projeté et la réactivité avec le laitier doivent être minimisées pour limiter la corrosion au niveau de la face chaude.

Cependant, ces propriétés ne suffisent pas à définir un matériau de gunitage de qualité : il est nécessaire de considérer, en plus, son comportement lié à la projection.

- La rhéologie du matériau doit être telle qu'elle facilite le transport dans la lance et assure une prise rapide au matériau projeté.
- Afin de conserver la composition initiale du matériau, la ségrégation granulométrique doit être minimale, tant au cours du transport dans la lance, qu'au moment de la projection sur la paroi (phénomènes de rebond).
- Enfin, l'adhérence du produit à la paroi, comme à lui-même, est fondamentale. Elle va déterminer la tenue du produit lors de la projection et au cours de l'élaboration de l'acier.

IV.2 La formulation

Afin de pouvoir optimiser l'ensemble de ces propriétés la formulation des matériaux de gunitage doit satisfaire un certain nombre de critères.

IV.2.1 La granulométrie

L'optimisation de la répartition granulométrique est un paramètre important permettant de limiter le rebond et d'atténuer la ségrégation des grains lors du transport du matériau dans la lance. Une bonne distribution des grains permet, également, d'améliorer la densification du produit, ce qui contribue à la résistance à la corrosion. Elle doit être déterminée de sorte à faciliter l'évacuation de l'eau du produit projeté.

Il ressort des études antérieures (17) que la taille des grains ne doit pas excéder 3 mm et qu'une distribution granulométrique continue est préférable.

Les grains interviennent différemment dans les propriétés des matériaux en fonction de leur taille et de leur pourcentage dans la formulation (19).

Les grains fins (0-0,2 mm) participent à l'adhérence. En effet, l'expression de la viscosité, $\eta=A_0\exp(-a.w)$, dépend de la teneur en eau, w , de la constante a mais également de A_0 , fonction de la teneur en fractions fines (20), or, nous avons vu précédemment que l'adhérence du matériau au moment de la projection dépend, entre autre, de sa viscosité.

La présence de gros grains (1-3 mm) est nécessaire pour augmenter la résistance à la corrosion et améliorer les propriétés mécaniques du matériau.

Les particules de dimensions intermédiaires (0-1 mm) permettent d'uniformiser la distribution granulométrique et d'éviter les phénomènes de fissuration.

Cependant, un excès de particules de même section granulométrique est néfaste pour le matériau.

Une teneur trop élevée en fines augmente le retrait, ce qui entraîne un phénomène d'écaillage. De plus, ce type de grains affaiblit la résistance chimique à la corrosion ainsi que les propriétés mécaniques.

Un excès de gros grains peut provoquer un rebond important modifiant la composition du matériau au moment de la projection, au risque, finalement, de détériorer ses propriétés....

IV.2.2 Le choix des matières premières

La nature du matériau de projection doit être compatible avec le matériau constitutif du revêtement (brique MgO-C), le laitier d'affinage et le métal élaboré. Il est donc constitué :

- d'un granulats réfractaire basique (magnésie, dolomie, magnésie-dolomie, magnésie-chrome, olivine),
- d'un liant assurant la prise du produit (silicate, phosphate, chromate, sulfate),
- éventuellement d'additifs et d'adjuvants comme des accélérateurs de prise, des réducteurs d'eau, des fluidifiants, du carbone...

IV.2.2.1 Le granulats réfractaire

IV.2.2.1A La magnésie

La magnésie est constituée de cristallites de périclase, MgO, dont l'assemblage est assuré par des phases intergranulaires formées par la réaction d'impuretés aux joints des grains. C'est le composant majeur des matériaux de gunitage. Il est très utilisé du fait de sa résistance aux laitiers basiques riches en oxydes de fer (12).

L'oxyde de magnésium peut être obtenu par traitement thermique de la magnésite, $MgCO_3$, extraite des carrières, ou de la brucite, $Mg(OH)_2$, issue de la transformation du chlorure et du sulfate de magnésium contenus dans l'eau de mer (21).

Selon l'origine de la magnésie et le type de traitement thermique appliqué, on parle de : magnésie calcinée, d'origine terrestre ou marine, ou de magnésie électrofondue (principalement d'origine marine). Cette dénomination traduit également les différents degrés de pureté des magnésies : de par son origine, la magnésie marine est plus pure que la

magnésie terrestre alors que la grande pureté d'une magnésie électrofondue est due au traitement thermique qu'elle a subi.

- La magnésie calcinée

La magnésie calcinée est obtenue par frittage, dans un domaine de température compris entre 1600 et 1850°C. La nature (oxydes, silicates) et la réfractarité des phases intergranulaires vont conditionner la qualité et la réactivité de ce type de magnésie (22), or, elles dépendent

principalement du rapport $\frac{\text{chaux}}{\text{silice}} \left(\frac{C}{S} \right)$ de la matière première :

- Lorsque C/S est inférieur à 1,86, il se forme plutôt des silicates de magnésium (forstérite, Mg_2SiO_4) ou de calcium et magnésium (monticellite, CaMgSiO_4 et merwinite, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) et des spinelles.
- Lorsque C/S est supérieur à 1,86, le calcium réagit pour donner des silicates de calcium (Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5) et/ou des oxydes de calcium, d'aluminium et de fer.

Comme le montre le diagramme ternaire CaO-MgO-SiO₂ (figure I.4), la température de fusion des silicates de calcium est supérieure à celles de la monticellite ou de la merwinite. Cela se traduit par une meilleure résistance mécanique des magnésies de rapport C/S supérieur à 1,86 (22).

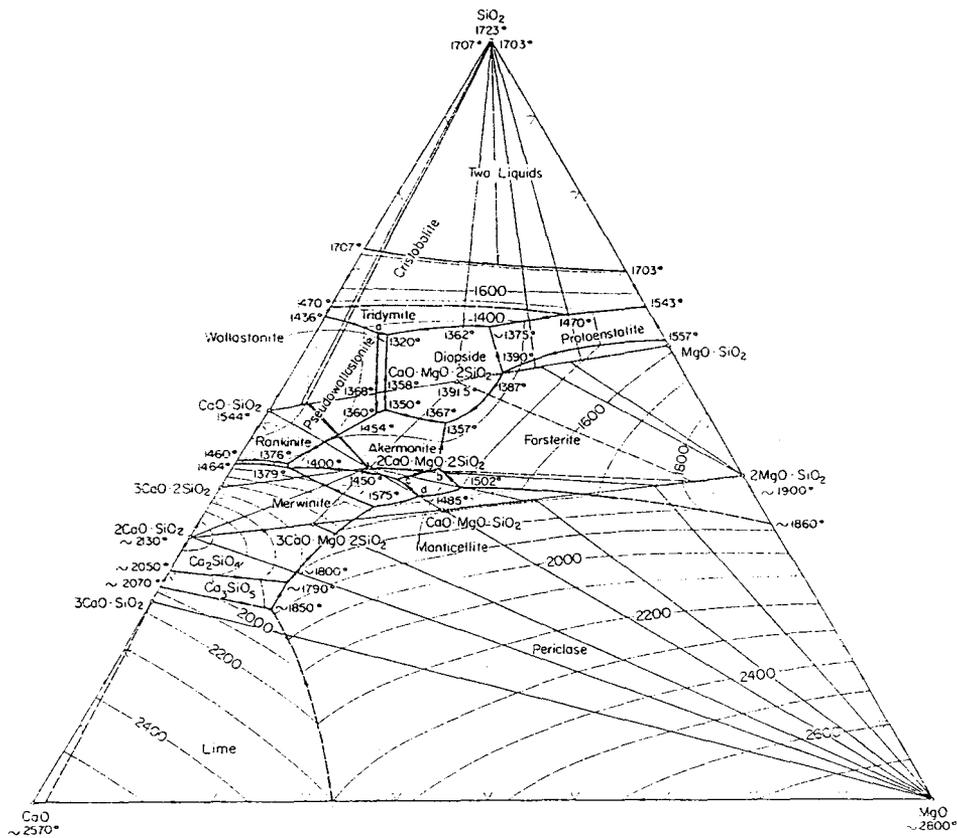


Figure I.4 : Diagramme ternaire CaO-MgO-SiO₂ (23)

Les caractéristiques d'une magnésie calcinée sont :

- la porosité apparente qui doit toujours être inférieure à 12%,
- la teneur en MgO,
- la taille des cristallites de MgO,
- le rapport des impuretés $\frac{\text{chaux}}{\text{silice}} \left(\frac{C}{S} \right)$,
- les conditions de frittage (température et temps de chauffage, type de refroidissement, milieu oxydant ou réducteur),

- la quantité de poudre dans le produit fritté,
- la teneur en B_2O_3 qui doit être la plus faible possible ($<0,05\%$) (24).

- La magnésie électrofondue

La magnésie électrofondue est caractérisée par la présence de gros cristallites de périclase, MgO , dont le grossissement est obtenu par fusion lente à $2800^\circ C$ (19). Ce type de magnésie est utilisé dans la fabrication des briques réfractaires de magnésie-carbone les plus sollicitées car la taille des cristallites lui confère une bonne résistance à la corrosion. Son emploi est moins répandu dans les matériaux de gunitage, pour des raisons de coût, mais également suite à la détérioration des caractéristiques mécaniques que l'utilisation d'une magnésie pauvre en Ca engendre dans ce type de matériau (25).

IV.2.2.1B Le clinker de dolomie

Le clinker de dolomie est une matière première, issue de la calcination de la dolomite, carbonate double de calcium et de magnésium, de formulation $CaMg(CO_3)_2$. La calcination passe par deux étapes actives : la première, à $780^\circ C$, permet d'obtenir un mélange de MgO et de $CaCO_3$. Le carbonate de calcium se décompose ensuite aux environs de $1000^\circ C$ pour donner la chaux vive CaO (26). Là encore, la matière première est associée à des impuretés, SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 , que l'on retrouve dans les phases intergranulaires, sous forme d'oxydes mixtes de calcium, d'aluminium et de fer, ou de silicates de calcium (26). La présence de l'oxyde mixte abaisse sensiblement la réfractarité du produit. On admet que la somme $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ne doit pas dépasser 1 à 1,5% et que le total des impuretés, y compris SiO_2 , soit d'environ 3 à 3,2% (27).

L'utilisation d'un clinker de dolomie permet de stabiliser le volume des matériaux de gunitage (28). De plus, elle constitue une source en calcium susceptible de réagir à l'interface avec le laitier (14, 15). Cependant la tendance à l'hydratation de CaO limite la durée de stockage de cette matière première.

IV.2.2.1C L'olivine

L'olivine est un minéral naturel, silicate de fer et de magnésium, solution solide entre la forstérite, Mg_2SiO_4 et la fayalite Fe_2SiO_4 . Pour être réfractaire, il doit contenir une faible quantité de fer.

IV.2.2.2 *Le liant*

Le choix du liant est de toute première importance. Il va déterminer, en bonne partie, les qualités mécaniques (résistance, densité, porosité et réfractarité) du matériau ainsi que sa résistance à la corrosion.

IV.2.2.2A Les liants argileux

Les liants argileux, plastifiants, confèrent une bonne adhérence aux matériaux (17), cependant ils ne sont pratiquement pas employés en projection à chaud du fait de leur faible réfractarité qui diminue les propriétés à chaud (19).

IV.2.2.2B Chromates et acides chromiques

La liaison à base de chrome, souvent utilisée en association avec le bore, est réservée à des matériaux de grande pureté (17). Elle est relativement peu utilisée en gunitage, notamment à

cause du danger que cette matière première représente pour l'opérateur (produits cancérigènes).

IV.2.2.2C Les sulfates de magnésium

L'utilisation des sulfates de magnésium pour la projection à chaud est peu fréquente du fait de la faible cinétique de formation de la liaison et de la diminution des caractéristiques mécaniques vers 1000°C (17).

IV.2.2.2D Le silicate de sodium

Les polymères silicates de sodium, dont le rapport $\frac{SiO_2}{Na_2O}$ est compris entre 2 et 3,3, développent rapidement une liaison favorisant la prise du matériau de gunitage (12). Ils évitent ainsi le phénomène de rebond et améliorent l'adhérence à la paroi (19). Les inconvénients majeurs associés à ce type de liant sont attribués au fait qu'ils forment des phases liquides dès 1200°C entraînant un retrait important et limitant la réfractarité des matériaux.

Cette catégorie de liant a eu son heure de gloire dans les années 60. Elle est maintenant remplacée par les phosphates alcalins.

IV.2.2.2E Les phosphates alcalins

Le polyphosphate de sodium, $(NaPO_3)_n$, ($n = 13 \rightarrow 21$), offre l'avantage, par rapport au silicate de sodium, de former une liaison plus forte améliorant la densification et donc les propriétés mécaniques du matériau projeté. La nature chimique de cette liaison favorise, par ailleurs, la résistance à la corrosion du produit (17) par rapport à une liaison silicate. En dehors de son

caractère liant, il agit également comme défloculant (29), ce qui permet de diminuer la teneur en eau du système et de faciliter le transport du matériau dans la lance.

Cependant, le prix de revient de ce liant impose d'en limiter la teneur. De plus, les caractéristiques mécaniques du matériau et ses conditions de mise en place (teneur en eau, distance lance - paroi) varient en fonction de la longueur de chaîne du polyphosphate (16, 25, 29, 30), ce qui impose de bien le caractériser. L'autre inconvénient lié à l'utilisation de ce type de phosphate est dû au temps de prise relativement long du matériau. Il est possible de l'accélérer grâce à l'addition d'un composé à base de calcium (19).

IV.2.2.2F Additif calcique

L'introduction d'additifs calciques (Ca(OH)_2 , phosphate de calcium) permet d'améliorer l'adhérence des matériaux à liaison phosphate grâce à la réaction plus rapide de $(\text{NaPO}_3)_n$ avec le calcium qu'avec le magnésium. Les phosphates de sodium et calcium ainsi formés ont une température de fusion supérieure à celle des phosphates de magnésium. L'avantage d'un durcissement rapide se manifeste également par l'amélioration de la tenue du matériau projeté.

IV.2.2.2G Les composés carbonés

Des composés carbonés peuvent être ajoutés aux liants silicates et phosphates traditionnels. L'addition de ces composés a pour but de limiter la corrosion par les laitiers et de créer un squelette carboné vers 600-800°C afin de pallier à la faiblesse des liaisons dans ce domaine de température. Cependant, ils détériorent l'adhérence du matériau, provoquent des phénomènes d'écaillage et n'augmentent que faiblement la liaison (17).

IV.2.2.2H Les additifs organiques

Les composés organiques (dérivés de la cellulose, acide oxalique) agissent comme plastifiants en augmentant la capacité de rétention d'eau du matériau projeté (17, 31).

IV.3 Le matériau de référence

Le matériau de base de notre étude est un produit commercial. Il est constitué de magnésie calcinée, d'un clinker de dolomie, de chaux, et d'un liant phosphate formé par le mélange $[(\text{NaPO}_3)_n + \text{KH}_2\text{PO}_4]$. La répartition granulométrique est optimisée à l'aide de la courbe théorique d'Andreasen (32).

Dans l'état actuel de la technique, sa température d'application se situe entre 1000 et 1300°C. Le renouvellement de l'application a lieu environ toutes les trois coulées.

Notre travail consiste à comprendre les mécanismes réactionnels s'opérant tant au sein du matériau qu'aux interfaces, à haute température, puis à en définir les conséquences sur les propriétés afin de proposer une amélioration de la formulation.

Pour cela, nous avons fait varier la formulation de ce matériau afin d'évaluer le rôle des matières premières sur la nature des phases formées, à haute température. L'analyse par diffraction X nous a permis de définir trois catégories de matériaux en fonction de la formulation.

Le travail a consisté, ensuite, à comparer les propriétés (mécaniques, résistance à la corrosion) de trois produits provenant de chacune des catégories. Nous verrons que les différences entre

les performances des matériaux s'expliquent, à la fois par la nature des matières premières introduites et par la composition de la phase liante formée à haute température. Ces résultats ont pu être obtenus grâce aux analyses par diffraction X, microanalyse X et fluorescence X réalisées conjointement.

Enfin, l'étude d'un matériau projeté au laboratoire ayant permis de montrer que la projection modifie les mécanismes réactionnels mis en jeu, une stratégie d'optimisation, en rapport avec les résultats précédents, est proposée.

CHAPITRE II : Caractérisation des matériaux

Les principales méthodes de caractérisation des matériaux sont décrites dans la première partie de l'annexe.

I. LES MATIERES PREMIERES

Le matériau de référence, comme les dérivés, sont formulés à partir de matières premières industrielles, actuellement commercialisées. Nous avons vu, dans le premier chapitre, que la nature des matières premières, ainsi que leur degré de pureté, peuvent modifier les propriétés des matériaux de gunitage. Nous nous sommes donc attachés, dans ce paragraphe, à les caractériser.

I.1 Les matières premières réfractaires

I.1.1 La magnésie

La magnésie utilisée est une magnésie calcinée d'origine naturelle provenant d'un gisement asiatique (Corée et Chine). Deux magnésies de pureté différente ont été employées et donc analysées :

- la magnésie 95, contenant une moyenne pondérale de MgO équivalente à 94,3%,
- la magnésie 90, un peu moins riche en MgO (92,7%).

Les analyses ont été effectuées sur des mélanges de sections granulométriques 1-3 mm, 0-1 mm, 0-0,2 mm et din 70 (<90 μ m), ou de 0-3 mm, 0-0,2 mm et din 70. Toutes les tranches granulométriques sont en sacs sauf la magnésie 0-3 mm, approvisionnée en vrac. Nous appelons magnésie 90 sac, le mélange composé des tranches granulométriques issues

d'approvisionnement en sac et magnésie 90 vrac, celui qui contient la tranche 0-3 mm livrée en vrac (tableau II.1).

Magnésie	Répartition granulométrique				
	1-3 mm	0-1 mm	0-3 mm	0-0,2 mm	din 70
conditionnement	sac	sac	vrac	sac	sac
magnésie 95	X	X	-	X	X
magnésie 90 "sac"	X	X	-	X	X
magnésie 90 "vrac"	-	-	X	X	X

Tableau II.1 : Répartition granulométrique des différents type de magnésie analysée

L'analyse par fluorescence X des magnésie 90 et 95 a permis de montrer que, dans les deux cas, le rapport $\frac{\text{chaux}}{\text{silice}}$ est à peu près équivalent à 0,5 (figure II.1), ce qui est inférieur à la valeur optimale du rapport ($\geq 1,86$).

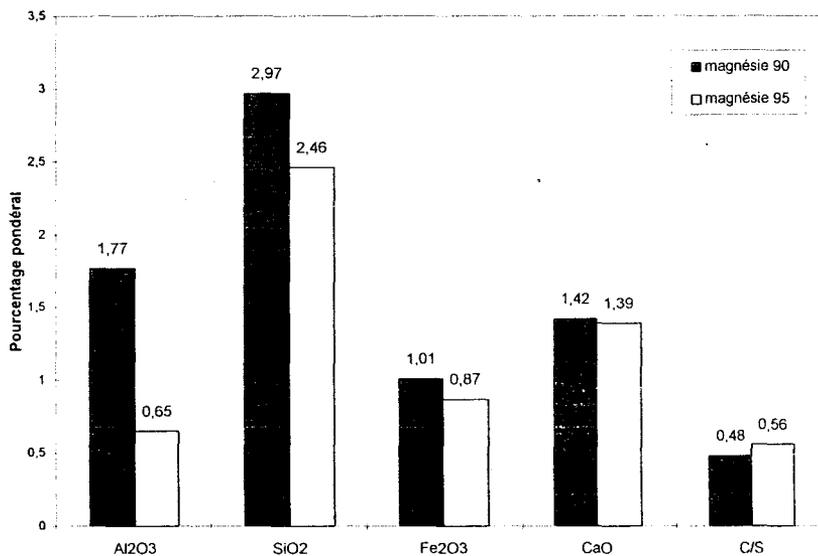


Figure II.1 : Histogramme des teneurs moyennes, en pourcentage pondéral d'oxydes, des impuretés des magnésies 90 et 95

Les échantillons de magnésie ont été portés à 1200, 1400, et 1600°C puis broyés afin d'être homogénéisés avant d'être analysés par diffraction X. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.2 : ils sont conformes à ceux auxquels on pouvait s'attendre pour une magnésie dont le rapport C/S est inférieur à 1,86 (22).

Les trois magnésies contiennent du périclase, MgO, et de la monticellite, CaMgSiO₄.

Le périclase constitue la phase majeure. La teneur en monticellite est mineure mais sa proportion relative augmente avec la température de précuisson.

La magnésie 90 contient, en plus, les silicates de magnésium Mg₂SiO₄ (forstérite) et (Mg,Fe)₂SiO₄. La teneur en silicates est plus importante dans la magnésie 90 "vrac" que dans la magnésie 90 "sac". De plus, il s'est formé une phase supplémentaire de type spinelle qui, au vue des différences de teneurs en aluminium entre les magnésies 90 et 95, pourrait être MgAl₂O₄.

Magnésie	Nature cristalline des phases apres cuisson		
	1200°C	1400°C	1600°C
magnésie 95	MgO CaMgSiO ₄	MgO CaMgSiO ₄ Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	MgO CaMgSiO ₄
magnésie 90 sac	MgO Mg ₂ SiO ₄ CaMgSiO ₄	MgO (Mg,Fe) ₂ SiO ₄ CaMgSiO ₄	MgO Mg ₂ SiO ₄ (Mg,Fe) ₂ SiO ₄ CaMgSiO ₄
magnésie 90 vrac	MgO Mg ₂ SiO ₄ CaMgSiO ₄ MgAl ₂ O ₄	MgO Mg ₂ SiO ₄ CaMgSiO ₄ MgAl ₂ O ₄	MgO Mg ₂ SiO ₄ CaMgSiO ₄ MgAl ₂ O ₄

Tableau II.2 : Phases minéralogiques observées par diffraction des rayons X pour différentes températures de chauffage des magnésies

Les silicates Mg_2SiO_4 et $CaMgSiO_4$, tous deux orthorhombiques, de paramètres de maille respectifs $a = 5,982$, $b = 10,198$, $c = 4,755\text{\AA}$ et $a = 6,366$, $b = 11,074$, $c = 4,822\text{\AA}$ appartiennent au binaire Ca_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 du diagramme MgO - CaO - SiO_2 (figure II.2). Ils peuvent former des solutions solides par substitution $Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$. L'enrichissement en calcium, dans cette partie du diagramme, provoque une diminution de la température de fusion, qui passe d'environ 1900°C pour la forstérite à environ 1500°C pour la solution solide de type monticellite. Nous avons vu, dans le paragraphe IV.2.1.1A du premier chapitre, que ce type de phase, localisée aux joints de grains (22), donne une magnésie de moins bonne qualité que la magnésie contenant du Ca_2SiO_4 ($T_f = 2130^\circ\text{C}$).

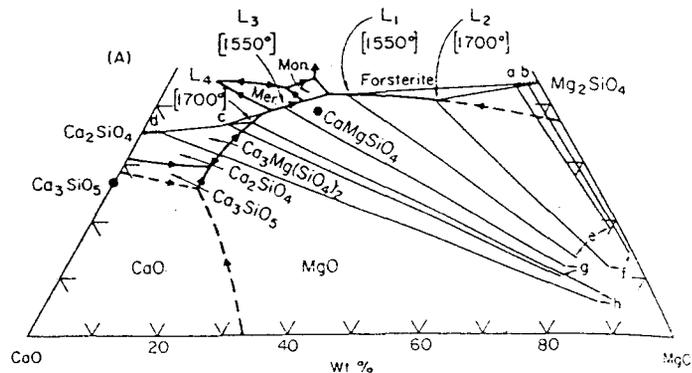


Figure II.2 : Agrandissement du binaire Ca_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 formé dans le diagramme CaO - MgO - SiO_2 (23)

I.1.2 L'olivine

L'olivine a été utilisée en substitution d'une partie de la magnésie (0-3 et 1-3 mm) dans un des échantillons de gunitage. Les résultats d'analyse par fluorescence X montrent que la teneur en fer est de l'ordre de 7,6% (pourcentage massique d'oxyde, tableau II.3).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅
% massique	0,2	42	7,6	0,1	49	0,1
% molaire	0,1	35,57	2,42	0,09	61,78	0,03

Tableau II.3: Résultats d'analyse par fluorescence X du mélange des sections granulométriques 0-1 et 1-3 mm de l'olivine

II.3 Le clinker de dolomie

Le clinker de dolomie utilisé est un peu plus riche en impuretés que la composition optimale que nous avons défini dans le paragraphe IV.2.1-2 du premier chapitre : la somme (Fe₂O₃ + Al₂O₃) vaut environ 2,3% et le total des impuretés est équivalent à 4,7% (pourcentage massique moyen) (tableau II.4).

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
% massique	1,2	2,4	1,1	56,4	38,3
% molaire	0,6	2,0	0,3	49,8	47,3

Tableau II.4: Teneurs en principaux éléments du clinker de dolomie

Le thermodiffractogramme (figure II.3) montre que l'oxyde de calcium du clinker s'est partiellement hydraté et carbonaté à l'air puisque en dehors de CaO et MgO, on trouve de l'hydroxyde et du carbonate de calcium, Ca(OH)₂ et CaCO₃, à température ambiante. La décomposition de Ca(OH)₂, vers 350°C, s'accompagne d'une augmentation de la teneur en CaCO₃, du fait de la réaction de la chaux vive formée avec le gaz carbonique de l'air. Le carbone libre a été dosé sur deux échantillons. Le pourcentage pondéral équivalent en CaCO₃ varie de 0,5 à 5%.

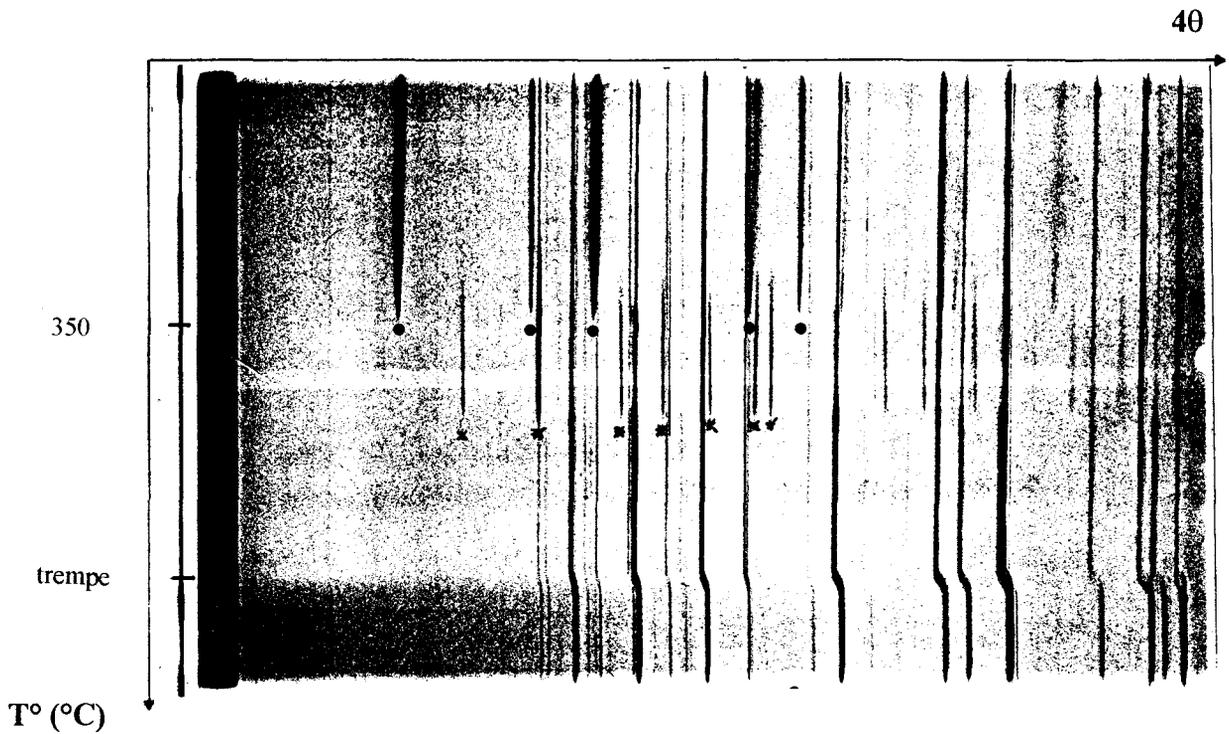


Figure II.3 : Thermodiffractogramme du clinker de dolomie (*=Ca(OH)₂, •=CaCO₃)

Lorsque la dolomie est chauffée à 1200, 1400 ou 1600°C, les impuretés réagissent pour former du Ca₃SiO₅ et de la brownmillérite Ca₂(Al, Fe)₂O₅, aisément identifiable par diffraction X. D'après la bibliographie (26), ces phases se logent aux joints de grains et la formation de Ca₃SiO₅ n'est pas influencée par les conditions de chauffage.

1.1.4 La chaux éteinte

Elle constitue un apport mineur en calcium des matériaux de gunitage. Ses caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II.5. Le diagramme de diffraction X réalisé sur produit cru, à température ambiante, témoigne de la présence du silicate Ca_{1,5}SiO_{3,5}.xH₂O en plus de Ca(OH)₂.

CaO	CO ₂	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	Perte au feu	humidité
71-72%	<1%	<2%	<1%	<0,5%	25%	0,8%

Tableau II.5 : Caractéristiques de la chaux éteinte

I.2 Les phosphates

Ils ont été étudiés par analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique, et par diffraction des rayons X. L'influence de l'addition d'eau sur la nature des phases formées *in situ* a été déterminée par thermodiffraction X.

I.2.1 Le sel de Graham, (NaPO₃)_n

Le sel de Graham (NaPO₃)_n est utilisé dans la formulation des matériaux de gunitage, du fait de son pouvoir complexant et liant, mais également en qualité de défloculant.

Les phosphates vitreux, auxquels il appartient, sont répartis en différentes catégories selon le rapport Na₂O/P₂O₅ (33).

Lorsque la valeur du rapport est inférieure à 1, les phosphates appartiennent à la catégorie des ultraphosphates. Ils sont constitués de chaînes polyphosphates branchées, formant un réseau tridimensionnel.

Pour des teneurs en Na₂O et P₂O₅ équivalentes, les points de branchement disparaissent : on obtient le sel de Graham, (NaPO₃)_n, soluble, formé d'environ 90% de chaînes polyphosphates linéaires de longueurs variables et d'un peu de cyclophosphates, (NaPO₃)_x, avec x = 3-7 (34, 35).

Lorsque le rapport Na₂O/P₂O₅ devient supérieur à 1, la longueur des chaînes diminue : les phosphates obtenus entrent alors dans la catégorie des oligophosphates.

Pour un même rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$, les conditions de préparation (température, pression de vapeur d'eau) vont déterminer la distribution de longueur des chaînes car les hydroxyles OH apportés par l'eau agissent comme groupes stoppeurs limitant la longueur des chaînes (36, 37).

Le sel de Graham est formé par chauffage de NaH_2PO_4 vers 650°C , suivi d'une trempe (33). Une température de préparation élevée, associée à une pression de vapeur d'eau faible, contribue à la formation de longues chaînes (38, 39). Leur présence confère au sel de Graham certaines propriétés polyélectrolytiques liées à un haut pouvoir d'absorption à la surface des particules (33).

1.2.1.1 Mesure des longueurs de chaînes

Deux sels de provenance différente ont été comparés.

La longueur des chaînes polyphosphates a été déterminée à l'aide de la méthode des groupes terminaux de Samuelson (40). Cette technique de mesure est basée sur la différence d'acidité des fonctions OH de l'acide polyphosphorique selon la position qu'elles occupent. Les groupements OH terminaux étant moins acides que ceux répartis le long des chaînes, la

longueur moyenne, n , des chaînes est déduite du rapport $n = \frac{2 * (\text{nombre de moles d'acide fort})}{(\text{nombre de moles d'acide faible})}$

Le mode opératoire consiste à acidifier les fonctions du sel de Graham et à effectuer un dosage en retour des OH terminaux, le nombre de moles d'acide fort étant connu et équivalent au nombre de moles de phosphore introduit. Pour cela, 50 ml d'une solution contenant 1,02g de sel de Graham sont acidifiés par de l'acide chlorhydrique 1N jusqu'à $\text{pH} = 2,5$, puis titrés en retour jusqu'à $\text{pH} = 10$ par de la soude 0,1N. La longueur moyenne des chaînes est ensuite

déterminée par le rapport $n = \frac{2 \cdot 100}{a}$, déduit de la formule précédente, où a représente le volume équivalent des OH terminaux, en millilitres, lu sur la courbe de dosage entre pH = 5,5 et 8,5 (figure II.4).

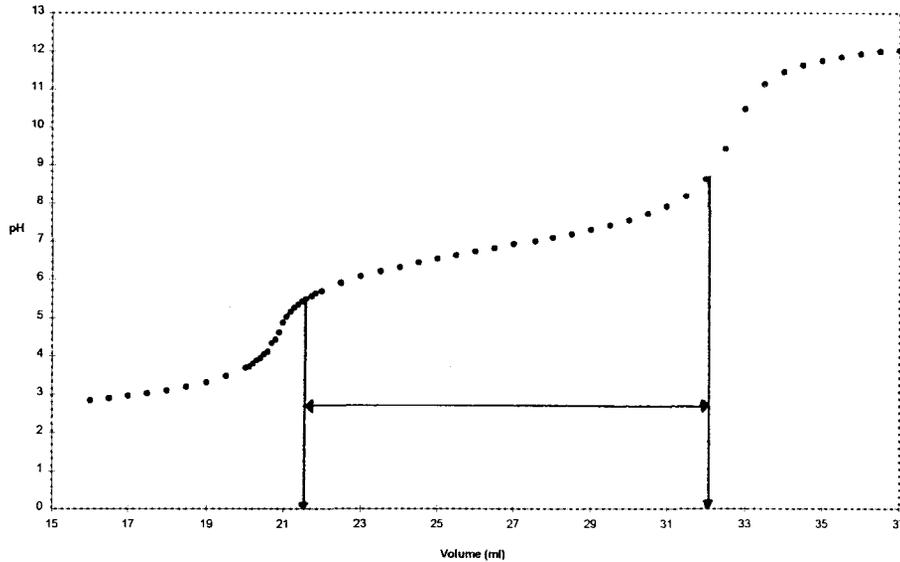


Figure II.4 : Courbe de dosage en retour des fonctions OH d'un sel de Graham acidifié

Les résultats obtenus montrent que les deux phosphates analysés possèdent la longueur de chaîne requise pour servir de liant dans les matériaux de gunitage. La longueur moyenne de chaînes de l'un des sels est légèrement inférieure ($L = 15$) à celle du second ($L = 19$).

1.2.1.2 Evolution des sels de Graham secs en fonction de la température

Tous deux sont anhydres et fondent vers 520°C (figure II.5).

Le pic situé vers 290°C correspond à la cristallisation de l'échantillon, amorphe en dessous de cette température. La cristallisation se traduit dans le thermodiffractogramme (figure II.6) par l'apparition de raies de diffraction associée à NaPO_3 orthorhombique ($a=7,928\text{\AA}$, $b=13,22\text{\AA}$, $c=7,703\text{\AA}$).

Remarque : Le polymère dont les chaînes sont un peu plus courtes est déjà légèrement cristallisé, sous forme de NaPO_3 orthorhombique à température ambiante, ce qui montre qu'il a été refroidi plus lentement au moment de la fabrication (41).

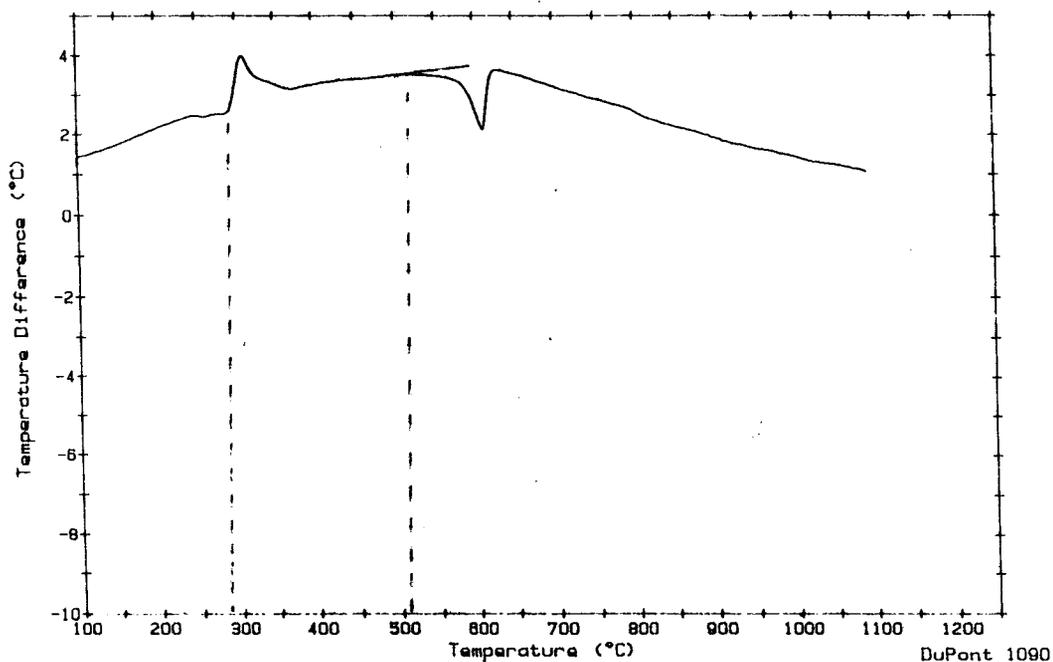


Figure II.5 : ATD du sel de Graham (NaPO_3)_n

40

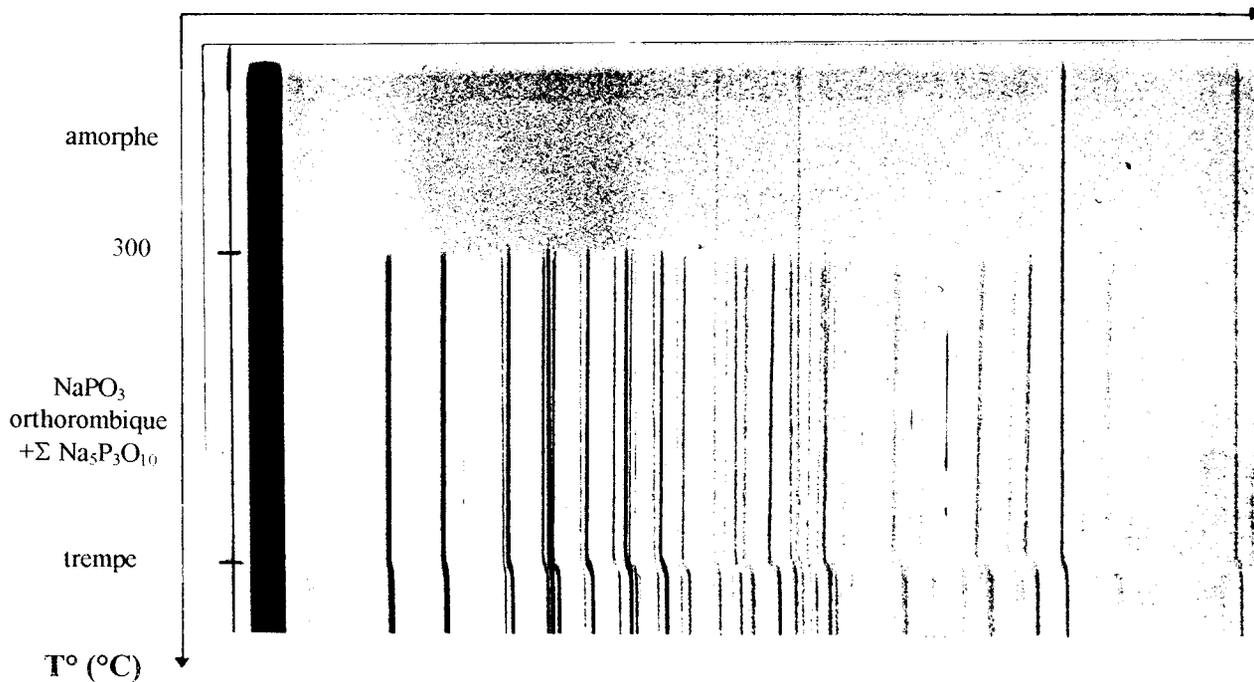


Figure II.6 : Thermodiffractogramme du sel de Graham (NaPO_3)_n

La cristallisation de NaPO_3 s'accompagne, dans une moindre mesure, de celle de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ monoclinique ($a=11,21\text{\AA}$, $b=5,235\text{\AA}$, $c=16,03\text{\AA}$, $\beta=93,20^\circ$). La présence d'une petite quantité de ce polymère à chaînes courtes, diminue le point de fusion de NaPO_3 (figure II.7) (42).

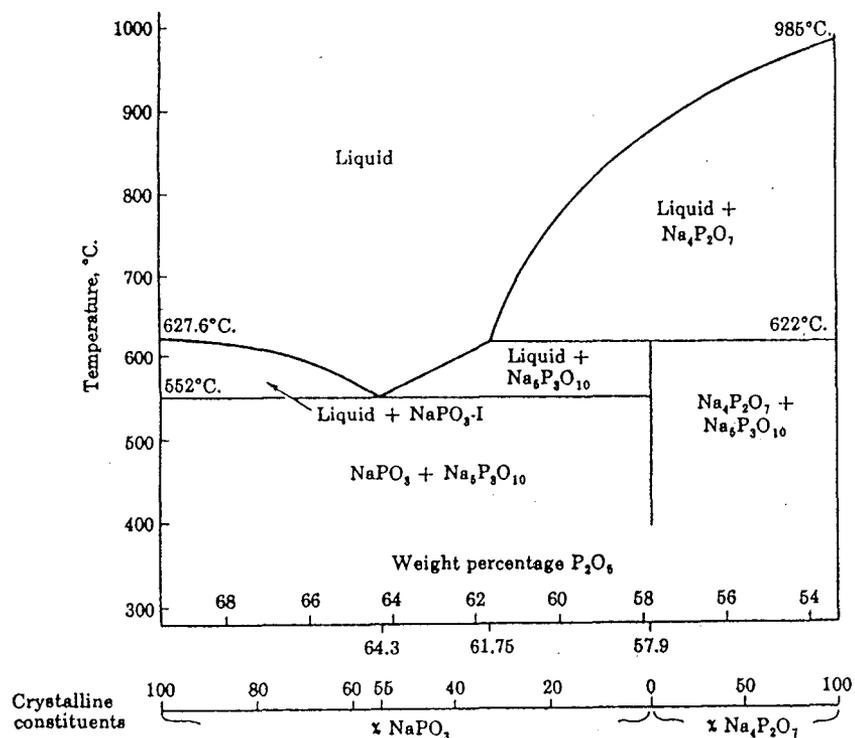
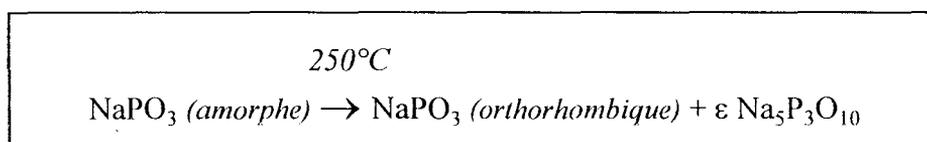


Figure II.7 : Diagramme binaire NaPO_3 - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (42)

En résumé, le sel de Graham sec évolue, en fonction de la température, de la façon suivante :



1.2.1.3 Etude de l'évolution du mélange [sel de Graham + eau]

Si l'on se réfère à la littérature (33, 42), le mélange [polyphosphate + eau] est stable à température ambiante, en milieu neutre ou basique, mais une élévation de température, un pH acide, ou l'addition de contre-ion complexant accélère "l'hydrolyse" des chaînes qui s'effectue alors par scission des groupements PO_4 terminaux et par formation d'orthophosphates et de cyclophosphates, de composition proche de celle du triphosphate cyclique, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (42).

L'orthophosphate, NaH_2PO_4 , apparaît effectivement entre 30 et 100°C sur le cliché de diffraction X en fonction de la température (figure II.8). L'hydrolyse se manifeste également par la formation de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ orthorhombique ($a=12,35\text{\AA}$, $b=27,49\text{\AA}$, $c=6,856\text{\AA}$) à 30°C. La teneur en pyrophosphate augmente ensuite vers 100°C, puis reste stable, jusqu'à ce que sa déshydratation conduise à la formation de NaPO_3 monoclinique ($a=15,38\text{\AA}$, $b=3,504\text{\AA}$, $c=7,078\text{\AA}$, $\beta=93.87^\circ$) vers 200°C et de NaPO_3 orthorhombique aux alentours de 400°C.

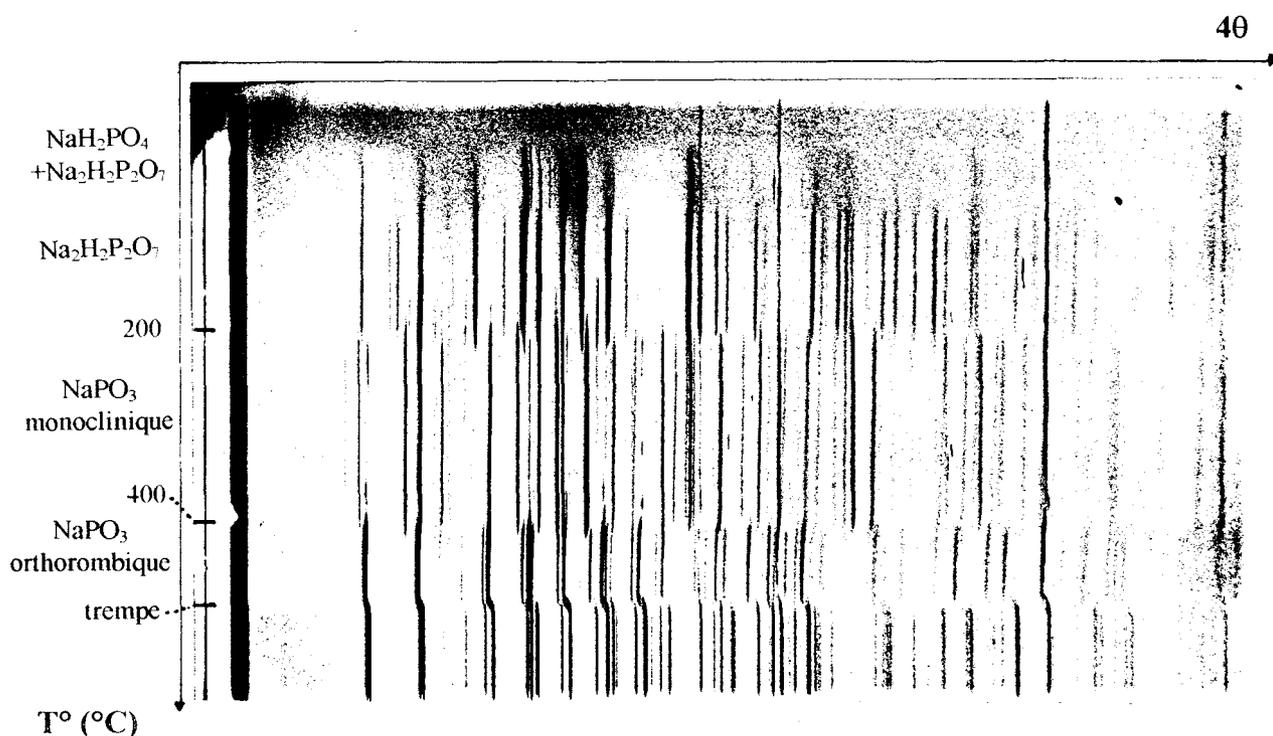
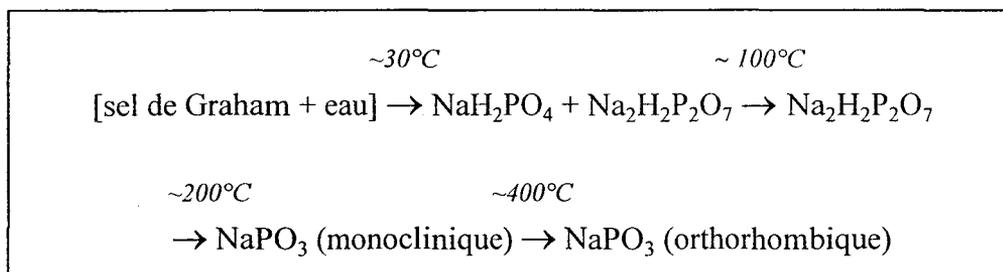


Figure II.8 : Thermodiffractogramme du mélange [sel de Graham $(\text{NaPO}_3)_n$ + eau]

Remarque : Une autre phase cristallise en même temps que NaPO_3 monoclinique. Sa présence se manifeste essentiellement par un pic situé à $4\theta = 38^\circ$ ce qui ne nous a pas permis de l'identifier.

Additionné d'eau, le sel de Graham évolue donc, en fonction de la température, de manière différente du sel de Graham sec. Des intermédiaires de formation apparaissent (NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et NaPO_3 monoclinique) avant de conduire à NaPO_3 orthorhombique, à une température nettement supérieure ($\sim 400^\circ\text{C}$) à celle observée sur le produit sec ($\sim 200^\circ\text{C}$).



• Comparaison de l'évolution du mélange (NaPO_3 +eau) avec les résultats de la bibliographie

L'étude du système (NaPO_3 + eau) réalisée précédemment par Morey *et al.* (43) montre également que NaH_2PO_4 et $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristallisent avant que NaPO_3 n'apparaisse sous deux formes successives répertoriées NaPO_3 -II et NaPO_3 -I (figure II.9), selon la nomenclature alors utilisée (44).

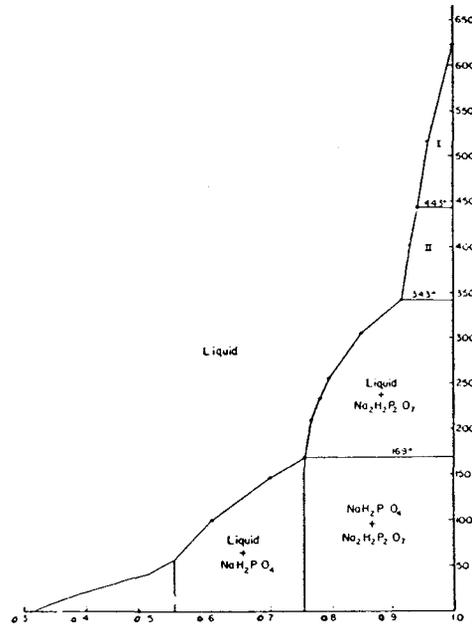


Figure II.9 : Diagramme binaire H₂O-NaPO₃ (42)

En fait, les distances réticulaires du phosphate NaPO₃-I, identifié par Morey, et de NaPO₃ orthorhombique, identifié dans nos diagrammes, sont identiques (tableau II.6). Il s'agit donc du même phosphate.

De plus, la phase répertoriée NaPO₃-II, au moment de l'étude de Morey, n'était pas pure : elle correspondait à un mélange de NaPO₃-I et de NaPO₃-II. Si l'on tient compte de ce fait, les distances réticulaires de NaPO₃-II et de NaPO₃ monoclinique, cristallisant dans nos échantillons, sont semblables.

Les phosphates NaPO₃ monoclinique et NaPO₃ orthorhombique identifiés au cours de l'évolution en température du sel de Graham correspondent donc respectivement aux sels NaPO₃-II et NaPO₃-I également connus sous le nom de sels de Maddrell.

NaPO ₃ -I (Morey)			NaPO ₃ orthorhombique (nos échantillons)			NaPO ₃ -II + NaPO ₃ -I (Morey)			NaPO ₃ monoclinique (nos échantillons)	
6,80	2,73	1,983	6,8	2,723	1,982	7,67	3,29	2,353	7,67	2,354
6,68	2,71	1,966	6,66	2,703	1,965	7,06	3,12	2,294	7,06	2,309
5,10	2,59	1,954	5,10	2,591	1,953	6,79	3,09	2,265	5,38	2,294
5,03	2,54	1,927	5,02	2,538	1,926	6,66	3,04	2,203	5,03	2,279
4,26	2,53	1,910	4,24	2,520	1,910	5,37	2,89	2,172	3,84	2,195
3,97	2,51	1,871	3,96	2,501	1,870	5,04	2,83	2,138	3,53	2,162
3,86	2,459	1,850	3,86	2,456	1,849	4,24	2,76	2,125	3,29-3,28	2,141
3,45	2,411		3,46-3,45	2,411		3,96	2,72	2,068	3,13	2,070
3,41	2,290		3,40	2,291		3,85	2,59	2,028	3,09	2,008
3,34	2,268		3,35-3,33	2,266		3,52	2,534	2,007	2,89	1,979
3,12	2,205		3,11	2,204		3,44	2,519	1,979	2,713	1,951
3,04	2,176		3,04			3,41	2,500	1,951	2,690	1,917
2,84	2,128		2,838	2,128		3,35	2,457	1,916	2,557	1,886
2,76	2,029		2,763	2,028		3,33	2,406	1,870	2,473-2,436	1,859

Tableau II.6 : Comparaison entre les distances réticulaires des phosphates NaPO₃-I et II (16) et NaPO₃ orthorhombique et monoclinique

• Description de la structure des phosphates

NaPO₃-II est constitué de l'association de tétraèdres

PO₄ formant de longues chaînes -P-O-P- (45, 46).

La structure, schématisée figure II.10, peut être décrite comme la répétition d'unités formées de deux tétraèdres, en ligne, et d'un troisième, nettement déporté (42).

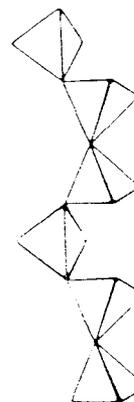


Figure II.10 : Enchaînement des tétraèdres PO₄ du sel de Maddrell NaPO₃-II (33)

Le passage de la forme basse température, $\text{NaPO}_3\text{-II}$, à la forme $\text{NaPO}_3\text{-I}$, a lieu par réarrangement de la chaîne, comme décrit figure II.11 (41).

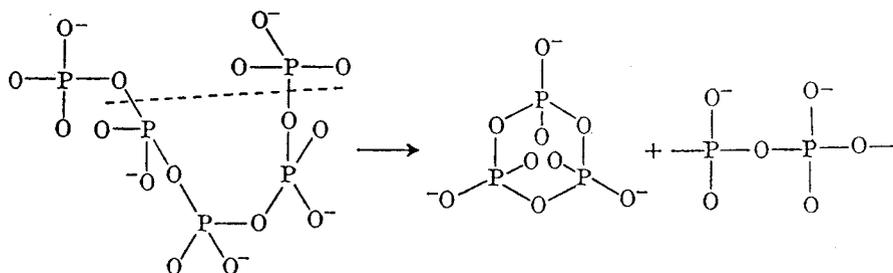


Figure II.11 : Mécanisme de réarrangement de la chaîne de $\text{NaPO}_3\text{-II}$ conduisant à la formation de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{-I}$ (41)

$\text{NaPO}_3\text{-I}$ est un triphosphate cyclique, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, formé d'anneaux à six sommets (3P et 3O) (42). La conformation de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ diffère selon qu'il se trouve à l'état solide ou en solution : à l'état solide, la conformation chaise (symétrie C_{3v}) est la plus stable, alors qu'en solution, le phosphate adopte une conformation plan (symétrie D_{3h}) (41).

Les différences structurales entre les deux sels de Maddrell induisent des propriétés différentes : $\text{NaPO}_3\text{-II}$ est insoluble, alors que $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{-I}$ est soluble, le pouvoir complexant (42) et le potentiel zéta de $\text{NaPO}_3\text{-II}$ sont supérieurs à ceux de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{-I}$ (42).

La figure II.12 schématise les différentes voies de synthèse conduisant à la formation de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{-I}$. Il peut être obtenu :

- par déshydratation de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ avec formation, ou non, des polyphosphates intermédiaires $\text{NaPO}_3\text{-III}$ et $\text{NaPO}_3\text{-II}$
- par refroidissement de polymères fondus.

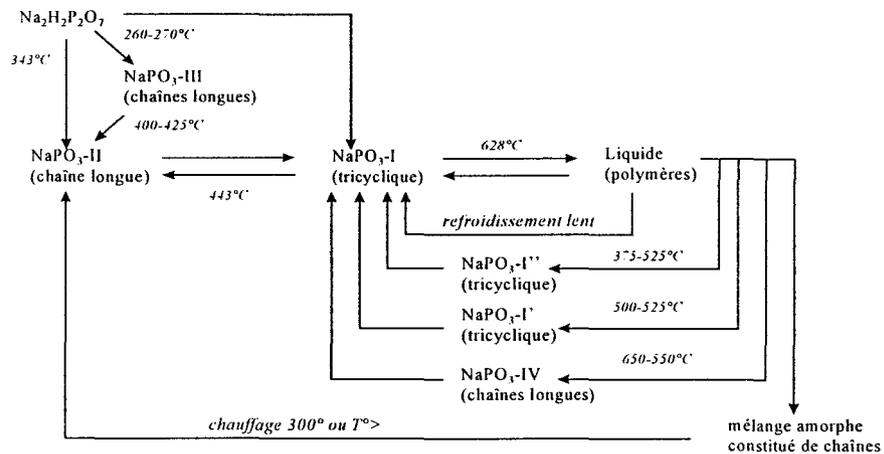


Figure II.12 : Différentes voies de synthèse de $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{O}_9\text{-I}$ (d'après 42)

Après fusion, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ conduit à la formation d'un mélange polymérique constitué de phosphates à longues chaînes, appelés sels de Kurrol, et qui représentent la forme haute température des sels de Maddrell (42) (figure II.12).

1.2.1.4 Propriétés

Les propriétés polyélectrolytiques liantes et complexantes varient d'un polyphosphate à l'autre.

Le caractère liant dépend de la longueur moyenne des chaînes. Celui des chaînes courtes ($n=2, 3$) est systématiquement inférieur à celui des chaînes constituées de 6, 13 ou 21 atomes de phosphore (25, 29, 30). Les mauvaises performances obtenues avec des chaînes plus longues ($n=30$, sel de Kurrol) s'expliquent par leur instabilité dans l'eau, entraînant des scissions aléatoires et la formation de chaînes courtes.

La perte de pouvoir liant peut également être causée par l'hydratation à l'air du sel de Graham, ce qui oblige à veiller particulièrement à ses conditions de stockage. Nous ne savons pas exactement pourquoi l'eau d'hydratation modifie le comportement du sel mais le fait qu'un sel hydraté prenne du volume par rapport à un sel anhydre permet d'envisager la formation de liaisons hydrogènes intra- ou interchaînes modifiant la conformation des chaînes et, par conséquent, la réactivité du sel. En effet, si l'on suppose que les chaînes polyphosphates anhydres adoptent une conformation allongée, la formation de liaisons hydrogènes intramoléculaires favoriserait, par contre, une conformation enroulée rendant les sites réactifs moins accessibles aux contre-ions ou aux molécules de solvation. De plus, la formation de pontages intermoléculaires, par liaison hydrogène, entraînerait l'apparition d'un réseau tridimensionnel et, par conséquent, la création de points de fragilité au sein des chaînes, favorisant leurs ruptures en chaînes plus courtes.

En dehors de l'eau d'hydratation, l'eau de constitution des polyphosphates, déterminée par le rapport $\frac{(Na_2O + H_2O)}{P_2O_5}$, intervient, également, dans la stabilité des chaînes en présence d'eau.

Fuchs (47) a ainsi déposé un brevet pour un sel très stable caractérisé par un rapport molaire

$\frac{(Na_2O + H_2O)}{P_2O_5}$ compris entre 1,10 et 1,065, une proportion $\frac{OH}{ONa}$ équivalente à 0,75 et une

teneur massique en P_2O_5 comprise entre et 68,5 et 69%.

1.2.2 Le potassium dihydrogéo-phosphate KH_2PO_4

KH_2PO_4 a été initialement introduit dans la formulation du matériau de référence dans le but de former, avec le sel de Graham, au chauffage, un phosphate mixte de sodium et de

potassium. D'autre part, la bibliographie (42, 48) mentionne que l'addition de KH_2PO_4 au polyphosphate de sodium diminue la température de fusion et améliore la solubilité.

KH_2PO_4 a donc été caractérisé seul et mélangé avec $(\text{NaPO}_3)_n$ dans les proportions de la formule du matériau de gunitage de référence, avec ou sans addition d'eau.

1.2.2.1 Evolution de KH_2PO_4 en fonction de la température

La déshydratation de KH_2PO_4 s'effectue en plusieurs étapes conduisant intermédiairement à la formation de polyphosphates condensés de longueur $n = 2, 3, 4$ (49). Le nombre d'étapes de réaction, ainsi que la nature des produits de réaction, dépendent fortement des conditions de déshydratation (50). Dans nos conditions d'expérience ($v=1^\circ/\text{min.}$, $P=1\text{atm.}$, sous air), la perte d'eau a lieu en cinq étapes successives situées entre 160 et 240°C (figure II.13) : la première correspond à une perte de masse de 3,5% ce qui pourrait traduire la formation de $\text{H}_6\text{K}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, les quatre suivantes représentent une perte de masse totale de 9,5%, cohérente avec la transformation de $\text{H}_6\text{K}_4(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ en KPO_3 . La somme des pertes de masse (13%) est en accord avec la réaction $\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{KPO}_3$.

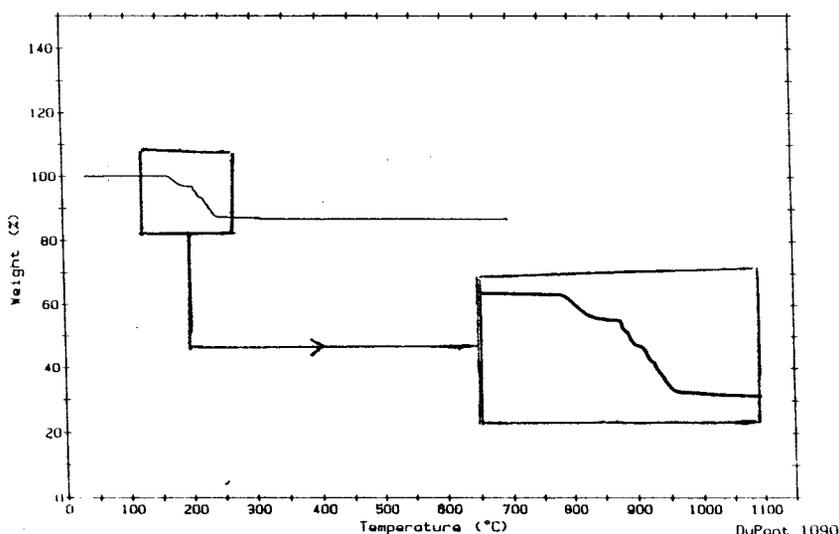


Figure II.13 : Analyse thermogravimétrique de KH_2PO_4

Le diagramme de thermodiffraction X (figure II.14) montre par ailleurs que KH_2PO_4 (quadratique, $a = 7,4532\text{\AA}$, $c = 6,9742\text{\AA}$) est stable de l'ambiante à 150°C . Au delà, sa déshydratation conduit à la formation de KPO_3 monoclinique ($a=14,067\text{\AA}$, $b=4,5464\text{\AA}$, $c=10,3272\text{\AA}$, $\beta=101,093^\circ$), qui se transforme ensuite, vers 400°C , en KPO_3 orthorhombique ($a = 12,946\text{\AA}$, $b = 4,532\text{\AA}$, $c = 5,928\text{\AA}$).

KPO_3 orthorhombique fond vers 730°C . Cette forme de KPO_3 est métastable : une trempe à l'air redonne KPO_3 monoclinique.

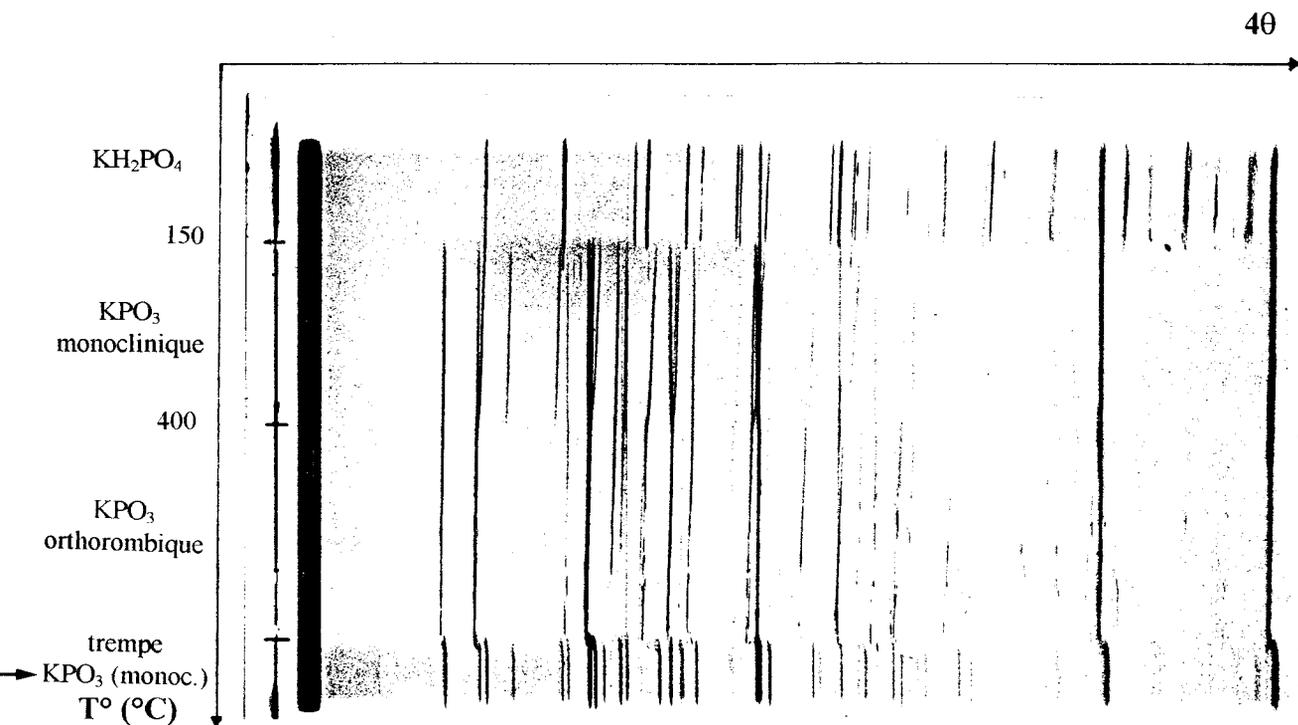


Figure II.14 : Thermodiffraction X de KH_2PO_4

remarque : KPO_3 monoclinique coexiste, entre 150 et 190°C , avec une autre phase que nous n'avons pas réussi à identifier et dont les raies caractéristiques se situent à $4\theta = 48,9 - 49,9 - 61$ et $69,1^\circ$.

Le polymorphisme de KPO_3 en fonction de la température a été étudié par K.H. Jost (51-53) qui a mis en évidence quatre variétés de KPO_3 suivant le domaine de température considéré :

- $T < 275^\circ C$: KPO_3 -T
- $275 < T < 460^\circ C$: KPO_3 -Z
- $460 < T < 650^\circ C$: KPO_3 -H
- $T > 650^\circ C$: KPO_3 -HT

KPO_3 -T et KPO_3 -Z sont monocliniques, alors que KPO_3 -H et KPO_3 -HT sont orthorhombiques. La comparaison des paramètres de maille montre que les phosphates KPO_3 monoclinique et orthorhombique observés sur notre cliché de diffraction X en fonction de la température correspondent respectivement à KPO_3 -T ($a = 14,02\text{\AA}$, $b = 4,54\text{\AA}$, $c = 10,28\text{\AA}$, $\beta = 101,5^\circ$) et KPO_3 -HT ($a = 12,94\text{\AA}$, $b = 4,54\text{\AA}$, $c = 5,92\text{\AA}$).

Les transformations polymorphiques ne modifient pas le squelette de KPO_3 qui est constitué de l'enchaînement des tétraèdres PO_4 (figure II.15) quelle que soit la variété considérée.

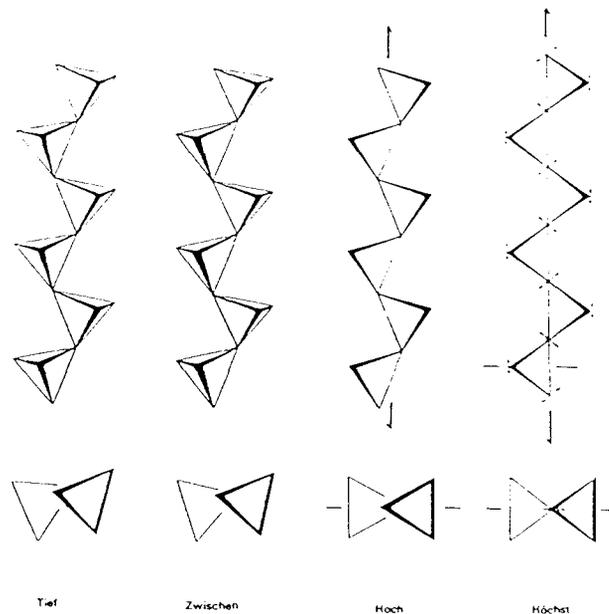


Figure II.15 : Schémas de l'enchaînement des tétraèdres des différentes variétés de KPO_3 en fonction de la température (53)

L'addition d'eau ne modifie pas l'évolution globale de KH_2PO_4 .

I.2.2.2 Etude du mélange sel de Graham et orthophosphate de potassium

Le mélange est constitué de 83% de sel de Graham et de 17% de KH_2PO_4 (% massique). Il correspond à la composition utilisée dans le produit de gunitage de référence.

Comme le laissait prévoir la bibliographie (48), l'addition de KH_2PO_4 au sel de Graham diminue le point de fusion qui passe de 520 à 470°C (figure II.16).

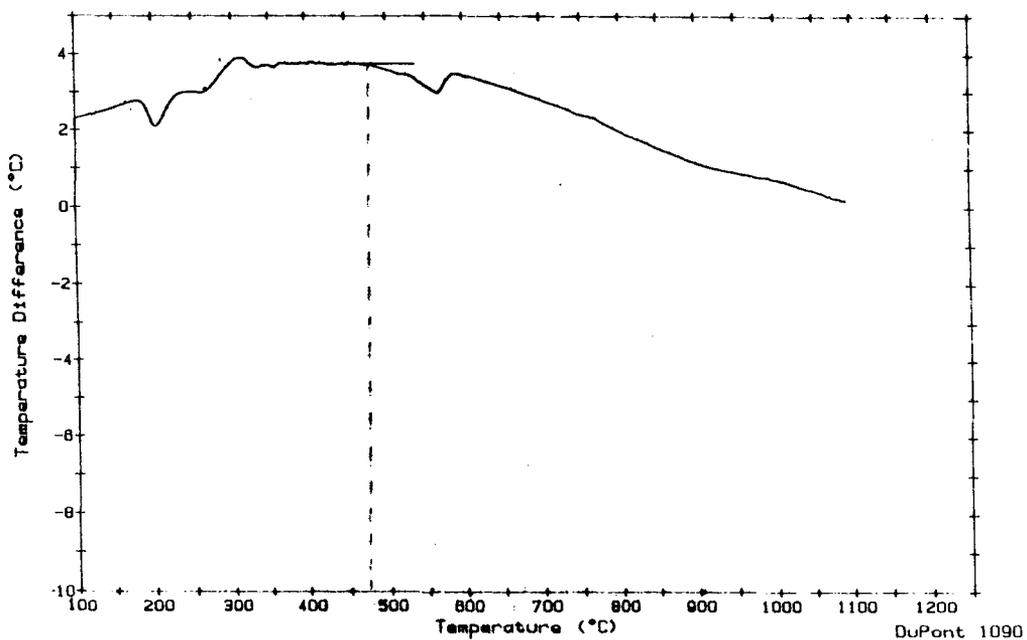


Figure II.16: ATD du mélange [sel de Graham + KH_2PO_4]

L'étude du mélange sec en fonction de la température, montre que KH_2PO_4 réagit avec le sel de Graham à 120°C. La réaction se manifeste par une amorphisation du mélange entre 120 et 160°C (figure II.17), puis, à plus haute température, par la formation d'un mélange biphasé constitué de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ et de $\text{KNa}_2(\text{PO}_3)_3$ (figure II.18).

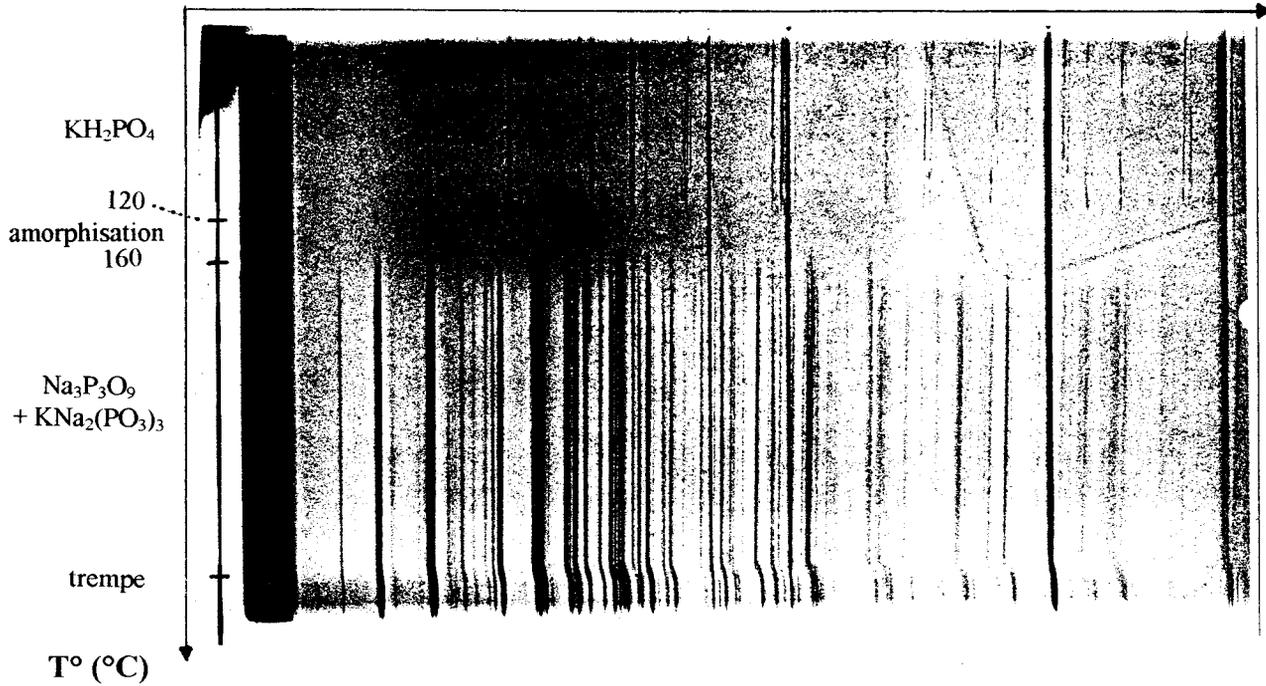


Figure II.17: Thermodiffractogramme du mélange [sel de Graham + KH_2PO_4]

- I. $\text{NaPO}_3 + \text{KNa}_2\text{P}_3\text{O}_9$
- II. $\text{NaPO}_3 +$
- III. $\text{KNa}_2\text{P}_3\text{O}_9 + \text{liquide}$
- VIII. liquide

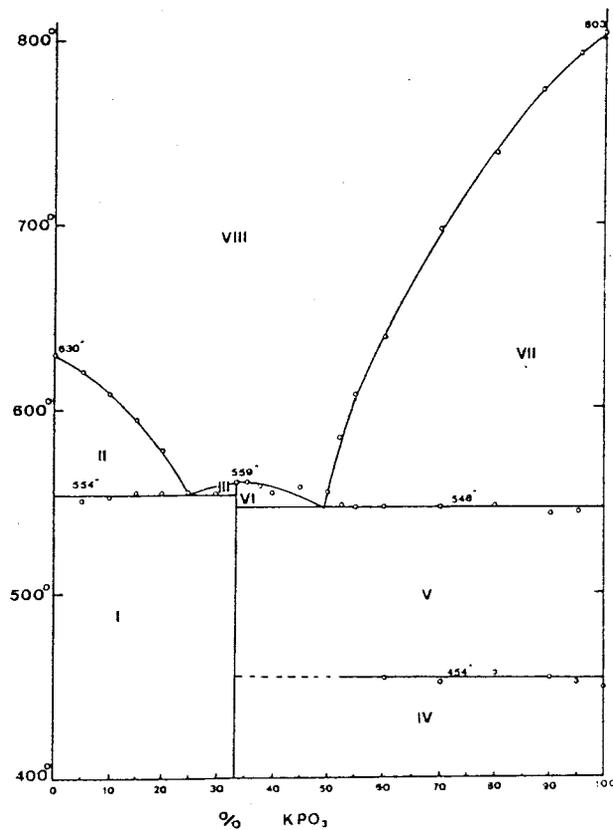


Figure II.18 : Diagramme binaire NaPO_3 - KPO_3 (48)

$\text{KNa}_2\text{P}_3\text{O}_9$ est un tri-cyclophosphate mixte, triclinique de paramètres de maille $a = 6,886$, $b = 9,494$, $c = 6,797\text{\AA}$, $\alpha = 110,07$, $\beta = 104,69$ et $\gamma = 86,68^\circ$, dont la structure a été déterminée dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ (54).

En présence d'eau, de la température ambiante à 375°C (figure II.19), le mélange de KH_2PO_4 et de sel de Graham montre l'existence de phases caractéristiques de l'évolution du sel en suspension dans l'eau : NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, et NaPO_3 monoclinique. $\text{Na}_2\text{KP}_3\text{O}_9$, caractéristique du mélange, apparaît vers 240°C .

Par contre, à partir de 375°C , alors que l'on pourrait s'attendre à la formation d'un mélange de $\text{Na}_2\text{KP}_3\text{O}_9$ et de $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, issu de la transformation de NaPO_3 monoclinique, le diagramme montre un déplacement de certaines raies par rapport aux diagrammes de référence, ce déplacement évoluant en fonction de la température. Ce changement pourrait s'expliquer par la formation d'un polyphosphate mixte de sodium et de potassium dans ce domaine de température. Le fait de faciliter les échanges ioniques et de modifier les intermédiaires réactifs par addition d'eau permettrait de former une phase unique au lieu du mélange biphasé obtenu lors de l'étude du mélange sec.

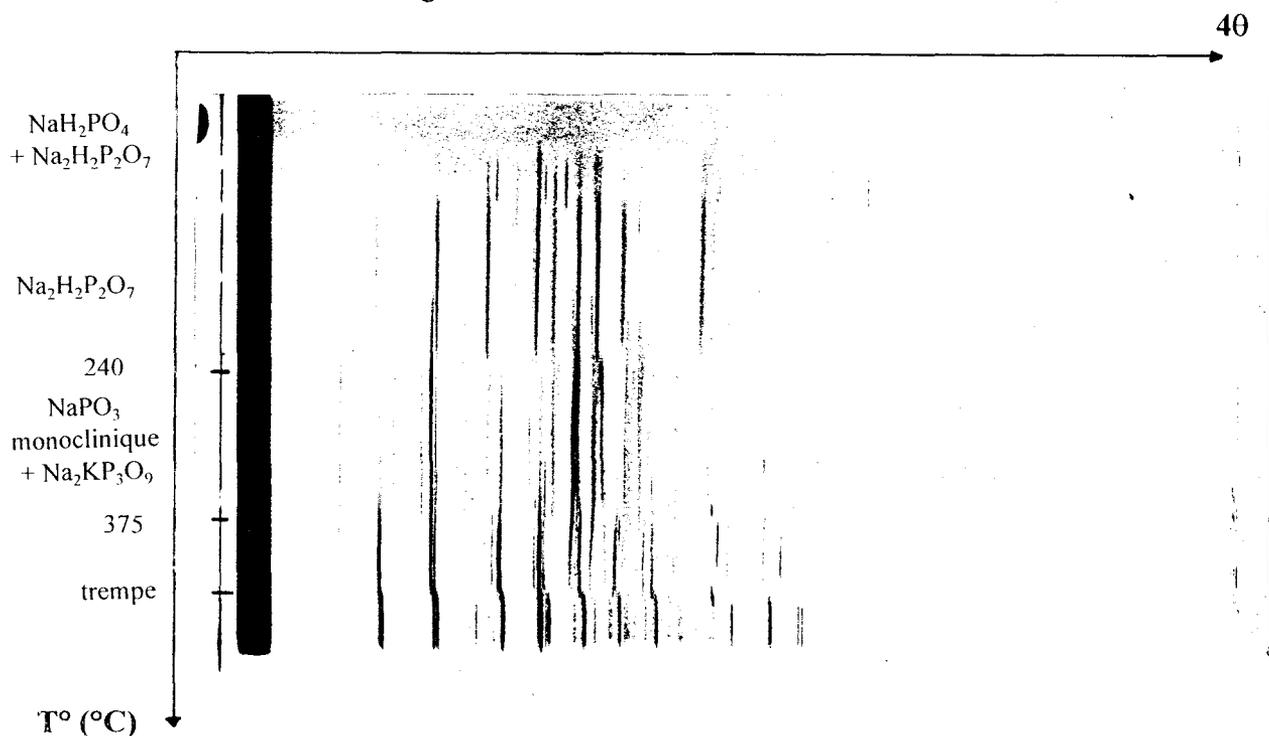


Figure II.19 : Thermodiffractogramme du mélange [sel de Graham + KH_2PO_4] en suspension dans l'eau

I.3 Résumé des caractéristiques principales des matières premières

Les magnésies utilisées possèdent un rapport $\frac{CaO}{SiO_2}$ équivalent à environ 0,5 et contiennent toutes de la monticellite, $CaMgSiO_4$. La magnésie 90 est caractérisée, en plus, par la présence de forstérite, Mg_2SiO_4 , et d'une phase spinelle, $MgAl_2O_4$.

Les phases intergranulaires du clinker de dolomie sont plus riches en calcium que celle de la magnésie. Elles apparaissent en diffraction X sous forme de Ca_3SiO_5 et de brownmillérite, $Ca(Al, Fe)_2O_5$.

Les sels de Graham sont constitués de chaînes polyphosphates à température ambiante. L'augmentation de la température entraîne la scission de ces chaînes et la formation de $Na_3P_3O_9$. Lorsque le sel de Graham est mélangé à l'eau, la température de formation de $Na_3P_3O_9$ est plus élevée car il se forme intermédiairement des ortho- et pyrophosphates ainsi qu'un autre polyphosphate, à chaînes longues, le sel de Madrell $NaPO_3$ -II. En présence de KH_2PO_4 et d'eau, au lieu de $Na_3P_3O_9$, il se forme un tripolyphosphate mixte de sodium et de potassium.

II. LES MATERIAUX DE GUNITAGE

II.1 Nature des phases haute température du produit de référence et de ses dérivés

La nature des phases formées à haute température a été déterminée par diffraction X après chauffage des matériaux.

II.1.1 Formulation

Le matériau de référence est composé de magnésie 90, de clinker de dolomie, de chaux éteinte, et des deux phosphates KH_2PO_4 et $(\text{NaPO}_3)_n$, introduits en tant que liant.

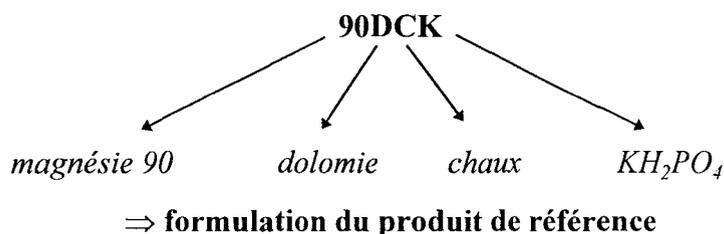
Les dérivés ont été formulés à partir du produit de référence dans le but de déterminer le rôle des matières premières réfractaires et de KH_2PO_4 sur la formation des phases à haute température (1200 à 1600°C). Tous contiennent du phosphate $(\text{NaPO}_3)_n$, liant, et de la magnésie. Les variations dans la formulation des matériaux ont été établies de la manière suivante :

- La magnésie est introduite sous forme de magnésie 90 "vrac", ou de magnésie 95 "sac". Elle peut également être, en partie, remplacée par de l'olivine (échantillon 90ØC).
- La chaux éteinte est parfois supprimée de la formulation (échantillons 90DK, 95DK, 90K, 95K).
- La dolomie est introduite en proportion intermédiaire dans l'échantillon 90D'CK. Dans d'autres échantillons (90CK, 95CK, 90K, 90ØC), elle est retirée de la formulation.
- L'échantillon 90DC ne contient pas de KH_2PO_4 . Dans ce cas, la composition en matières réfractaires est identique à celle du matériau de référence.

Remarque : Lorsqu'une matière première a été supprimée, les modifications de formulation ont été effectuées au profit de la magnésie.

La nomenclature des dérivés a été établie de telle sorte à rendre compte de leur formulation (tableau II.7). Le premier chiffre, 90 ou 95, désigne la qualité de la magnésie. Les lettres D, C, et K, représentent respectivement la dolomie, la chaux et le phosphate KH_2PO_4 . La présence de ces lettres dans le nom de l'échantillon signifie que la matière première correspondante est présente dans la formulation. Le signe moins qui se trouve en exposant dans le 90D⁻CK, indique que la dolomie est présente mais en proportion inférieure à celle du produit de référence. L'olivine est représentée par la lettre Ø.

Exemple :



Produits	magnésie 90	magnésie 95	olivine	dolomie	chaux	KH_2PO_4
90DCK	X			X	X	X
90DC	X			X	X	
95DCK		X		X	X	X
90DK	X			X		X
95DK		X		X		X
90D ⁻ CK	X			X	X	X
90CK	X				X	X
95CK		X			X	X
90K	X					X
95K		X				X
90ØC	X		X		X	

Tableau II.7 : Variation de la formulation des dérivés par rapport au produit de référence

Les compositions élémentaires calculées pour l'ensemble de ces matériaux sont regroupées dans le tableau 1 de l'annexe.

II.1.2 Préparation

Pour mettre en forme les échantillons, les matières premières sont mélangées dans un malaxeur de type Hobbart. Le mélange, additionné de 10% en masse d'eau, est ensuite coulé et vibré environ 30 sec. dans un moule de dimensions 40x40x160 mm³. Les barrettes sont démoulées 30 min. après coulage et préchauffées à 1200°C pendant 1 h pour éviter les risques d'éclatement. Elles sont refroidies puis à nouveau portées à haute température (1200, 1400, 1600°C) pendant un temps plus long (5 h). Le refroidissement a lieu dans le four, après arrêt du chauffage.

Les barrettes sont finalement broyées afin d'obtenir un échantillon pulvérulent, homogène. La nature des phases formées après traitement thermique a été principalement déterminée par diffraction des rayons X sur poudre. La composition chimique des principales phases identifiées ainsi que leur nom minéral, leurs caractéristiques cristallographiques, et le numéro de référence de la fiche PDF du JCPDS sont indiqués dans le tableau 2 de l'annexe.

II.1.3 Etude des phases formées à haute température

II.1.3.1 Le produit de référence

A 1200°C, l'échantillon est majoritairement constitué de périclase, MgO, apporté à la fois par la magnésie et par le clinker de dolomie. Les autres phases cristallisées sont l'oxyde de calcium, CaO, et l'oxyde de calcium hydraté, Ca(OH)₂. La forstérite, Mg₂SiO₄, apparaît également très souvent après chauffage du matériau à 1200°C, mais sa présence n'est pas systématique. A cette température, le liant phosphate a réagi pour former de la silicorhénanite

haute température, $\alpha\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, ($\alpha\text{-SR}$). D'après la bibliographie (55), ce composé appartient à la solution solide de formule structurale $(^{\text{VI}}\text{Ca})(^{\text{X}}\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})(^{\text{IV}}\text{Si}_x\text{P}_{1-x})(^{\text{V}}\text{O}_4)$, du diagramme binaire $\text{NaCaPO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$.

La composition en phases mineures du matériau de gunitage évolue avec la température de chauffage : au dessus de 1200°C , la forstérite Mg_2SiO_4 disparaît et la proportion de CaO diminue au profit de la formation du silicophosphate dont la teneur augmente avec la température (figure II.20).

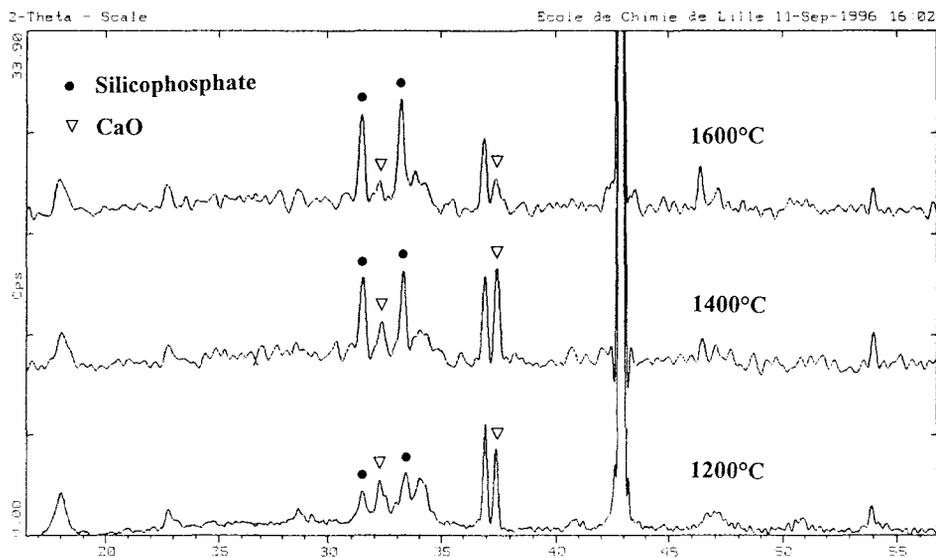


Figure II.20 : Diagrammes de diffraction X du matériau de référence en fonction de la température de traitement thermique

II.1.3.2 Les dérivés

Tous les dérivés du produit de référence contiennent du périclase, MgO , mais la nature cristalline et la proportion des autres phases sont variables.

Les résultats d'analyses par diffraction X en fonction de la température de chauffage et de la formulation sont regroupées dans le tableau II.8. Ils nous ont permis de définir trois catégories d'échantillons.

Les matériaux contenant de la dolomie (échantillons 90DCK, 90DC, 95DCK, 90DK, 95DK et 90D'CK) sont regroupés dans la première catégorie. Ils sont caractérisés, après traitement thermique, par la présence d'oxyde de calcium, CaO, et de silicorhénanite.

La proportion de silicorhénanite augmente avec la température de chauffage en consommant le calcium de la dolomie. En effet,

- l'augmentation de la teneur en silicorhénanite, est systématiquement accompagnée d'une diminution de la proportion en CaO,
- la disparition de l'oxyde de calcium est complète, à 1600°C, dans l'échantillon 90D'CK contenant moins de dolomie.

La température de formation du silicophosphate est plus élevée (1400°C, au lieu de 1200°C) en absence de chaux (échantillons 90DK, 95DK, 90K, 95K), ou de KH_2PO_4 (90DC).

Dans cette première catégorie de matériaux, la présence de forstérite, Mg_2SiO_4 , à 1200°C, est associée à la magnésie 90 dont elle constitue une des phases intergranulaires (chapitre II, paragraphe I.1.1) : en substituant la magnésie 90 par la magnésie 95, la forstérite n'apparaît plus à 1200°C.

La seconde catégorie est définie par les matériaux dont la formulation est exempte de dolomie (échantillons 90CK, 95CK, 90K et 95K). Quelle que soit la température de chauffage, ces composés contiennent de la forstérite, Mg_2SiO_4 , et une phase phosphate. La nature et la proportion des phases phosphates observées sont variables. Selon les échantillons, on identifie $NaCaPO_4$ (rhénanite) (56), $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ (57), la brianite, $Na_2CaMg(PO_4)_2$, ou encore les phosphates $Mg(PO_4)_2$, $Ca_9MgNa(PO_4)_7$, et $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$. La présence de $NaCaPO_4$ est souvent corrélée à celle de $Na_3Ca_6(PO_4)_5$.

Parmi les échantillons de la seconde catégorie, seul 90CK, préparé à partir de magnésie 90, de chaux et du mélange de phosphates $[(NaPO_3)_n + KH_2PO_4]$, a une composition relativement stable, caractérisée par la présence de MgO , Mg_2SiO_4 , et $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ (figure II.21).

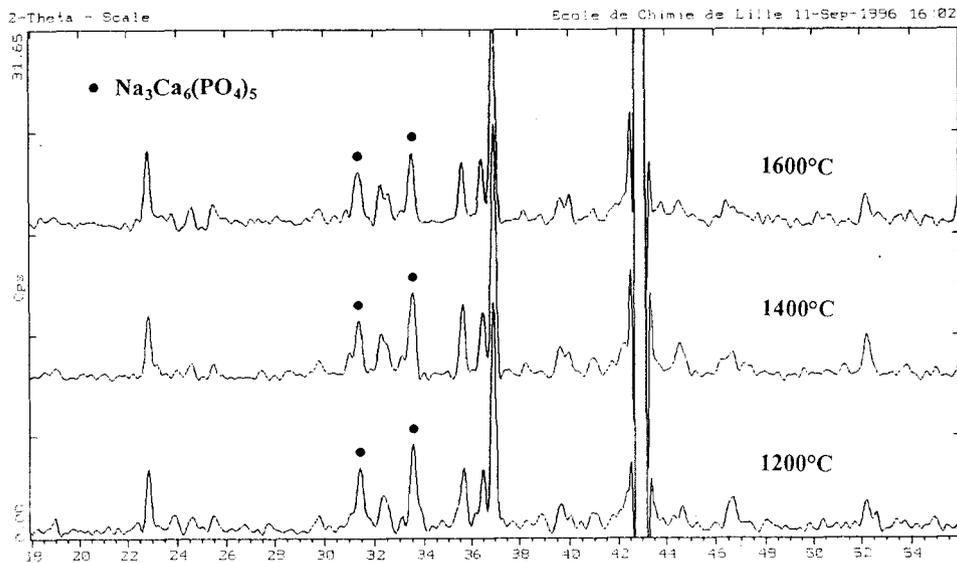


Figure II.21 : Diagrammes de diffraction X du 90CK aux différentes températures de chauffage

Dans les trois autres échantillons (95CK, 90K et 95K) de cette catégorie, la nature du phosphate évolue avec la température : $Na_2CaMg(PO_4)_2$ se forme, de préférence, après

chauffage à 1200 et 1400°C, alors que $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ apparaît plutôt après chauffage à 1600°C.

Dans cette catégorie de matériau, la forstérite se forme à toutes les températures, quelle que soit la magnésie utilisée. Elle correspondrait donc à un produit de réaction formé suite au traitement thermique. Le calcium étant systématiquement associé au phosphore (voir phases phosphates tableau II.8), l'apparition de forstérite, Mg_2SiO_4 , peut s'expliquer par la formation d'eutectique aux joints de grains conduisant, dans un premier temps, à la fusion de CaMgSiO_4 intergranulaire de la magnésie puis à la réaction du calcium avec le phosphore et à la formation de forstérite.

De l'ensemble des dérivés analysés, l'échantillon 900C est le seul à contenir deux phases majeures, le périclase, MgO , et la forstérite, Mg_2SiO_4 , c'est pourquoi nous l'avons classé dans une troisième catégorie de matériaux. Une autre phase, que nous ne sommes pas parvenus à identifier, apparaît sur le diagramme de diffraction du 900C précuit à $1200^{\circ}C$. Elle a tendance à disparaître lorsque la température de chauffage augmente, alors que, parallèlement se forme un spinelle (signalé sur le diagramme de diffraction, figure II.22, par sa raie de plus forte intensité).

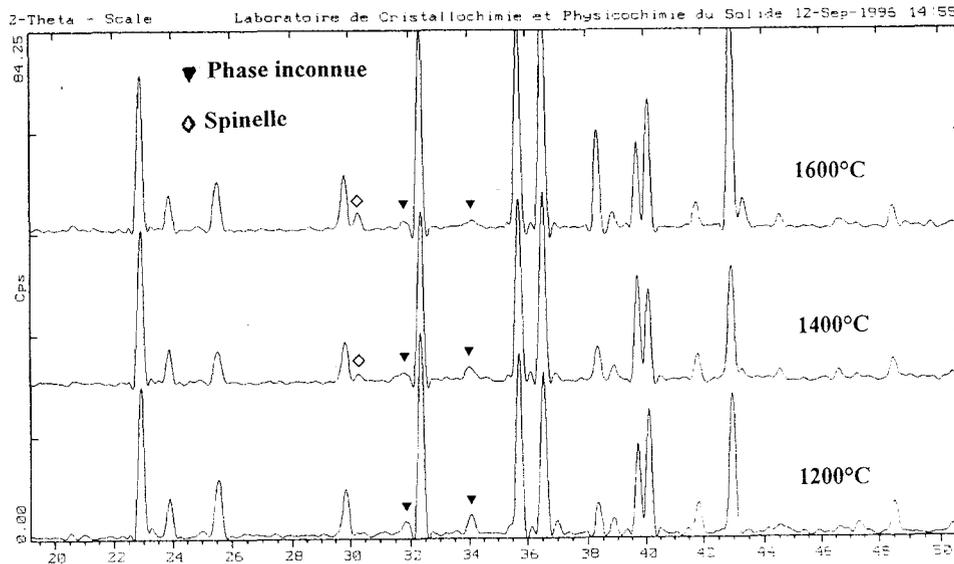


Figure II.22 : Diagramme de diffraction X du matériau 900C précuit à 1200, 1400 et $1600^{\circ}C$.

II.1.3.3 Résumé de la nature des phases présentes, après traitement thermique, en fonction de la formulation

La présence de dolomie entraîne la formation d'un silicophosphate, la silicorhénanite de formule $Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$, à haute température.

Ce silicophosphate est remplacé par un silicate, Mg_2SiO_4 , et un phosphate de composition variable dans les matériaux ne contenant pas de dolomie.

La présence d'olivine se traduit par la formation d'une proportion de forstérite, Mg_2SiO_4 , importante.

L'utilisation d'une magnésie plus pure, ou d'un mélange $[(NaPO_3)_n + KH_2PO_4]$ au lieu de $(NaPO_3)_n$, ne modifie pas la nature des phases formées, à haute température, au sein d'une même catégorie de matériaux. Dans la suite de l'étude, KH_2PO_4 a donc été supprimé de la formulation, et seule la magnésie 90 a été utilisée.

II.2 Etude des caractéristiques mécaniques

L'étude de la nature des phases haute température en fonction de la formulation ayant permis de définir trois catégories de produits, l'étude des caractéristiques mécaniques a été menée sur un échantillon de chacune d'entre elles. Elle a pour objectif de déterminer l'évolution des caractéristiques à froid, après chauffage, en fonction du traitement thermique, ainsi qu'à chaud, et de comparer les valeurs obtenues en fonction de la formulation et de la nature des phases cristallines présentes.

II.2.1 Formulation et phases haute température des matériaux choisis

Tous les matériaux étudiés sont à liaison phosphate. Le mélange $[(\text{NaPO}_3)_n + \text{KH}_2\text{PO}_4]$ ayant été remplacé par $(\text{NaPO}_3)_n$ seul, l'étude des propriétés mécaniques a été réalisée sur l'échantillon de composition la plus proche du produit de référence : le 90DC (catégorie 1). Ce matériau est caractérisé, en plus de MgO et CaO, par la présence de $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, après traitement thermique.

Le 90C a été choisi en remplacement du 90CK, remarquable parmi les échantillons de la seconde catégorie, pour la stabilité des phases en présence (Mg_2SiO_4 , $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$) lorsque la température augmente.

Le choix du 90ØC a été déterminé par l'originalité de la proportion relative de ces phases, à haute température : produit à base d'olivine, il possède une forte teneur en Mg_2SiO_4 (troisième catégorie).

II.2.2 Mesures des caractéristiques mécaniques

Les résistances à la rupture et à la compression, la densité, la porosité ouverte et la variation permanente de dimensions ont été mesurées sur les barrettes refroidies.

Elles ont été déterminées en fonction de la température (800, 1000, 1200, 1400, 1600, et 1700°C), du nombre de cycles thermiques (1, 3 et 5 cycles 1200↔1600°C), et du temps de chauffage (5h et 24h, à 1600°C). Chaque valeur résulte de la moyenne de trois essais.

Les mesures en affaissement sous charge, de dilatation thermique ainsi que les tests de résistances à la rupture in-situ, à chaud, ont été menés au Laboratoire de Réfractaires et Matériaux Céramiques de Houdemont (Lorraine).

Les méthodes et conditions de mesure de l'ensemble des caractéristiques mécaniques sont décrites dans la première partie de l'annexe concernant les méthodes de caractérisation.

II.2.3 Etude de la relation entre les caractéristiques mécaniques à froid et la nature des phases formées

II.2.3.1 Etude en fonction de la température de chauffage

Les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau 3 de l'annexe.

La figure II.23 représente la résistance à la compression des échantillons en fonction de la température. Le comportement du 90ØC varie peu avec la température. Ce matériau est plus performant que le 90DC et le 90C jusqu'à 1200°C. Au delà, le classement s'inverse car la résistance du 90DC et du 90C augmente avec la température de chauffage. La résistance du 90C évolue, cependant, plus lentement que celle du 90DC : la différence entre les deux échantillons, déjà sensible à 1600°C, s'accroît fortement à 1700°C, température à laquelle le 90DC est 4 fois plus résistant que le 90C, et 40 fois plus que le 90ØC.

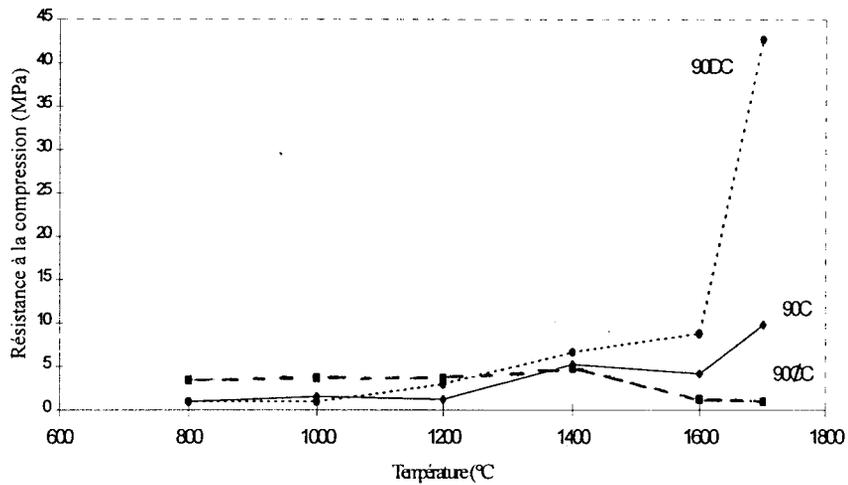


Figure II.23 : Résistance à la compression en fonction de la température de chauffage

L'évolution de la résistance à la rupture (figure II.24) des trois échantillons est identique à celle de la résistance à la compression. A haute température, le classement des performances est identique au précédent : 90DC >> 90C > 90ØC.

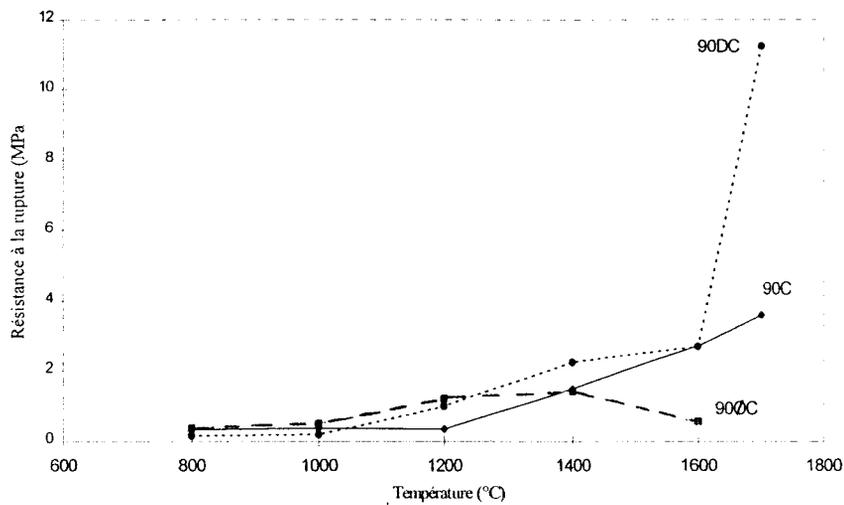


Figure II.24 : Résistance à la rupture en fonction de la température de chauffage

L'évolution de la densité apparente est associée au frittage des échantillons. Selon les matériaux, ce dernier a lieu, soit par diffusion aux joints de grains, soit par l'intermédiaire de la formation d'une phase liquide intergranulaire (58, 59).

L'évolution de la densité des matériaux (figure II.25) rend compte de celle de leurs caractéristiques mécaniques. La masse volumique du 90ØC ne varie quasiment pas avec la température de chauffage, à l'inverse de celles du 90DC et du 90C qui augmentent à partir de 1400°C. L'augmentation de la densité du 90C est linéaire entre 1400 et 1700°C, alors que l'évolution du 90DC est exponentielle. Notons, par ailleurs, que la masse volumique du 90C est supérieure à celle du 90DC entre 1400 et 1600°C, alors que ses caractéristiques mécaniques sont inférieures dans ce domaine de température.

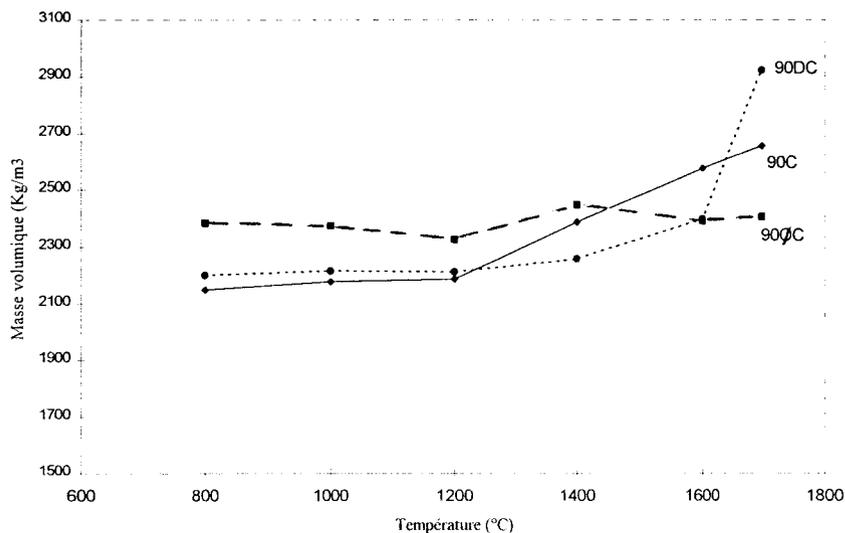


Figure II.25 : Masse volumique apparente en fonction de la température de chauffage

La densification du 90DC et du 90C, à haute température, se traduit par la diminution de la porosité ouverte (figure II.26). Généralement, la densification est également associée à l'augmentation de la taille des grains et des pores internes du matériau. On constate, en effet, que le maximum de la distribution de la taille de pores du 90DC se situe entre 26 et 33 μm ,

après traitement thermique à 1400°C, et entre 80 et 124 μm, lorsque l'échantillon a été chauffé à 1700°C (figure II.27a et II.27b).

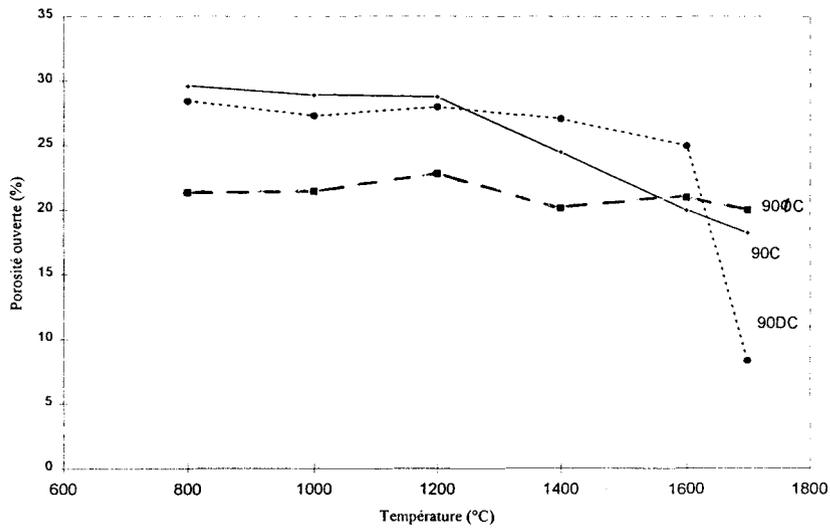


Figure II.26 : Porosité en fonction de la température de chauffage

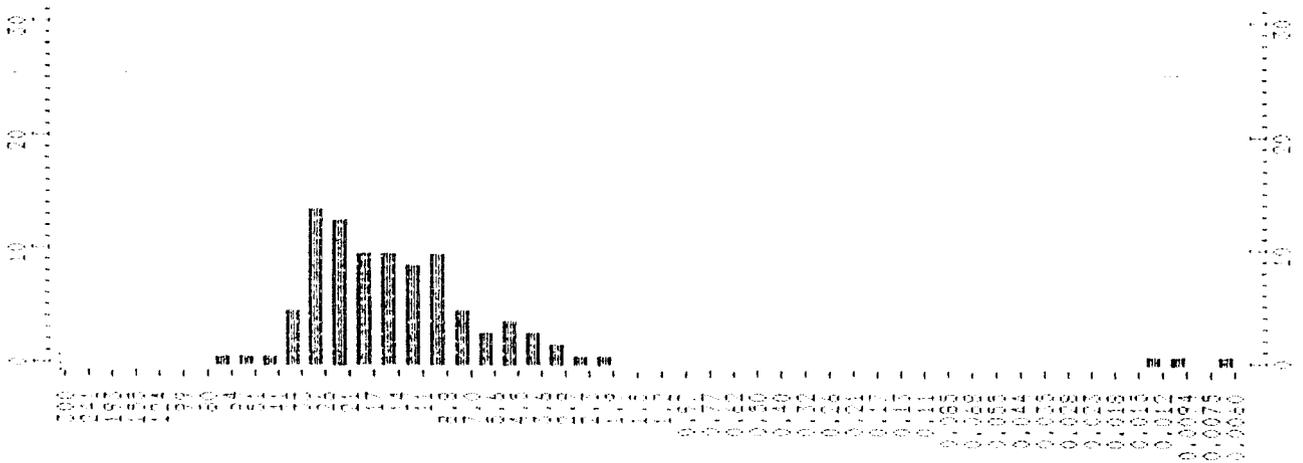


Figure II.27a : Histogramme de la porosité relative du 90DC porté à 1400°C

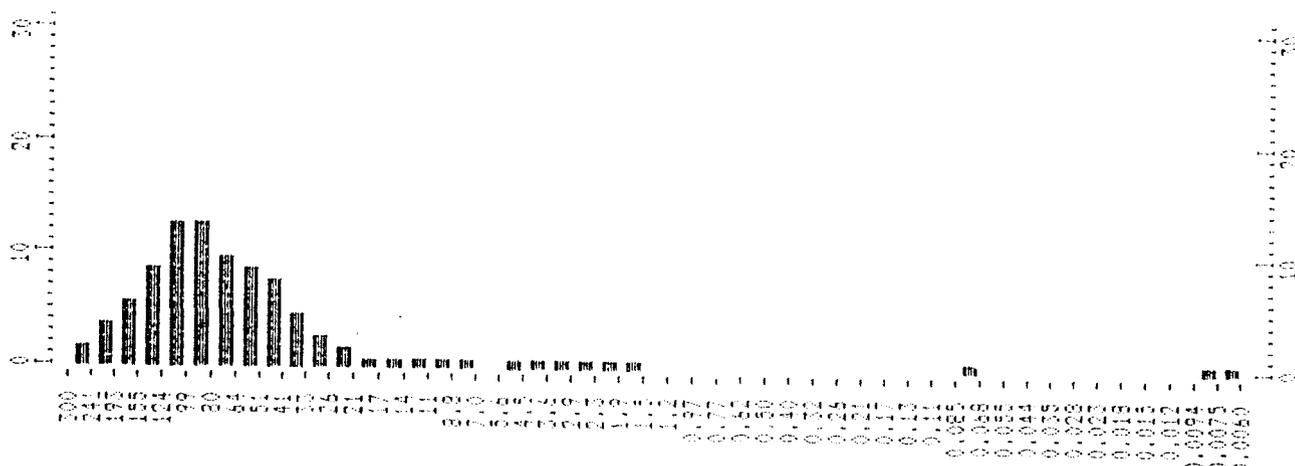


Figure II.27b : Histogramme de la porosité relative du 90DC porté à 1700°C

Les courbes de variation permanente de dimension des échantillons sont présentées figure II.28. Le volume du 90DC est stable ($\pm 1\%$) jusqu'à 1600°C mais son retrait devient très important (-6,4%) à 1700°C.

Le volume du 90C varie peu jusqu'à 1200°C. Au delà de cette température, le retrait est de l'ordre de 2%, quelle que soit la température de chauffage.

La variation volumique de l'échantillon 90ØC est relativement faible ($\pm 1\%$) sur toute la gamme de température, excepté à 1200°C (-2,49%).

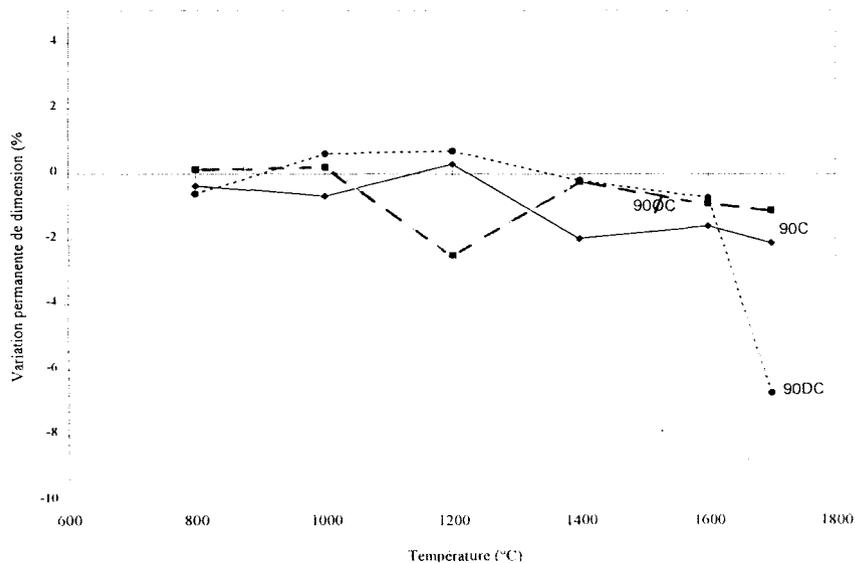


Figure II.28 : Variation permanente de dimension de fonction de la température de chauffage

Les matériaux testés ont été analysés par diffraction X dans le but de déterminer l'évolution de la nature des phases sous l'effet du chauffage à 1700°C et d'associer les performances des matériaux, à haute température (1600-1700°C), aux éventuelles modifications de la nature des phases en présence.

Le comportement du 90DC est corrélé à la formation du silicophosphate α -SR dont la proportion relative augmente avec la température de chauffage. Après traitement à 1700°C, l'oxyde de calcium a quasiment disparu du diagramme de diffraction réalisé à température ambiante (il reste un peu de CaO réhydraté en $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (figure II.29).

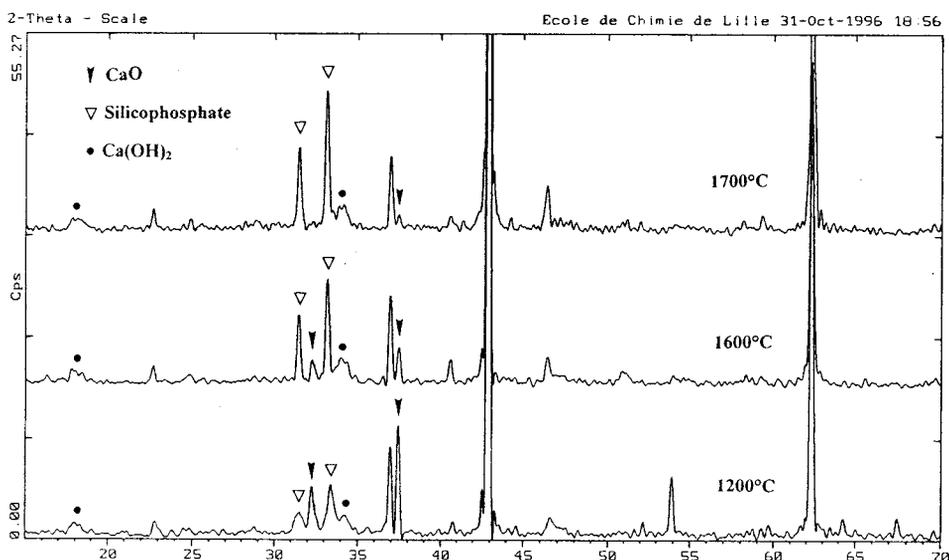


Figure II.29 : Diagramme de diffraction X du 90DC après chauffage à 1200, 1600 et 1700°C

Bien que les caractéristiques mécaniques du 90DC soient relativement stables, elles s'accompagnent de la disparition des raies de la phase non identifiée par diffraction X. Cette diminution de l'intensité des raies caractéristiques est très sensible entre 1200 et 1600°C. Après traitement thermique à 1700°C, cette phase a totalement disparu (figure II.30).

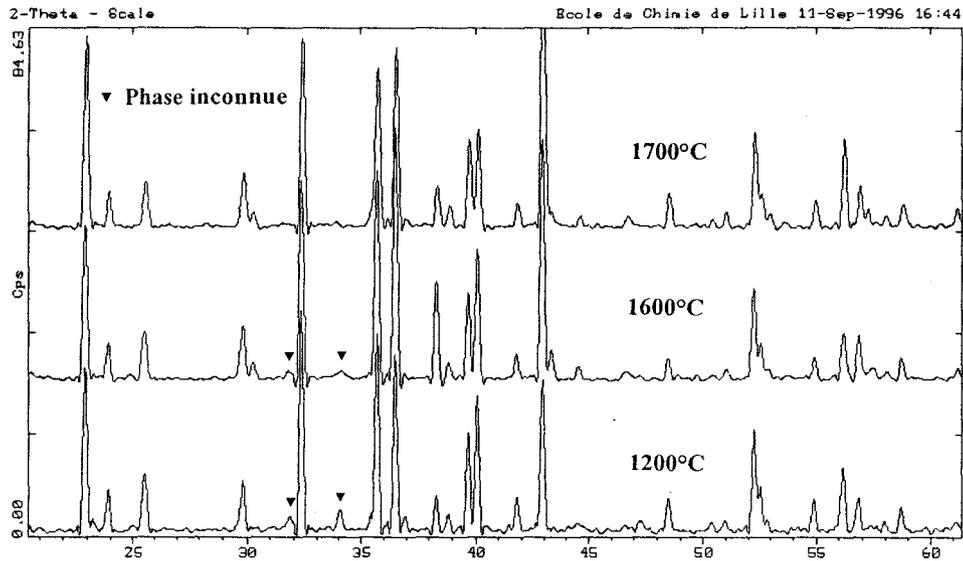


Figure II.30 : Diagrammes de diffraction X du 90°C après chauffage à 1200, 1600 et 1700°C

Il est difficile d'associer l'évolution des propriétés mécaniques du 90C à celle de son diagramme de diffraction. A haute température (1600, 1700°C), $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ a tendance à se décomposer en NaCaPO_4 (figure II.31), sans conséquence apparente sur les valeurs des résistances à la rupture et à la compression qui continuent d'augmenter dans cette gamme de température.

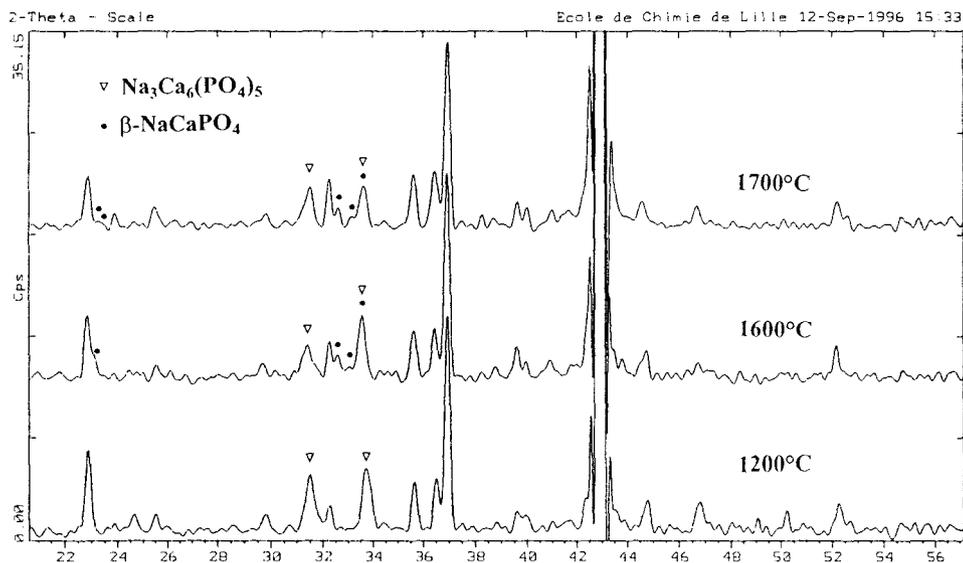


Figure II.31 : Diagrammes de diffraction X du 90C après chauffage à 1200 1600 et 1700°C

Etant donné les différences obtenues entre les caractéristiques après chauffage à 1700°C, une deuxième série d'échantillons de 90DC et de 90C a été portée à cette température. Les mesures des propriétés mécaniques, ainsi que les analyses par diffraction X ont été renouvelées. Les caractéristiques mécaniques sont comparées à celle obtenues pour les premières barrettes après chauffage à 1700°C (figure II.32).

La diminution des valeurs de porosité montre que les échantillons sont plus frittés que la première fois.

Les valeurs des résistances à la rupture et à la compression du 90DC sont, là encore, beaucoup plus élevées que celles du 90C. Son retrait est moins important qu'à l'issue du traitement thermique des premières barrettes. Celui du 90C a augmenté, comme ses valeurs des résistances qui ont doublé.

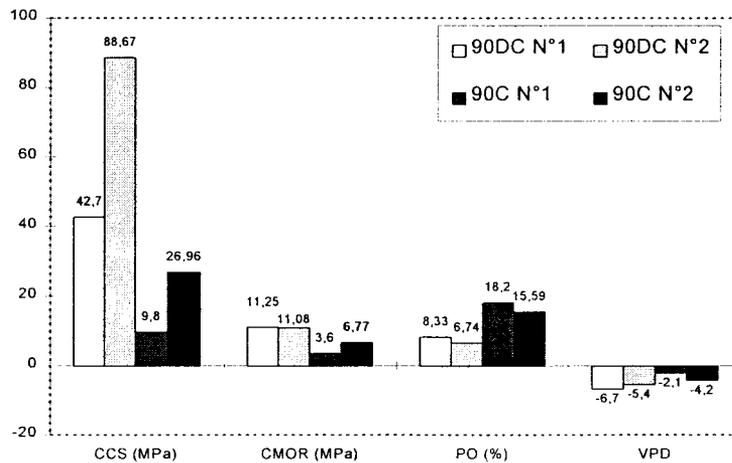


Figure II.32 : Comparaison des caractéristiques mécaniques des 90DC et 90C portés à 1700°C

Les diagrammes de diffraction diffèrent de ceux obtenus avec les premières barrettes : il reste une proportion de CaO assez importante dans le 90DC et le phosphate $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ du 90C a disparu. A la place, il s'est formé du $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$ (figure II.33).

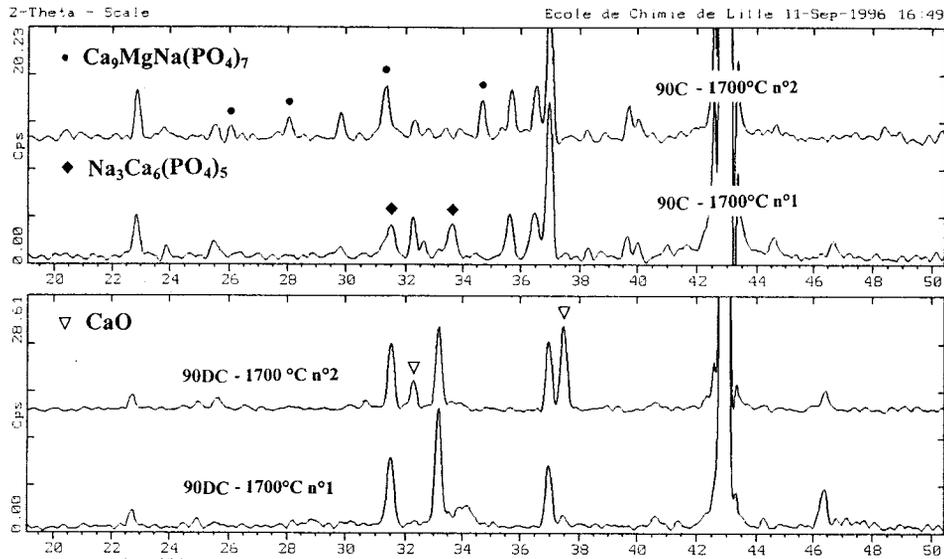


Figure II.33 : Diagrammes de diffraction du 90DC et du 90C portés à 1700°C

• Résumé de l'évolution des caractéristiques mécaniques, à froid, en fonction de la température de chauffage

- Le 90ØC est plus performant que les deux autres échantillons entre 800 et 1200°C. A plus haute température, la phase non identifiée par diffraction X disparaît.
- Les caractéristiques du 90C et du 90DC sont relativement proches jusqu'à 1600°C, sauf en ce qui concerne le retrait, plus important pour le 90C.
- A 1700°C, le 90DC devient beaucoup plus performant. L'amélioration des caractéristiques mécaniques de l'échantillon, à cette température, est associée à l'augmentation de la teneur en silicophosphate formé, mais également à un retrait très important. Le chauffage à 1700°C se traduit, dans le 90C, par l'apparition d'une nouvelle phase phosphate (NaCaPO_4 ou $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$). Il semble donc que $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ se décompose à haute température, à moins que sa présence, dans le matériau refroidi, ne soit due à la transformation d'une phase phosphate haute température au moment du refroidissement.

II.2.3.2 Etude en fonction du nombre de cycles thermiques

Le produit de gunitage appliqué dans le convertisseur subit des contraintes thermiques importantes que nous avons tenté de reproduire par des cycles de chauffage de 1200 à 1600°C, comportant un palier d'une heure à chaque température.

De manière générale, l'évolution des caractéristiques mécaniques des échantillons en fonction du nombre de cycles thermiques est à peu près identique à celle obtenue en fonction de la température.

Les valeurs de résistances du 90ØC sont inférieures à celle du 90DC et du 90C dès la première montée à 1600°C. L'écart s'accroît ensuite avec le nombre de cycles. La résistance à la compression du 90ØC évolue peu, à l'inverse de celle des deux autres échantillons (figure II.34).

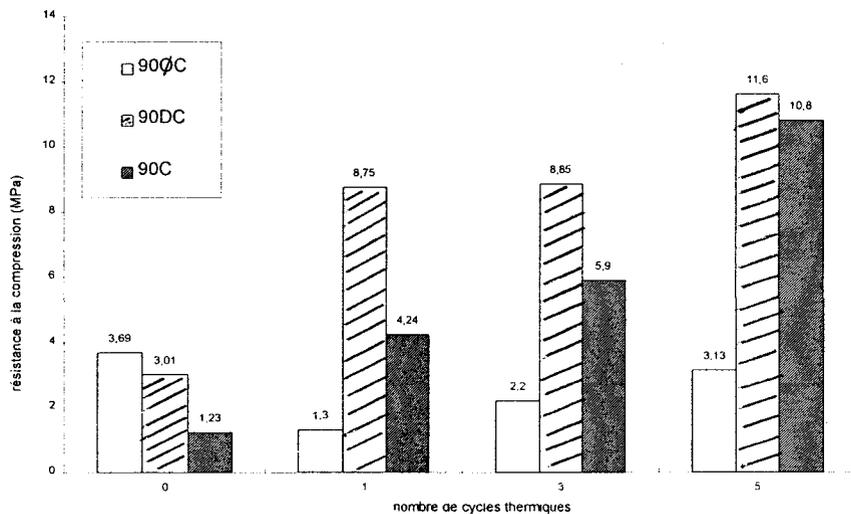


Figure II.34 : Evolution de la résistance à la compression, à froid, des échantillons en fonction du nombre de cycles thermiques

La résistance à la compression du 90DC et du 90C augmente avec le nombre de cycles mais l'évolution de leur résistance à la rupture diffère : celle du 90DC est maximale après cinq

cycles thermiques, alors que la valeur de la résistance à la rupture du 90C augmente jusqu'à trois cycles mais diminue ensuite (figure II.35).

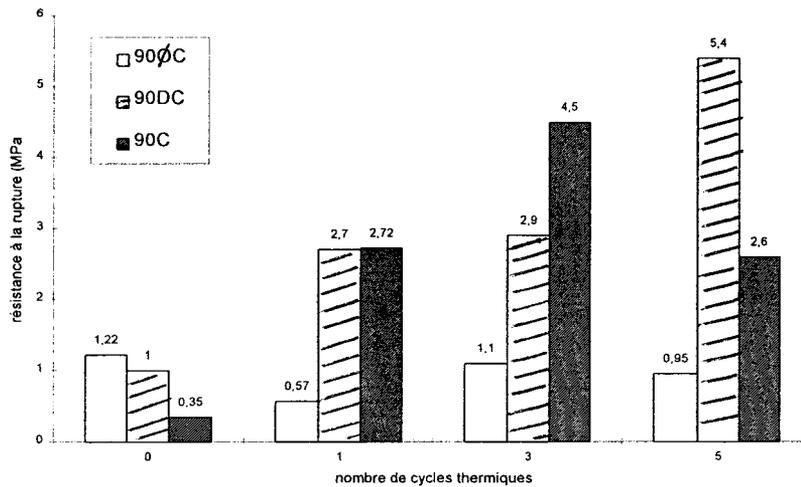


Figure II.35 : Evolution de la résistance à la rupture, à froid, des échantillons, en fonction du nombre de cycles thermiques

L'évolution de la résistance mécanique des matériaux est indépendante de la masse volumique. Dans le 90ØC, le maximum de densité, obtenu au bout de trois cycles thermiques, se traduit par la diminution de la porosité et par un retrait plus important, mais n'augmente pas sensiblement les valeurs de résistance. Dans les échantillons 90DC, et 90C, la masse volumique diminue entre le premier et le cinquième cycle, sans affecter la résistance et le retrait de ces échantillons (figures II.36 et II.37).

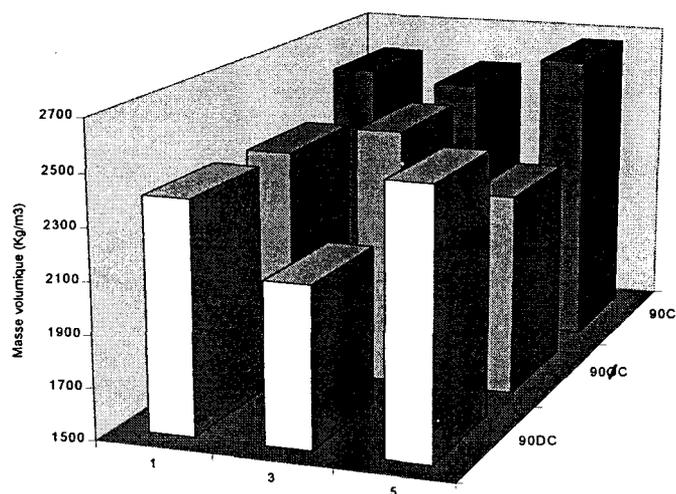


Figure II.36 : Masses volumiques des échantillons en fonction du nombre de cycles thermiques

La variation de volume des échantillons est plus prononcée à partir de trois cycles : celle du 90C est la plus importante quel que soit le nombre de cycle (figure II.37).

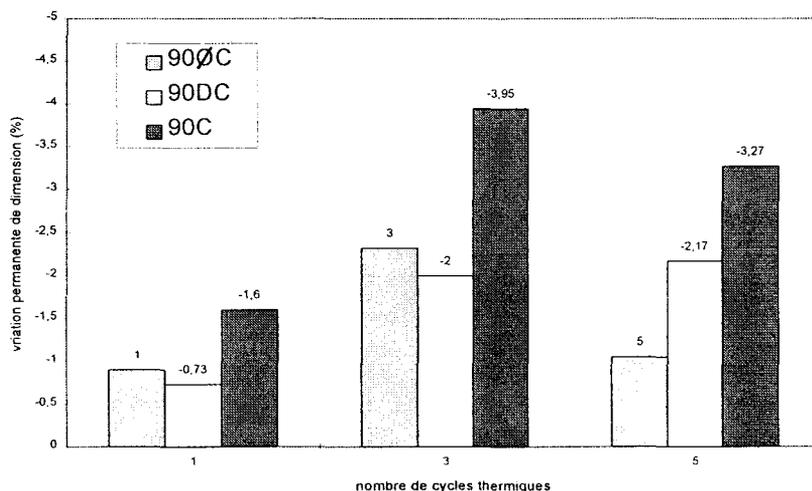


Figure II.37 : Variation de dimension des échantillons en fonction du nombre de cycles thermiques

La nature des phases présentes dans le 90DC est stable : MgO, CaO et $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$. Après 5 cycles, le calcium apparaît plutôt sous forme de CaO que de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ car le CaO s'hydrate alors moins facilement, sans doute à cause de l'évolution granulométrique.

Les phases présentes dans le 90ØC ne sont pas modifiées par l'augmentation du nombre de cycles thermiques. Seule la proportion de Mg_2SiO_4 diminue après 5 cycles.

La quantité de $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ dans le 90C augmente jusqu'à 3 cycles. Le phosphate se décompose ensuite partiellement en $\beta-NaCaPO_4$, phénomène déjà observé après traitement thermique à 1600 et 1700°C. En cycles thermiques, la décomposition de $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ est associée à la dégradation de la résistance à la rupture, alors qu'elle n'affectait pas les caractéristiques mécaniques des échantillons portés à 1600 et 1700°C et refroidis.

• *En résumé*

- Les conséquences des cycles thermiques sur les caractéristiques mécaniques, à froid, des échantillons sont à peu près identiques à celle d'une augmentation de la température de chauffage.
- Le 90ØC évolue peu, alors que les performances du 90DC augmentent avec le nombre de cycles. Là encore, le 90DC présente une stabilité volumique supérieure à celle du 90C.
- Dans le 90C, une nouvelle phase phosphate, la rhénanite, $\beta-NaCaPO_4$, se forme en plus de $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ au bout de trois cycles thermiques. La formation de rhénanite s'accompagne d'une diminution de la résistance à la rupture de cet échantillon.

Afin de vérifier l'origine de la formation de la rhénanite (produit de décomposition de $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ ou, au contraire, phase phosphate haute température formant du $Na_3Ca_6(PO_4)_5$ au refroidissement), le temps de chauffage, à 1600°C, a été prolongé à 24h.

II.2.3.3 Etude en fonction du temps de maintien à 1600°C

Le 90DC et le 90C ont été chauffés pendant 5h et 24h à 1600°C puis caractérisés par diffraction X et testés mécaniquement.

Après 5h comme après 24h de traitement thermique, la résistance à la rupture et la stabilité volumique du 90DC sont plus élevées que celles du 90C (figure II.38).

Les caractéristiques mécaniques du 90DC varient peu avec le temps de chauffage. Par contre, les valeurs des caractéristiques du 90C tendent vers celles d'un échantillon porté 1700°C et refroidi (figure II.38).

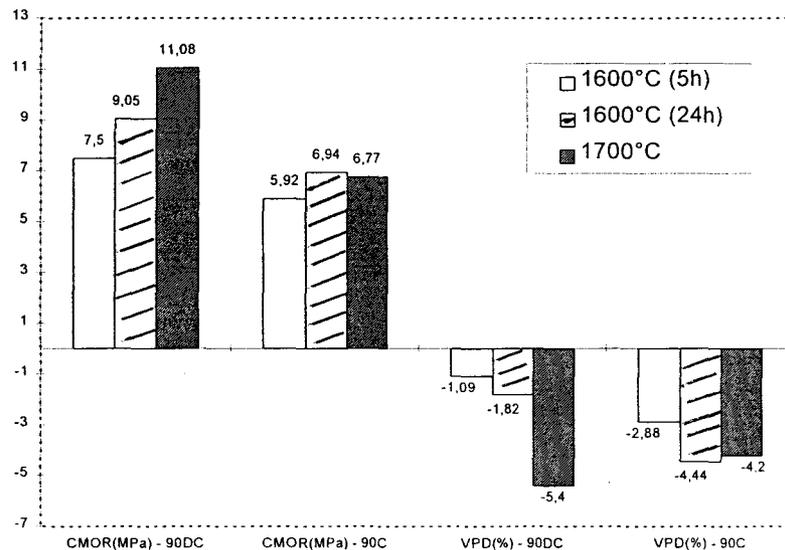


Figure II.38 : Comparaison des caractéristiques mécaniques des échantillons 90C et 90DC, chauffés 5h et 24h à 1600°C, et 5h à 1700°C

En analyse par diffraction X, l'augmentation du temps de chauffage se traduit, dans le 90DC, par une légère augmentation de la proportion de silicorhénanite et de CaO.

Dans le 90C, les résultats n'ont permis de privilégier aucune de nos hypothèses de départ. La nature des phases présentes, au bout de 5h, temps de chauffage habituel, diffère de celles

obtenues dans l'étude initiale. On identifie la rhénanite $\beta\text{-NaCaPO}_4$, sans que $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ ne se soit formé, et une solution solide de Mg_2SiO_4 dont les positions et intensités des raies ne correspondent pas à la forstérite de référence.

Après 24h, on retrouve les raies caractéristiques de Mg_2SiO_4 . Le phosphate a disparu mais il s'est formé une nouvelle phase que nous n'avons pu identifier ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$?).

Dans tous les cas, ces résultats soulignent l'instabilité des phases phosphates du 90C à haute température. De plus, ils montrent que la nature des phases du 90C est particulièrement sensible aux variations de composition de la matière première industrielle.

II.2.3.4 Etude en fonction de l'apport en calcium

Comme nous venons de le voir dans les paragraphes précédents, le 90DC présente une bonne stabilité volumique jusqu'à 1600°C , par contre, à 1700°C , le retrait devient très important, ce qui est associé en diffraction X à une disparition plus ou moins complète de CaO.

Nous avons donc comparé la variation de dimension du 90DC à celle de deux autres matériaux contenant également de la silicorhénanite après traitement thermique à 1600°C , mais au sein desquels nous avons fait varier :

- la teneur en calcium (afin qu'il n'en reste pas, ou peu, après traitement thermique),
- la nature de l'apport calcique majeur (dolomie dans le 90DC et chaux éteinte dans le 90C⁺).

Les variations de dimension des échantillons préalablement chauffés à 1200 et 1600°C ont été mesurées et comparées à celles du 90DC (figure II.39).

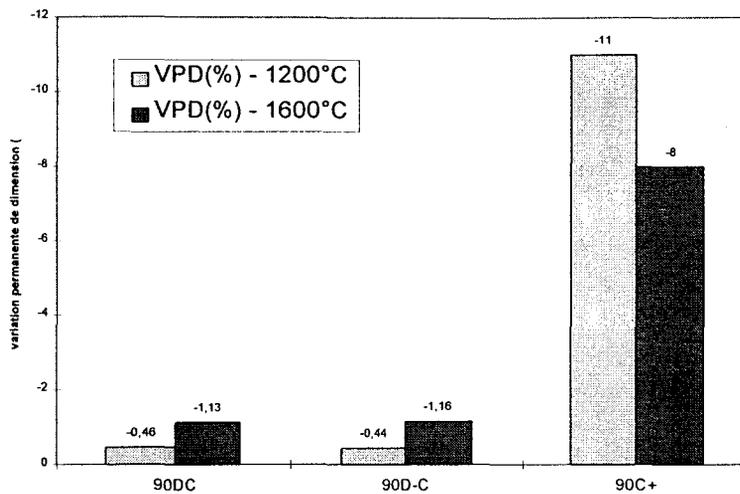


Figure II.39 : Variation permanente de dimension des échantillons 90DC, 90D⁻C, et 90C⁺, portés à 1200 et 1600°C, puis refroidis

Le retrait de l'échantillon 90C⁺ est plus important que celui du 90D⁻C. Cette variation de volume est associée à la formation de silicorhénanite mais la présence de dolomie permet de la limiter.

De plus, le fait que la variation du volume du 90D⁻C soit du même ordre de grandeur que celle du 90DC, alors qu'à 1600°C il ne contient déjà quasiment plus de CaO, montre que le retrait du 90DC chauffé à 1700°C est plutôt dû au frittage de la dolomie ou de l'échantillon, à cette température, qu'à la disparition de l'oxyde de calcium.

II.2.4 Caractéristiques mécaniques à chaud

II.2.4.1 Tests en affaissement

Les résultats sont regroupés dans le tableau II.9.

Le 90ØC et le 90C se déforment beaucoup plus que le 90DC, ce qui est en faveur de la présence de phases visqueuses ou liquides, naturellement non visibles par diffraction X, dans ces matériaux à haute température.

<i>Produit de gunitage</i>	<i>Déformation (%)</i>	
	essai 1	essai 2
90DC	3,75	1,25
90C	7,5	6,25
90ØC	6,25	6,25

Tableau II.9 : Déformation des échantillons après chauffage sur des plots à 1600°C

Les analyses par diffraction X réalisées après le test en affaissement, montrent que les phases présentes dans le 90DC, et le 90ØC correspondent à celles habituellement formées dans ces matériaux chauffés à 1600°C. Dans le 90C, le phosphate se trouve sous forme $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$.

II.2.4.2 Mesures de dilatation thermique

Les courbes de dilatation thermique des trois échantillons en fonction de la température sont présentées figure II.40. Dans tous les cas, l'augmentation de la température se traduit d'abord par une augmentation du volume, matérialisée par le gonflement des éprouvettes. A plus haute température, un palier, plus ou moins long, marque le début du retrait qui s'effectue à vitesse variable selon les matériaux.

Le volume du 90ØC varie moins lors de la montée en température que celui des deux autres matériaux. Entre 1200 et 1350°C, notamment, le volume du 90ØC reste stable alors que le 90C et le 90DC continuent de se dilater (figure II.40).

La température de début de retrait du 90ØC comme du 90C est d'environ 1300°C. Celle du 90DC est un peu plus élevée ($\approx 1400^\circ\text{C}$).

La courbe de dilatation du 90C est marquée par un faible temps de palier qui montre que la vitesse de retrait de cet échantillon est beaucoup plus rapide que celle du 90DC et du 90ØC.

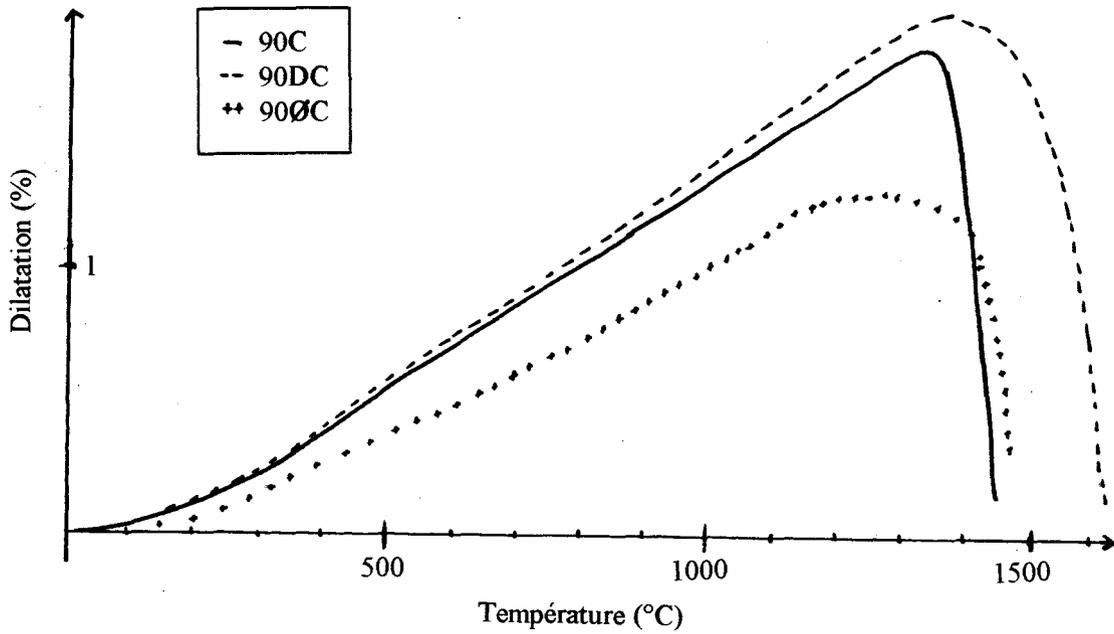


Figure II.40 : Courbes de dilatation thermiques du 90DC, du 90C et du 90ØC en fonction de la température

II.2.4.3 Mesures d'affaissement sous charges

Les tests d'affaissement sous charge ont été réalisés après chauffage des éprouvettes à 1600°C afin de s'affranchir du frittage sous charge. Les résultats sont résumés dans le tableau II.10.

Echantillon	Températures (°C)			
	T ₀	T _{0,5%}	T _{2%}	T _{5%}
90DC	1260	1410	1520	1575
90C	1335	1375	1380	1385
90ØC	1270	1450	rupture à 1550°C	

Tableau II.10 : Mesures d'affaissement sous charges des échantillons chauffés à 1600°C

Les échantillons 90DC et 90ØC commencent à s'affaisser entre 1260 et 1270°C.

L'affaissement du 90C débute à température plus élevée (T₀=1335°C). Il s'effectue plus rapidement (T_{5%}-T₀=50°C) que celui du 90DC (T_{5%}-T₀=315°C).

Le 90ØC s'affaisse peu lorsque la température augmente mais il rompt sous la charge à 1550°C.

II.2.4.4 Résistance à la rupture à chaud

Cinq éprouvettes ont été testées pour chaque composition. Cependant, il n'a pas été possible de mesurer la résistance à la rupture à 1500°C du 90C et du 90ØC dont les éprouvettes rompent lors de la montée en température, avant la réalisation de l'essai, ou dès la mise en charge. La résistance à la rupture du 90DC vaut $0,3\text{N/mm}^2$, soit 0,3Mpa.

II.2.4.5 Conclusion

La réalisation des essais mécaniques à chaud montre que le 90C s'affaisse sous son propre poids, à 1600°C, et présente des retrait et affaissement sous charge plus rapides que les deux autres matériaux. Ces résultats confirment le manque de stabilité volumique déjà observé après chauffage et refroidissement de l'échantillon. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la fusion, à haute température (1500°C), de la monticellite, CaMgSiO_4 , phase intergranulaire de la magnésie. En effet, le 90DC contenant moins de magnésie, présente des vitesses de retrait et d'affaissement inférieures à celles du 90C. La proportion de phases liquides formées à haute température, dans le 90DC, serait limitée par la présence de dolomie dont le silicate de calcium intergranulaire, Ca_3SiO_5 , fond à température plus élevée (~1900°C) que la monticellite.

De plus, le 90DC est le seul produit dont il a été possible de déterminer la résistance à la rupture car le 90C et le 90ØC rompent sous l'effet du choc thermique, ou lors de la mise en charge au moment de l'essai.

II.2.5 Relation formulation-phases formées-propriétés

Des trois matériaux étudiés, le 90DC présente les meilleures caractéristiques mécaniques, qu'elles aient été mesurées *in-situ*, à chaud, ou à froid, sur le produit préalablement chauffé. Ce résultat est en accord avec un certain nombre de relations mises en évidence dans la bibliographie.

- Limes et Russel (60) préconisent d'utiliser des matières premières réfractaires riches en silicate de calcium. Effectivement, des trois matériaux analysés le 90DC est le seul à contenir de la dolomie, caractérisée par la présence de Ca_3SiO_5 aux joints de grains.
- D'autres auteurs (25, 28, 30) ont montré que la teneur en calcium devait être élevée : des trois produits le 90DC contient le plus de calcium.
- Nous avons vu, également, que la présence de dolomie dans la formulation du 90DC assure la stabilité volumique de l'échantillon jusqu'à 1600°C , ce qui confirme les résultats obtenus par H. Yoshino *et al.* (28).
- De plus, l'apport supplémentaire en calcium et silicate de calcium que la présence de dolomie entraîne, permet la formation, au chauffage, de silicorhénanite, $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$. L'amélioration des caractéristiques mécaniques du 90DC en fonction de la température de chauffage est associée à la formation du silicophosphate. Ce type de relation a également été mise en évidence par Davies et Carini (61) et T. Eguchi *et al.* (62) mais vient en contradiction avec les résultats les résultats de Treffner *et al.* (63, 64) qui considèrent comme indésirable la présence de silice et donc de silicophosphates.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons cherché à expliciter la corrélation existant entre la formulation des matériaux de gunitage, la nature des phases présentes à haute température et les propriétés mécaniques, par la caractérisation des différentes phases liantes formées au sein des matériaux après chauffage.

II.3 Etude de la phase liante à haute température

II.3.1 Rappels bibliographiques

Lyon *et al.* (30) attribuent le rôle de liant à une phase amorphe, polymère, de type $[\text{Mg}(\text{PO}_3)_2]_n$. La diminution des propriétés, à haute température, est expliquée par la transformation de $[\text{Mg}(\text{PO}_3)_2]_n$ en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, cristallisé, non liant.

DiBello et Pradel (25) ont déterminé, par microanalyse X, la présence d'un phosphate de calcium et de magnésium aux joints des grains de leurs matériaux.

Treffner (63, 64) a principalement travaillé en associant les propriétés mécaniques aux résultats de diffraction X. Ils attribuent le rôle de liant à la rhénanite, NaCaPO_4 , entre 1000 et 1500°C, et de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, à plus haute température, suite à la volatilisation du sodium. Ils ont également mis en évidence la relation existant entre NaCaPO_4 et $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ qui apparaît en remplacement de NaCaPO_4 dans leurs échantillons chauffés en atmosphère réductrice.

L'étude du 90DC et du 90ØC portés à température et refroidis, a été complétée par la microanalyse X afin de déterminer la répartition et le rôle des phases formées après traitement thermique et d'identifier la nature de la phase liante.

Parallèlement à cette étude, l'évolution des teneurs en éléments des matériaux, en fonction de la température de chauffage, a été suivie par fluorescence X.

II.3.2 Microanalyse X

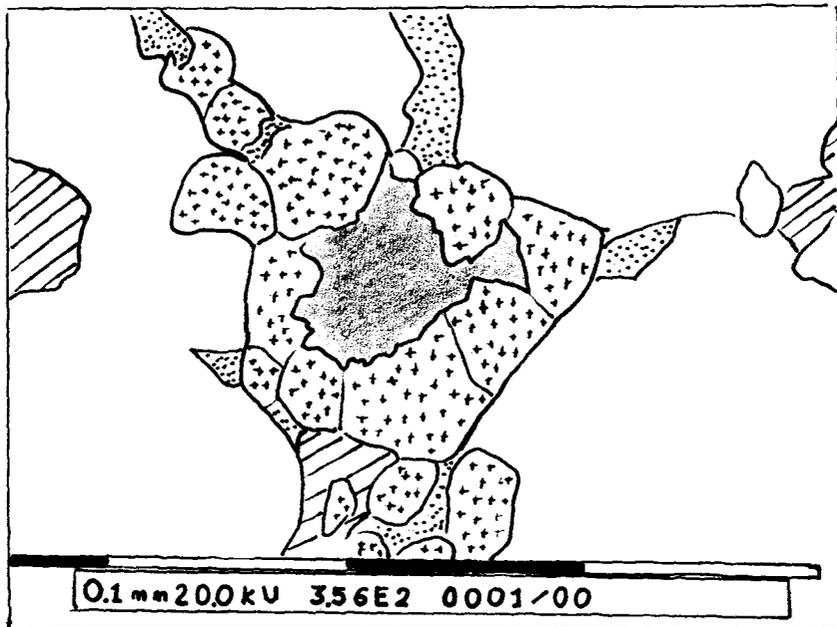
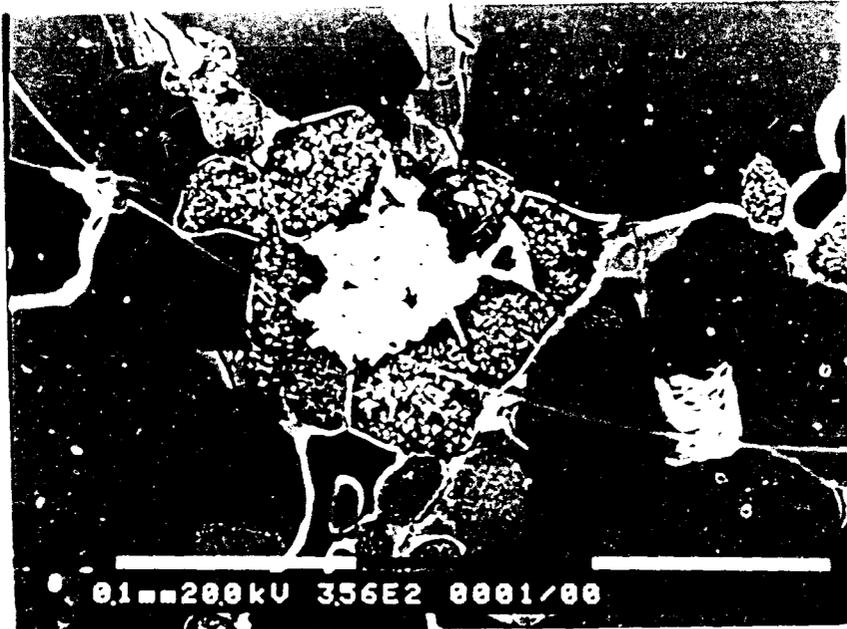
Les conditions d'analyse ainsi que le mode de préparation des échantillons sont indiquées dans la première partie de l'annexe.

II.3.2.1 Microanalyse X du 900C

Le 900C a été analysé après traitement à 1600°C. Chaque analyse énoncée résulte de la moyenne d'au moins quatre mesures. Les éléments en proportion atomique inférieure à 1% et ceux n'apparaissant qu'une seule fois sur l'ensemble des mesures n'ont pas été pris en compte.

La microanalyse X a permis de retrouver chacune des phases identifiées par diffraction X, MgO, Mg₂SiO₄, spinelle, et de mettre en évidence la formation d'une phase phosphate aux joints de grains.

Les larges grains de silicate de magnésium, gris foncé, et les cristaux de périclase, plus petits, de forme arrondie, forment la matrice du 900C (photo 1). Ces deux phases sont, légèrement, substituées par le fer (tableau II.11).



-  Silicate de magnésium
-  MgO /dendrite
-  Spinelle
-  Pores
-  Phase phosphate

Photo 1 : Image en e^- secondaires du 900C

Zone analysée	Composition (% atomique)							
	Mg	Fe	Si	Al	Cr	Ca	Ni	K
Silicate de magnésium	59,55	3,55	36,91	-	-	-	-	-
	59,42	1,74	38,44	-	-	0,41	-	-
	61,68	4,30	32,66	0,79	0,26	0,31	-	-
	59,17	3,62	37,21	-	-	-	-	-
	59,95	3,30	36,3					
Cristaux de périclase	92,55	4,71	0,85	0,87	0,42	-	0,59	-
	92,01	4,53	0,74	1,28	0,57	-	0,63	0,24
	97,59	1,31	-	-	-	-	1,03	-
	96,17	1,73	1,26	-	-	-	0,83	-
	96,13	1,37	0,99	0,79	0,1	-	0,62	-
	94,89	2,73						

Tableau II.11: Résultats de microanalyse X de la matrice du 90ØC chauffé à 1600°C

La phase spinelle (zones blanches de la photo 1), est une solution solide à base de magnésium, de fer, d'aluminium et, en plus faible proportion, de chrome. On la trouve à différents endroits dans l'échantillon : elle forme des grains répartis de manière aléatoire au sein du 90ØC, des "dendrites" cruciformes ou en bâtonnets situés dans les cristaux de périclase ou au pourtour de ces cristaux. La teneur en magnésium est plus élevée dans le spinelle dendritique, de composition moyenne $Mg_{2,2}X_{1,2}O_4$ avec $X = Al^{3+}$, Cr^{3+} et Fe^{3+} , que dans le pourtour des cristaux de périclase ou dans les grains, respectivement de formule $Mg_{1,6}X_{1,6}O_4$, et $Mg_{1,3}X_{1,8}O_4$. Ces deux derniers sont également plus riches en fer et en aluminium (figure II.41). Les analyses élémentaires sont rapportées dans la tableau 4 de l'annexe.

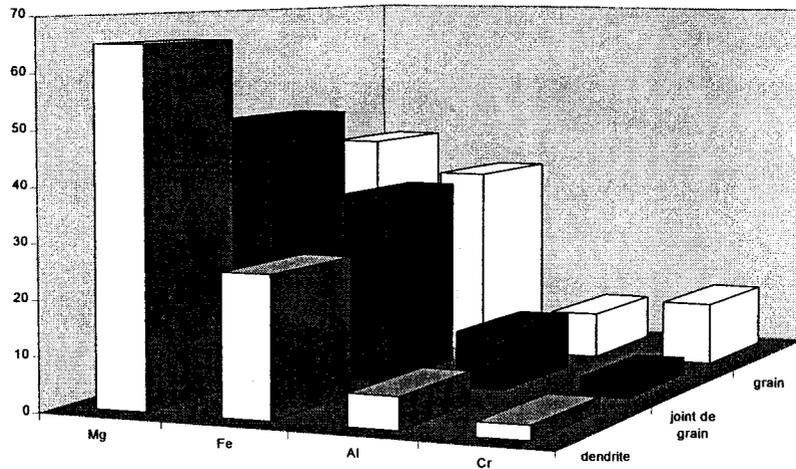


Figure II.41 : Composition moyenne des spinelles en fonction leur localisation dans le 900C chauffé 1600°C

La phase phosphate est répartie de façon inégale aux joints des grains de l'échantillon. La teneur en phosphore de cette phase est constante (39-40% en moyenne), par contre la stoechiométrie des cations Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} , prise individuellement est variable (tableau II.12).

Composition (% atomique)						
Mg	Fe	Si	Al	Ca	Na	P
16,88	0,42	1,04	-	20,29	23,28	38,02
21,50	0,45	1,35	0,12	28,70	7,21	40,63
37,54	0,21	1,75	-	9,26	9,51	41,52
18,47	0,31	2,08	-	27,25	12,69	39,20
14,98	0,24	1,51	-	31,19	11,86	40,21
13,19	-	0,99	-	28,85	17,56	39,42

Tableau II.12 : Microanalyse X de la phase phosphate du 900C.

Le calcium est systématiquement associé au phosphore (photos 2 et 3) sans jamais apparaître dans les autres zones analysées.



Calcium



Phosphore

Photos 2 et 3 : Images X montrant l'association phosphore-calcium aux joints de grains du 900°C

II.3.2.2 Microanalyse X du 90DC

Le 90DC a été analysé après chauffage à 1400 et 1600°C. La matrice est constituée de cristaux de périclase, MgO, noirs, de taille variable, et de grains de dolomie plus gros, formant des amas de grains blancs en électrons secondaires (photo 4).

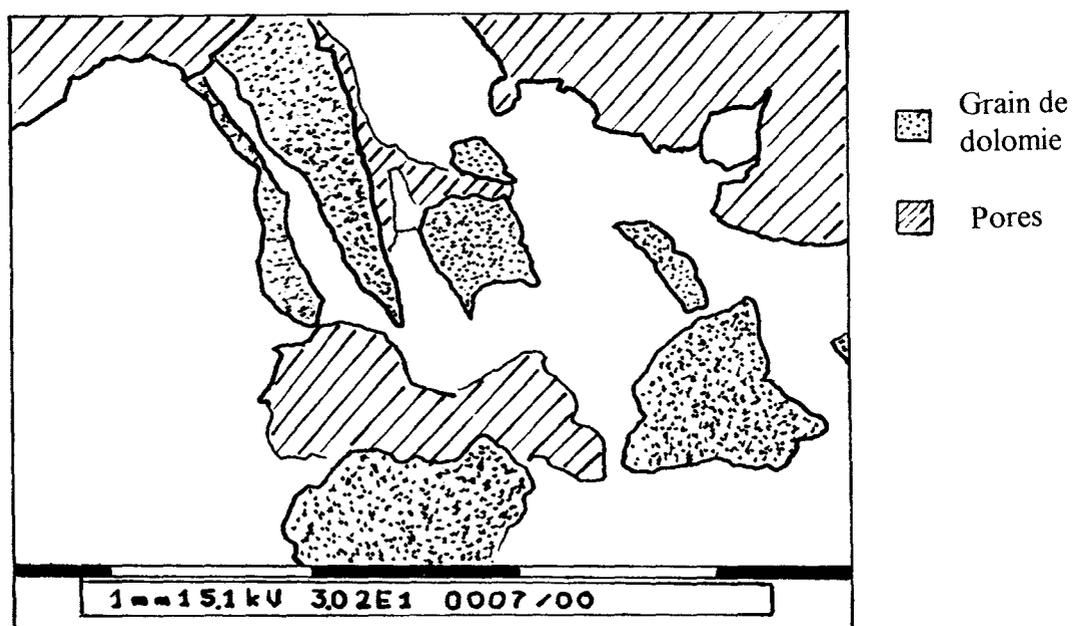


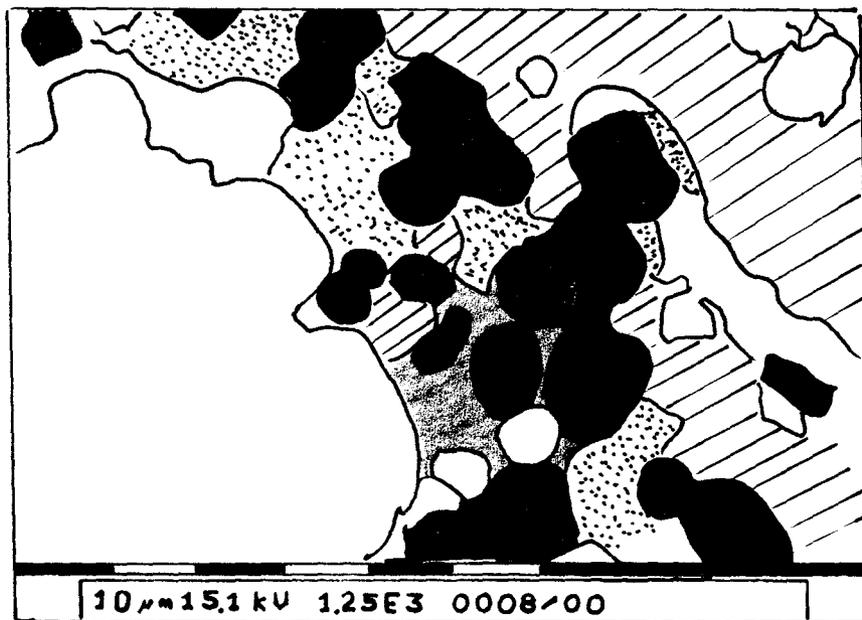
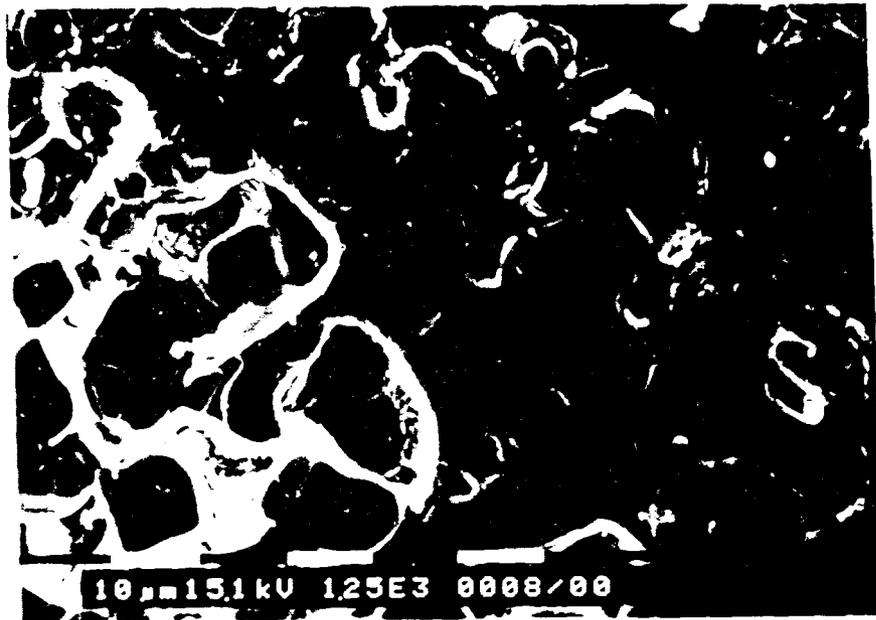
Photo 4 : Image en électrons secondaires du 90DC chauffé à 1600°C

Les cristaux de périclase sont légèrement substitués par du sodium (~1,5%) (tableau 5 de l'annexe).

L'analyse des grains de dolomie n'a pas été possible du fait de l'hydratation de CaO qui provoque, à la fois, des phénomènes de charges faussant l'analyse quantitative et la formation d'un enchevêtrement de grains de Ca(OH)_2 recouvrant la surface de la dolomie, ce qui rend certaines zones inaccessibles à l'analyse. Les quelques mesures ayant tout de même permis d'identifier la dolomie figurent dans le tableau 6 de l'annexe.

La bordure des grains de dolomie est marquée, à 1400°C, par la présence d'un oxyde mixte liant les cristaux de périclase. Cet oxyde est composé, en moyenne, de 52% de calcium et de 41% d'aluminium plus fer (tableau 7 de l'annexe). A la présence de cet oxyde est associée celle d'un silicophosphate, de la même couleur en électrons secondaires, mais qui semble situé plus en profondeur (photo 5).

Le silicophosphate n'est pas seulement localisé en bordure de dolomie de l'échantillon chauffé à 1400°C : il forme les joints des grains de l'ensemble de la matrice du 90DC, quelle que soit la température de chauffage.



-  Pores
-  Oxyde mixte
-  MgO
-  Silicophosphate

Photo 5: Image en électrons secondaires du 90DC chauffé à 1400°C montrant les cristaux de périclase situés en bordure de dolomie liés, à la fois, par un oxyde mixte et par un silicophosphate

Ce silicophosphate intergranulaire est une solution solide au domaine étendu, dont la composition élémentaire varie d'un point à un autre, tout en gardant la somme (P+Si) relativement constante pour une même température de chauffage [(P+Si) = 35% à 1400°C, (P+Si) = 30%, à 1600°C] (figures II.42 et II.43, tableaux 8 et 9 de l'annexe).

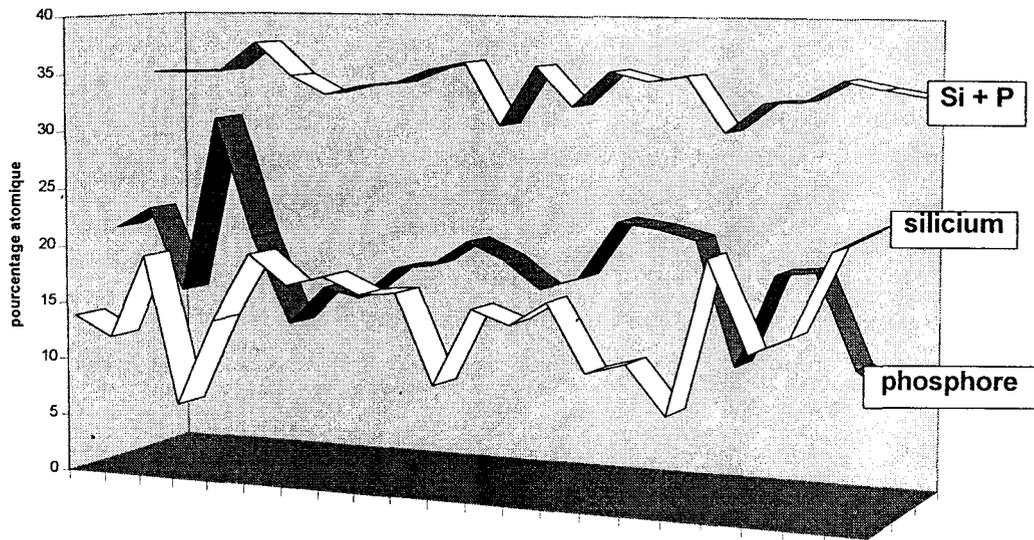


Figure II.42 : Courbes représentant les teneurs élémentaires en silicium, phosphore, et (silicium + phosphore) du liant silicophosphate de la matrice d'un échantillon de 90DC traité à 1400°C

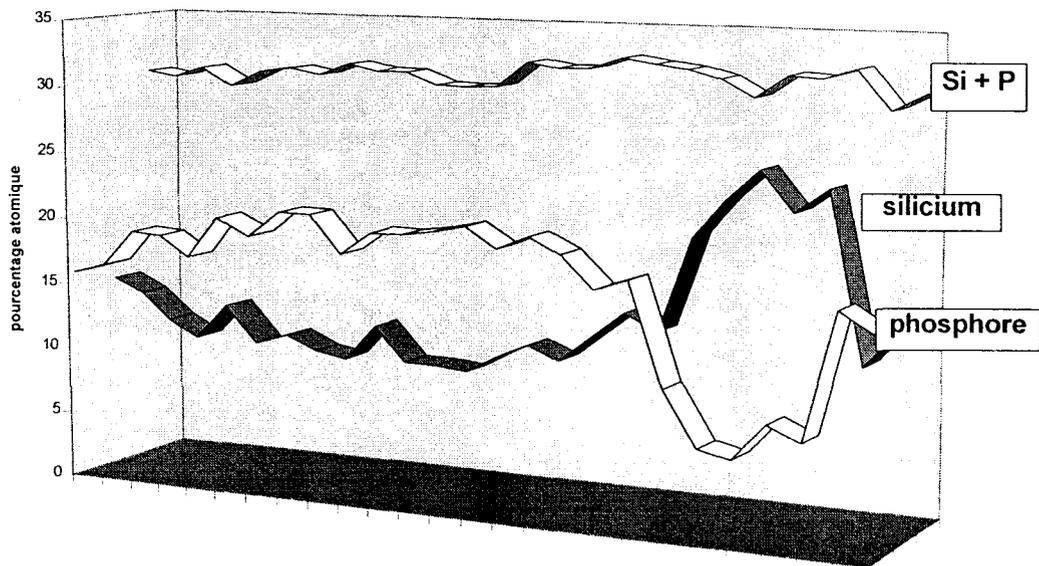


Figure II.43 : Courbes représentant les teneurs élémentaires en silicium, phosphore, et (silicium + phosphore) du liant silicophosphate de la matrice d'un échantillon de 90DC traité à 1600°C

Dans l'échantillon chauffé à 1400°C, le joint silicophosphate situé au pourtour des grains de dolomie est enrichi en aluminium, fer et silicium par rapport au silicophosphate assurant la liaison entre les grains de périclase de la matrice de l'échantillon (figure II.44, tableau 8 de l'annexe).

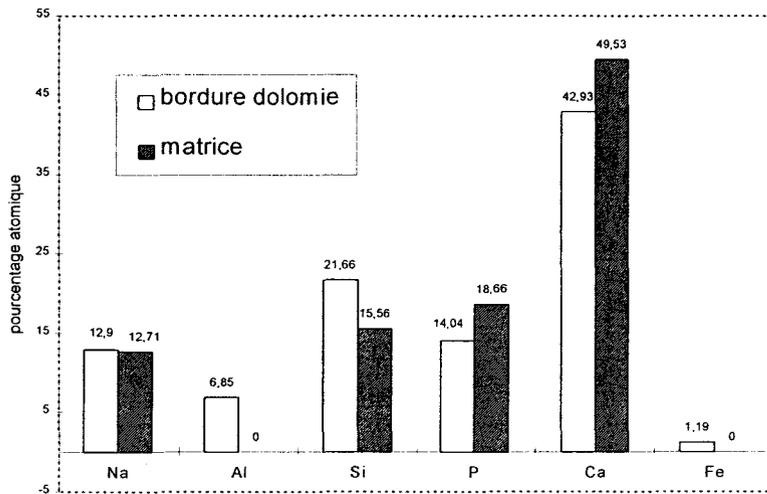


Figure II.44 : Variations de la composition du liant silicophosphate selon sa localisation dans le 90DC traité à 1400°C

Ces variations de composition selon la localisation du silicophosphate montrent très clairement que sa formation résulte de la réaction de NaPO_3 avec les phases silicates, Mg_2SiO_4 , CaMgSiO_4 , Ca_3SiO_5 , et oxyde, $\text{Ca}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_5$, formant, à l'origine, les joints de grains de la dolomie et de la magnésie. La nature de ces phases est donc de toute première importance puisqu'elle va directement intervenir dans la formation de la liaison à haute température du matériau.

A 1400°C, la teneur moyenne en sodium du silicophosphate est de l'ordre de 13%.

A 1600°C, elle est mineure et située aux limites de détection de la microanalyse X par EDS (1%) (figure II.45). Le sodium, qui s'est volatilisé du silicophosphate, est remplacé par du

calcium dont la proportion passe de 45 à 60%. A cette température, la composition du liant est plus homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Suite aux phénomènes de diffusion, l'oxyde mixte situé en bordure des grains de dolomie à 1400°C, n'apparaît plus. De la même façon, la composition du joint silicophosphate périphérique de la dolomie est identique à celle du liant situé aux joints des cristaux de périclase de la matrice (tableau 9 de l'annexe). Elle est plus riche en aluminium (4-5%) que le silicophosphate intergranulaire de l'échantillon chauffé à 1400°C (figure II.45). Le mécanisme de substitution par l'aluminium est complexe puisqu'il peut s'effectuer avec le calcium, le silicium ou le phosphore.

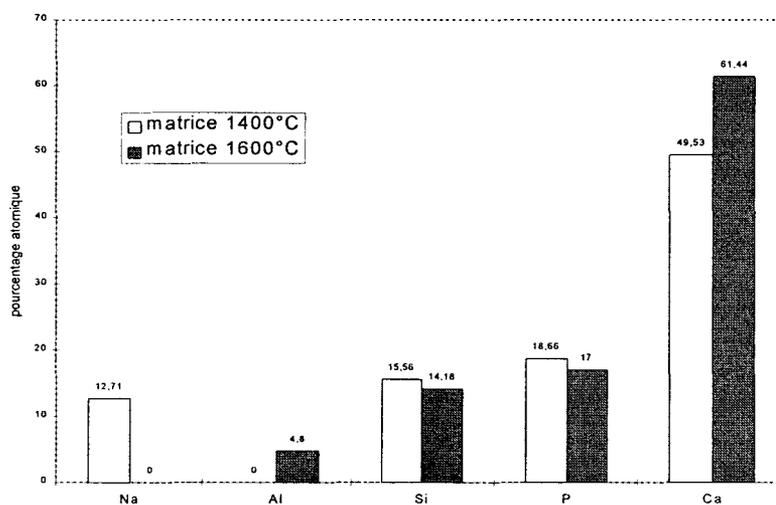


Figure II.45 : Comparaison de la composition du liant silicophosphate de la matrice du 90DC en fonction de la température de chauffage

II.3.3 Comparaison des résultats de diffraction X et de microanalyse X du liant silicophosphate du 90DC

Au cours des analyses en E.D.S., nous n'avons pas tenu compte de l'oxygène, élément léger, dont le dosage est peu précis. Le nombre d'atome d'oxygène a donc été calculé, dans un premier temps, à partir de la somme des charges positives de chaque composition de telle sorte à établir la neutralité électrique du liant silicophosphate. Ensuite, compte tenu du fait que



la silicorhénanite mise en évidence par diffraction X contient 12 atomes d'oxygène par unité formulaire, c'est à dire pour 9 cations, la composition moyenne du silicophosphate a été recalculée afin d'obtenir la formulation en cations pour 12 atome d'oxygène.

A 1400°C, la composition moyenne du silicophosphate liant les cristaux de la matrice est $Mg_{0,27}Na_{1,17}Ca_{4,42}Si_{1,4}P_{1,71}O_{12}$, ce qui correspond, comme dans la silicorhénanite, à un nombre total de 9 cations pour 12 atome d'oxygène. A cette température, le liant appartient donc à une solution solide qu'il est possible de formuler A_9O_{12} où A représente les cations.

Dans le matériau chauffé à 1600°C, le silicophosphate est moins riche en cations, du fait du remplacement du sodium, monovalent, par le calcium, divalent. La composition moyenne, $Mg_{0,08}Al_{0,34}Ca_{5,19}Si_{1,44}P_{1,19}O_{12}$, s'écrit alors $A_{8,24}O_{12}$, ce qui ne correspond plus à la formulation structurale de la silicorhénanite. Par contre, la formulation recalculée pour un nombre total d'atome d'oxygène de 16, donne $A_{11}O_{16}$ dont la répartition entre le nombre de cations et le nombre d'oxygène est identique à celle de la nagelschmidite, $Ca_7(PO_4)_2(SiO_4)_2$.

Lorsque le sodium se volatilise, suite à l'augmentation de la température de chauffage, le liant silicophosphate passe donc d'une solution solide de type silicorhénanite, $Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$, (système $NaCaPO_4-Ca_2SiO_4$), à une solution solide de type nagelschmidite, $Ca_7(PO_4)_2(SiO_4)_2$, (diagramme $Ca_3(PO_4)_2-Ca_2SiO_4$).

Le liant situé au pourtour de la dolomie de l'échantillon chauffé à 1400°C possède un nombre de cations intermédiaire pour 12 atomes d'oxygène : $A_{8,54}O_{12}$. Le domaine de solution solide auquel appartient ce silicophosphate est plus difficile à définir. En effet, nous avons vu que le silicophosphate situé dans cette zone est enrichi en fer et en aluminium, par rapport au silicophosphate liant les cristaux de la matrice de l'échantillon. Cet enrichissement fait certainement suite à la réaction du phosphate, ou du silicophosphate, avec l'oxyde mixte de calcium, d'aluminium et de fer mis en évidence en bordure de la dolomie. Cette hypothèse se

trouve confortée par les résultats de Houng-Yi Yang et Chun-Lai Chang (65) qui montrent qu'il existe un domaine de solution solide entre silicophosphate de calcium et oxyde mixte de calcium et de fer, solution solide dont la composition $[C_2S]_{69,5}[C_3P]_{19,2}[CF]_{11,3}$, avec $C_2S=Ca_2SiO_4$, $C_3P=Ca_3(PO_4)_2$ et $CF=CaFe_2O_4$, constituerait la limite.

II.3.4 Fluorescence X

Les analyses en fluorescence X en fonction de la température de chauffage (tableau 10 de l'annexe) ont été effectuées principalement dans le but de suivre l'évolution des teneurs en sodium et phosphore, éléments susceptibles de se volatiliser à haute température. Les résultats obtenus permettent de confirmer la volatilisation du sodium de l'échantillon 90DC entre 1400 et 1600°C. La teneur en phosphore reste constante (figure II.46).

Ce n'est pas le cas dans le 90ØC, où l'on observe, à la fois, un départ de Na_2O et de P_2O_5 entre 1400 et 1600°C (figure II.47). La disparition de ces éléments est corrélée à la diminution de la teneur de la phase non identifiée par diffraction X dans cette gamme de température. Celle-ci pourrait donc correspondre au phosphate de calcium et de magnésium liant observé en microanalyse X. Ce type de phosphate, riche en magnésium est moins réfractaire que les phosphates de sodium et de calcium et que les silicophosphates. Les moins bonnes performances du 90ØC, à chaud ou après chauffage à haute température, par rapport au 90DC et au 90C, s'expliqueraient par la formation d'une phase liquide aux joints de grains et par la volatilisation des oxydes de sodium et de phosphore entraînant la perte partielle ou totale de la liaison.

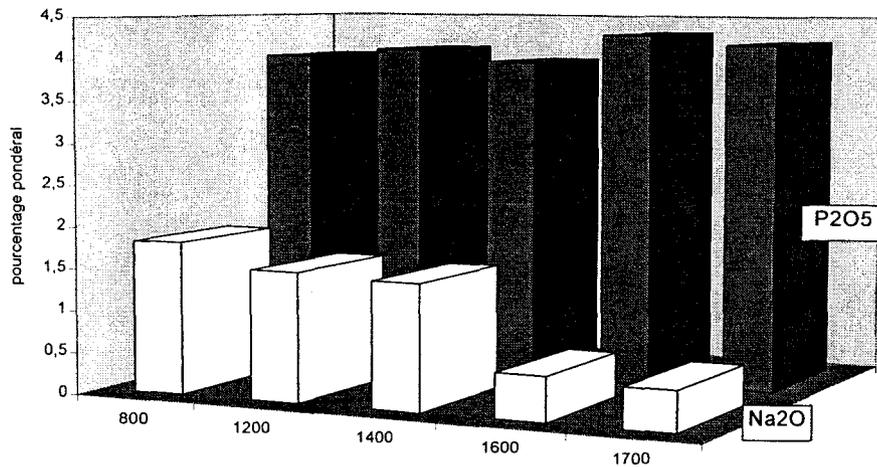


Figure II.46 : Evolution des teneurs en Na₂O et P₂O₅ de l'échantillon 90DC, en fonction de la température de chauffage

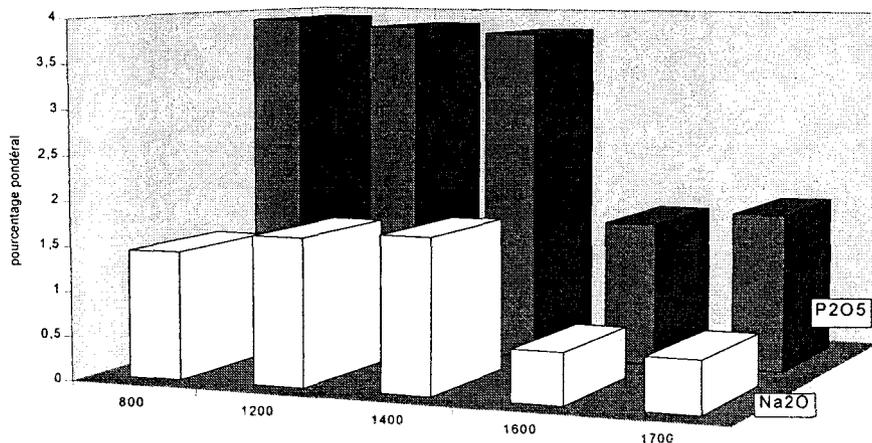


Figure II.47 : Evolution des teneurs en Na₂O et P₂O₅ de l'échantillon 90C, en fonction de la température de chauffage

La cinétique de volatilisation de Na₂O du 90C est plus lente que dans les deux autres échantillons. L'augmentation de la température de chauffage se traduit par une diminution progressive de la teneur en Na₂O de 1400 à 1700°C (figure II.48). Le phénomène de volatilisation entraîne la décomposition partielle de Na₃Ca₆(PO₄)₅ ou de NaCaPO₄ et la substitution progressive du sodium manquant par le calcium et/ou le magnésium. La

substitution entraîne, dans certains échantillons, la formation d'une nouvelle phase phosphate, plus riche en calcium, de type $\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$.

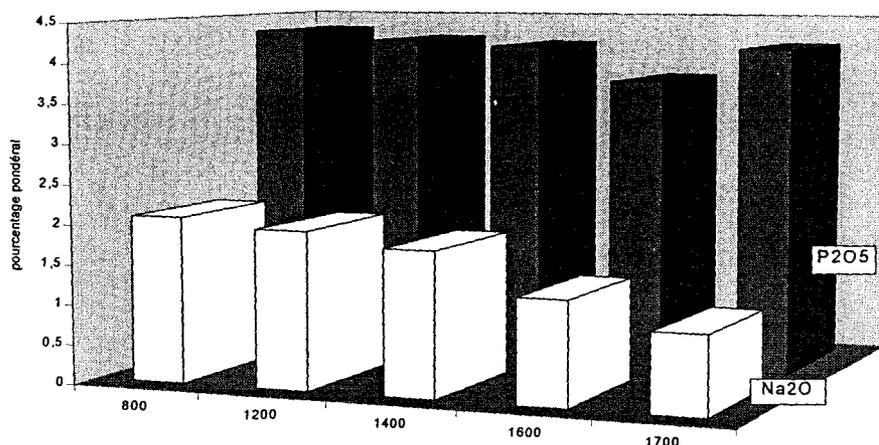


Figure II.48 : Evolution des teneurs en Na_2O et P_2O_5 de l'échantillon 90C, en fonction de la température de chauffage

II.3.5 Résumé de l'étude de la phase liante

Le 90DC est caractérisé, à haute température, par la formation d'une liaison silicophosphate. Celle-ci est obtenue grâce à la réaction de $(\text{NaPO}_3)_n$ avec les silicates de calcium intergranulaires des matières premières réfractaires qui entraîne, dans un premier temps, la formation d'une solution solide de type silicorhénanite, $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$. A plus haute température (1400-1600°C), le sodium se volatilise. La perte en sodium de la liaison est alors compensée par l'introduction de calcium. Cette réaction de substitution évite la décomposition du silicophosphate et conduit à la formation d'une nouvelle liaison, solution solide de type nagelschmidite, $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$.

Le 90ØC contient un liaison phosphate riche en magnésium donc peu réfractaire. Le sodium et le phosphore se volatilisent entre 1400 et 1600°C ce qui se traduit par la disparition de la liaison chimique.

Dans le 90C, la liaison phosphate de calcium et de sodium a également tendance à se décomposer, à haute température, suit à la volatilisation du sodium.

II.4 Conclusion générale

La présence de dolomie dans la formulation d'un matériau du gunitage contribue à la formation d'un matériau de bonne qualité pour deux raisons principales. D'une part, elle participe à la stabilité volumique du matériau. D'autre part, elle constitue une source de "réactifs" (silicate de calcium, calcium) indispensable à la formation d'une liaison silicophosphate, à haute température, or, les meilleures caractéristiques mécaniques ont été obtenues avec le 90DC lié par une solution solide silicophosphate.

En absence de dolomie, les matériaux possèdent une liaison phosphate. Une liaison phosphate de sodium et de calcium (90C) est préférable à une liaison phosphate plus riche en magnésium (90ØC), car cet élément diminue la température de fusion du phosphate entraînant la perte de la liaison chimique à haute température.

Une forte teneur en magnésie (90C) contenant des silicates de calcium et de magnésium intergranulaires, moins réfractaires que des silicates de calcium (Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5), conduit à un manque de stabilité volumique.

L'étude des caractéristiques intrinsèques des matériaux de gunitage a permis de montrer que le 90DC, à liaison silicophosphate présente les propriétés les plus intéressantes. Cependant, ce type d'étude ne suffit pas à décrire un bon matériau, qui, au moment de la projection doit

présenter de bonnes propriétés d'adhérence sur le revêtement du convertisseur recouvert de laitier et, une fois projeté, doit également posséder une inertie chimique importante vis à vis des laitiers. L'ensemble des phénomènes liés aux interfaces sont abordés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III : Etude des interfaces

L'objectif de ce troisième chapitre consiste donc à déterminer les réactions aux interfaces laitier - produit de gunitage, ainsi que les mécanismes d'interaction aux différentes interfaces briques-produit de gunitage, briques-laitier-produit de gunitage et briques-laitier-produit de gunitage-laitier du matériau projeté.

I. INTERACTION LAITIER - MATÉRIAUX DE GUNITAGE

Les tests, appelés tests de corrosion, ont été réalisés sur les matériaux 90DC, 90ØC, et 90C en faisant varier :

- le traitement thermique préalable du produit de gunitage (cru, préchauffé à 1200°C),
- la température de chauffage (1600, 1700°C),
- la préparation (matériau de gunitage façonné ou pulvérulent),
- la proportion de laitier (10 et 20%),
- la teneur en fer du laitier.

I. 1 Réalisation des tests

I.1.1 Les laitiers

Deux laitiers de teneur différente en fer ont été utilisés lors des essais et préalablement caractérisés.

I.1.1.1 Laitier No. 1

Le premier laitier possède un indice de basicité, C/S, relativement élevé (tableau III.1). C'est un laitier de fin d'affinage, prélevé en convertisseur.

oxyde	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	C/S
% (pds)	51,34	18,98	13,78	7,73	3,00	2,40	2,17	0,60	3,72

Tableau III.1 : Résultats d'analyse en fluorescence X du laitier

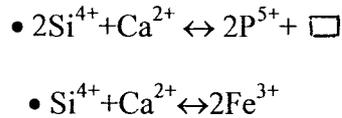
Sa composition en phases solides a été déterminée par analyse en diffraction X. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur le laitier broyé, directement après prélèvement, ou, après traitement thermique à 1700°C.

Dans le laitier de départ, les phases majoritaires sont la larnite, β -Ca₂SiO₄, et l'oxyde FeO (tableau III.2). On observe, en plus, un oxyde mixte de calcium et de manganèse de composition, CaO_{0,9}Mn_{0,1}O. Le manganèse du laitier se trouve donc principalement en solution solide avec CaO. La présence de FeO montre que le fer existe principalement au degré d'oxydation 2.

Le chauffage du laitier à 1700°C, sous air, se traduit par le passage de la variété β (larnite) de Ca₂SiO₄ à la forme α' (bredigite), ainsi que par l'apparition de MgO, de Ca₃SiO₅ et de Ca₂Fe₂O₅ (Fe³⁺). Le fer au degré d'oxydation 2 (FeO) a disparu et la proportion de CaO_{0,9}Mn_{0,1}O a diminué (tableau III.2).

Bien que le diagramme de diffraction du silicate dicalcique soit conforme aux données du fichier JC-PDS, les études de Houng-Yi Yang et Chun-Lai Chang (65), et de G. Boiché (15) ont permis de montrer, par microanalyse X, qu'il s'agit, en fait, d'une solution solide silicophosphate obtenue par substitution du silicium et du calcium de Ca₂SiO₄.

Les mécanismes de substitutions proposés par Houg-Yi Yang et Chun-Lai Chang (65) sont les suivants :



Ils conduisent, dans leurs échantillons, à la formation d'une solution solide de composition limite, $[\text{C}_2\text{S}]_{69,5}[\text{C}_3\text{P}]_{19,2}[\text{CF}]_{11,3}$.

Dans le laitier analysé, le bruit de fond est important ce qui témoigne de la présence, en plus des phases cristallines précédemment citées, de phases amorphes aux rayons X qui pourraient contenir certains éléments (Al, Mg, Mn) n'apparaissant pas obligatoirement dans les phases visibles par diffraction X.

Traitement thermique du laitier	Composition en phases solides après refroidissement	
	Phases majoritaires	Phases mineures
laitier de départ	$\beta \text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{FeO} - \text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,10}\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
laitier après recuit à 1700°C	$\alpha' \text{Ca}_2\text{SiO}_4, - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,10}\text{O} - \text{MgO}$ Ca_3SiO_5

Tableau III.2 : Résultats de diffraction X sur le laitier

1.1.1.2 Laitier No.2

Le second laitier a été synthétisé par addition de 5% de fer métal au laitier précédent. La composition obtenue est présentée dans le tableau III.3.

oxyde	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	TiO ₂	C/S
% (pds)	47,91	24,39	12,86	7,21	2,80	2,24	2,03	0,56	3,72

Tableau III.3 : Composition du laitier additionné de 5% de fer métal

1.1.2 Tests sur matériaux pulvérulents

Selon les essais, le matériau de gunitage, pulvérulent, a été utilisé cru ou préalablement chauffé à 1200°C et mélangé à 10 ou 20% en masse de laitier No.1 broyé. Les mélanges ont ensuite été portés à 1600°C pendant 5 heures. L'échantillon obtenu après refroidissement est broyé avant d'être analysé par diffraction X.

1.1.3 Tests sur creusets

Le produit de gunitage est mélangé à 10% d'eau puis coulé et vibré dans des moules de dimension 75*75*75 mm. Les creusets obtenus après chauffage à 1200°C sont remplis de laitier (figure III.1). L'ensemble est porté à la température désirée pendant 5 heures. Les creusets sont ensuite découpés selon la diagonale afin d'observer le profil de corrosion (figure III.1). Les zones infiltrées sont prélevées et broyées pour être analysées par diffraction X. Ces tests ont été réalisés à 1600°C et 1700°C avec le laitier No.1 et à 1600°C avec le laitier No.2.

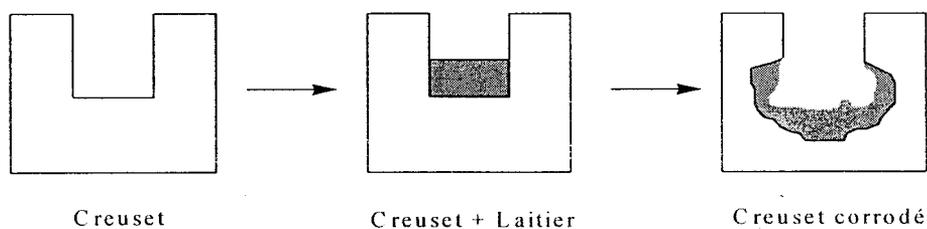


Figure III.1 : Schéma du test de corrosion au creuset

L'ensemble des tests effectués est résumé dans le tableau III.4.

Conditions de réalisation des tests de corrosion		Creuset			Mélange		
		90DC	90C	90ØC	90DC	90C	90ØC
Traitement thermique préalable	cru				X	X	X
	1200°C	X	X	X	X	X	X
Température de chauffage au cours de l'essais	1600°C	X	X	X	X	X	X
	1700°C	X	X	X			
Proportion de laitier	10%				X	X	X
	20%				X	X	X
Type de laitier	No.1	X	X	X	X	X	X
	No.2	X	X	X			

Tableau III.4 : Tests réalisés au cours de l'étude en corrosion

I.2 Résultats

I.2.1 Corrosion à 1600°C

I.2.1.1 Aspect des creusets

L'aspect du profil de corrosion des creusets diffère en fonction du matériau réfractaire utilisé : le 90ØC est le plus corrodé. Les creusets de 90DC et de 90C présentent des zones d'usure plus faibles. Le laitier s'est infiltré plus profondément dans la matrice céramique du 90DC que dans celle du 90C du fait de sa porosité plus élevée (tableau III.5). Le 90C présente, quant à lui, deux zones d'infiltration d'aspect différent.

Porosité (%)		
90DC	90ØC	90C
24	22	17,5

Tableau III.5 : Porosité des creusets de matériaux de gunitage utilisés lors des essais en corrosion

I.2.1.2 Résultats d'analyse par diffraction X

Les résultats d'analyse par diffraction X de l'interface des parties imprégnées des creusets ont été comparés à ceux des mélanges matériaux de gunitage - laitier et des matériaux non corrodés chauffés à 1600°C. Le traitement thermique initial du matériau de gunitage n'intervenant pas sur la nature des phases formées dans les mélanges, il n'a pas été nécessaire de différencier les mélanges préparés à partir de produits crus de ceux réalisés avec le matériau préchauffé à 1200°C.

I.2.1.2A Le 90DC

Des trois échantillons, le 90DC présente le diagramme de diffraction le moins perturbé par l'attaque du laitier. On y retrouve les phases MgO, CaO, Ca(OH)₂ ainsi que le silicophosphate. L'analyse de l'interface diffère de l'analyse du matériau non corrodé, par la présence d'un pic supplémentaire situé vers $2\theta = 33,5^\circ$ et par la diminution de la proportion relative de CaO (figure III.2).

L'augmentation de la teneur en laitier se traduit par un déplacement de la position du nouveau pic vers les angles 2θ supérieurs ($2\theta=33,75^\circ$) et par l'augmentation de l'intensité de la seconde raie du doublet caractéristique du silicophosphate (figure III.2).

Ces résultats sont insuffisants pour permettre de décrire les réactions à l'interface entre le 90DC et le laitier.

Le nouveau pic peut s'expliquer par la formation d'un oxyde de fer et de calcium dont la raie la plus intense se situe vers $2\theta = 33,5^\circ$. Plusieurs phases peuvent correspondre : Ca₂Fe₂O₅

(fiche n° 38-408), CaFe_3O_5 (fiche n° 31-274) ou $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{MgO}_6$ (fiche n° 2-938). La meilleure concordance, sur l'ensemble du diagramme, est obtenue avec le premier de ces composés.

Les variations d'intensité des raies caractéristiques du silicophosphate peuvent être interprétées par la formation d'une solution solide entre le silicophosphate et les éléments du laitier (Fe, Ca, Si). En effet, la bibliographie signale que $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4)_{\text{ss}}$ peut contenir jusqu'à 1,3% de fer (4) et que la substitution de fer est plus favorable dans un silicophosphate que dans un silicate (1). Cependant, nous ne connaissons pas l'incidence de cette substitution sur le diagramme de diffraction du silicophosphate.

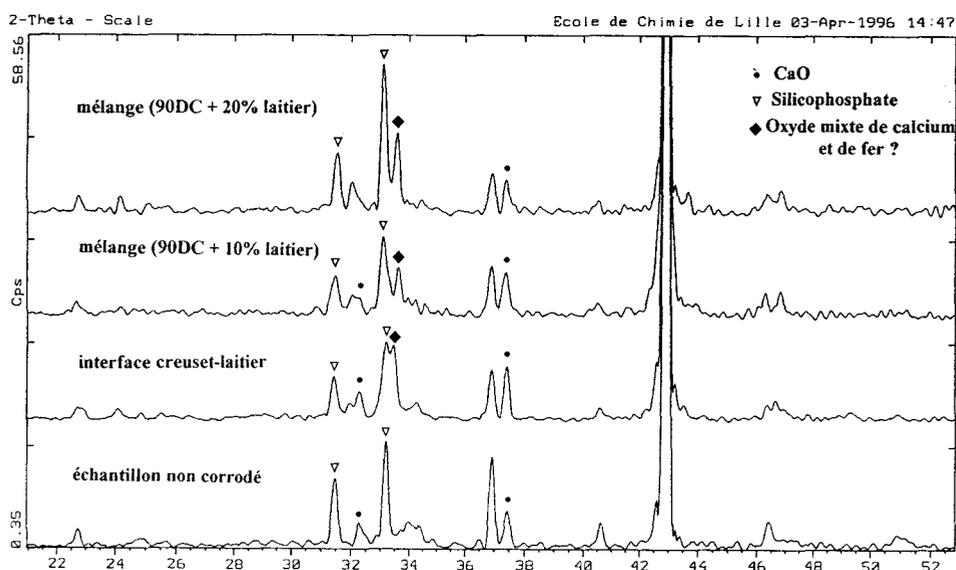


Figure III.2 : Diagrammes de diffraction X du 90DC avant et après corrosion

I.2.1.2B Le 900C

L'infiltration du 900C par une quantité relativement faible de laitier (creuset ou mélange à 10% de laitier), entraîne l'apparition de monticellite, CaMgSiO_4 , et une diminution de la teneur en forstérite, Mg_2SiO_4 (figure III.3).

Mélangé à 20% de laitier et chauffé à 1600°C, le 900C est totalement fondu.

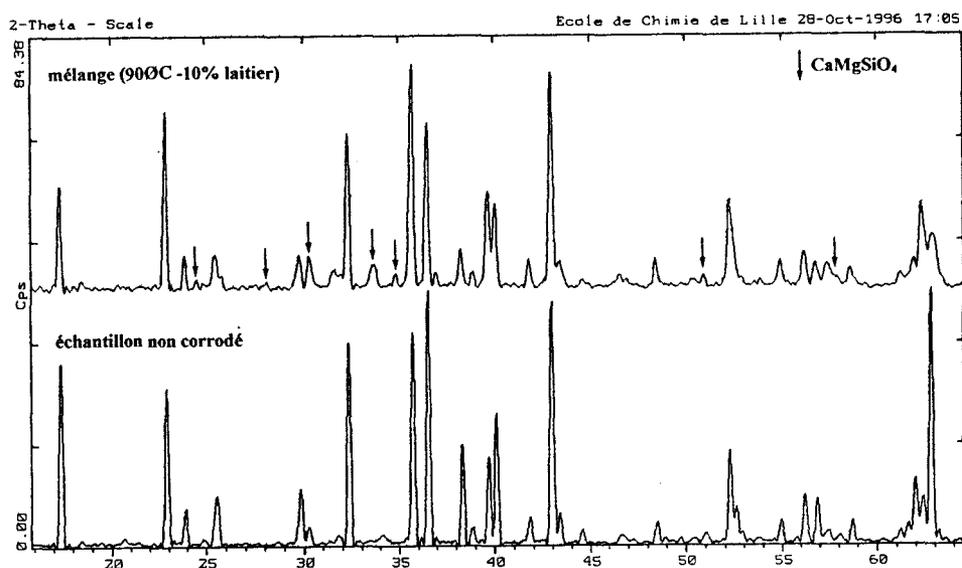


Figure III.3 : Diagrammes de diffraction X du 900C avant et après corrosion

Les modifications dans la nature des phases du 900C corrodé ainsi que la formation de phases liquides peuvent être expliquées par l'étude du diagramme ternaire MgO-SiO₂-Fe₂O₃ (figure III.4). Bien que ce système corresponde à une approximation du mélange 900C-laitier, il permet d'expliquer la diminution de la teneur en forstérite par sa réaction avec Ca₂SiO₄ provenant du laitier, réaction entraînant la formation de monticellite (ligne a, figure III.4). De plus, si l'on considère le binaire formé à partir des points représentatifs des compositions du laitier et du 900C (ligne b, figure III.4), on voit qu'un mélange entre le laitier et le 900C se traduit automatiquement par la formation de phases liquides (points ①②) à 1600°C.

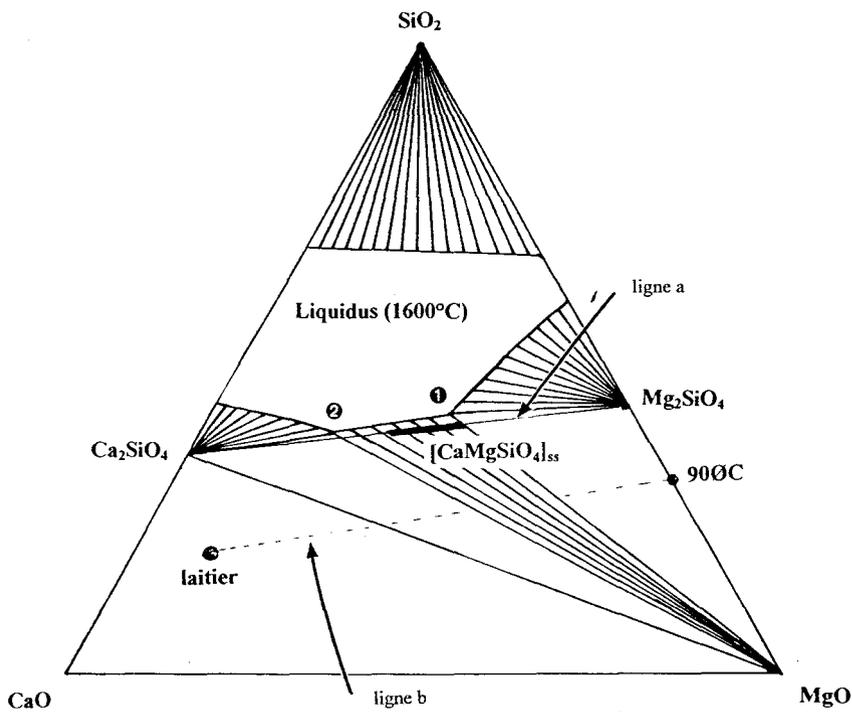
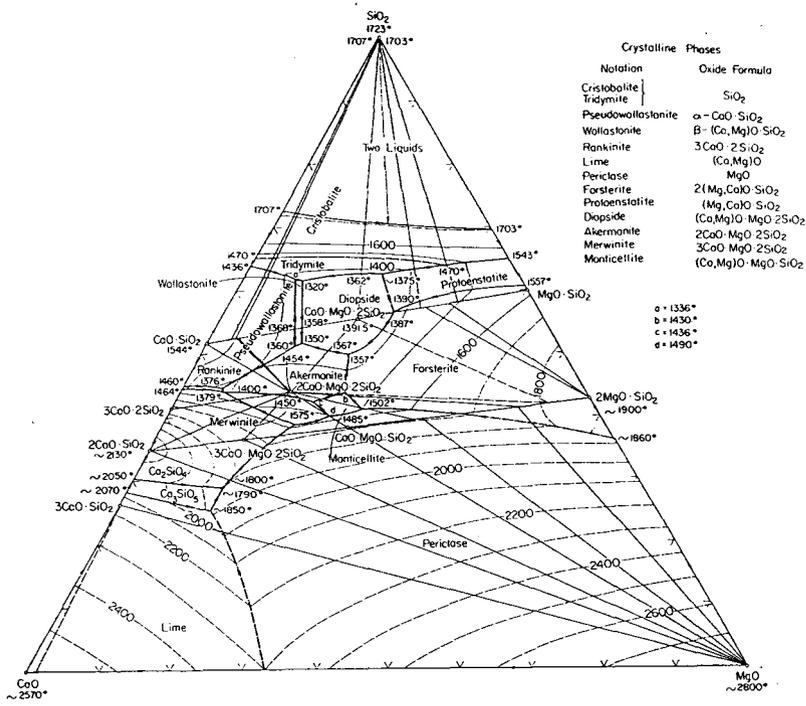


Figure III.4 : Diagramme ternaire MgO-SiO₂-Fe₂O₃ (approximation du système laitier-900°C) (23)

I.2.1.2C Le 90C

Pour le 90C, les modifications de phases sont nombreuses (tableau III.6) :

- disparition de Mg_2SiO_4 ,
- diminution de la proportion relative de MgO,
- formation de spinelle,
- déplacement des raies du phosphate.

De plus, dans le diagramme de la partie imprégnée du creuset, il apparaît un pic supplémentaire situé vers $2\theta=33,75^\circ$. Il correspond au pic déjà observé dans le 90DC corrodé et interprété par la possible formation d'un oxyde mixte de calcium et de fer.

Dans les mélanges, il s'est formé de la monticellite, $CaMgSiO_4$.

<i>matériau non corrodé</i>	<i>partie imprégnée du creuset</i>	<i>mélanges à 10% de laitier</i>	<i>mélanges à 20% de laitier</i>
MgO Mg_2SiO_4 phosphate	↓ MgO $MgFe_2O_4$ [phosphate ou SP]ss oxyde de Ca et Fe ?	↓ MgO $Mg(Al, Fe)_2O_4 - MgFe_2O_4$ $CaMgSiO_4$ [phosphate ou SP]ss ?	↓ MgO $MgFeAlO_4$ $CaMgSiO_4$ [phosphate ou SP]ss ?

Tableau III.6 : Phases présentes dans le 90C corrodé à 1600°C

La nature des phases formées peut s'expliquer par un ensemble de réactions chimiques entre le matériaux et le laitier. Ainsi :

- la réaction du périclase avec le fer et l'aluminium du laitier entraînerait la diminution de la teneur en MgO et la formation du spinelle

- la réaction entre les silicates de calcium du laitier et le phosphate du 90C pour former une solution solide silicophosphate, permettrait d'expliquer le déplacement des raies caractéristiques du phosphate
- l'apparition de monticellite associée à la disparition de Mg_2SiO_4 pourrait résulter, comme dans le 90ØC, de la réaction entre le silicate de calcium du laitier et la forstérite contenu initialement dans le matériau de gunitage.

I.2.2 Corrosion à 1700°C

La partie imprégnée des creusets de 90DC et de 90ØC chauffés à 1700°C contient les mêmes phases que les creusets corrodés à 1600°C (tableau III.7). Le fait d'avoir augmenté la température de chauffage entraîne l'apparition d'une petite quantité de Fe_2O_3 (hématite) supplémentaire dans le 90DC.

Dans le 90C corrodé à 1700°C, on retrouve le périclase et le spinelle, plus un ensemble de raies difficilement identifiable qui peut être attribué au silicate de calcium α' - Ca_2SiO_4 et/ou à un mélange de phosphates (β - $NaCaPO_4$, $(Ca, Mg)_3(PO_4)_3$) et silicophosphates (β - $Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$) (tableau III.7).

90DC		90ØC		90C	
1600°C	1700°C	1600°C	1700°C	1600°C	1700°C
MgO, CaO, SP*, oxyde mixte Ca-Fe ?	MgO, CaO, SP*, Fe_2O_3 , oxyde mixte ?	MgO, Mg_2SiO_4 , $CaMgSiO_4$		MgO, spinelle [phosphate ou SP*]ss, oxyde mixte ?	MgO, spinelle, Ca_2SiO_4 ou mélange de phosphate et SP* ?

*SP=silicophosphate

Tableau III.7 : Comparaison des résultats de diffraction X de l'interface laitier-matériau des creusets chauffés à 1600 et 1700°C

1.2.3 Influence de la teneur en fer du laitier

1.2.3.1 Aspects des creusets

Le creuset de 900°C présente encore l'usure la plus importante.

Cette fois, le creuset de 90C est plus infiltré que le 90DC : il est également légèrement attaqué dans le fond (zone la plus chaude au moment du traitement thermique).

Le creuset de 90DC s'est scorifié sur les bords. L'échantillon s'est fissuré.

1.2.3.2 Résultats de diffraction X

L'augmentation de la teneur en fer du laitier se manifeste essentiellement, dans le diagramme de diffraction du 90DC, par la disparition de l'oxyde de calcium CaO. On retrouve, par ailleurs, le pic situé vers $2\theta=33,5^\circ$ ainsi qu'un certain nombre de raies qui pourraient appartenir à l'oxyde mixte $\text{Ca}_2\text{MgFe}_2\text{O}_6$. La disparition de CaO pourrait donc être corrélée à la formation de l'oxyde mixte. Elle s'expliquerait alors par la réaction du fer du laitier avec le calcium de la dolomie (14, 15).

Les phases présentes dans le 900°C sont caractéristiques du matériau corrodé : MgO, Mg_2SiO_4 , CaMgSiO_4 et le spinelle. La proportion relative de Mg_2SiO_4 est très inférieure à celle observée dans les diagrammes obtenus lors des essais de corrosion précédents ce qui montre que la forstérite réagit également avec le fer du laitier. La solution solide formée par ces éléments est complète. Il s'agit de l'olivine, $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ (ligne $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ de la figure III.5). L'enrichissement en fer de la forstérite provoque la diminution du point de fusion qui passe de 1900°C pour la forstérite à 1205°C pour la fayalite, Fe_2SiO_4 (figure III.5).

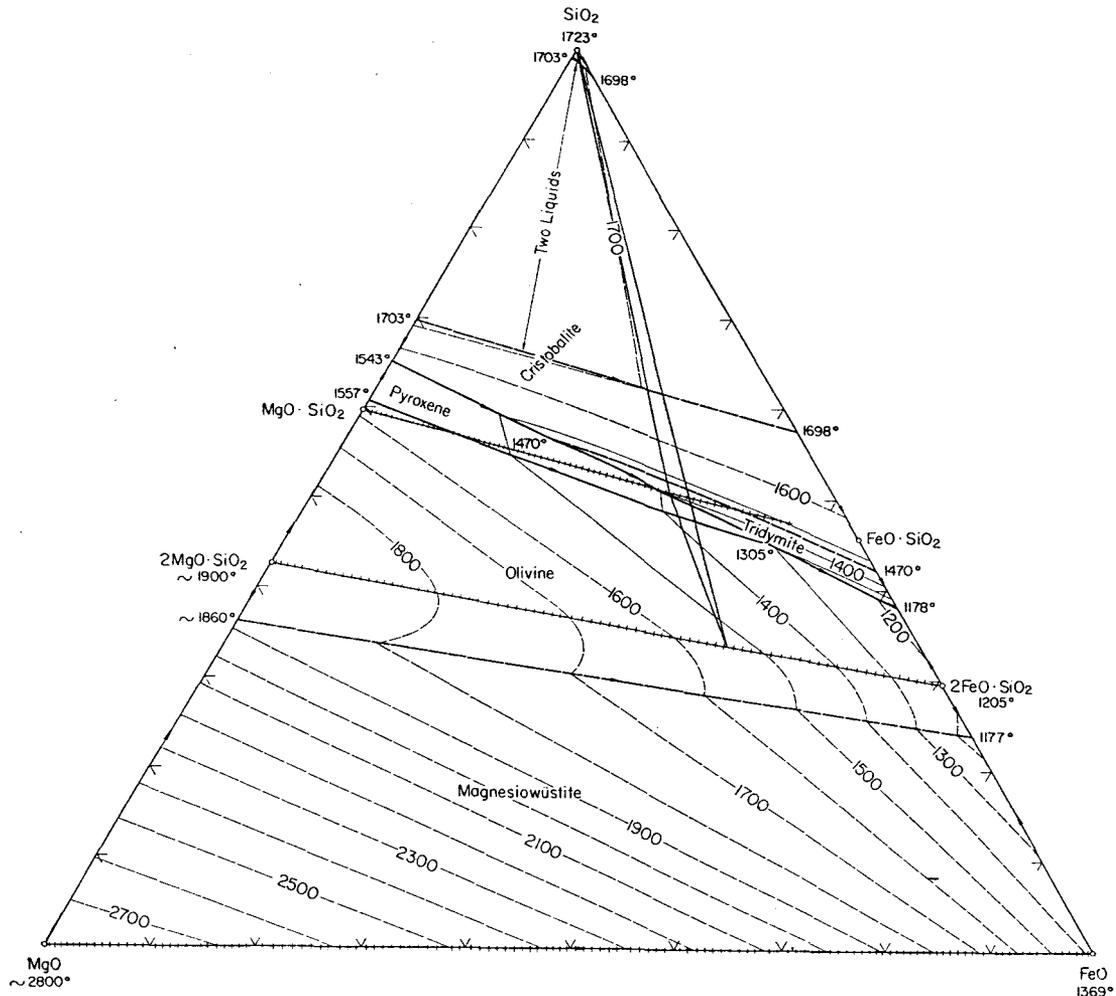


Figure III.5 : Diagramme ternaire MgO-FeO-SiO₂ montrant la solution solide de type olivine (Mg, Fe)₂SiO₄ et la diminution du point de fusion associé à son enrichissement en fer (23)

Le fait d'avoir ajouté du fer au laitier se traduit, dans le diagramme du 90C, par la disparition du groupe de raies attribué au phosphate ou au silicophosphate. Les autres phases sont caractéristiques du 90C corrodé : on retrouve MgO, la phase spinelle et la monticellite CaMgSiO₄.

I.3 Conclusion

A l'issue de cette étude, il apparaît que la nature des phases présentes dans le 900C est particulièrement défavorable à la résistance à la corrosion. La réaction du 900C avec le laitier se traduit automatiquement par la formation de phases liquides à 1600°C entraînant la

disparition d'une partie du matériau. A l'interface restante, la forstérite disparaît partiellement au profit de la formation de monticellite, CaMgSiO_4 , par réaction avec Ca_2SiO_4 , ou, d'olivine, $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$, par réaction avec le fer, ce qui a pour effet de diminuer la température de fusion.

Les mécanismes de corrosion du 90C et du 90DC sont plus difficiles à interpréter uniquement à partir des résultats de diffraction X.

Dans le 90C, la nature des phases formées après réaction avec le laitier est variable : elle dépend du type d'essais, de la composition du laitier, de la température de chauffage...

Dans tous les cas, il semble qu'une partie du périclase réagisse avec le fer du laitier (formation de spinelle) et que le phosphate forme une solution solide, vraisemblablement de type silicophosphate. Dans les mélanges, la présence de forstérite entraîne la formation de phases à bas point de fusion (monticellite) par réaction avec le silicate de calcium du laitier.

La nature des phases composant le 90DC à haute température (MgO , silicophosphate, CaO) est peu modifiée par l'interaction avec le laitier. La solution solide silicophosphate semble s'enrichir en calcium, silicium, et/ou fer provenant du laitier. De plus, il apparaît un oxyde mixte de calcium et de fer qui pourrait correspondre à l'oxyde mixte du laitier ou, comme le laisse envisager la disparition partielle de CaO (ou totale avec un laitier plus riche en fer), à un produit de réaction du fer du laitier avec l'oxyde de calcium de la dolomie. D'après le diagramme binaire $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, l'enrichissement de Fe_2O_3 en calcium entraîne la formation de phases au point de fusion relativement élevé (figure III.6). Ce type de réaction permettrait donc de minimiser l'usure et l'infiltration du matériau par le laitier.

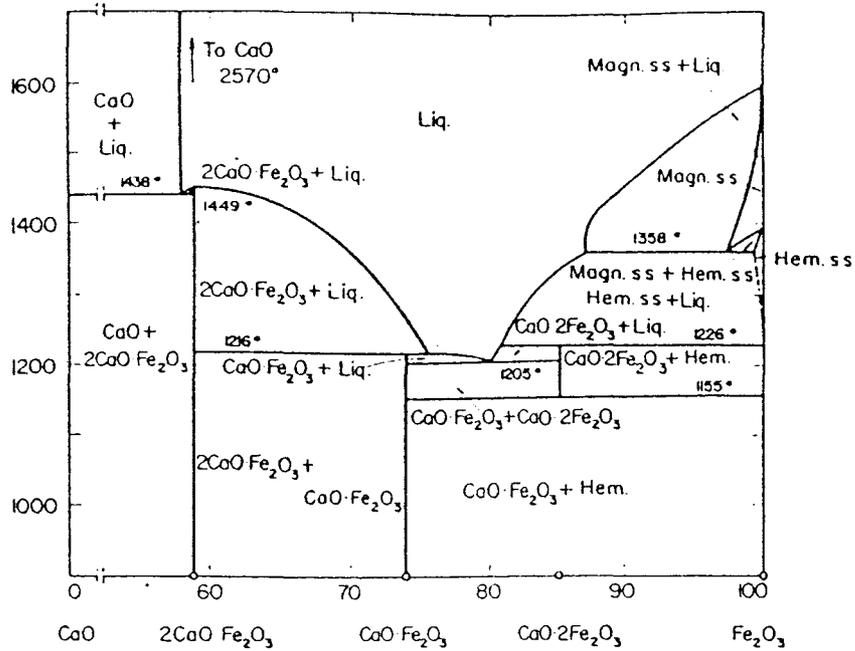


Figure III.6 : Diagramme binaire Fe₂O₃-CaO montrant le lien entre une teneur importante en CaO et une température de fusion élevée

La seconde partie de ce chapitre visant à cerner l'ensemble des interactions impliquées au cours du gunitage du 90DC, l'étude du matériau projeté, et plus particulièrement la microanalyse X de l'interface brique - laitier - 90DC gunité, a permis de compléter ces résultats.

II. LE MATÉRIAU PROJETÉ

Il était initialement prévu de projeter le 90DC sur site, et d'effectuer un carottage afin de déterminer les mécanismes d'adhérence à l'interface ainsi que le devenir du produit après gunitage et usure dans le convertisseur. Ce projet n'a pas pu aboutir suite aux contraintes de production auxquelles était soumise l'aciérie. Le gunitage a donc été réalisé, au laboratoire, dans un four rotatif dont l'intérieur a été recouvert de briques MgO-C habituellement utilisées dans la zone des tourillons du convertisseur. Le matériau a été projeté sur les briques recouvertes, ou non, de laitier, selon les essais. Les interfaces ont ensuite été analysées par diffraction X, fluorescence X et microanalyse X.

II.1 Comparaison entre le gunitage sur site et le gunitage effectué en laboratoire

Sur site, le matériau de gunitage entre en contact avec l'eau dès la sortie du diffuseur. Le mélange [produit + eau] s'effectue donc sur environ 10m. En laboratoire, il a lieu sur 1,5 m (figure III.7).

De plus, la distance entre la buse d'éjection du produit et la paroi étant plus courte (10 cm) que sur site (1 à 1,5 m), les pressions d'air et d'eau nécessaires à la projection sont plus faibles ($P \approx 0,5$ bar lors des essais, $P \approx 4 - 4,5$ bars sur site).

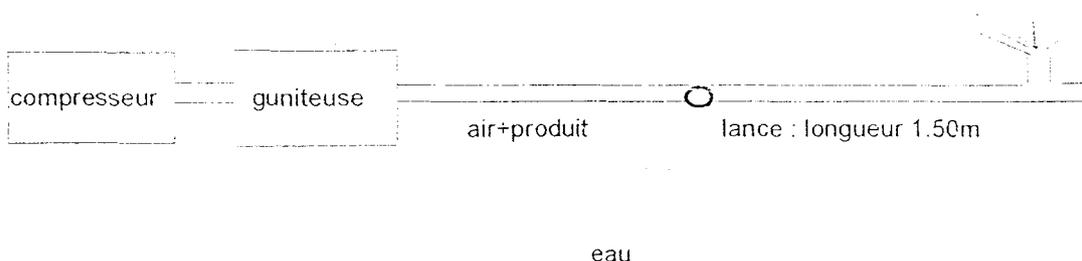


Figure III.7 : Schéma de déroulement des essais de gunitage menés au laboratoire

II.2 Gunitage du 90DC sur la brique

II.2.1 Déroulement de l'essai

Les variations de température associées aux différentes étapes du déroulement de l'essai sont schématisées figure III.8.

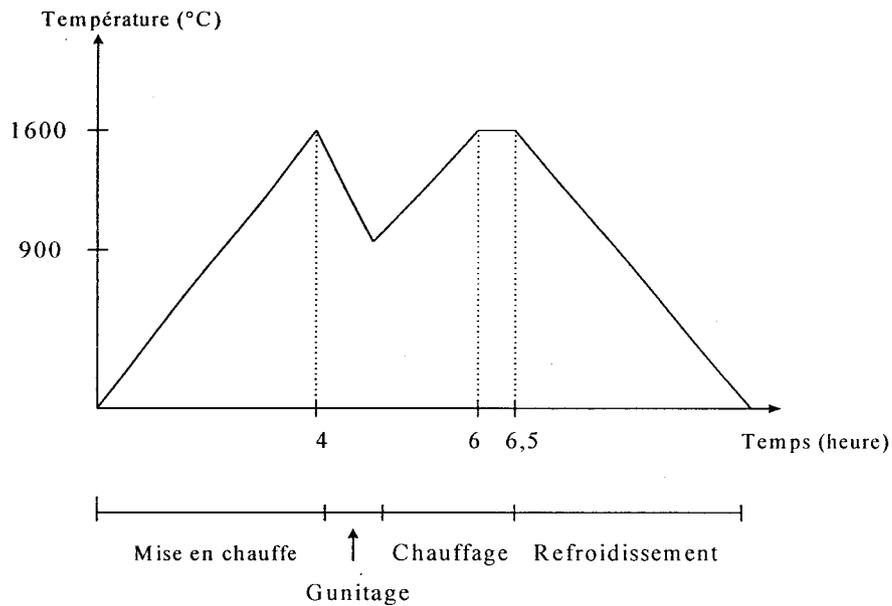


Figure III.8 : Schéma des variations de température au cours du gunitage de 90DC sur la brique nue

Remarques :

On observe un dégagement du carbone des briques entre 800 et 1100°C.

A l'issue de l'essai, la surface des briques est recouverte, en moyenne, d'environ 15 mm de 90DC.

II.2.2 Exploitation des résultats

II.2.2.1 Observations macroscopiques

Après refroidissement le four est démonté. La brique gunitée présente des zones d'aspect différent en coupe transversale ce qui a permis d'effectuer des prélèvements et des analyses par zone (figure III.9).

De la face chaude (intérieur du four), vers la face froide on distingue :

- une zone supérieure, noire
 - une partie centrale, faisant la jonction entre la couche superficielle et la partie inférieure,
 - une section jaune foncé, frittée,
 - une partie jaune claire, friable, collée à la brique,
- } 90DC
-
- une interface de couleur jaunâtre (2 mm),
 - une zone grise correspondant à la brique décarbonée, d'épaisseur 5 mm,
 - une section noire d'environ 40 mm, de même aspect que la brique initiale
- } brique

90DC :

- G1 = partie noire supérieure
- G2 = zone intermédiaire entre G1 et G2b
- G2b=zone frittée, jaune foncé
- G3 = partie jaune clair collée à la brique, friable

BRIQUE :

- B1 = interface jaune
- B2 = partie grise (1mm)
- B3 = partie noire (47mm)

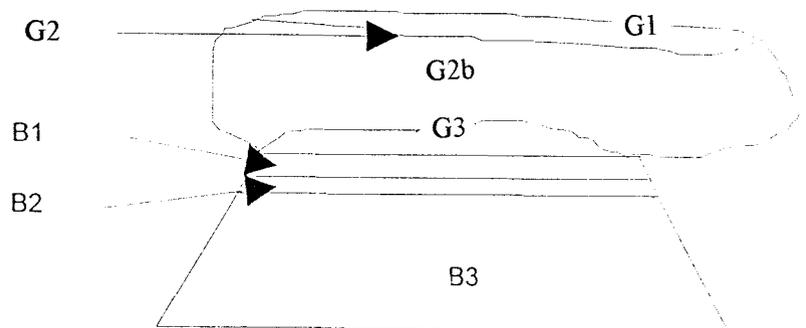
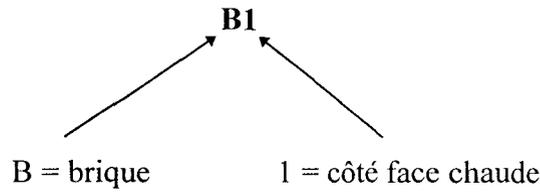


Figure III.9 : Coupe et prélèvements de la brique nue gunitée par du 90DC

Les zones ont été désignées par la lettre B ou G selon qu'elles appartiennent à la brique ou au matériau gunité. Les chiffres 1, 2 et 3 indiquent de degré d'éloignement de la partie considérée par rapport à la face chaude . Plus le chiffre est petit, plus la zone est proche de la face chaude.

Exemple :



⇒ interface jaunâtre de la brique avec le 90DC gunité

II.2.2.2 *Caractérisation*

II.2.2.2A Caractérisation du rebond

Une partie du 90DC n'a pas adhéré à la brique. Le pourcentage de rebonds est d'environ 8%. Les analyses granulométrique et chimique (tableau III.7) montrent qu'il s'agit principalement de grains de magnésie et de dolomie de taille supérieure à 1mm et que le matériau ayant rebondi contient davantage de magnésie (environ 65%), que de dolomie (35%).

<i>granulo.</i>	<1mm	<1,6mm	<2mm	<3,15mm					
	9,5	37	62	86					
<i>fluo. X</i>	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
	1,5	3	0,04	0,9	21,1	72,6	0,07	0,09	1,02

Tableau III.7 : Caractéristiques du 90DC n'ayant pas adhéré

II.2.2.2B Caractérisation de la brique

La brique est principalement constituée de périclase, MgO et de carbone. Elle contient également une petite quantité d'une solution solide à base d'oxyde de calcium (raies décalées par rapport au diagramme de référence de CaO) et une autre phase que nous ne sommes pas parvenus à identifier par diffraction X.

La diminution de l'intensité relative des principaux pics de diffraction du carbone, de la face froide (B3) vers la face chaude (B1), (figure III.10) montre que le carbone situé à la surface de la brique s'est oxydé en CO_2 lors du chauffage.

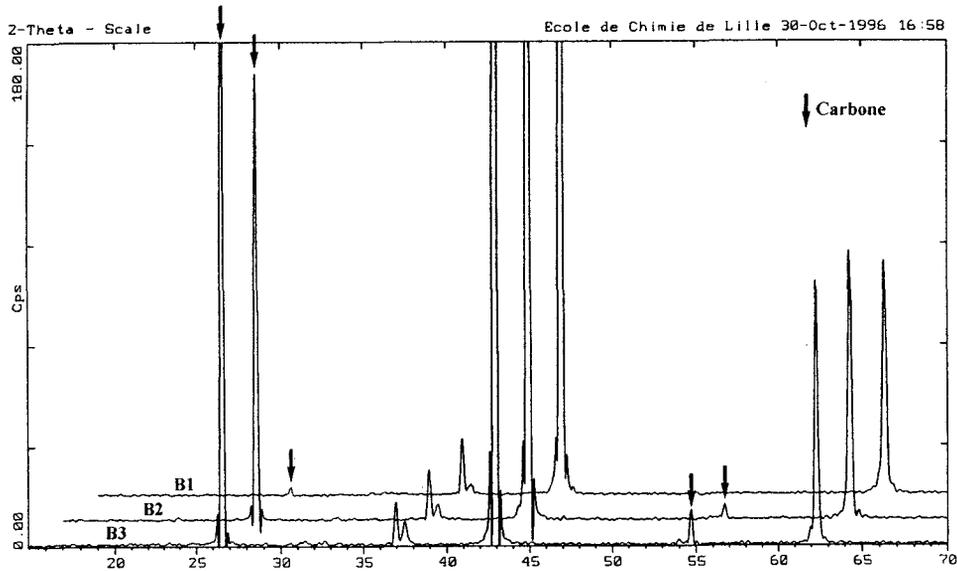


Figure III.10 : Diagrammes de diffraction X de la brique en fonction de la section analysée

Ce résultat est confirmé par les mesures de perte de masse des sections de la brique qui passe de 9,8% dans la section B3 à 0,24% dans la zone B1 (figure III.11) (tableau 11 de l'annexe).

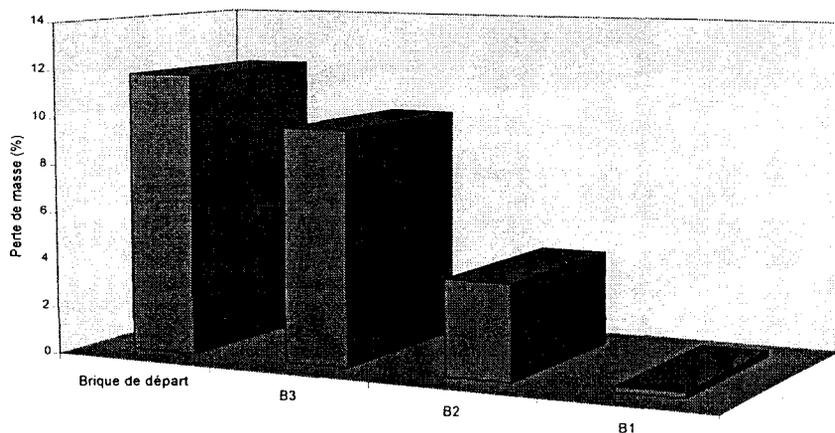


Figure III.11 : Perte de masse de la brique de la face froide vers la face chaude

II.2.2.2C Caractérisation du matériau gunité

• Caractéristiques mécaniques

La masse volumique du 90DC, déterminée après projection, est de 1865Kg/m^3 , sa porosité de 35%. A titre de référence, la masse volumique apparente et la porosité d'une barrette de 90DC chauffée à 1400°C sont respectivement équivalentes à 2258Kg/m^3 et 27%. Les valeurs obtenues après projection montrent donc que le gunitage a pour effet de diminuer la compacité de l'échantillon.

• Fluorescence X

Les analyses par fluorescence X ont été réalisées sur deux prélèvements différents. L'évolution de la composition du 90DC, le long de la section gunitée, est comparable dans les deux cas (tableau 11 de l'annexe).

Dans la zone G3, située au niveau de l'interface avec la brique, les teneurs en Na_2O et P_2O_5 sont supérieures aux concentrations initiales du 90DC. Elles diminuent ensuite progressivement et ne se trouvent plus qu'en faible quantité dans la partie G1, la plus proche de la face chaude (figure III.12).

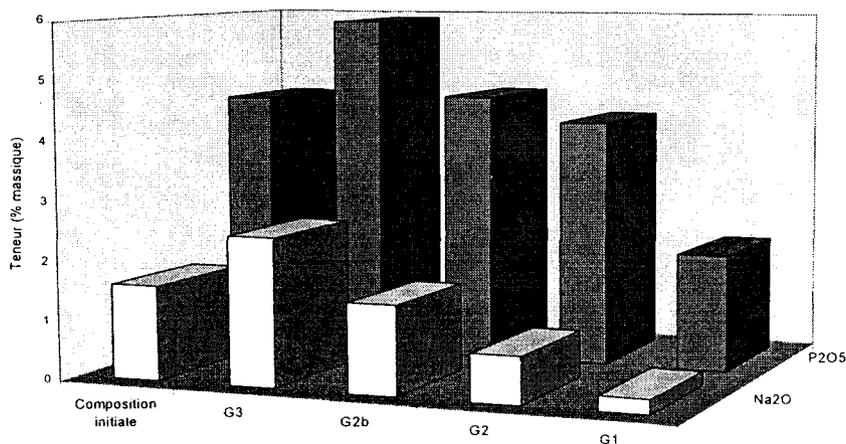
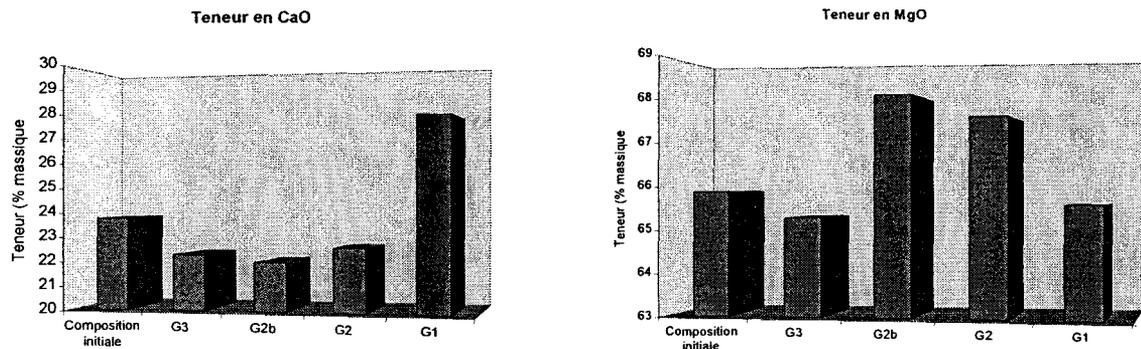


Figure III.12. Evolution de la teneur en Na_2O et P_2O_5 du 90DC projeté en fonction de la zone analysée - Comparaison avec la composition initiale

Les variations de la composition en sodium et phosphore se reportent essentiellement sur les teneurs en calcium et magnésium (figures III.13a et III.13b). La zone médiane du matériau projeté est enrichie en magnésium, alors que la face chaude est beaucoup plus riche en calcium que les autres sections.



Figures III.13a et III.13 b : Evolution des teneurs en CaO et MgO du 90DC projeté en fonction de la zone analysée - Comparaison avec la composition initiale

Ces résultats montrent l'existence d'un gradient thermique qui pourrait provoquer la migration du liant $(\text{NaPO}_3)_n$ de la face chaude vers la face froide au sein du matériau gunité. Ce phénomène, déjà observé dans les matériaux lié par un silicate de sodium (66), permettrait d'expliquer les concentrations élevées de P_2O_5 et Na_2O à l'interface. Par contre, à ce stade des investigations, nous ne savons pas si la diminution de la proportion de liant dans la partie chaude est due à la migration des éléments ou à leur volatilisation.

- *Diffraction X*

Les résultats sont donnés dans le tableau III.8.

Les oxydes MgO et CaO sont présents dans toutes les sections du matériau projeté.

Dans la partie centrale (G2b et G2), la position des raies caractéristiques de ces oxydes est décalée par rapport au diagramme de référence ce montre qu'il s'agit de solutions solides que l'analyse par diffraction X, seule, ne suffit pas à préciser.

Nature des phases		G3	G2b	G2	G1
Oxydes	MgO	X		X	X
	[MgO]ss		X		
	CaO	X			X
	[CaO]ss		X	X	
	Ca(OH) ₂	X	X	X	X
Silicates	Mg ₂ SiO ₄	X			
Phosphates	NaCaPO ₄	X	X	X	
	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	X	X		
Silicophosphates	Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₂ SiO ₄			X	X

Tableau III.8 : Résultats de diffraction X du 90DC gunité en fonction de la zone analysée

La nature de la phase phosphate dépend de la section analysée.

Le silicophosphate formé habituellement dans le 90DC n'apparaît que dans les sections superficielles G2 et G1. Dans les sections G3 et G2b, il est remplacé par la rhénanite, β -NaCaPO₄, et l'hydroxylapatite, Ca₅(PO₄)₃OH. La présence de ces deux phases montre que cette partie du 90DC n'a pas été chauffée au delà de 1100°C.

En effet, l'apparition du silicophosphate est un phénomène continu qui commence dès 550°C (figure III.14), par la formation d'une première phase cristallisée. La composition et les paramètres de maille de cette phase sont stables jusqu'à 810°C. Ils évoluent ensuite fortement entre 810 et 910°C puis se stabilisent jusqu'à 1100°C. A partir de 1100°C, le silicophosphate commence à se former.

Cependant les diagrammes de diffraction d'un échantillon de 90DC chauffé à des températures comprises entre 750 et 1000°C puis refroidis à l'air, diffèrent du thermodiffractogramme

réalisé *in-situ*, à chaud, (figure III.14). La phase intermédiaire ne peut être trempée. Elle se transforme au refroidissement pour donner les phases β -NaCaPO₄ et Ca₅(PO₄)₃OH, stables à température ambiante (figure III.15).

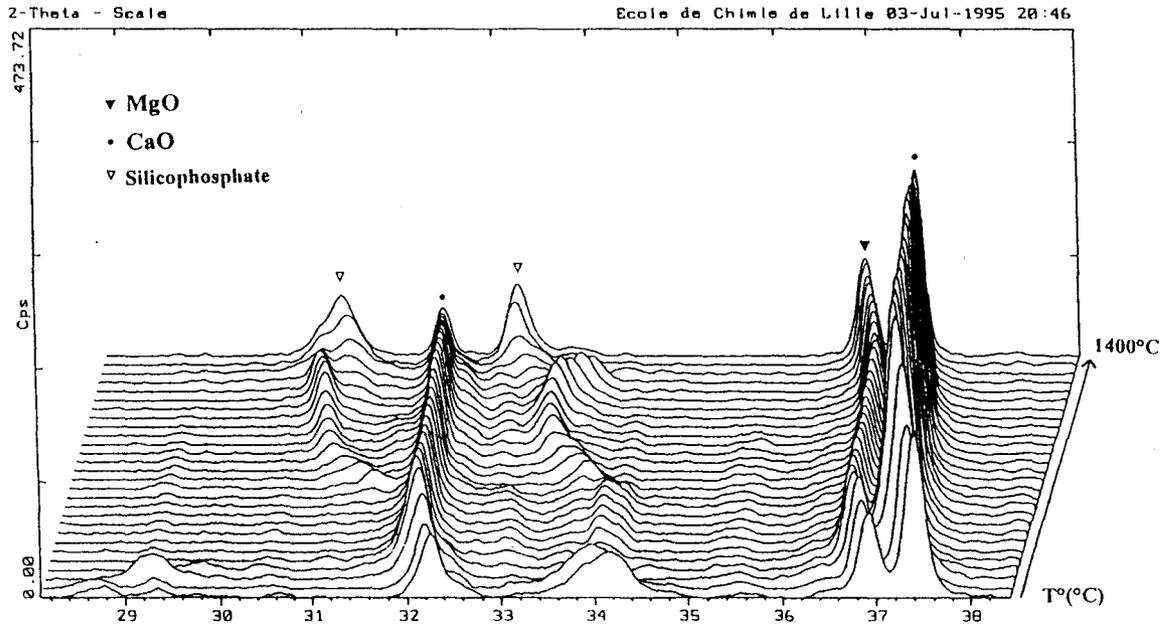


Figure III.14 : Thermodiffractogramme du 90DC

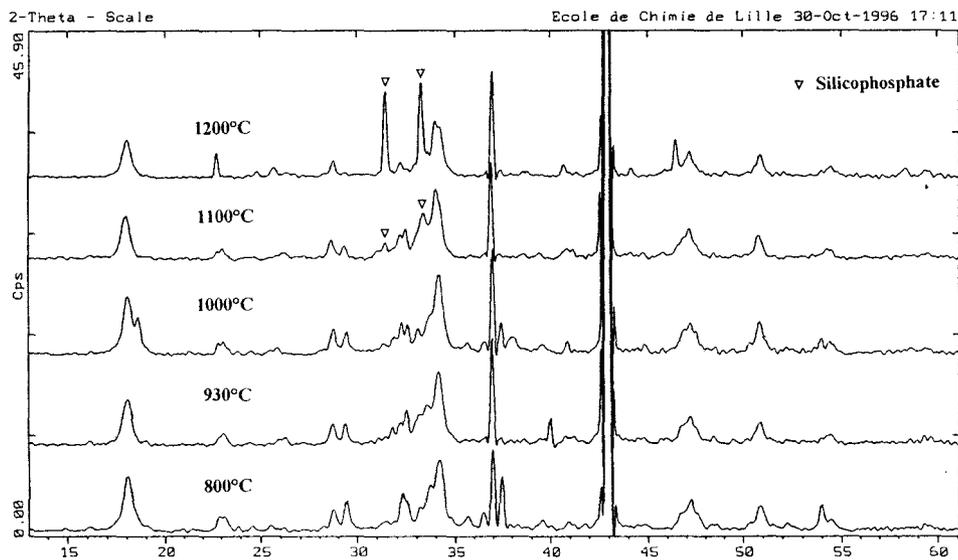


Figure III.15 : Diagrammes de diffraction du 90DC chauffé entre 800 et 1200°C.

Le silicophosphate, formé à partir de 1100°C, est présent dans le thermodiffraction comme dans le diagramme de diffraction de l'échantillon chauffé et refroidi, car sa cinétique de décomposition, au refroidissement, est plus lente que celle de son intermédiaire de formation.

La présence de silicophosphate dans les couches superficielles G2 et G1 montre donc que cette partie du matériau aurait été au moins chauffée à 1100°C, contrairement aux sections G3 et G2b précédentes. Afin de confirmer l'existence d'un gradient de température ainsi que le lien entre la température et la nature des phases phosphates formées, les échantillons G3, G2b, G2, et G1 ont été chauffés pendant 5h à 1600°C. On retrouve, effectivement, le diagramme de diffraction habituel du 90DC caractérisé par la présence de MgO, CaO, Ca(OH)₂, et du silicophosphate dans toutes les sections (figure III.16). La teneur plus élevée en oxyde de calcium contenue dans la zone chaude se traduit par une augmentation de l'intensité relative des raies correspondantes. Les différences de position et d'intensité des raies de la solution solide silicophosphate résulte des gradients de concentration en éléments Ca, Si, P et Na selon la zone analysée.

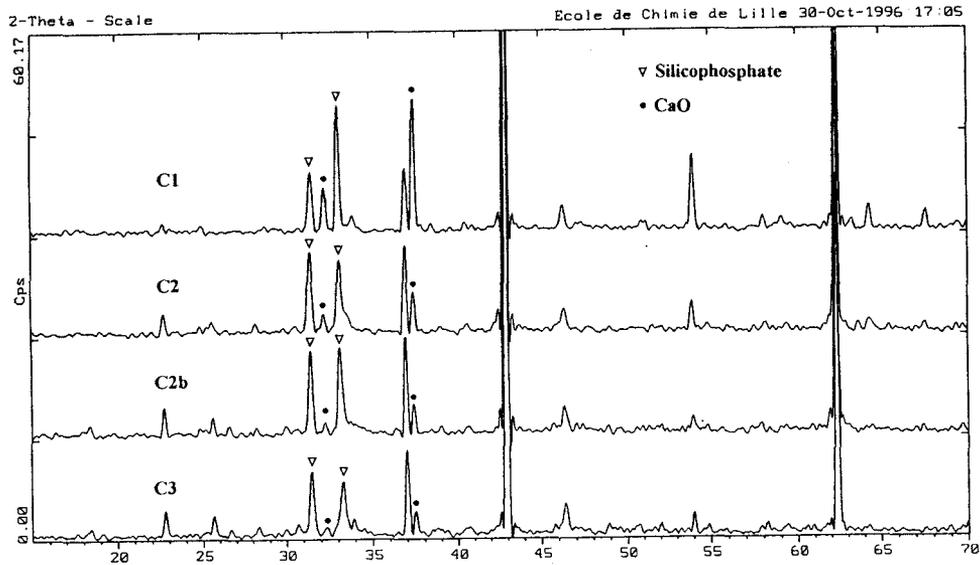


Figure III.16 : Diagrammes de diffraction X des sections G3, G2b, G2 et G1 chauffées pendant 5h à 1600°C

• *Microanalyse X par E.D.S.*

La section analysée présente trois zones d'aspect différent :

- l'interface, correspondant à G3,
- une partie médiane, équivalente aux sections G2b et G2,
- la couche superficielle, la plus proche de la face chaude (G1).

L'interface est essentiellement formée de cristallites de magnésie enrobées d'un liant silicophosphate. Le liant est poreux. Il semble avoir "dissout" la surface des grains de périclase de la brique, ainsi que les gros grains de dolomie et de magnésie, absents de cette section du 90DC.

La partie médiane est plus difficile à décrire. Le liant se distingue difficilement du périclase, en images par électrons secondaires, et la faible différence de numéro atomique entre les éléments ne nous a pas permis de travailler en électrons rétrodiffusés. Cette zone est caractérisée par la présence de cristallites de périclase, fortement substitué en sodium, et d'amas de sodium certainement en cours de volatilisation et piégé au moment où l'échantillon a été refroidi. Bien que les difficultés pour interpréter l'image, nécessitent de rester prudent, il semble que cette zone contienne moins de liant que l'interface.

L'aspect de la partie supérieure (face chaude) de l'échantillon est caractéristique de celle des éprouvettes de 90DC chauffées à 1400 et 1600°C. On y retrouve les gros grains de dolomie et de magnésie ainsi que le liant silicophosphate.

- Evolution de la composition du liant

La teneur en magnésium du liant est plus élevée à l'interface que dans le reste de l'échantillon, ce qui pourrait confirmer la dissolution des grains de magnésie dans cette zone.

Le liant est également beaucoup plus riche en sodium (22%), et phosphore (37%) à l'interface, qu'en surface (Na=9%, P=24%) du 90DC projeté. La diminution des teneurs en sodium et phosphore du liant, de l'interface vers la face chaude, est compensée par un enrichissement en calcium et silicium (figure III.17).

Cette évolution dans la composition du silicophosphate (tableau 12 et 13 de l'annexe) est parfaitement corrélée aux gradients de concentration en sodium, phosphore et calcium mis en évidence par fluorescence X.

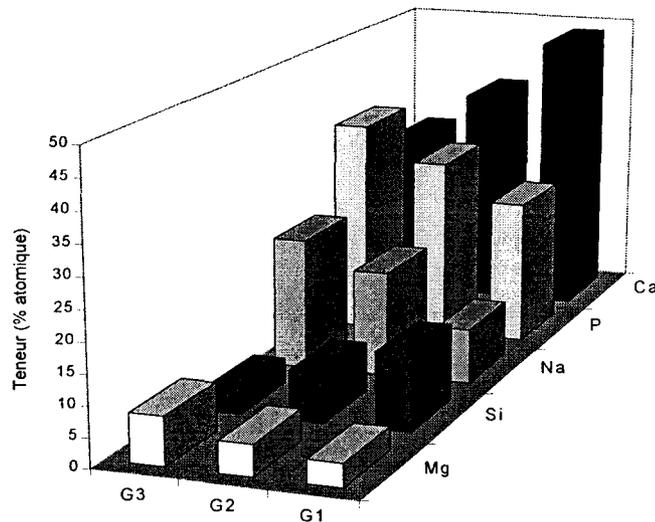


Figure III.17 : Evolution de la composition du liant silicophosphate le long de la section de 90DC projeté

- *Comparaison des résultats de diffraction X et de microanalyse X*

Les résultats de microanalyse X permettent d'expliquer le décalage des raies de MgO, observé en diffraction X dans la zone G2b (tableau III.8), par l'enrichissement en sodium des cristallites de périclase situés dans cette partie de l'échantillon.

Le liant situé dans la partie G3, qui peut être formulé $A_{9,98}O_{14,73}$, est caractérisé une teneur élevée en phosphore (P=37%). Il correspond soit au phosphate intermédiaire de formation du silicophosphate soit au mélange de $NaCaPO_4$ et $Ca_5(PO_4)_3OH$ formé au refroidissement.

Par contre les résultats de diffraction X et de microanalyse X diffèrent en ce qui concerne la formulation du silicophosphate liant les zones les plus superficielles du 90DC projeté. Par diffraction X, il s'apparente à la silicorhénanite $Na_2Ca_4(PO_4)_2SiO_4$. En microanalyse X, le calcul du nombre de cations et du nombre d'atomes d'oxygène correspondant donne $A_{11}O_{16}$, formulation attribuée à la nagelschmidtite, $Ca_7(PO_4)_2(SiO_4)_2$. Ce résultat met l'accent sur les

lacunes existant dans la connaissance du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. Cette partie sera développée dans le quatrième chapitre de ce mémoire.

- *Comparaison entre la composition du liant du matériau projeté et des barrettes chauffées*

La composition du liant situé dans la couche superficielle du matériau projeté est proche de celle du silicophosphate liant la matrice de l'échantillon de 90DC chauffé à 1400°C. Par contre, dans la zone médiane ainsi qu'à l'interface, les teneurs moyennes en sodium et phosphore du matériau gunité (Na=20%, P=34%) sont supérieures à celle du matériau façonné et chauffé à 1400°C (Na=13%, P=19%).

II.2.3 Principaux résultats sur le gunitage du 90DC

Le fait de projeter le matériau diminue sa compacité par rapport à un échantillon façonné et chauffé à la même température.

Le liant formé est plus riche en sodium et phosphore, notamment à l'interface avec la brique support. Les différences de composition peuvent être expliquées par :

- la limitation des phénomènes de diffusion aux joints de grains causée, à la fois par le gradient de température et par la compacité plus faible du 90DC projeté,
- la migration du sodium et du phosphore vers la face froide.

Le liant formé à l'interface est stable uniquement à haute température et se décompose au refroidissement en NaCaPO_4 et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

II.3 Gunitage du 90DC sur la brique recouverte de laitier

II.3.1 Déroulement de l'essai

Le schéma présenté figure III.18 résume les variations de température entraînées par la réalisation du gunitage de 90DC sur les briques recouvertes de laitier.

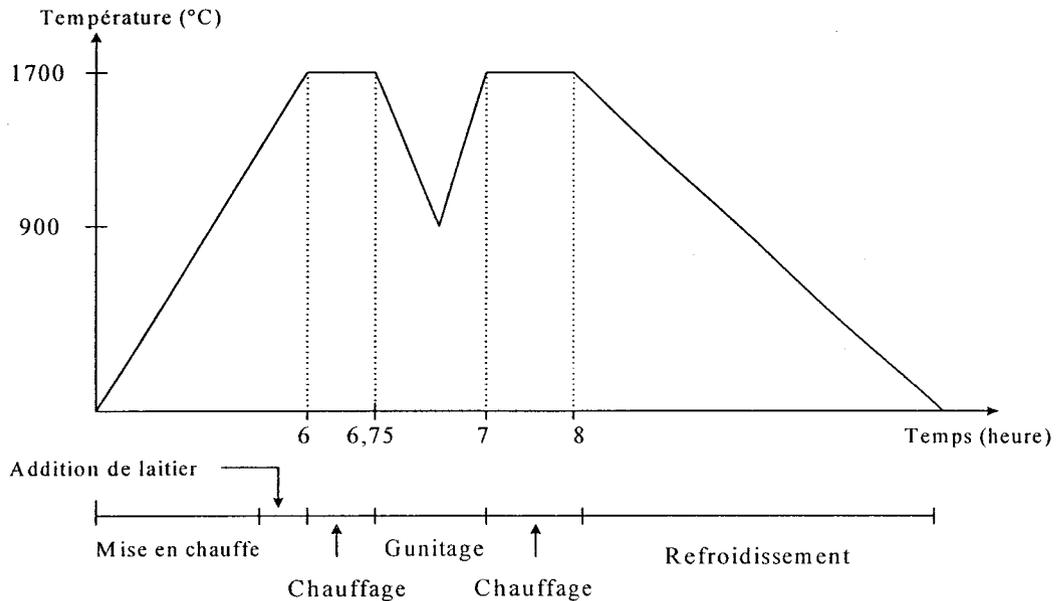


Figure III.18 : Variations de température au cours de gunitage du 90DC sur les briques recouvertes de laitier

Remarques :

On observe, là encore, une perte de carbone des briques entre 800 et 1100°C.

Le laitier de fin d'affinage utilisé est identique au laitier No.1 employé au cours des essais en corrosion. Sa température de fusion est située aux environs de 1630°C.

Des difficultés de réglage au moment de la projection n'ont permis de guniter qu'une petite quantité de 90DC.

II.3.2 Aspect des échantillons

Après l'essai, la surface de la brique est décarbonée sur une épaisseur d'environ 1 mm. Le laitier la recouvre de façon homogène.

La brique et le 90DC ayant réagi avec le laitier constituent une interface de 4 à 5 mm.

L'épaisseur de la couche de 90DC projeté est irrégulière. L'échantillon dans lequel ont été effectués les prélèvements et les analyses par diffraction X et fluorescence X, est formé d'une couche jaune de 90DC fritté en contact avec l'interface (G2) et d'une partie noire en surface (G1) (figure III.19).

90DC :

- G1 = partie noire supérieure
- G2 = 1 à 2mm de 90DC fritté

INTERFACE (4-5mm) :

- LBG = brique décarbonée
+laitier+90DC
- LB = brique décarbonée
+laitier

BRIQUE :

- B1 = partie décarbonée
grise ~1mm
- B2 = partie noire ~ 40mm

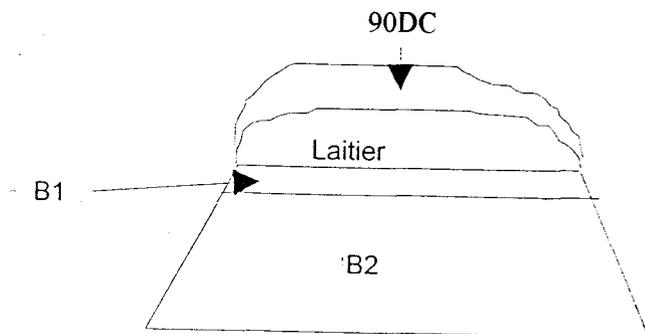


Figure III.19 : Coupe et prélèvement de la brique recouverte de laitier et de 90DC

II.3.3 Caractérisation des échantillons

La quantité de produit n'ayant pas adhéré n'a pas été estimée en raison des difficultés de gunitage.

II.3.3.1 Résultats de diffraction X et de fluorescence X en fonction de la zone analysée

II.3.3.1A La brique

Les résultats d'analyse de la brique sont identiques aux précédents : elle est constituée de périclase, MgO, d'oxyde de calcium solution solide, d'une phase non identifiée par diffraction X, et de carbone. La teneur en carbone est plus faible à la surface suite à l'oxydation.

II.3.3.1B L'interface

L'interface contient principalement du MgO et une solution solide d'oxyde de calcium. Ces oxydes sont introduits par la brique (échantillon LB) ou par la brique et le 90DC (échantillon LBG). On y retrouve également les phases majeures du laitier chauffé à 1700°C : Ca_2SiO_4 et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

II.3.3.1C Le 90DC

L'épaisseur de 90DC projetée est insuffisante pour pouvoir mettre en évidence un éventuel gradient de concentration en sodium et phosphore par fluorescence X.

La proportion de silicophosphate est moins importante dans le 90DC situé dans la zone G2 que dans la couche superficielle (G1) ce qui prouve, là encore, l'existence d'un gradient thermique.

Les analyses par fluorescence X (tableau 14 de l'annexe) montrent que la couche superficielle de 90DC est plus riche en éléments provenant du laitier ($\text{CaO}=26\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=3,7\%$, $\text{SiO}_2=3,2\%$) que la zone G2 en contact avec l'interface ($\text{CaO}=23\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=1,1\%$, $\text{SiO}_2=2,9\%$). Ce résultat se trouve confirmé par l'analyse des diagrammes de diffraction. Les phases présentes dans la couche superficielle de 90DC sont caractéristiques de l'échantillon corrodé :

MgO, CaO, silicophosphate, et pic supplémentaire situé à $2\theta=33,5^\circ$ associé à la présence d'un oxyde mixte de calcium et de fer. La quantité de laitier dans la zone G2 est trop faible pour être détectée.

Il semble donc que, dans la zone prélevée, le laitier ait migré de l'interface vers la surface de l'échantillon provoquant la corrosion de la couche superficielle.

Les résultats de diffraction X sont résumés dans le tableau III.9.

Nature des phases		Laitier	brique		interface		90DC	
			B2	B1	LB	LBG	G2	G1
Oxydes	MgO	X	X	X	X	X	X	X
	[CaO]ss		X	X	X	X	X	X
	Ca _{0,9} Mn _{0,1} O	X						
	Ca(OH) ₂						X	
	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	X			X	X		X
Silicates	Ca ₂ SiO ₄	X			X	X		
	Ca ₃ SiO ₅	X						
Silicophosphate	α Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₅ SiO ₄						X	X
	β Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₅ SiO ₄						X	
Autres	C		X					
	phase non identifiée		X	X				

Tableau III.9 : Résultats d'analyse par diffraction X, par zone, des briques de MgO-C recouvertes de laitier et gunitées

II.3.3.2 Microanalyse X

Nous avons distingué 5 zones d'analyse dans la section observée en E.D.S. :

- 90DC fritté en surface,
- 90DC corrodé,
- jonction entre le matériau de gunitage et la brique
- interface formée par le laitier et la brique corrodée,
- brique, infiltrée par endroits.

Cette méthode d'analyse a permis de mettre en évidence trois oxydes (MgO, CaO, oxyde mixte de calcium et de fer), et deux catégories de silicophosphate de composition différente selon qu'il est liant ou non liant. La présence et la composition de ces phases dépend de la zone analysée (figure III.20).

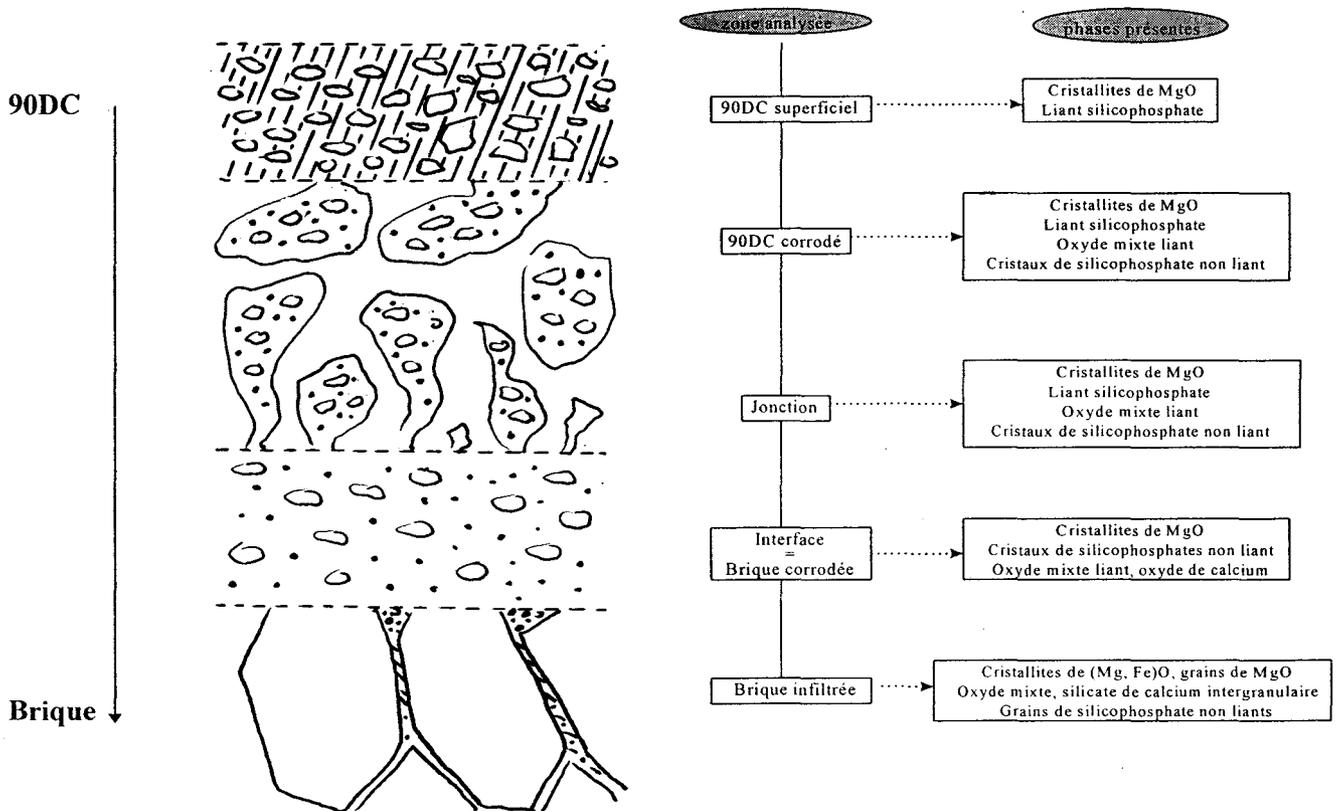


Figure III.20 : Schéma récapitulatif des phases présentes dans les différentes zones de l'échantillon de gunitage brique/laitier/90DC

- Le 90DC superficiel est formé de cristallites de périclase liés par un silicophosphate riche en sodium et phosphore, caractéristique du 90DC gunité.

- Dans le 90DC corrodé ainsi qu'à la jonction avec l'interface, les cristallites de périclase sont liées par le silicophosphate et par un oxyde mixte de calcium et de fer. La présence de l'oxyde mixte est associée à celle de cristaux de silicophosphates non liants (photo 6), provenant du laitier. Cette zone présente une porosité importante (photo 7).

- L'interface, formée par la brique et le laitier, est constituée de cristallites de MgO, de cristaux de silicophosphate, de l'oxyde mixte, et d'un peu d'oxyde de calcium (tableau III.10).

<i>Pourcentages atomiques</i>		
Mg	Si	Ca
3,42	4,62	91,96
2,93	9,63	86,35
1,58	4,17	94,25
2,37	4,75	91,36
2,12	8,65	89,23
5,03	6,86	88,11
2,52	3,49	93,99
2,48	4,19	93,33

Tableau III.10 : Analyses des grains d'oxyde de calcium de l'interface

- Enfin, la brique est principalement formée de gros grains de périclase contenant un silicate de calcium intergranulaire de composition proche du silicate dicalcique (tableau III.11).

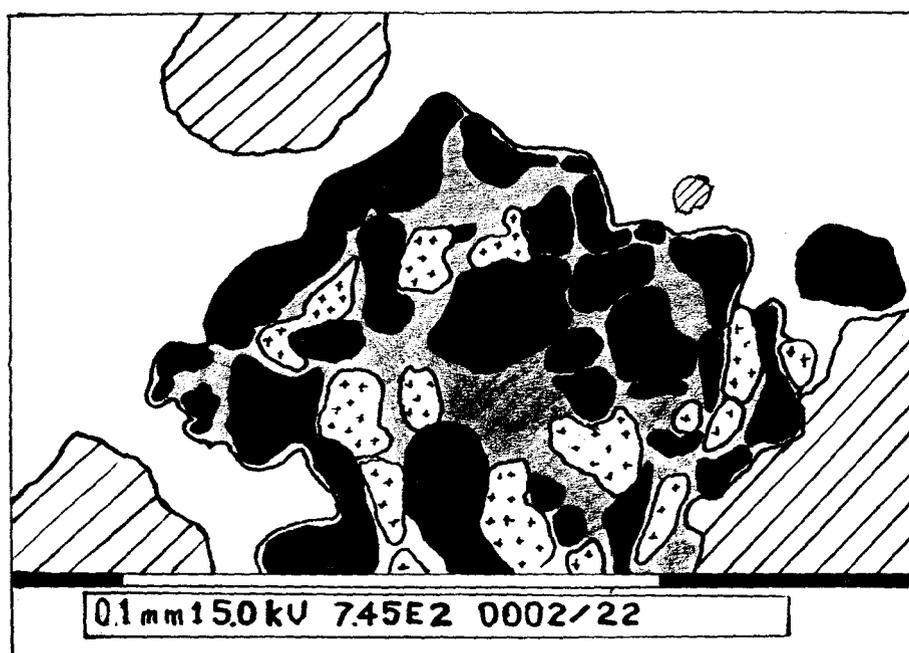
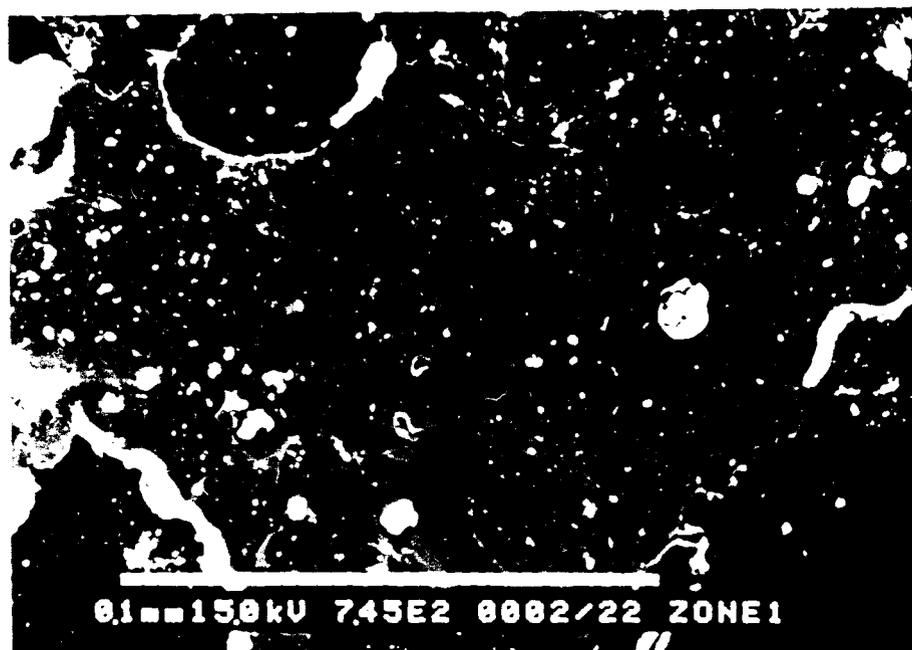
<i>Pourcentages atomiques</i>					
Mg	Al	Si	P	Ca	Ti
2,69	-	31,89	-	65,42	-
7,35	5,79	22,31	1,61	61,30	1,65
5,48	1,62	24,77	2,21	64,47	1,44
1,40	1,70	25,37	2,18	67,68	1,68
-	1,78	28,03	-	68,79	1,39
-	-	31,59	-	68,41	-
9,34	-	28,45	-	62,21	-
-	0,75	30,46	-	68,04	0,74
-	-	31,71	-	68,29	-
0,92	2,68	24,35	7,05	63,98	1,03
-	1,05	22,85	-	76,11	-
-	2,06	20,13	1,65	76,16	-
		26,82		67,57	

↑ analyses

→ moyenne

Tableau III.11 : Analyses de joints de grains de la magnésie de la brique

L'infiltration du laitier dans la brique provoque la dissolution de la surface des grains de périclase et entraîne la formation de cristallites plus petits enrichis en fer (tableau 15 de l'annexe).



-  Grains silicophosphate
-  Liant silicophosphate
-  Liant oxyde mixte de calcium et de fer
-  Pores
-  MgO

Photo 6. : 90DC infiltré par le laitier - Cristallites de périclase et cristaux de silicophosphates liés par le silicophosphate et l'oxyde mixte de calcium et de fer

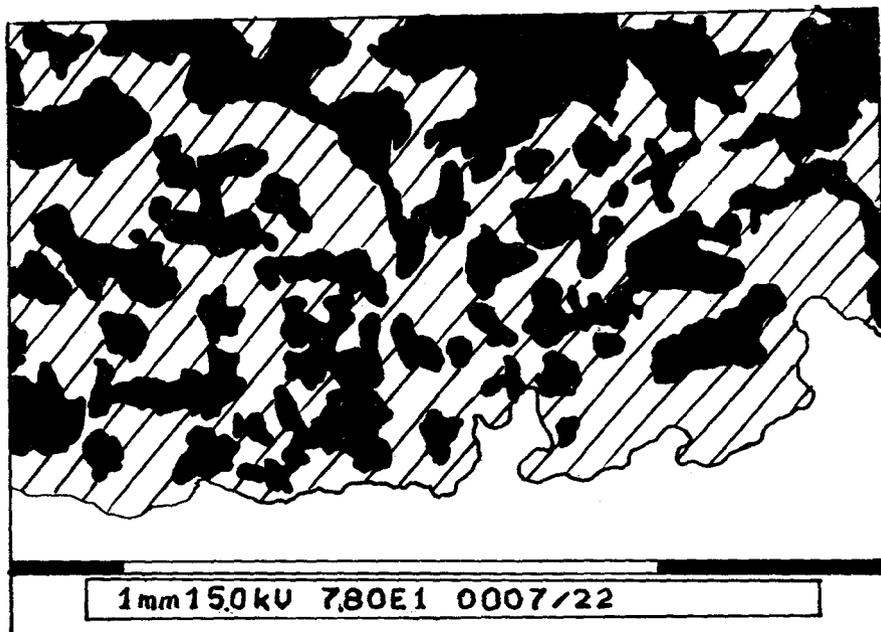


Photo 7 : Porosité du 90DC infiltré par le laitier - Jonction entre 90DC infiltré et interface - Interface

Nous allons voir de façon plus détaillée l'évolution de la composition de chacune des phases mise en évidence en fonction de leur localisation dans la section.

II.3.3.2A Les cristaux de périclase

La composition des cristaux de périclase est stable. Ils sont légèrement substitués par du sodium (~ 1,3%) et du silicium (~ 1,3%) (tableau 15 de l'annexe), ce qui avait déjà été mis en évidence lors de l'analyse du 90DC chauffé à 1400 et 1600°C.

Seules les cristallites formées par dissolution de la surface des grains de périclase de la brique infiltrée sont en partie substitués par du fer (~7%).

II.3.3.2B Le liant silicophosphate

Le liant silicophosphate n'est présent qu'aux joints de grains du 90DC.

Là encore, les teneurs en sodium et phosphore sont moins élevées dans la couche superficielle que dans le 90DC corrodé, plus éloigné de la face chaude (figure III.21) (tableau 16 de l'annexe).

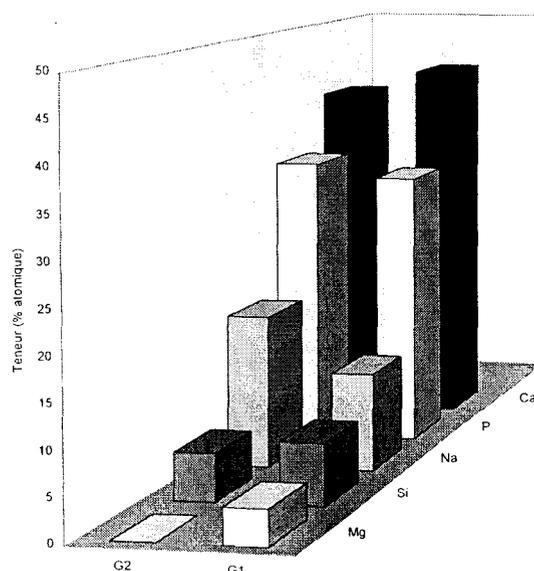


Figure III.21 : Evolution de la composition moyenne du liant silicophosphate du 90DC projeté sur la brique couverte de laitier en fonction de la zone analysée

Comme nous avons déjà pu le constater lors de l'étude précédente, la composition du liant du 90DC projeté diffère de celle obtenue dans les éprouvettes de matériau chauffé. Le silicophosphate du 90DC gunité contient peu de silicium. De plus, la valeur du nombre total de charges positives, calculée à partir de la composition en cations de chaque analyse (tableau 16 de l'annexe), et la teneur en phosphore sont relativement constantes (~ 300 charges positives, $P \sim 35\%$). Elles conduisent à un rapport entre le nombre de cations et le nombre d'atomes d'oxygène ($\sim A_{10}O_{15}$) proche de celui du liant situé à l'interface du 90DC gunité sur la brique nue.

Le silicophosphate assurant la jonction entre le 90DC corrodé et l'interface, riche en laitier, contient un peu de fer (1,4%). Dans cette zone, les analyses sont très dispersées : certaines compositions sont très riches en P, d'autres en Si (tableau 16 de l'annexe). La valeur de la somme (Si+P) de la solution solide diminue avec l'augmentation de la teneur en silicium (figure III.22) ce qui signifie qu'il existe une substitution de type $PO_4^{3-} \leftrightarrow SiO_4^{4-}$ au sein de la solution solide silicophosphate.

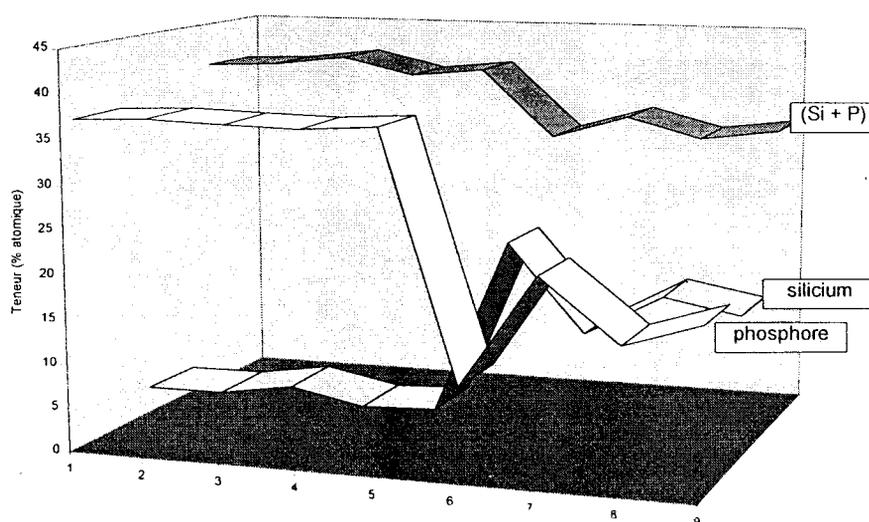


Figure III.22 : Teneurs en silicium et phosphore du liant situé à la jonction entre le 90DC gunité et la brique corrodée

II.3.3.2C L'oxyde de calcium et de fer

Sa présence est liée à l'infiltration du laitier dans le 90DC et la brique.

Dans le 90DC corrodé, sa composition est proche de $\text{Ca}_5\text{AlFe}_3\text{O}_{11}$. La teneur en Al diminue ensuite au fur et à mesure que l'on s'éloigne du 90DC corrodé, celles en Mn et Si sont maximales au niveau de l'interface (figure III.23). Le titane n'est présent que lorsque l'oxyde a infiltré la brique. Le rapport Ca/Fe est relativement constant et vaut approximativement 5/3 (tableau 17 de l'annexe).

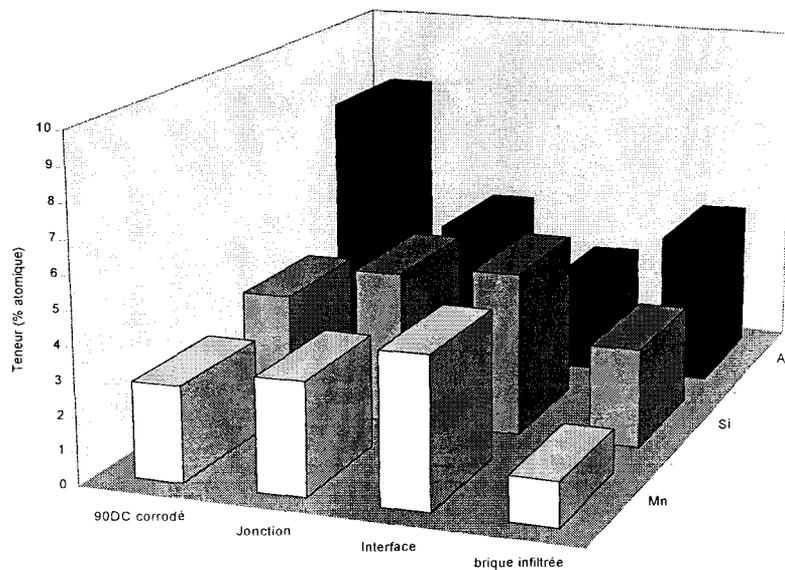


Figure III.23 : Evolution des teneur en manganèse, silicium et aluminium de l'oxyde mixte de calcium et de fer liant de l'échantillon de gunitage brique/laitier/90DC

II.3.3.2D Les grains de silicophosphate de calcium

On ne les trouve qu'associés à l'oxyde de fer et de calcium, car ils proviennent du laitier (cf analyse du laitier paragraphe I.1 du chapitre III). Ils sont plus riches en silicium que le liant du matériau gunité (tableaux 16 et 18 de l'annexe).

Les teneurs en sodium et phosphore sont maximales dans le 90DC corrodé. Elles diminuent ensuite le long de la section jusqu'à ce que le rapport P/Si s'inverse dans les grains de la brique (figure III.24). Parallèlement, la proportion de calcium substituant le sodium passe de

51 à 66%. Ces grains contiennent, également, un peu de fer et d'aluminium en solution solide (1-2%).

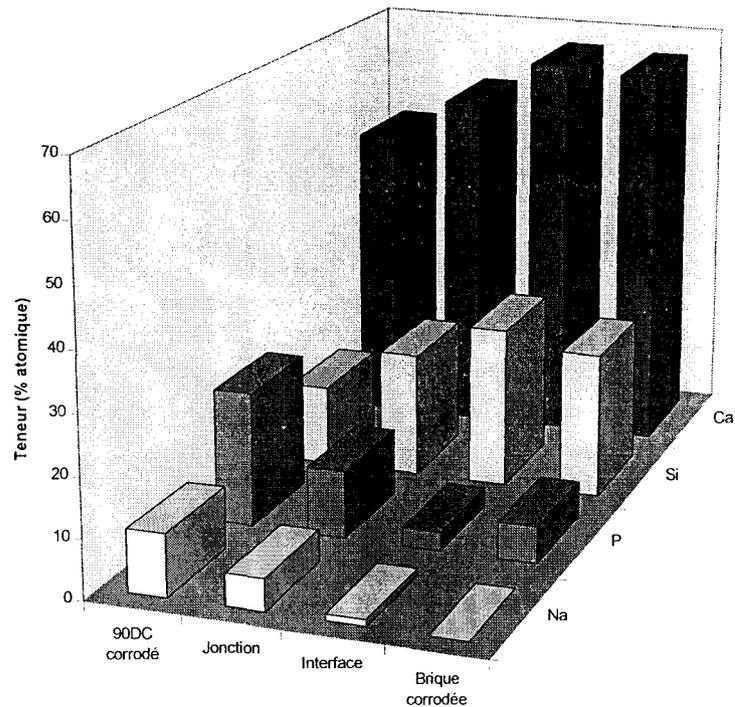


Figure III.24 : Evolution de la composition des grains de silicophosphate en fonction de la zone analysée de l'échantillon de gunitage brique/laitier/90DC

II.3.4 Principaux résultats

Les cristaux de silicophosphate proviennent du laitier. Ils sont non liants, et plus riches en sodium et phosphore dans le 90DC infiltré par le laitier que dans le reste de l'échantillon. Ce résultat montre, qu'au moment de la projection, une partie de $(\text{NaPO}_3)_n$ du 90DC a réagi avec les cristaux de silicate de calcium du laitier. Cette réaction entraîne la perte d'une partie du phosphore et du sodium qui ne peuvent plus participer à la formation de la liaison silicophosphate.

La dolomie est absente du 90DC ce qui montre qu'elle a réagi avec les oxydes de calcium et de fer fusibles du laitier. L'enrichissement en calcium des phases du laitier se traduit par une augmentation de la température de fusion et permet la formation d'un liant oxyde mixte de fer

et de calcium. Par contre, la disparition de la dolomie entraîne une augmentation de la porosité du 90DC situé à l'interface.

L'infiltration de l'échantillon par le laitier ne modifie pas la composition des cristallites de périclase, ni celle du liant silicophosphate dont le teneur en fer est très faible à l'interface.

Les résultats de microanalyse X permettent de comprendre et d'interpréter l'évolution du diagramme de diffraction du 90DC corrodé, observée dans la première partie de ce chapitre.

Le pic supplémentaire situé vers $2\theta=33,5^\circ$ correspond effectivement à la présence d'un oxyde mixte, solution solide de calcium et de fer. Le fait que cet oxyde soit un produit de réaction entre le calcium de la dolomie et le laitier, explique la disparition partielle, ou totale, de CaO.

L'évolution des intensités caractéristiques du silicophosphate est due à la formation des cristaux de silicophosphates, plus riches en silicium et calcium que le silicophosphate liant.

II.4 Gunitage brique/laitier/90DC/laitier

II.4.1 Déroulement de l'essai

Le mode opératoire est résumé figure III.25.

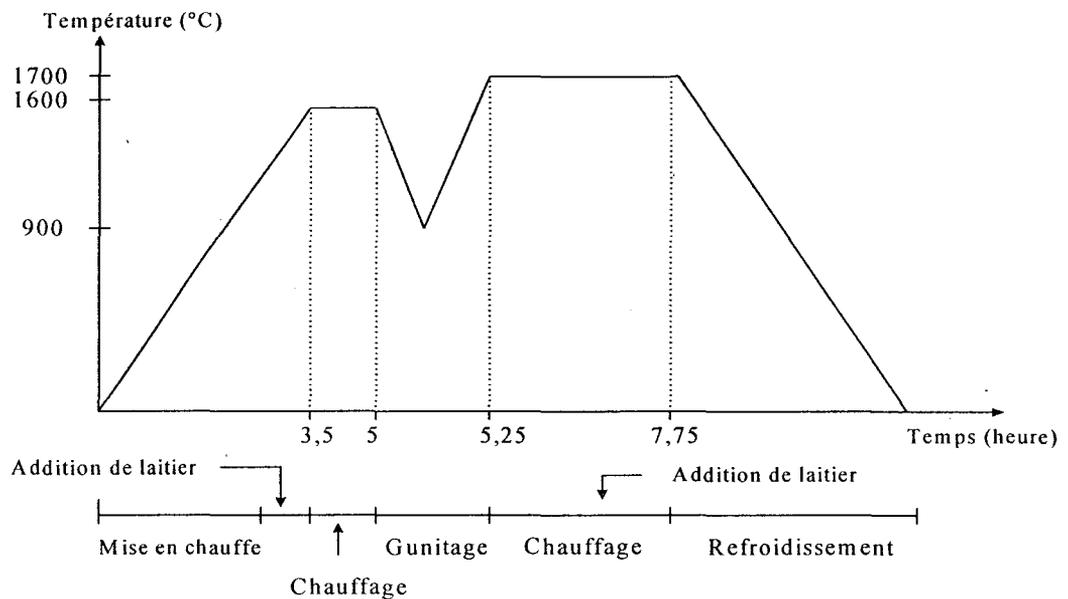


Figure III.25 : Déroulement de l'essai de gunitage brique/laitier/90DC/laitier

Le laitier utilisé lors de cet essai est également un laitier de fin d'affinage. Sa composition diffère légèrement de celle du laitier précédent, mais la nature des phases solides majeures est identique (tableau III.12) : Ca_2SiO_4 et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

FLUO X	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	MnO	C/S
(% massique)	1,47	10,17	0,45	18,25	33,71	31,81	1,66	2,48	3,31
DRX	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4, \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5, \text{FeO}, \text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$								

Tableau III.12 : Résultats d'analyse par fluorescence X et diffraction X du laitier utilisé lors du gunitage brique/laitier/90DC/laitier

II.4.2 Résultats

II.4.2.1 Observations macroscopiques

L'épaisseur de la brique décarbonée est comprise entre 5 et 10mm. La brique est corrodée (B1) sur environ 5mm.

Au dessus se trouve l'interface, essentiellement constituée de laitier, et s'est fissurée au refroidissement.

20 à 25mm de 90DC ont adhéré au laitier de façon homogène (figure III.26).

90DC+LAITIER :

- GL = laitier en surface, ~ 1-2mm, (sortie chalumeau)

90DC :

- G1 = très résistant, imprégné de laitier, ~ 20-25 mm
- G2 = partie blanche, poudre friable, ~ 1-2mm (sortie chalumeau)
- G3 = partie jaune, friable, ~ 1-2mm (entrée chalumeau)

BRIQUE :

- B1 = partie noire ~ 5 mm imprégnée de laitier, ~ 1-2 mm
- B3 = partie noire de MgO-C, ~ 35 à 40 mm

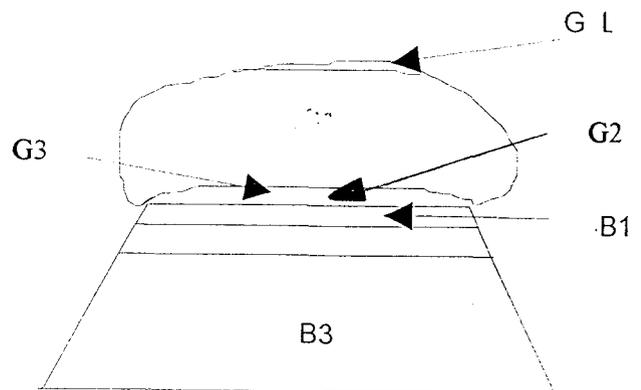


Figure III.26 : Zones prélevées après gunitage brique/laitier/90DC/laitier

II.4.2.2 Résultats de diffraction X

La brique scorifiée (B1) présente les phases caractéristiques de la brique, MgO, CaO et du laitier, Ca_2SiO_4 et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Le 90DC le plus interne (G3, G2) a été chauffé à moins haute température que la partie G1 comme en témoigne la présence du phosphate $\beta\text{-NaCaPO}_4$ dans le diagramme de diffraction.

Le 90DC situé à la face chaude (G1, GL) est corrodé.

L'échantillon G1 contient, en dehors de MgO et de CaO, un oxyde mixte de calcium et de fer.

La corrosion de la zone supérieure est plus intense. Elle a entraîné la disparition de CaO et du

silicophosphate. Le diagramme est caractérisé par la présence de MgO, provenant du 90DC, et Ca_2SiO_4 et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, phases du laitier (tableau III.13).

Nature des phases		Laitier	brique		90DC			surface
			B3	B1	G3	G2	G1	GL
Oxydes	MgO		X	X	X	X	X	X
	CaO		X	X	X	X	X	
	$\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}$	X	X					
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$					X		
	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	X		X			X	X
	FeO	X						
	$\text{Ca}_2\text{MgFe}_2\text{O}_6$							X
Silicate	Ca_2SiO_4	X		X				X
Phosphates	NaCaPO_4				X	X		
	$\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$				X	X		
Silicophosphate	$\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$						X	
Autres	phase non identifiée		X					
	C		X					

Tableau III.13 : Résultats d'analyse par diffraction X de l'échantillon brique/laitier/90DC/laitier

III CONCLUSION

La présence d'une proportion importante d'olivine dans la formulation du matériau de gunitage n'est pas souhaitable du point de vue de la résistance chimique à la corrosion. En effet, la forstérite, Mg_2SiO_4 , qui résulte de la présence de cette matière première, forme des phases à bas point de fusion par réaction avec le laitier.

En absence d'une teneur suffisante en calcium, ou oxyde de calcium, le fer entre en solution solide dans les cristallites de périclase. Le fer au degré d'oxydation 2 conduit à la formation de magnésio-wüstite, $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$. D'après la bibliographie (14, 15), ce type de réaction est favorable : elle appauvrit le laitier en fer et contribue à sa solidification, protégeant ainsi le matériau de la corrosion. Par contre, le fer au degré d'oxydation 3 dissout les grains de

périclase et entraîne la formation de petits cristallites de ferrites de magnésium (14, 15). Ce type de réaction est destructrice pour le matériau réfractaire.

A l'issue de l'étude en corrosion, le 90DC semble présenter la formulation la plus adaptée à la résistance au laitier.

- La présence d'une quantité importante de calcium permet de protéger la magnésie car le fer réagit préférentiellement avec l'oxyde de calcium.
- L'enrichissement en calcium du laitier augmente sa température de fusion ce qui permet de le solidifier et conduit à la formation d'un liant, oxyde mixte de calcium et de fer à l'interface avec le matériau réfractaire. D'après la bibliographie (14, 15), ce type de réaction participe à l'adhérence du produit de gunitage au moment de sa projection sur le support recouvert de laitier.
- La liaison silicophosphate, chimiquement inerte vis à vis du laitier, se forme malgré la perte d'une partie du liant $(\text{NaPO}_3)_n$ qui entre en solution solide dans les cristaux de silicate de calcium du laitier.

L'étude du 90DC projeté fait apparaître plusieurs modifications par rapport à l'étude du matériau façonné et chauffé à la même température :

- diminution de la densité,
- existence d'un gradient thermique entraînant un gradient de concentration en sodium et phosphore,
- liaison silicophosphate plus riche en sodium et phosphore.

Suite au gradient thermique, l'enrichissement en sodium et phosphore du liant silicophosphate est particulièrement sensible à l'interface avec le support. Il forme, au refroidissement, deux solutions solides phosphates de type NaCaPO_4 et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Dans cette zone, il contient également davantage de magnésium dont la présence diminue la température de fusion du

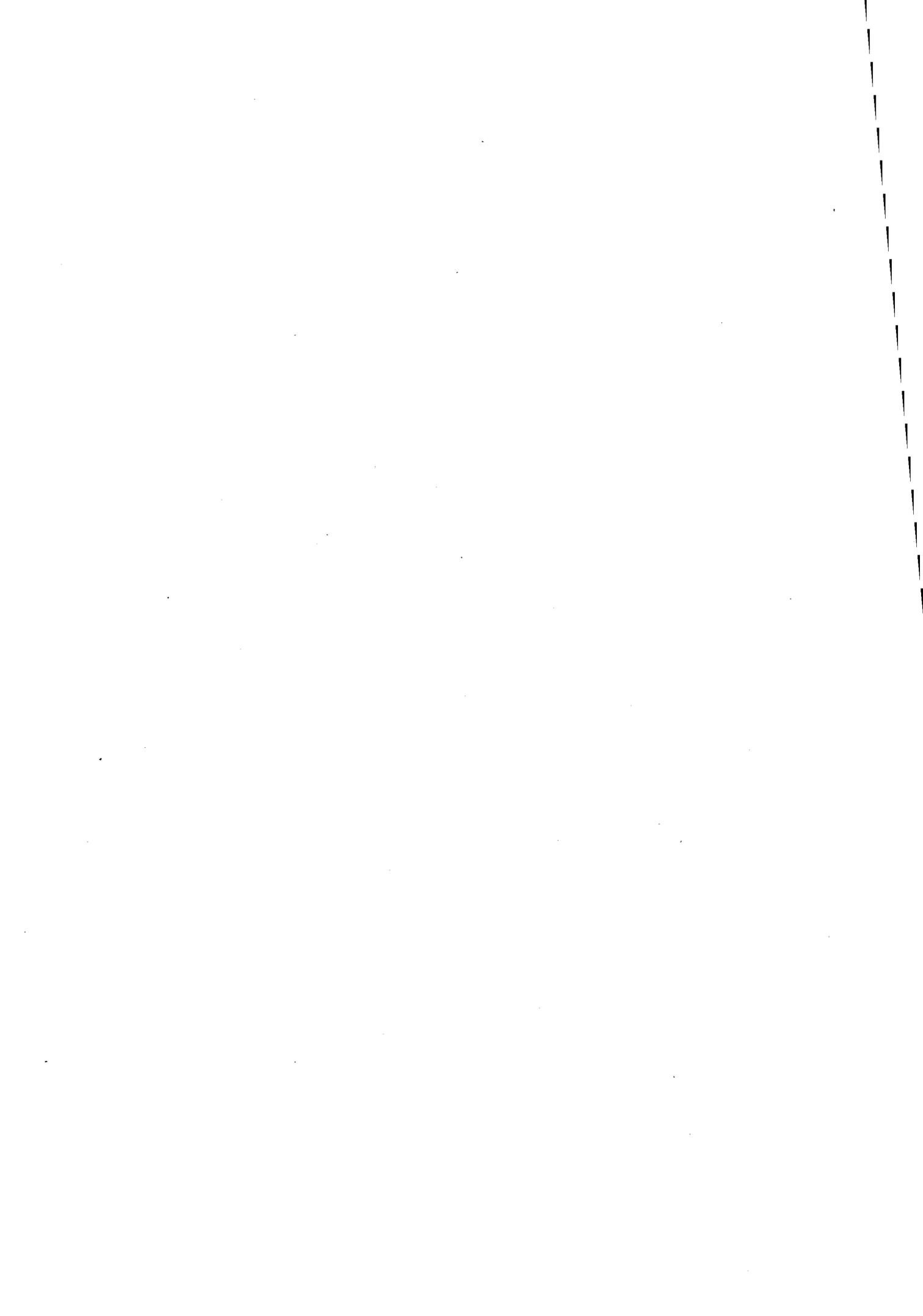
phosphate (cf chapitre II). A température élevée, le liant interfacial pourrait donc être soit visqueux, soit liquide.

Dans les couches superficielles, plus proches de la face chaude, les teneurs en sodium et phosphore du liant diminuent, celles en silicium et calcium augmentent. Selon que l'on considère, alors, les résultats d'analyse par diffraction X ou de microanalyse X, le liant peut être formulé sous forme de solution solide de type silicorhénanite, $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ ou nagelschmidite, $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$.

Ce résultat, associé au fait qu'il existe de nombreuses correspondances entre les diagrammes de diffraction de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$, mis en évidence dans le 90C, de $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ et de $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ (tableau III.14), laisse envisager leur appartenance à un large domaine de solution solide commun à ces trois phases. Nous avons donc entrepris une étude partielle du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ dont les résultats sont présentés dans le quatrième chapitre de ce mémoire.

<i>Phosphate</i>		<i>Silicorhénanite</i>		<i>Nagelschmidite</i>	
$\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$		$\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$		$\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$	
d (Å)	Int.	d (Å)	Int.	d (Å)	Int.
4,79	10	-	-	-	-
3,90	80	3,8971	19	3,93	40
3,60	20	3,5797	9	3,52	40
3,44	40	-	-	-	-
3,31	10	-	-	-	-
2,93	20	-	-	-	-
2,85	100	2,8353	80	2,86	100
2,67	100	2,6824	100	2,70	100
2,32	20	2,3231	4	2,33	20
2,20	40	2,2095	12	2,22	20
2,03	10	-	-	-	-
1,94	60	1,9486	25	1,96	100
1,80	20	1,7892	6	1,76	60
1,743	20	-	-	-	-
-	-	1,6695	3	1,67	40
-	-	1,5765	10	1,59	40
-	-	1,5502	6	1,56	40
1,490	20	1,4889	5	1,49	60
-	-	-	-	1,35	60

Tableau III.14 : Comparaison des diagrammes de diffraction de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ (fiche PDF n° 11-236), $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (PDF n° 33-1229) et $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ (PDF n° 3-706)



CHAPITRE IV : Contribution à l'étude du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$

Les essais de synthèse et de caractérisation de phases pures ont été effectués dans les systèmes $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Ce travail a permis d'affiner la caractérisation de la phase liante des matériaux de gunitage.

I RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**I.1 Etude du binaire $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**

La rhénanite, NaCaPO_4 , est un phosphate réfractaire ($T_f \sim 1700^\circ\text{C}$) déjà mis en évidence dans les matériaux basiques à projeter étudiés par Venable et Treffner (64). Elle existe sous deux variétés polymorphiques : la rhénanite basse température ($\beta\text{-NaCaPO}_4$), de maille orthorhombique ($a=6,797(1)$, $b=9,165(2)$, $c=5,406(1)$ Å), et la rhénanite haute température ($\alpha\text{-NaCaPO}_4$) de maille hexagonale, de paramètres $a=5,03$ et $c=7,04$ Å et de structure type glasérite (56, 67). La transformation a lieu vers 660°C . Elle est réversible et très rapide : il n'est donc pas possible de stabiliser, à température ambiante, la forme haute température de NaCaPO_4 sauf en refroidissant très rapidement l'échantillon (trempe) ou en substituant une partie du sodium par du calcium (système $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Dans une première publication (57), Ando obtient une solution solide de type $\alpha\text{-NaCaPO}_4$, à température ambiante, en travaillant avec des mélanges de départ de stoechiométries comprises entre $[0,4.\text{Na}_2\text{O} - 2,6.\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5]$ et $[0,6.\text{Na}_2\text{O} - 2,4.\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5]$. Le diagramme de diffraction obtenu avec le mélange $[0,6.\text{Na}_2\text{O} - 2,4.\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5]$ (tableau IV.1) est attribué, dans la fiche PDF, au phosphate $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ qui constituerait donc la limite de solution solide). La maille et, *a fortiori*, les paramètres de maille de ce composé ne sont pas connus.

Dans une seconde étude (68), Ando met en évidence, à température ambiante, la formation d'une solution solide de type $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ ("A"), de maille hexagonale, surstructure de $\alpha\text{-NaCaPO}_4$, et de paramètres $a=21,33$; $c=21,69\text{\AA}$. Le phosphate $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ n'est pas répertorié dans la banque de données du JCPDS. Le diagramme de diffraction de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$, (3), ainsi que l'indexation des raies sont données dans le tableau IV.1.

La comparaison des diagrammes de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ et de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ fait apparaître des correspondances traduisant des similitudes structurales entre ces deux composés, à moins qu'il ne s'agisse de deux compositions appartenant à une même solution solide ou plus simplement d'un phosphate identique répertorié sous deux formulations différentes. Ce point sera discuté ultérieurement.

$\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$	$\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$	
d_{exp} (Å)	d_{exp} (Å)	h k l
-	8,520	2 0 1
-	7,050	2 0 2
-	5,710	2 0 3
4,79	4,790	2 2 2
3,90	3,892	4 0 3
3,60	3,618	0 0 6
3,44	3,445	4 2 1
3,31	3,323	4 2 2
-	3,152	4 2 3
-	2,993	2 2 6
2,93	2,938	4 2 4
2,85	2,845	4 0 6
-	2,720	0 0 8
-	2,666	4 4 0
-	2,414	6 2 3
2,32	2,330	4 0 8
-	2,309	8 0 0
2,20	2,199	8 0 3
2,03	2,032	6 4 3
-	1,974	6 4 4
1,94	1,946	8 0 6
1,80	1,806	0 0 12

Tableau IV.1: Diagrammes de diffraction de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ et $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ (57, 68)

I.2 Etude du binaire $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$

Ca_2SiO_4 pur existe sous plusieurs variétés polymorphiques. La phase haute température (α) apparaît à partir de 1450°C (69). Sa maille est hexagonale, de paramètres $a=5,45$ et $c=7,18 \text{ \AA}$.

La structure est isotype de celle de la glaserite $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ ($P\bar{3}m1$) (69).

Le système $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ a été étudié par différents auteurs (55, 70). Tous mettent en évidence la formation d'une solution solide totale entre $\alpha-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ et la rhénanite haute température, $\alpha-\text{NaCaPO}_4$. La solution solide peut s'écrire $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{1+x}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{SiO}_4)_x$ avec $0 \leq x \leq 1$. D'après Kapralik *et al.* (55), la valeur $x=1/3$ correspond à un eutectique et à la formation d'un composé défini : la silicorhénanite, $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ (figure IV.1). Le diagramme de diffraction de ce composé est donné dans le tableau IV.2.

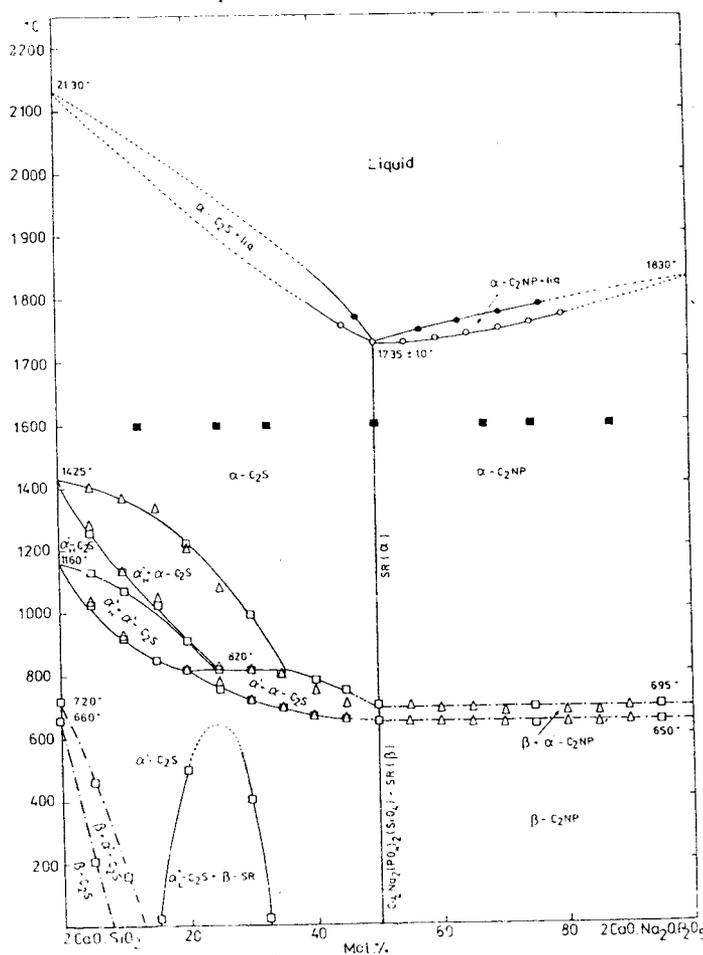


Figure IV.1 : Diagramme binaire $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (6)

$\alpha\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$		
d_{exp} (Å)	h	k l
3,8971	1	0 1
3,5797	0	0 2
2,8353	1	0 2
2,6824	1	1 0
2,3231	2	0 0
2,2095	2	0 1
1,9486	2	0 2
1,7892	0	0 4
1,6695	1	0 4
1,5765	2	1 2
1,5502	3	0 0
1,4889	1	1 4

Tableau IV.2 : Diagramme de diffraction de la silicorhénanite $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (55)

Les paramètres de maille de la silicorhénanite ont été calculés par les auteurs, en utilisant les rayons ioniques, à partir d'une hypothèse structurale et d'un modèle de substitution (substitution de Ca^{2+} par Na^+ et de Si^{4+} par P^{5+} suivant l'axe trois d'une structure de type glaserite). Ils obtiennent une maille hexagonale de paramètres : $a=5,3653$ (7) et $c=7,158(2)\text{Å}$.

II SYNTHÈSES

Dans un premier temps, les composés $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ et $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ ont été synthétisés par voie solide-solide. Cette méthode entraîne la formation de composés mal cristallisés (raies larges, bruit de fond important sur les diagrammes de diffraction). Afin d'améliorer les résultats, nous avons modifié les conditions de synthèses en utilisant des sels précurseurs mis en solution.

II.1 Synthèse du phosphate $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ (système $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

Les synthèses sont réalisées à partir de mélanges de nitrate de calcium, de nitrate de sodium et d'acide phosphorique à 85% dans les proportions stoechiométriques de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$. Les nitrates sont dissous dans de l'eau distillée puis la solution est additionnée d'acide phosphorique. Les mélanges, évaporés à sec sous agitation magnétique, sont ensuite chauffés à 600°C pour décomposer les nitrates. La poudre obtenue est alors pressée sous 25 bars et portée à 1400°C , en creuset d'alumine, pendant 6 heures. L'obtention des composés purs nécessite, la plupart du temps, un nouveau recuit à 1400°C .

II.2 Synthèse de la silicorhénanite, $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (système $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$)

La synthèse du silicophosphate a été réalisée selon le même mode opératoire que le phosphate à partir d'un mélange de nitrate de calcium, d'acide phosphorique, et de silicate de sodium soluble Na_2SiO_3 ou d'un mélange de nitrate de calcium, de nitrate de sodium, d'acide phosphorique, et de silice colloïdale. Le traitement thermique est identique à celui du phosphate : évaporation à sec, décomposition des nitrates à 600°C , chauffage des pastilles de produits, dans des creusets d'alumine, à 1400°C .

III ETUDE DES CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES

III.1 Composition $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$

Le diagramme de diffraction du mélange correspondant à la composition $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ est présenté figure IV.2. Il est en accord avec la fiche PDF.

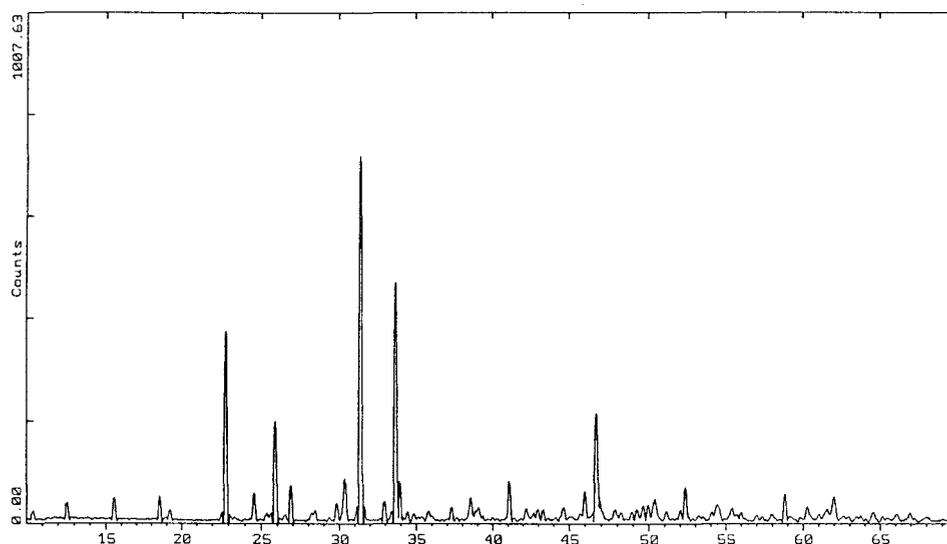


Figure IV.2 : Diagramme de diffraction X du composé $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$

Les analyses thermiques confirment que le composé formé est pur. La maille, les paramètres de maille et le groupe d'espace du phosphate étant inconnus, nous en avons entrepris l'étude cristallographique.

III.1.1 Détermination des paramètres de maille

Les programmes utilisés et la définition des figures de mérite sont présentés en annexe.

Les paramètres de maille ont été obtenus à partir du diagramme de poudre enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000. Ils ont été déterminés à l'aide d'un programme d'indexation automatique des positions angulaires (*Dicvol 91*) (71, 72). Ce dernier propose une maille hexagonale de paramètres $a=10,614$ et $c=21,574$ Å. Les figures de mérite (73, 74) sont équivalentes à $M_{20}=23,8$, $F_{20}=36,6$ (0,0131, 43), ce qui traduit un bon degré d'acceptabilité de la solution proposée. Les paramètres de maille sont ensuite été affinés par moindres carrés aux valeurs : $a=10,642(1)$ et $c=21,620(2)$ Å.

La comparaison entre le diagramme de diffraction de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ obtenu après affinement et celui de la fiche PDF du JCPDS (tableau IV.3) montre que les angles de diffraction sont identiques. La fiche est cependant incomplète : il manque les raies de faible d'intensité.

$\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ (PDF No 11-236)		$\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ (synthèse)				
I	d_{exp} (Å)	$d_{\text{affiné}}$ (Å)	I	h	k	l
-	-	8,4781	2	1	0	1
-	-	7,0134	4	1	0	2
-	-	5,6771	4	1	0	3
10	4,79	4,7740	6	1	1	2
-	-	4,6082	2	2	0	0
80	3,90	3,8823	46	2	0	3
20	3,60	3,6033	10	0	0	6
-	-	3,5067	2	2	0	4
-	-	3,4834	1	2	1	0
40	3,44	3,4391	22	2	1	1
-	-	3,3559	2	1	0	6
10	3,31	3,3156	9	2	1	2
-	-	3,1532	2	2	0	5
-	-	3,1363	2	2	1	3
-	-	2,9836	5	1	1	6
-	-	2,9551	5	3	0	2
20	2,93	2,9285	13	1	0	7
100	2,85	2,8385	100	2	0	6
-	-	2,7127	5	2	1	5
100	2,67	2,6605	50	2	2	0
-	-	2,6406	9	2	2	1
-	-	2,5933	4	1	0	8
-	-	2,5656	1	2	0	7
-	-	2,5045	2	2	1	6
-	-	2,4959	1	2	2	3
-	-	2,4876	1	3	1	2
-	-	2,4091	4	3	1	3
-	-	2,3378	1	3	0	6
20	2,32	2,3245	11	1	0	9
-	-	2,3110	3	2	1	7
-	-	2,3041	3	4	0	0
40	2,20	2,1946	7	4	0	3
-	-	2,1894	8	1	1	9
-	-	2,1302	3	2	0	9
-	-	2,1195	1	4	0	4
-	-	2,1049	3	1	0	10
-	-	2,0848	4	3	1	6
-	-	2,0751	1	3	2	2
-	-	2,0334	1	4	0	5
10	2,03	2,0289	3	3	2	3
-	-	2,0030	1	1	1	10
-	-	1,9776	2	2	1	9
-	-	1,9691	7	3	2	4
60	1,94	1,9412	22	4	0	6
-	-	1,9371	3	4	1	3
-	-	1,9222	2	1	0	11
-	-	1,8994	1	3	2	5
-	-	1,8924	1	3	0	9
-	-	1,8849	1	4	1	4
-	-	1,8571	1	3	1	8
-	-	1,8468	2	4	0	7
-	-	1,8366	3	5	0	1
-	-	1,8236	3	3	2	6
20	1,80	1,8017	9	0	0	12

 Tableau IV.3 : Comparaison des diagrammes de diffraction du phosphate $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$

III.1.2 Etude d'un monocristal

Après chauffage à 1600°C de l'une des barrettes de 90DC des cristaux se sont formés à la surface de l'échantillon. Une partie d'entre eux a été prélevée et broyée avant d'être analysée par diffraction X. Leur diagramme de poudre correspond à celui de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$. Nous avons donc tenté de déterminer la structure de cette phase.

III.1.2.1 Etude préliminaire

Le monocristal étudié (figure IV.3) se présente sous forme d'une plaquette transparente, pentagonale, d'épaisseur environ $20\mu\text{m}$.

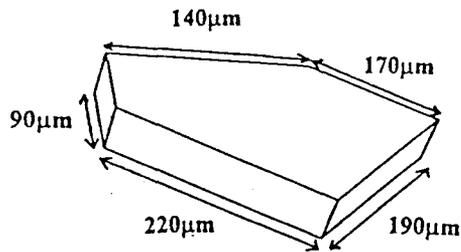


Figure IV.3 : Représentation et dimensions approximatives du monocristal prélevé.

L'étude préliminaire par les méthodes photographiques (cristal tournant, Weissenberg) confirme la symétrie hexagonale et les valeurs des paramètres de maille a et c déduits de l'indexation du diagramme de poudre.

Les réflexions, $0\ 0\ l$ avec $l \neq 6n$ sont systématiquement absentes ce qui montre l'existence d'un axe de rotation 6_1 . Les groupes spatiaux possibles sont $P6_1$ (ou $P6_5$) et $P6_122$ (ou $P6_522$).

III.1.2.2 Collecte des intensités

La collecte des intensités a été effectuée à l'aide du diffractomètre automatique quatre cercles Philips PW1100 du centre commun de mesure de l'U.S.T.L. Les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le tableau IV.4. La recherche de 25 positions de réflexions, ainsi que leur indexation, conduit à une symétrie hexagonale et aux paramètres de maille $a=10,619$ et $c=21,685$ Å, proches de ceux obtenus à partir de la poudre.

Diffractomètre	PHILIPS PW 1100
Radiation	Mo-K α ($\lambda=0,71069$ Å)
Mode de balayage (θ)	$\omega-2\theta$
Largeur de balayage	1,2
Réflexions de référence (mesurées toutes les deux heures)	$\bar{1} \bar{3} 0, 0 2 2, \bar{1} \bar{2} 3$
Domaine collecté	$\theta \leq 30^\circ$ $-14 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 14, 0 \leq l \leq 30$
Faces limitant le cristal et distances à un centre arbitraires (μm)	$0 0 1$ $0 0 \bar{1}$ 14 $0 1 0$ 90 $0 \bar{1} 0$ 150 $\bar{1} 1 0$ 110 $\bar{1} 0 0$ 120 $3 \bar{2} 1$ 70
Nombre de réflexions collectées	6370
Nombre de réflexions $I \geq 3\sigma(I)$	4278
Nombre de réflexions indépendantes	2134

Tableau IV.4 : Collecte des intensités du monocristal de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$

L'exploration d'un quart d'espace réciproque permet la collecte de 6370 réflexions, dont 4278 sont considérées d'intensité significative ($I \geq 3\sigma(I)$). Après correction du fond continu, du facteur de Lorentz et de la polarisation, les réflexions sont regroupées, selon les équivalences, dans le groupe de Lauë le plus symétrique, 6/mmm, puis moyennées. Il subsiste alors 2134 intensités de plans indépendants. Après correction d'absorption, la faible valeur du facteur

$$R_{INT} (6\%) (R_{INT} = \frac{\sum [I_{mes} - I_{moy}]}{\sum I_{moy}}), \text{ où } I_{mes} \text{ et } I_{moy} \text{ représentent respectivement les intensités}$$

mesurées et moyennes) semble indiquer que le groupe spatial du phosphate est vraisemblablement $P6_122$. L'examen de la liste des intensités collectées permet de vérifier la condition d'extinction $00l$, avec $l \neq 6n$.

III.1.2.3 Essais de détermination structurale

III.1.2.3A Méthode de l'atome lourd

Cette méthode s'avère inopérante. Le zéro de densité de la fonction de Patterson est élevé. Le peu de différence entre le numéro atomique des éléments contenus dans le monocristal ($Z_{Ca}=20$, $Z_P=15$, $Z_{Na}=11$) entraîne l'existence de pics multiples qui rendent la déconvolution difficilement réalisable.

III.1.2.3B Méthodes directes

L'utilisation des méthodes directes requiert la connaissance du contenu de la maille et donc du nombre d'unités formulaires, Z , par maille. Celui-ci se calcule à l'aide de la formule

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M}, \text{ où } V \text{ représente le volume de la maille (cm}^3\text{), } M, \text{ la masse molaire de l'unité}$$

formulaire (g/mole), ρ , la densité (g/cm³), et N , le nombre d'Avogadro.

Le volume de la maille vaut $2120,57 \text{ \AA}^3$. La masse volumique a été déterminée en utilisant la poudre de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ synthétisée ainsi que les monocristaux prélevés du matériau 90DC broyés. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un densitomètre de type Micromeritics AccuPyc 1330. Les résultats sont comparables : $\rho_{\text{poudre}}=2,99$ (+/- 0,04) g/cm^3 et $\rho_{\text{cristaux}}=3,04$ (+/- 0,02) g/cm^3 .

Le calcul du nombre d'unité formulaire de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ ($M=784$ g/mole) par maille aboutit au résultat surprenant de $Z=5$, soit 25 groupements PO_4^{3-} par maille ce qui est fortement improbable compte tenu de la multiplicité des sites en symétrie hexagonale. Ce résultat nous a donc amené à remettre en question la formulation du phosphate.

III.1.3 Comparaison des caractéristiques cristallographiques de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ et de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$

L'indexation du diagramme de diffraction de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$, annoncée par Ando (68), pose un problème : les indices h et k sont tous pairs (tableau IV.1). Il convient donc de diviser le paramètre a ($a=21,33 \text{ \AA}$) par deux.

La nouvelle indexation proposée ainsi que les résultats obtenus au cours de l'étude du mélange de composition $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ sont comparés dans le tableau IV.5.

Seules les indexations de deux raies (en grisé dans le tableau IV.5) diffèrent entre les deux diagrammes. Celui de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ a donc été recalculé. On trouve que la raie 0 0 8 ($d_{\text{calc}}=2,711 \text{ \AA}$), attribuée à $d_{\text{obs}}=2,720 \text{ \AA}$, peut avantageusement être remplacée par la réflexion 2 1 5 ($d_{\text{calc}}=2,720 \text{ \AA}$). De même, le remplacement de la raie 2 0 8 ($d_{\text{calc}}=2,338 \text{ \AA}$) par la réflexion 1 0 9 ($d_{\text{calc}}=2,332 \text{ \AA}$) rend mieux compte la réflexion observée pour $d=2,228 \text{ \AA}$.

Compte tenu de ces corrections, les indexations des diagrammes des deux composés sont identiques. Il y a tout lieu de penser que les phosphates $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ et $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ correspondent à une seule et même phase comme nous l'avions suggéré suite à l'étude bibliographique présentée précédemment.

$\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$					$\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$				
I	d observé (Å)	h	k	l	h	k	l	d affiné (Å)	I
10	8,520	1	0	1	1	0	1	8,4781	2
10	7,050	1	0	2	1	0	2	7,0134	4
10	5,710	1	0	3	1	0	3	5,6771	4
10	4,790	1	1	2	1	1	2	4,7740	6
70	3,892	2	0	3	2	0	3	3,8823	46
10	3,618	0	0	6	0	0	6	3,6033	10
40	3,445	2	1	1	2	1	1	3,4391	22
20	3,323	2	1	2	2	1	2	3,3156	9
10	3,152	2	1	3	2	1	3	3,1363	2
10	2,993	1	1	6	1	1	6	2,9836	5
20	2,938	2	1	4	2	1	4	2,9551	5
100	2,845	2	0	6	2	0	6	2,8385	100
10	2,720	0	0	8	2	1	5	2,7127	5
80	2,666	2	2	0	2	2	0	2,6605	50
10	2,414	3	1	3	3	1	3	2,4091	4
10	2,330	2	0	8	1	0	9	2,3245	11
10	2,309	4	0	0	4	0	0	2,3041	3
20	2,199	4	0	3	4	0	3	2,1946	7
10	2,032	3	2	3	3	2	3	2,0294	3
10	1,974	3	2	4	3	2	4	2,0289	7
40	1,946	4	0	6	4	0	6	1,9412	22
10	1,806	0	0	12	0	0	12	1,8017	9

Tableau IV.5 : Comparaison des caractéristiques cristallographiques de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ et de $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$

III.1.4 Microanalyse X

Afin de vérifier la formulation du phosphate, la poudre préparée à partir de la stoechiométrie $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ ainsi que les monocristaux prélevés à la surface du 90DC ont été analysés par

E.D.S. (tableau IV.6). Les résultats mettent effectivement en évidence une diminution de la proportion relative de sodium ($\frac{\text{Na}}{\text{Ca}} = 0,27$) par rapport à celle attendue ($\frac{\text{Na}}{\text{Ca}} = 0,5$).

La composition $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ évolue donc, au cours du chauffage, vers la stoechiométrie $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ suite à la volatilisation d'une partie du sodium.

Composition (% atomique)				Echantillon analysé
Na	P	Ca	K	
11,49	38,84	48,38	1,29	CRISTAUX PRELEVES
14,76	39,01	44,82	1,42	
13,20	39,12	47,68	-	POUDRE SYNTHETISEE
12,78	39,72	47,50	-	
14,40	39,56	46,05	-	
11,94	38,28	49,78	-	
13	39	47,4		<i>Composition moyenne</i>

Tableau IV.6 : Résultats de microanalyse X de la poudre préparée à partir de la composition $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ et des monocristaux de " $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ " prélevés dans le 90DC

III.1.5 Calcul du nombre d'unités formulaires par maille

En tenant compte de la nouvelle formulation possible du phosphate, $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ ($M=626\text{g/mole}$), on trouve un nombre d'unités formulaires Z d'environ 6, valeur tout à fait compatible avec la multiplicité des sites d'une symétrie hexagonale. Nous avons donc repris l'étude structurale précédente avec cette hypothèse formulaireire.

III.1.6 Composition $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$

En utilisant la formule $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$, avec $Z=6$, la figure de mérite de la meilleure solution proposée par le programme SHELXS (75) dans le groupe spatial P6_122 vaut 6,9%. Cependant,

un certain nombre de positions atomiques ne conviennent pas du fait de distances interatomiques trop courtes ($d < 1 \text{ \AA}$).

A partir de la position des atomes proposées, des intensités attribuées à chacune d'elle et des distances interatomiques, nous avons donc déterminé les positions les plus probables des atomes de calcium, phosphore et sodium (tableau IV.7).

Atomes	x	y	z	site
Ca	$\approx 0,16$	0,32	1/2	6b
Ca	$\approx -0,51$	0	0	6a
Ca	$\approx 0,52$	0	0	6a
Ca	$\approx -0,34$	-0,68	1/2	6b
P	$\approx 0,14$	$\approx -0,18$	$\approx 0,07$	12c
P	$\approx -0,20$	$\approx -0,36$	$\approx 0,06$	12c
Na	$\approx 0,49$	$\approx 0,52$	$\approx 0,01$	12c

Tableau IV.7 : Coordonnées atomiques déduites des méthodes directes

Après affinement de ces coordonnées, le facteur de reliabilité reste élevé : $R_{\text{INT}} \approx 30 \%$. De plus, lors de l'affinement, les coordonnées des atomes en site 6b subissent une déviation importante par rapport aux valeurs initiales.

Enfin, une synthèse de Fourier différence ne permet pas de localiser d'autres atomes.

De nombreux autres essais d'affinement ont été réalisés en permutant la nature des atomes dans les différents sites. Aucun d'entre eux n'aboutit à une solution satisfaisante. Nous avons envisagé d'autres groupes spaciaux de symétrie hexagonale : les solutions proposées par le

logiciel SHELXS sont quasiment toujours les mêmes... Devant ces échecs, nous avons décidé de poursuivre l'étude structurale par une autre procédure.

Les paramètres de maille a et c de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ ($a=10,619$ et $c=21,685$ Å) correspondent tous deux à des multiples des paramètres de maille de la rhénanite NaCaPO_4 ($a=5,03$ et $c=7,04$ Å). Le paramètre a est multiplié par deux, le paramètre c , par trois. De plus, un examen attentif du listing des intensités collectées révèle que toutes les réflexions d'intensité les plus élevées possèdent des indices h et k pairs et des indices l multiples de trois. Les réflexions correspondent alors à des raies de surstructure par rapport à NaCaPO_4 . Nous avons entrepris une étude dans la "petite maille" $a/2, c/3$.

Le volume de la maille étant divisé par 12, celle-ci doit contenir 12 fois moins d'atomes, soit l'équivalent d'une unité formulaire $\text{NaCa}_{2,5}(\text{PO}_4)_2$. Les réflexions d'indices $0\ 0\ l$ avec $l \neq 2n$ étant systématiquement absentes, le groupe spatial possède un axe de rotation 6_3 . On observe également l'extinction des réflexions $h\ h\ l$ avec $l \neq 2n$, excepté pour la réflexion $1\ 1\ 1$. L'existence d'un miroir c étant douteuse, nous avons envisagé les groupes spatiaux $P6_3$, $P6_3/m$ et $P6_322$. Dans chacun de ces groupes nous avons cherché à élaborer un modèle structural à l'aide du programme SHELXS.

Au regard du "poids" attribué aux positions atomiques et des distances interatomiques, les solutions les plus intéressantes sont celles proposées dans les groupes $P6_322$ et $P6_3/m$. Elles présentent cinq positions communes répertoriées dans le tableau IV.8.

Composé	Atomes	Positions atomiques			site
		x	y	z	
$\text{NaCa}_{2,5}(\text{PO}_4)_2$		2/3	1/3	0,25	
		0	0	0,25	
		$\approx 0,24$	0,48	0,25	
		1/3	2/3	$\approx 0,13$	
		≈ 0	≈ 0	$\approx 0,05$	
$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ ($P\bar{3}m1$)	Na	0	0	0	1a
	K(1)	0	0	1/2	1b
	K(2)	2/3	1/3	0,875	2d
	S	2/3	1/3	0,27	2d
	O(1)	2/3	1/3	0,46	2d
	O(2)	0,20	0,40	0,20	6i

Tableau IV.8 : Comparaison des positions communes aux groupes $P6_322$ et $P6_3/m$ proposées pour le phosphate $\text{NaCa}_{2,5}(\text{PO}_4)_2$ et des coordonnées atomiques de la glaserite (67)

La comparaison des positions proposées dans le groupe $P6/m$ par SHELXS avec les coordonnées atomiques de la glaserite (tableau IV.8) montre les analogies suivantes confirmant l'existence possible d'une maille moyenne isotype de la glaserite.

*Positions équivalentes dans
le groupe $P6/m$ pour $\text{NaCa}_{2,5}(\text{PO}_4)_2$*

*Coordonnées atomiques de la glaserite
 $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ dans le groupe $P\bar{3}m1$*

2/3	1/3	0,25	\leftrightarrow	2/3	1/3	0,27
≈ 0	≈ 0	$\approx 0,05$	\leftrightarrow	0	0	$\begin{cases} 0 \\ 1/2 \end{cases}$
2/3	1/3	$\approx 0,87$	\leftrightarrow	2/3	1/3	0,87
0,24	0,48	0,75	\leftrightarrow	0,20	0,40	0,80

Cependant, la position 0 0 0,25 proposée par le programme SHELXS n'a pas d'équivalence dans la glaserite. Ceci, associé à l'impossibilité d'affiner la structure dans la maille moyenne, est en faveur de la présence d'une mâcle qui permettrait d'expliquer les difficultés rencontrées. En effet, la présence d'au moins deux cristaux d'orientations différentes ne permet

pas de décrire la structure dans un groupe conventionnel. Un tel comportement, qui est souvent lié aux caractéristiques spécifiques de la structure, a déjà été rencontré pour les phases de type glasérite. Ainsi, toutes les études effectuées à température ambiante sur une phase de type glasérite, de formule $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (76), n'ont pu permettre la résolution de la structure. Seule une étude, à haute température, après transition de phases a permis de déterminer, dans un premier temps, la structure haute température, puis au travers de la transition mise en évidence au refroidissement, celle de basse température, en considérant l'existence d'une macle.

Les études réalisées sur le $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ n'ont pas permis de mettre en évidence de transition de phase permettant d'opérer de manière analogue, les seules chances de succès résident donc dans la préparation de cristaux non maclés. Les essais de croissance cristalline réalisés à partir des phases synthétiques n'ont conduit, jusqu'ici, qu'à des composés monocristallins de taille insuffisante pour permettre une étude structurale.

III.1.7 Conclusion

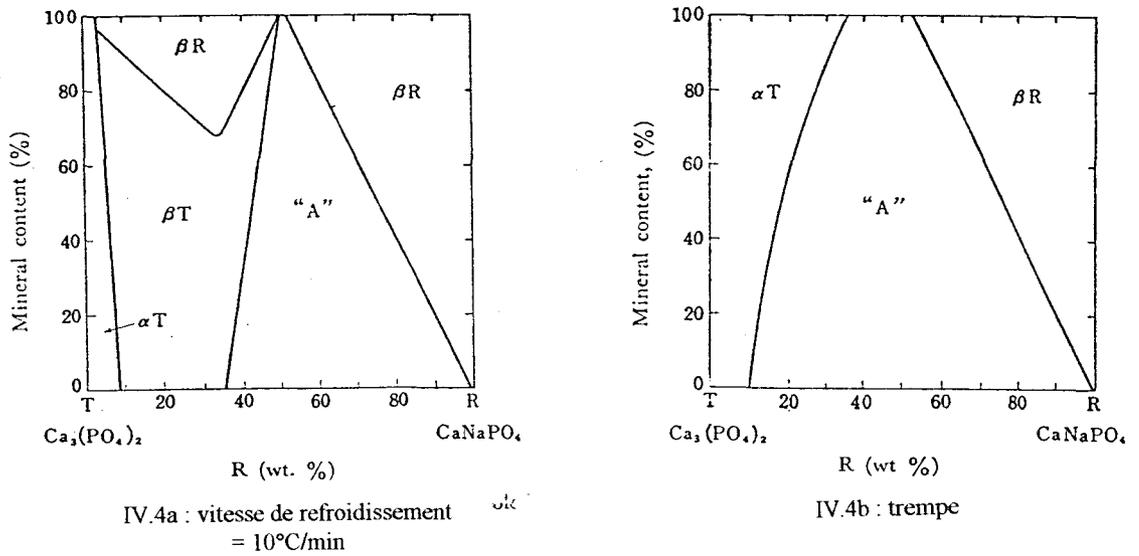
Il n'a pas été possible de synthétiser le phosphate $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$. Ce composé n'existe probablement pas. A haute température, une partie du sodium se volatilise. La stoechiométrie du phosphate $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ évolue vers la composition $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ dont le rapport

$$\frac{\text{Ca}}{\text{P}} = 1,25 \text{ est très proche de celui de } \text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5 \left(\frac{\text{Ca}}{\text{P}} = 1,2 \right).$$

L'étude du monocristal de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ n'a pu être finalisée. Les premiers résultats laissent apparaître une éventuelle surstructure par rapport à la glasérite, $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$. La maille est de symétrie hexagonale. Le nombre d'unités formulaires est de 6. Les paramètres a et c, calculés et affinés à partir du diagramme de poudre, sont respectivement égaux à 10,642(1) et

21,620(2) Å. Dans la maille fondamentale, a est divisé par 2 ($a'=5,321$ Å) et c par trois ($c'=7,207$ Å). La symétrie hexagonale est conservée. Sur la base des données de la maille réelle, la "petite maille" contiendrait environ un atome de sodium, deux à trois atomes de calcium, deux atomes de phosphore et huit atomes d'oxygène.

Dans le mesure où " $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ " n'existe pas, le phosphate liant du 90C s'apparenterait donc au composé $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$. En effet, la bibliographie (68) apporte un complément d'information sur $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ qui permet de mieux comprendre les résultats obtenus dans cet échantillon. Nous avons vu dans le chapitre II, lors de l'étude des phases en fonction de la température de chauffage, que la nature du phosphate formé variait d'une préparation à l'autre (" $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ " ou mélange de " $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ " et de NaCaPO_4). L'étude du diagramme binaire NaCaPO_4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ montre que le phosphate $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ ("A") est une solution solide métastable dont le domaine d'existence dépend de la vitesse de refroidissement et de la composition (figures IV.4a et IV.4b). Selon l'enrichissement en calcium du phosphate, il se forme effectivement, au refroidissement, une solution solide β - NaCaPO_4 , un mélange de cette solution solide et de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ ou $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ seul.



Figures IV.4a et IV.4b : Diagrammes binaires $\text{NaCaPO}_4-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en fonction de la vitesse de refroidissement (68)

III.2 La silicorhénanite $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$

Le diagramme obtenu à l'issue de la synthèse (figure IV.5) est très proche de celui du phosphate, mais les raies sont plus larges et le bruit de fond plus important.

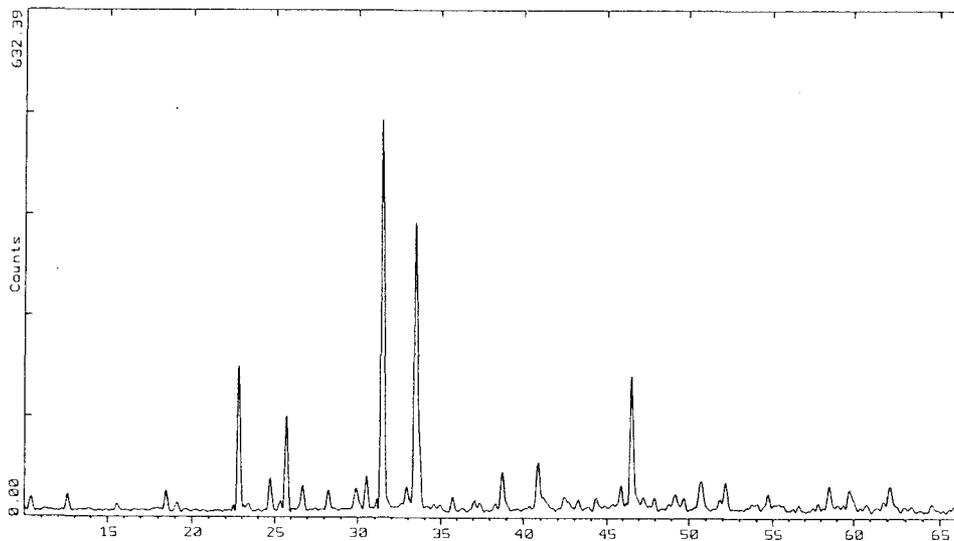


Figure IV.5 : Diagramme de diffraction obtenu après chauffage d'un mélange de stoechiométrie $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$

III.2.1 Détermination des paramètres de maille

Les paramètres de maille ont été déterminés à partir du diagramme de poudre, à l'aide du programme *Dicvol 91*. La maille est hexagonale, de paramètres $a=10,707$ et $c=21,566$ Å. Les figures de mérite sont moins élevées que celles obtenues après indexation du phosphate mais le résultat reste acceptable : $M_{20}=17,2$ et $F_{20}=27,3$ (0,0159, 54). Après affinement, les paramètres valent $a=10,714(3)$ et $c=21,591(7)$ Å. Ces valeurs diffèrent de celles calculées par Kapralik *et al.* (55) : $a=5,3653(7)$ et $c=7,158(2)$ Å et font apparaître une surstructure par rapport aux résultats annoncés. La surstructure est de même type que celle observée pour le phosphate de sodium et de calcium : • multiplication par deux des paramètres a et b • triplement du paramètre c .

III.2.2 Etude en fonction de la température

L'évolution du silicophosphate a été suivie en analyse thermique par DSC. Deux phénomènes se superposent au chauffage : un phénomène endothermique lent, réversible, entre 300 et 550°C, et une transition irréversible, plus rapide, située vers 420°C (figure IV.6).

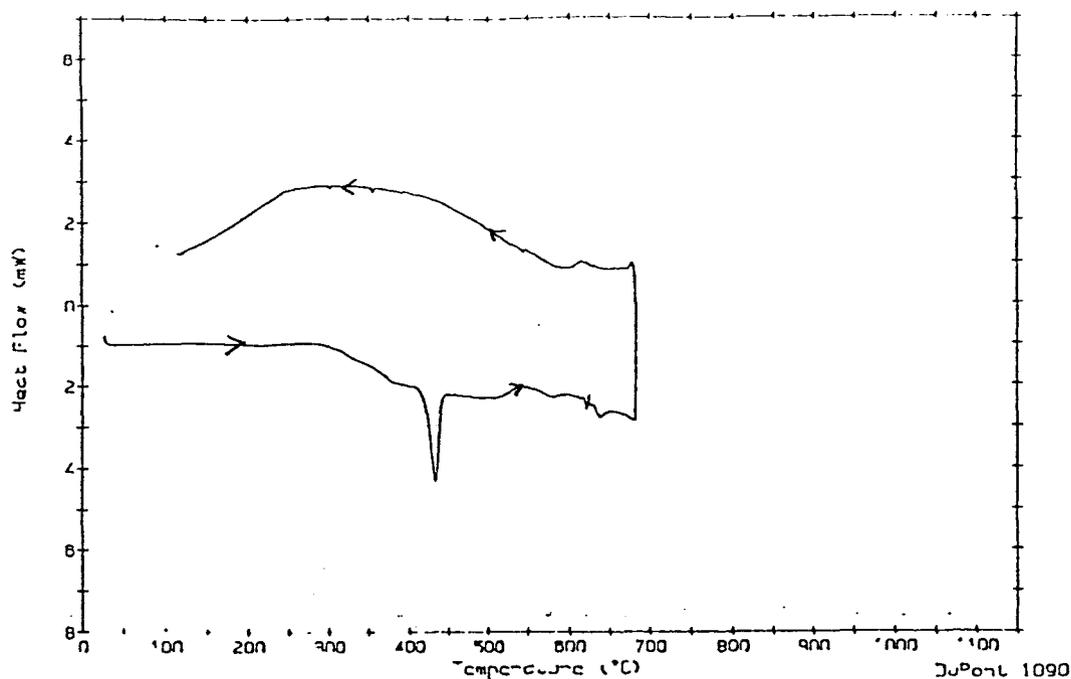


Figure IV.6 : DSC du silicophosphate

Le phénomène réversible est associé à la formation d'une phase de type rhénanite, $\beta\text{-NaCaPO}_4$, qui apparaît au moment du recuit du silicophosphate. Cette phase disparaît ensuite vers 700°C , suite à la transition de la forme basse température, β , à la forme haute température, α . Les positions de réflexions de $\alpha\text{-NaCaPO}_4$ se confondent alors avec celles du silicophosphate. Au refroidissement, $\beta\text{-NaCaPO}_4$ réapparaît (figure IV.7).

L'apparition de $\beta\text{-NaCaPO}_4$ est associée à la métastabilité du silicophosphate. Un refroidissement lent ($3^\circ\text{C}/\text{heure}$) conduit à la dégradation du silicophosphate en silicocarnotite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, et en phase de type $\beta\text{-NaCaPO}_4$.

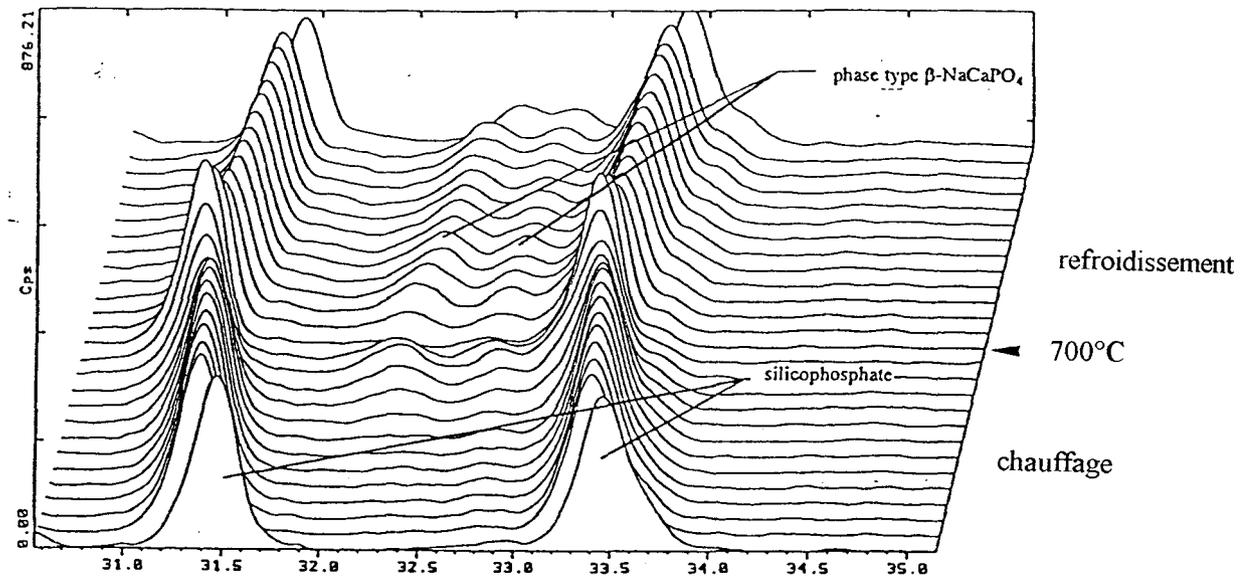


Figure IV.7 : Thermodiffractogramme du silicophosphate

Le thermodiffractogramme ne permet pas d'expliquer la transition située vers 420°C. Celle-ci peut être due à l'existence d'une deuxième phase non visible par diffraction X.

Afin de vérifier la stoechiométrie du silicophosphate formé, la poudre a été analysée en E.D.S.

III.2.3 Microanalyse X

Les résultats de microanalyse X sont réunis dans le tableau IV.9.

Composition (% atomique)					Echantillon analysé
Na	Ca	Al	Si	P	
11,96	47,15	3,31	10,11	27,47	Préparation à partir de Na_2SiO_3
9,99	49,50	1,66	8,86	29,99	
12,25	46,55	3,48	10,57	27,15	
9,78	50,68	1,39	8,45	29,69	
11	48,5	2,5	9,5	28,6	
8,69	52,97	2,28	5,88	30,18	Préparation à partir de silice colloïdale
9,69	49,57	2,06	7,11	31,56	
9,79	52,28	-	6,07	31,85	
9,44	50,90	2,40	5,99	31,27	
9,4	51,4	1,7	6,3	31,2	

Tableau IV.9 : Résultats de microanalyse X du silicophosphate préparé à partir de silice colloïdale ou de Na_2SiO_3

La détection d'alumine (~2%) s'explique par la réaction du silicophosphate avec le creuset d'alumine dans lequel il a été préparé. La proportion de silicium est plus importante dans le silicophosphate synthétisé à partir de Na_2SiO_3 ($\text{Na}_{1,2}\text{Ca}_{5,2}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$) qu'à partir de silice colloïdale ($\text{NaCa}_{5,5}\text{Al}_{0,2}(\text{PO}_4)_{3,3}(\text{SiO}_4)_{0,6}$). L'introduction de Na_2SiO_3 , plus réactif que la silice colloïdale, favorise, *a priori*, la formation du silicophosphate.

Dans les deux cas, les rapports $\frac{\text{Si}}{\text{P}}$ et $\frac{\text{Na}}{\text{Ca}}$ sont plus faibles que ceux du mélange de départ.

Dans la préparation à base de Na_2SiO_3 , le rapport $\frac{\text{Si}}{(\text{Si} + \text{P})}$ vaut 0,25 et une partie du sodium s'est volatilisée. La composition du silicophosphate formé est proche de la formule $\text{NaCa}_6(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$. Ce résultat, associé au fait que le mélange de départ ne semble pas conduire à la formation d'une phase pure, nous a amené à reformuler la silicorhénanite $\text{NaCa}_6(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$ au lieu de $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$.

III.2.4 Comparaison $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4\text{-NaCa}_6(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$

Les correspondances entre les diagrammes de diffraction du phosphate et du silicophosphate avaient déjà été mise en évidence à l'issue de l'étude des matériaux de gunitage (tableau III.14). Cependant, les formulations $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ et $\text{NaCa}_6(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$, alors usitées, ne permettaient pas de formuler une solution solide contenant les deux compositions.

Sur la base de nos résultats, il est possible d'envisager la formation d'une solution solide entre $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ et Ca_2SiO_4 . Le mécanisme de substitution proposé, $\text{Na}^+ + \text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+}$, conduit à la formulation $\text{Na}_{2-x}\text{Ca}_{5+x}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{SiO}_4)_x$, solution solide de limites $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ et $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$. La substitution des atomes de sodium et de phosphore par les atomes de calcium et de silicium augmente le paramètre a ($a=10,642(1)$ Å dans $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ et $a=10,714(3)$ Å dans $\text{NaCa}_6(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$) et diminue le paramètre c de la solution solide ($c=21,621(2)$ Å dans $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ et $c=21,591(7)$ Å dans $\text{NaCa}_6(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$).

IV CONCLUSION

L'étude des phases " $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ " et " $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ ", appartenant respectivement aux systèmes $\text{NaCaPO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{NaCaPO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ a permis de montrer qu'une partie du sodium se volatilise à haute température et que les phases doivent plutôt se formuler $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ et $\text{NaCa}_6(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$. Elles appartiennent toutes deux à une solution solide de composition $\text{Na}_{2-x}\text{Ca}_{5+x}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{SiO}_4)_x$ ($x=0$ et $x=1$, respectivement), ce qui est parfaitement corrélé aux résultats obtenus lors de l'analyse des matériaux de gunitage et permet d'expliquer les relations mises en évidence entre les diagrammes de diffraction des différentes phases liantes des matériaux de gunitage.

- Les phases liantes du 90C et du 90DC appartiennent à cette solution solide (silico)phosphate. L'absence de silicate de calcium, dans le 90C, explique la formation du phosphate $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$, alors que l'apparition de la liaison silicophosphate, dans le 90DC, est due à la présence de dolomie plus riche en silicate de calcium que la magnésie.
- Dans le 90DC, il n'est plus nécessaire de différencier la nagelschmidite, $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ de la "silicorhénanite", $\text{NaCa}_6(\text{PO}_4)_3\text{SiO}_4$, ces deux phases appartenant également à la solution solide $\text{Na}_{2-x}\text{Ca}_{5+x}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{SiO}_4)_x$ ($x=2$ et $x=1$, respectivement).

De la même façon, les résultats de microanalyse X du 90DC apportent des indications complémentaires sur le domaine d'existence de la solution solide.

- En effet, la double substitution $\text{Na}^+ + \text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ ne suffit pas à expliquer la mise en évidence de silicophosphates de formules $\text{A}_{11}\text{O}_{16}$ et $(\text{A}_9\text{O}_{12} = \text{A}_{12}\text{O}_{16})$. Celle-ci ne peut se justifier que par l'intervention d'un deuxième mécanisme de substitution qui entraîne la formation de lacunes et change le nombre de cations correspondant à 16 atomes d'oxygène (type de mécanisme impliquant les cations monovalent et divalent).
- De plus, les microanalyses X du liant du matériau 90DC chauffé à 1400°C ou projeté montrent que d'autres cations tels que l'aluminium, le magnésium et le fer peuvent substituer les atomes de sodium, calcium phosphore ou silicium de la solution solide. Le domaine d'existence de cette phase est donc beaucoup plus vaste que ne le laisse prévoir la formulation $\text{Na}_{2-x}\text{Ca}_{5+x}(\text{PO}_4)_{4-x}(\text{SiO}_4)_x$ proposée au cours de cette étude. Cette particularité permet d'expliquer le caractère liant de la solution solide dans les matériaux 90C et 90DC chauffés à haute température.

CHAPITRE V : Synthèse des résultats et stratégies d'optimisation

Avant de développer les stratégies d'optimisation pour lesquelles nous avons opté il nous a paru nécessaire de faire la synthèse des principaux résultats de la caractérisation des matériaux basiques à projeter.

I SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

I.1 Etude des matériaux façonnés

I.1.1 Le matériaux 90ØC

Le 90ØC est le seul échantillon à contenir de l'olivine, introduite en remplacement de la magnésie. De manière générale, son comportement différent, effectivement, de ceux des matériaux 90C et 90DC. Sa formulation est la moins adaptée aux températures et conditions d'utilisation des matériaux de gunitage en convertisseur d'aciérie : perte de la liaison chimique à 1400°C ce qui entraîne de mauvaises caractéristiques à chaud, corrosion importante en présence de laitier. Nous éviterons donc la présence d'olivine dans la formulation des produits.

I.1.2 Comparaison des matériaux 90C et 90DC

I.1.2.1 Nature de la liaison haute température

Elle a pu être déterminée en associant les résultats de microanalyse X, de diffraction X et de l'étude des systèmes $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NaCaPO}_4$ et $\text{NaCaPO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Les matériaux 90C et 90DC possèdent, tous deux, après chauffage, une liaison (silico)phosphate, solution solide de type $\text{Na}_{2-x}\text{Ca}_{5+x}(\text{PO}_4)_{4+x}(\text{SiO}_4)_x$.

Les faibles teneurs en calcium et silicates de calcium contenus dans le 90C conduisent à la formation d'une liaison de composition proche de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$. Cette phase commence à se décomposer autour de 1400-1600°C suite à la volatilisation du sodium.

Dans le 90DC, la dolomie constitue, à la fois, une source de calcium et de silicates de calcium. La solution solide liante est donc plus riche en calcium et silicium que dans le 90C. De plus, le vaste domaine d'existence de la solution solide, $\text{Na}_{2-x}\text{Ca}_{5+x}(\text{PO}_4)_{4+x}(\text{SiO}_4)_x$, permet de maintenir la liaison, à haute température ($T^\circ > 1400^\circ\text{C}$), après volatilisation du sodium. La composition de la liaison tend alors vers la limite de solution solide, $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$.

1.1.2.2 Caractéristiques mécaniques

Les essais ont été réalisés sur les barrettes d'échantillon. Après traitement thermique, les caractéristiques mécaniques mesurées à froid du 90DC et du 90C évoluent sensiblement de la même façon jusqu'à 1600°C sauf en ce qui concerne le retrait, plus important dans le 90C.

Le retrait du 90C est expliqué par l'étude des propriétés à chaud qui a permis de mettre en évidence la formation de phases liquides, à haute température. La présence de ces dernières est expliquée par la fusion des phases silicates de calcium et de magnésium intergranulaires de la magnésie. Dans le 90DC, ce phénomène est limité grâce à la présence de dolomie, dont les silicates de calcium intergranulaires sont plus réfractaires que les phases situées aux joints de grains de la magnésie utilisée.

L'amélioration des performances du 90DC en fonction de la température de chauffage est clairement associée à la formation du silicophosphate (diffraction X) et à son enrichissement en calcium (microanalyse X).

1.1.2.3 Résistance à la corrosion

L'étude par diffraction X des interfaces des matériaux façonnés avec le laitier n'est pas suffisante pour décrire précisément le mécanisme de corrosion des échantillons mais elle montre que la nature des phases présentes dans le 90DC (MgO, CaO, silicophosphate) n'est pas modifiée par la présence du laitier, contrairement à celle du 90C. Le mécanisme de corrosion du 90DC a été clairement identifié par microanalyse X de l'interface briques recouvertes de laitier-90DC projeté.

I.2 Etude du 90DC projeté

1.2.1 Etude des réactions à l'interface 90DC projeté-laitier

La présence de dolomie permet de protéger le 90DC d'une infiltration excessive de laitier. Une nouvelle phase liante, oxyde mixte de calcium et de fer, se forme suite à la réaction du fer du laitier avec l'oxyde de calcium de la dolomie. L'enrichissement en calcium du laitier infiltré dans le matériau de gunitage, augmente sa température de fusion. Il se solidifie à l'interface sans attaquer les cristallites de périclase de la magnésie.

1.2.2 Comparaison entre le matériau 90DC projeté et façonné

- La projection du produit diminue sa compacité.
- Des gradients de température et de concentration apparaissent au chauffage suite à l'existence d'une face chaude (intérieur de four) et d'une face froide (partie externe) au sein du matériau projeté.
- La phase liante formée est moins riche en calcium et silicium que dans le 90DC façonné. Cette observation est plus spécialement vérifiée à l'interface où la phase liante est très peu substituée en calcium et silicium. La formation de la liaison silicophosphate étant

essentiellement conditionnée par la diffusion de $(\text{NaPO}_3)_n$ aux joints des grains de la matière première réfractaire, la différence de composition entre la phase liante du matériau projeté et celle du matériau façonné s'explique en partie par la diminution de la densité du matériau.

II STRATÉGIES PROPOSÉES

Les avantages liés à la formation d'une liaison silicophosphate sont nombreux :

- amélioration des caractéristiques mécaniques du matériau,
- stabilité de la liaison à haute température,
- inertie chimique vis à vis du laitier.

Notre stratégie d'optimisation est donc basée sur les facteurs susceptibles de favoriser la formation de ce type de liaison dans les matériaux. Celle-ci requiert la présence de phosphate dans la formulation ainsi qu'un apport suffisant en calcium et silicium.

II.1 Choix du phosphate

Afin de s'affranchir de la volatilisation du sodium à haute température et des problèmes liés à l'hygroscopicité du liant $[\text{NaPO}_3]_n$, des essais de formulation ont été réalisés en faisant varier la nature du phosphate introduit (phosphate de calcium, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, phosphate d'ammonium, phosphate de magnésium, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Aucun essai ne s'est montré satisfaisant.

Seule la présence de polyphosphates alcalins permet d'assurer une liaison à basse température et conduit, après chauffage, à la formation d'une liaison silicophosphate en teneur suffisante.

Le choix du polyphosphate est primordial : sa longueur de chaîne doit être composée d'environ 15 à 21 unités. Notre étude a également permis de montrer qu'il était particulièrement important de limiter l'hydratation du polyphosphate en veillant sur ses

conditions de stockage ainsi que sur les conditions de fabrication du matériau de gunitage. (Une hydratation importante conduit à des longueurs de chaîne aléatoires. La diminution des longueurs de chaînes qui en résulte a pour conséquence de diminuer les pouvoirs liant et complexant du polyphosphate.)

II.2 Choix de l'apport en calcium

L'avantage d'une haute teneur en calcium est double. Sa présence est nécessaire afin de stabiliser la liaison silicophosphate à haute température. L'excès de calcium réagit avec le laitier protégeant ainsi le matériau de gunitage d'une infiltration excessive.

Il existe deux sources potentielles d'apport majeur en calcium : la dolomie et la magnésie.

La dolomie peut être partiellement remplacée par une magnésie riche en calcium (ex magnésie des Alpes (77)). Cependant, ce type de magnésie possédant généralement une teneur en fer plus élevée, la température de fusion des phases intergranulaires peut s'en trouver diminuée. Ce phénomène peut provoquer un retrait important du matériau s'il n'est pas compensé par la présence de silicates de calcium (Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5) intergranulaires. Il est donc important de veiller à ce que les matières premières contiennent ce type de phases aux joints des grains.

Pour cela, la valeur du rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ de la magnésie doit être au moins équivalent à 1,86.

II.3 Choix de l'apport en silicium

Trois stratégies peuvent être proposées :

- apport en silicium grâce aux silicates de calcium intergranulaires des matières premières réfractaires,

- matières premières réfractaires riches en silicates de calcium intergranulaires auxquelles on ajoute un apport extérieur en silicium,
- matières premières réfractaires pauvres en silicium auxquelles on ajoute une source externe de silicium.

II.3.1 Silicium provenant uniquement des matières premières réfractaires

Ce type d'apport en silicium correspond au cas du 90DC. Nous avons vu qu'il conduit à un matériau façonné performant. Cependant, la diminution de la compacité du produit projeté et le gradient thermique conduisent, après gunitage, à une liaison beaucoup moins riche en silicium et calcium. Les propriétés mécaniques et la stabilité du liant risquent de s'en trouver affectées. L'introduction du silicium uniquement par les silicates de calcium de la matière première ne paraît donc pas suffisant, à moins d'augmenter la densité du matériau projeté en diminuant la quantité d'eau au moment de la projection afin de favoriser la diffusion du phosphore aux joints des grains de la matière première. Cette opération peut être effectuée en modifiant la répartition granulométrique du matériau ou par addition d'une solution minérale à base de calcium (CaCl_2) ou de magnésium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (18).

II.3.2 Addition d'une source supplémentaire de silicium

La source supplémentaire de silicium ne doit pas "pomper" $[\text{NaPO}_3]_n$ sans former de liaison (cf cristaux de Ca_2SiO_4 du laitier). De plus, la teneur introduite doit rester relativement faible afin de ne pas former de phases silicates à bas point de fusion. Nous proposons deux principaux types d'apport en silicium : le silicate de sodium, Na_2SiO_3 , ou la silice finement divisée (microsilice, silice colloïdale).

L'addition de silicate de sodium peut présenter un double avantage. D'une part, ce liant a une vitesse de prise supérieure à celle du liant phosphate, ce qui pourrait favoriser l'adhérence du matériau au moment de la projection. D'autre part, le silicate de sodium étant plus réactif que la silice, il est susceptible de conduire plus rapidement à la synthèse du silicophosphate (cf résultats des essais de synthèse de la silicorhénanite) que la silice.

Par contre, l'utilisation de Na_2SiO_3 augmente la teneur en sodium du matériau. La volatilisation de cet élément, à haute température, risque de fragiliser le matériau. De ce point de vue, l'introduction de silice pourrait avantageusement remplacer l'introduction de Na_2SiO_3 .

Deux nouvelles formulations du 90DC ont été réalisées, respectivement par addition de 1% de Na_2SiO_3 et 0,5% de microsilice introduits en remplacement du polyphosphate. Les caractéristiques mécaniques ont été mesurées après chauffage à 1200°C , puis comparées à celles du 90DC de référence. Les résultats obtenus sont comparables. La caractérisation des échantillons va être poursuivie à plus haute température et le matériau contenant le silicate de sodium sera prochainement testé sur site.

II.3.3 Utilisation de matières premières réfractaires pauvres en silicium enrichies par un apport extérieur en silicium

Ce point n'a pu être abordé au cours de ce travail. Cependant, la formulation de tels produits constitue toujours une source éventuelle de nouveaux matériaux basiques à projeter. Nous proposons d'utiliser un mélange de magnésie électrofondue et de dolomie, dans les proportions de la formule du 90DC, et d'y ajouter les liants $[\text{NaPO}_3]_n$ et Na_2SiO_3 de façon à

faire varier le rapport $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$. La procédure à suivre pour caractériser les matériaux obtenus est

la suivante :

- ❶ chauffage à 1600°C
- ❷ identification des phases formées par diffraction X afin de vérifier la présence du silicophosphate
- ❸ mesure des caractéristiques mécaniques des barrettes (résistance à la rupture à chaud et à froid, variation permanente de dimension)
- ❹ comparaison des performances obtenues afin de déterminer le rapport $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$ optimal à partir de l'étude des barrettes. Comparaison des résultats avec ceux du 90DC
- ❺ projection en four rotatif au laboratoire. Cette étape est indispensable à la caractérisation des échantillons afin de mesurer la densité et la porosité du matériau projeté et surtout de vérifier, par microanalyse X, la composition du liant formé.
- ❻ modification de la formulation initiale afin d'obtenir, après projection, la valeur optimale du rapport $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$ pour la liaison silicophosphate
- ❼ essais sur site, à condition que le liant formé soit effectivement plus riche en silicium et calcium que celui du 90DC projeté

Dans la perspective d'arriver à une meilleure maîtrise de la formulation de la liaison des matériaux basiques à projeter, il serait souhaitable d'associer les essais proposés à la caractérisation du liant. La solution solide $Na_{2-x}Ca_{5+x}(PO_4)_{4+x}(SiO_4)_x$ n'ayant, à notre

connaissance, jamais été mise en évidence, les connaissances fondamentales la concernant font défauts. Bien que ce silicophosphate constitue la liaison des matériaux de gunitage, l'évolution de la structure, de la température de fusion et du pouvoir liant, en fonction de la composition, n'est pas connue. Ces données constituent, pourtant, autant d'informations indispensables à l'optimisation des matériaux de gunitage, qu'il serait nécessaire de développer par l'étude du diagramme binaire $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4\text{-Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ (évolution de la température de fusion et des paramètres de maille, détermination structurale) et par la mesure des charges de surface de la solution solide en fonction de sa composition (potentiel zéta, mesures directes des interactions entre silicophosphate et périclase par microscopie à champs de force).



CONCLUSION

Ce travail a pour origine la caractérisation d'un matériau réfractaire basique à projeter, utilisé pour la réparation des zones usées du revêtement interne des réacteurs d'aciérie, plus particulièrement des convertisseurs.

Le premier objectif consistait à comprendre les mécanismes réactionnels intrinsèques du matériau. Cette étude a été réalisée sur des barrettes d'échantillons de différentes formulations. Les compositions des produits analysés ont été établies à partir de celle du produit initial composé de magnésie, de dolomie, de chaux, et d'un mélange $[\text{KH}_2\text{PO}_4 + (\text{NaPO}_3)_n]$.

Dans un premier temps, l'analyse par diffraction X des phases formées après chauffage à haute température (1200-1600°C) a permis de montrer que l'absence de KH_2PO_4 ne modifiait pas la nature des phases présentes à haute température. KH_2PO_4 a donc été supprimé de la formulation du matériau. Cette première phase de travail a également permis de classer les matériaux en trois familles respectivement à base de dolomie (90DC), sans dolomie (90C), ou contenant de l'olivine (90ØC). L'étude a porté sur la caractérisation précise des trois échantillons référencés, représentatifs de chacune des catégories. Elle a permis de mettre en relation l'évolution des caractéristiques mécaniques avec la nature de la liaison formée ou la nature des matières premières :

- le mauvais comportement du matériau à base d'olivine peut être expliqué par la perte de la liaison chimique à partir de 1400°C. En effet, le phosphate de calcium, de magnésium et de sodium assurant la cohésion aux joints des grains est peu réfractaire, ce qui conduit à la volatilisation du phosphore entre 1400 et 1600°C.

- L'importance du retrait dans le matériau ne contenant pas de dolomie est due à la fusion des phases intergranulaires, silicates de calcium et de magnésium, de la magnésie. La matière première réfractaire utilisée doit, de préférence, contenir des phases silicates de calcium aux joints des grains.
- Les meilleures performances du matériau contenant de la dolomie sont attribuées à la présence d'une liaison silicophosphate. La haute teneur en calcium permet de préserver la liaison à haute température par remplacement du sodium tendant à se volatiliser.

La deuxième partie de ce travail avait pour objectif de caractériser les interfaces matériaux-laitier et matériaux-support de projection.

La première étape a permis de poursuivre l'étude comparative des trois échantillons. La présence d'olivine dans la formulation conduit, par réaction de Mg_2SiO_4 avec le laitier, à la formation de phases fusibles à 1500-1600°C. La résistance chimique à la corrosion du matériau correspondant est faible. Les matériaux à teneur plus importante en magnésie sont moins corrodés. De plus, l'examen du profil de corrosion des creusets montre, d'une part, que l'infiltration du laitier est plus limitée dans l'échantillon contenant de la dolomie et, d'autre part, que la nature des phases formées à haute température, dans ce matériau, n'est pas modifiée par interaction avec le laitier. Par diffraction X, seul un oxyde mixte de calcium et de fer supplémentaire semble se former au détriment de CaO.

L'ensemble des résultats obtenus grâce à l'étude comparative des échantillons nous a ensuite amené à tester en projection le matériau contenant de la dolomie puis à le caractériser après mise en place.

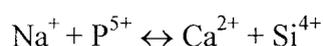
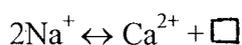
La microanalyse X de l'interface brique-laitier-matériau a permis d'en déterminer le mécanisme de corrosion. D'une part, $[\text{NaPO}_3]_n$ réagit avec les cristaux de silicates de calcium du laitier, d'autre part, l'oxyde de calcium de la dolomie réagit avec le fer. L'enrichissement en calcium du laitier qui en résulte conduit à la formation d'une nouvelle liaison oxyde mixte de calcium et de fer. La liaison silicophosphate est inerte chimiquement vis à vis du laitier.

L'étude du matériau projeté montre que ce mode de mise en place modifie ses caractéristiques intrinsèques suite à l'existence d'un gradient thermique et d'une diminution de la densité. La liaison formée est beaucoup plus riche en sodium et phosphore que la liaison du matériau façonné.

La caractérisation des barrettes ayant permis de montrer que les performances du matériau étaient associées à une liaison de teneur plus importante en calcium et silicium, les stratégies d'optimisation proposées, à court terme, ont été établies dans le but d'augmenter la proportion de ces éléments dans la liaison. Plusieurs procédures sont possibles : • utilisation de matières premières réfractaires riches en silicates de calcium et d'une solution qui permettrait à la fois d'augmenter la densité du matériau projeté et de favoriser les réactions de diffusion aux joints des grains • utilisation de matières premières riches en silicate de calcium et d'une source supplémentaire de silicium (Na_2SiO_3 , SiO_2 divisée). D'autres hypothèses de formulation sont envisageables. Leur exploitation nécessitera, cependant, d'effectuer de nouveaux essais pour lesquels nous avons défini une procédure à suivre.

A ce stade des investigations, le développement de la stratégie d'optimisation se trouve limité par le manque de connaissances actuelles du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ auquel appartient la liaison silicophosphate. Dans le cadre de ce travail, nous avons contribué à l'étude de ce

système grâce à des essais de synthèse et de détermination structurale. Les premiers résultats remettent en cause l'existence du phosphate $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$, qui s'apparenterait davantage à la composition $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$, ainsi que la formulation de la silicorhénanite, annoncée $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, mais de composition plus proche de $\text{NaCa}_6(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)$. La prise en compte de ces nouvelles formulations, ainsi que des résultats de l'étude cristallographique des diagrammes de poudre, nous a amené à considérer l'existence d'une solution solide de formule $\text{Na}_{2-x}\text{Ca}_{5+x}(\text{PO}_4)_{4+x}(\text{SiO}_4)_x$, de limites $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ et $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$, de symétrie hexagonale, de paramètres a et c voisins de 10,6 et 21,6 Å, respectivement surstructure de la glaserite. Deux mécanismes de substitution peuvent intervenir



Ils conduisent à un vaste domaine d'existence qui permet d'expliquer la stabilité de la liaison silicophosphate. La détermination cristalline de $\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4$ à partir d'un monocristal recueilli sur les barrettes n'a pu être menée à terme. Il conviendra de reprendre cette étude structurale à partir de monocristaux obtenus par synthèse directe de cette phase.

ANNEXE

I. LES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

I. 1 La diffraction X

La diffraction des rayons X est une technique de choix pour la caractérisation des composés cristallisés.

I.1.1 Principe

La condition pour qu'une famille de plans réticulaires d'un réseau cristallin diffracte est définie par la relation de Bragg : $2d\sin\theta=n\lambda$ où d représente la distance réticulaire, θ , l'angle d'incidence et, λ , la longueur d'onde du rayonnement.

Le réseau cristallin possédant des caractéristiques propres à chaque composé, le diagramme de diffraction permet d'identifier le ou les phases qui en sont à l'origine.

La technique la plus simple pour obtenir un diagramme de diffraction consiste à travailler sur échantillons pulvérulents. Dans le cadre de notre étude, les diagrammes ont été enregistrés, soit à température ambiante, soit en fonction de la température.

I.1.2 Enregistrement à température ambiante

La totalité des diagrammes de poudre réalisés à température ambiante et qui sont présentés dans ce mémoire ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D5000 de géométrie Bragg-Brentano.

L'échantillon pulvérulent est placé au centre d'un goniomètre de haute précision sur un porte échantillon. Le montage est dit en $\theta/2\theta$, c'est à dire que le rayonnement incident (source $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ et $\text{Cu}_{K\alpha 2}$) vient frapper l'échantillon en rotation de θ (figure 1), alors que le détecteur, nécessairement dans le prolongement du rayonnement réfléchi, tourne de 2θ .

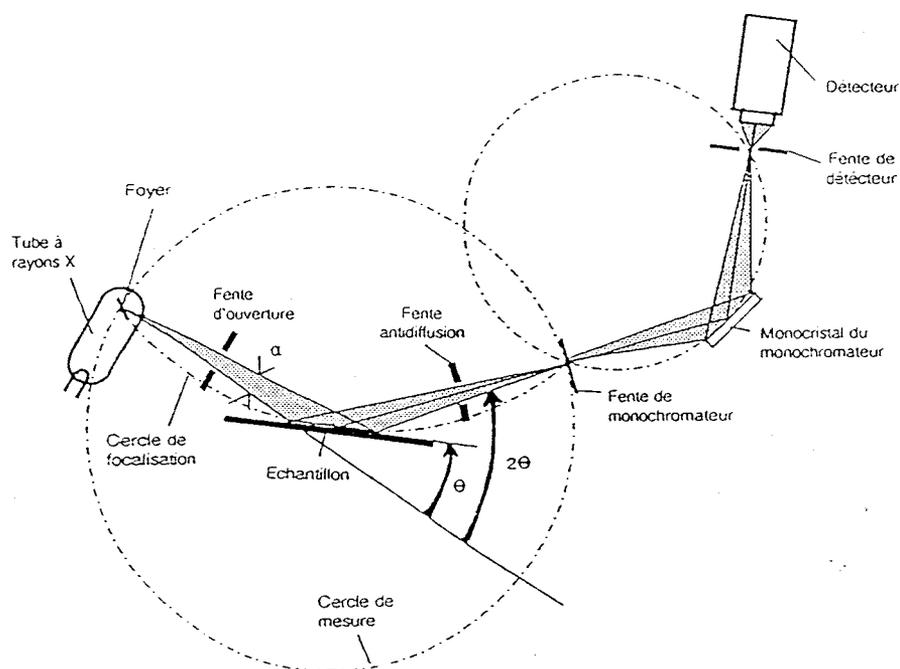


Figure 1 : Schéma de fonctionnement du diffractomètre automatique Siemens D5000 utilisé pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction à température ambiante

Le diagramme de diffraction obtenu donne l'intensité diffractée, en nombre de coups, en fonction de l'angle de diffraction, en 2θ . Il est indexé automatiquement à l'aide du logiciel d'identification de phases : *diffrac-at* de SOCABIM et de la base de données PDF du JCPDS.

1.1.3 Enregistrement en fonction de la température

Le laboratoire est équipé d'un diffractomètre et de chambres sur film permettant l'enregistrement des diagrammes de diffraction en fonction de la température. Cette technique

originale, offrant la possibilité de visualiser les transition de phases *in situ* est particulièrement adaptée à la caractérisation des matériaux de gunitage. Les thermodiffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, de montage θ/θ , ou à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenné.

1.1.3.1 Le diffractomètre Siemens D5000 en configuration "haute température"

Le montage de ce second diffractomètre se trouve en θ/θ , c'est à dire que l'émetteur et le détecteur tournent symétriquement de θ .

L'échantillon est posé sur une lame de platine fixe qui sert également d'élément chauffant. La température est régulée à l'aide d'un thermocouple relié à la lame. L'échantillon et la lame sont isolés du reste de l'appareillage par une enceinte, ce qui permet également de faire varier l'atmosphère. Le thermodiffractogramme est enregistré de manière discontinue à des températures préprogrammées. Les vitesses de chauffe, ou de refroidissement, peuvent être comprises entre 0,01 et 1°C par seconde. La température maximale d'utilisation dépend de l'atmosphère choisie : 900°C, sous hydrogène ou sous oxygène, 1100°C, sous air, et 1400°C, sous azote.

1.1.3.2 La chambre de Guinier-Lenné

Dans ce cas, l'onde diffractée vient impressionner un film photographique, après que le rayonnement incident ait traversé l'échantillon.

L'échantillon est donc déposé en faible épaisseur sur un support (grille de platine ou d'or), et placé dans un four programmable. Une plaque photographique, sensible aux rayons X, défile régulièrement au cours du temps (2mm/h), ce qui permet d'obtenir un enregistrement continu du diagramme de diffraction en fonction de la température. L'angle de diffraction se mesure,

sur le diagramme, à l'aide de la distance séparant la raie considérée de la focale origine : $l_{(mm)}=4\theta$. La température maximale d'utilisation de la chambre est d'environ 1000°C.

1.1.3.3 Comparaison des deux techniques d'enregistrement

Ces deux techniques sont relativement complémentaires. Les deux principaux avantages de la chambre de Guinier-Lenné sont associés à l'enregistrement continu des transformations de phases, et à la très bonne définition de ce type de diagramme. Le diffractomètre Siemens D5000, permet, quant à lui, de travailler à température plus élevée, de fixer le domaine d'enregistrement, de faire varier l'atmosphère et la vitesse de chauffe.

1.1.4 Calcul des paramètres de maille

1.1.4.1 Principe

Le calcul des paramètres de maille est réalisé à partir des diagrammes de poudre enregistrés à température ambiante. La première partie du travail consiste à mesurer avec précision les positions des réflexions. Les distances réticulaires, d , sont alors déduites des positions des pics par la loi de Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$). Le diagramme est indexé à l'aide d'un logiciel d'indexation automatique qui permet de reconstruire le réseau cristallin, à partir des distances réticulaires, sans connaissance préalable des paramètres de maille a , b , c , α , β et γ . Ces derniers sont ensuite calculés à partir du diagramme indexé et du système d'équation :

$$d_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$$

où d_{hkl} représente la distance réticulaire associée aux indices de Miller $h k l$.

Au cours de ce travail, il a été nécessaire d'avoir recours à une méthode d'indexation exhaustive. C'est donc le programme *Dicvol 91* qui a été utilisé.

1.1.4.2 Les "figures de mérite"

La validité de la (des) solution(s) proposée(s) est appréciée au moyen de critères de qualité.

De Wolff (72) a défini une figure de mérite sensible à l'exactitude de l'indexation du diagramme de poudre :

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \bar{\epsilon} N_{20}}$$

où Q_{20} est la valeur de Q ($1/d^2$) à la vingtième raie observée, N_{20} est le nombre de valeurs de Q calculées jusqu'à Q_{20} , $\bar{\epsilon}$ est la valeur absolue de l'écart moyen entre Q calculé et Q observé.

Le fait de prendre 20 raies est un peu arbitraire et pose un problème pour les composés hautement symétriques dont les diagrammes comportent couramment moins de 20 réflexions.

La définition de De Wolff a donc été élargie afin de pouvoir calculer M lorsque le nombre de réflexions pris en compte est différent de 20 :

$$M_N = \frac{Q_N}{2 \bar{\epsilon} N_N}$$

La valeur de M_N est à associer à celle de F_N , seconde figure de mérite, définie par Smith *et al.*

(73), qui sert à évaluer la qualité des données expérimentales.

F_N se calcule à l'aide de l'expression :

$$F_N = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \cdot \frac{N}{N_{\text{poss.}}}$$

où $|\Delta 2\theta|$ est la valeur absolue de l'écart moyen entre les valeurs de 2θ observées et calculées et $N_{\text{poss.}}$ le nombre de raies prévu par le diagramme théorique jusqu'à la nième raie observée.

La valeur de F_N est assortie des valeurs ($|\Delta 2\theta|$, $N_{\text{poss.}}$). La valeur de $|\Delta 2\theta|$ est importante à prendre en considération : c'est elle qui témoigne de la précision des positions angulaires.

Bien qu'il soit impossible de définir une valeur qui garantisse totalement l'exactitude de la solution, une valeur de $M_{20} > 10$ montre que la solution proposée est sans doute correcte. En règle générale, des valeurs de M_{20} et F_{20} supérieures à 20 témoignent d'une solution correcte.

Il est également important de veiller à ce que les raies calculées rendent compte du diagramme de diffraction expérimental. Les figures de mérite M_N et F_N peuvent être élevées, sans pour autant que la solution soit acceptable, si des raies de fortes intensité ne sont pas indexées.

1.1.4.3 Affinement des paramètres de maille

Les paramètres de maille obtenus sont ensuite affinés à l'aide d'un programme d'affinement (*AFMPOU6*) par moindre carré, disponible au laboratoire.

I. 2 Microanalyse X par dispersion en énergie

I. 2.1 Principe

Les atomes sont excités par un faisceau électronique accéléré sous une différence de potentiel (sonde électronique). Le retour à l'état fondamental produit un rayonnement X, dont l'énergie est caractéristique de l'atome excité. L'analyse de la composition chimique du volume excité (quelques microns cube) nécessite de disposer, à la fois, du nombre et des caractéristiques des photons X émis. Il existe deux systèmes de détection : le détecteur en énergie (Energy Dispersive Spectrometer), utilisé dans la cadre de cette étude, et le détecteur en longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectrometer). Le dispositif E.D.S. permet, à l'aide d'une

diode, de convertir l'énergie des photons X en un nombre proportionnel de paires électron-trou. La charge collectée est à nouveau convertie par un système électronique (préamplificateur, amplificateur, et convertisseur analogique-numérique). Le spectre final se présente comme un ensemble de pics, affichés en échelle d'énergie, dont la hauteur est fonction du nombre d'impulsions.



I. 2.2 Appareillage et conditions d'analyse

L'analyseur utilisé (EDAX PV 9900), couplé à un microscope Philipps SEM525M, comporte une diode Si-Li avec fenêtre ultra-mince permettant la détection des éléments légers. La tension d'accélération des électrons appliquée au cours de l'analyse des échantillons est de 15 kV. Le détecteur étant fixe par rapport au microscope, la position de l'échantillon a été déterminée de telle sorte à obtenir une efficacité de détection maximale. Les données ont été collectées avec un taux de comptage de 2500 à 3000 coups par seconde ajusté à l'aide de la taille de sonde.

Comme les échantillons analysés contiennent plusieurs espèces atomiques, l'intensité I_A^* émergeant du volume excité dépend, à la fois du nombre d'atomes A, mais aussi des autres éléments présents. Les valeurs ont été corrigées de l'effet de matrice par la méthode de correction "ZAF" qui fait intervenir :

- un terme lié au numéro atomique Z, relatif à l'intensité des photons X primaires,
- un terme F liés aux effets de fluorescence (intensité de l'émission X secondaire),
- un terme A lié à l'absorption des photons X entre leur point d'émission et la sortie de l'échantillon, dans la direction du détecteur.

I. 2.3 Préparation des échantillons

Les analyses ont été effectuées sur des sections d'échantillons préalablement chauffés, d'environ 2 cm², enrobées de résine, polies et recouvertes de carbone. La métallisation au carbone a été préférée à la métallisation à l'or afin de s'affranchir du recouvrement des pics d'analyse de l'or et du phosphore susceptible de perturber les analyses.

I.3 La fluorescence X

I.3.1 Principe

Cette méthode de caractérisation est basée sur le même principe que la microanalyse X : excitation des atomes et analyse des photons X réémis.

I.3.2 Appareillage

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde (ou à dispersion angulaire) SRS300 Siemens.

L'appareillage comporte un dispositif "optique" (cristaux analyseurs) qui disperse, par diffraction, les radiations incidentes dans un plan angulaire. les angles de diffraction sont ensuite convertis en longueurs d'onde.

L'intensité des pics, I , est fonction de la sensibilité, s , de la concentration de l'élément analysé, C , et du temps d'acquisition, t : $I = s * C * t$. La sensibilité dépend elle même de plusieurs facteurs liés à l'appareillage, et à l'échantillon :

- surface irradiée,
- effets de matrice (interactions avec les autres éléments présents),
- état de surface.

1.3.3 Préparation des échantillons

Afin de s'affranchir de la plupart de ces effets, les échantillons sont préparés par la "méthode de la perle". Le procédé consiste à chauffer l'échantillon avec un fondant dans un creuset, à haute température (1000-1200°C). le mélange fondu est ensuite coulé et refroidi de façon à obtenir un verre.

1.3.4 Analyse quantitative

L'analyse est réalisée à l'aide d'un programme choisi en fonction :

- de la composition du fondant,
- de la proportion fondant/échantillon (dilution),
- des principaux éléments à doser,
- de la composition des calibres.

Les concentrations (% pondéraux) des différents éléments sont alors calculées automatiquement à partir des droites d'étalonnage en mémoire dans le programme.

Méthodes de caractérisation	Appareillage	Source excitatrice	Rayonnement analysé	Détecteur	Résultats
<i><u>Diffraction X</u></i>	Siemens D5000	$K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre	Photons X diffractés	Compteur à scintillations	Diagrammes en 2θ
<i><u>Microanalyse X par dispersion en énergie</u></i>	EDAX PV9900	Sonde électronique	Rayonnement de fluorescence	Diode Si-Li	Spectres en énergie
<i><u>Fluorescence X</u></i>	Siemens SRS 300	Rhodium	Rayonnement de fluorescence	cristal analyseur + compteurs à scintillations et à flux gazeux	Spectres en longueur d'onde

Résumé des principales méthodes de caractérisation employées

I.4 Mesures des caractéristiques mécaniques

I.4.1 Caractéristiques mécaniques à froid

Les résistances à la rupture et à la compression, la densité, la porosité ouverte et la variation permanente de dimensions ont été mesurées sur les barrettes de produits refroidies.

Elles ont été déterminées en fonction de la température (800, 1000, 1200, 1400, 1600, et 1700°C), du nombre de cycles thermiques (1, 3 et 5 cycles 1200↔1600°C) et du temps de chauffage (5h et 24h, à 1600°C). Chaque valeur résulte de la moyenne de trois essais.

I.4.1.1 Résistance à la rupture

La résistance à la rupture est mesurée sur une éprouvette initialement placée sur deux plots distants de $L = 100$ mm, à laquelle on applique une force à la vitesse de $0,06 \text{ kNs}^{-1}$. F est obtenue au moment de la rupture de l'éprouvette, ce qui permet le calcul de la résistance à la rupture à froid (CMOR), en mégapascal (Mpa) :

$$CMOR (Mpa) = \frac{3 \cdot 10^3}{2} * \frac{F * L}{B * H^2} = 1500 * \frac{F * L}{B * H^2}$$

L =distance entre les plots (mm),

B =largeur de l'éprouvette (mm)

H =hauteur de l'éprouvette (mm)

F =force maximale (kN)

I.4.1.2 Résistance à la compression

Une des moitiés de l'éprouvette issue du test de résistance à la rupture est utilisée pour effectuer le test de résistance à la compression. Elle est soumise à l'action régulière d'une force appliquée à la vitesse de $1,7 \text{ kNs}^{-1}$ jusqu'à rupture. La résistance à la compression (σ_c en Mpa) est déterminée par la relation :

$$\sigma_c \text{ (Mpa)} = \frac{10^3 * C}{S}$$

C=force maximale (kN)

S=section initiale de l'éprouvette

1.4.1.3 Masse volumique apparente et porosité

La seconde demi-éprouvette sert à déterminer la masse volumique apparente et la porosité ouverte que l'on établit selon la procédure suivante : l'éprouvette de masse M1 est maintenue sous vide (P<18 mbars) pendant ½ h, elle est ensuite immergée dans de l'eau avant de refaire le vide pendant ½ h. Après avoir "cassé le vide", l'éprouvette est pesée. Les masses M2 et M3 obtenues correspondent respectivement à la masse de l'éprouvette immergée et à celle de l'éprouvette humide. Les valeurs de la masse volumique et de la porosité ouverte sont

obtenues par le calcul de $\frac{M1}{(M3 - M2)}$ et de $\frac{(M3 - M1)}{(M3 - M2)} * 100$ respectivement.

1.4.1.4 Variation permanente de dimension

La variation permanente de dimension (en %) est calculée à l'aide de la formule

$$VPD (\%) = \frac{(L2 - L1)}{L1} * 100$$

où L1 et L2 représentent respectivement les longueurs de la barrette avant et après traitement thermique.

Les tests en affaissement sont réalisés par chauffage des barrettes à 1600°C, pendant 5 h, sur des plots séparés d'une distance d'environ 80 mm. A l'issue de la cuisson, on mesure l'affaissement vertical x (en mm). La déformation d (%) est calculée par la formule :

$$d (\%) = \frac{x}{l} * 100$$

1.4.2 Caractéristiques mécaniques à chaud

Les mesures en affaissement sous charge, de dilatation thermique, ainsi que les tests de résistances à la rupture *in-situ*, à chaud, ont été menés au Laboratoire de Réfractaires et Matériaux Céramiques de Houdemont (Lorraine).

1.4.2.1 Dilatation thermique

Les mesures de dilatation thermique sont effectuées selon la norme NF B40-308, permettant de réaliser des mesures à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$). Les éprouvettes, cylindriques, de diamètre 16 mm et de hauteur 100 mm sont placées dans un four, entre un support et un poussoir relié à un capteur. Les variations de hauteur sont mesurées, en fonction de la température, à l'aide du capteur. La vitesse de chauffe est comprise entre 4 et $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Afin qu'elles aient suffisamment de tenue, les éprouvettes ont été préalablement chauffées à 1400°C . Les résultats obtenus correspondent donc à la dilatation thermique des échantillons au cours du second cycle thermique.

1.4.2.2 Affaissement sous charges

Les valeurs d'affaissement sous charges (norme NF B49-105) des matériaux sont calculées à partir de leurs courbes de dilatation sous charge. Pour cela, les échantillons cylindriques de diamètre et de hauteur 50 mm \pm 0,5 mm sont soumis à une charge de 2 bars et montés en température à la vitesse de 4 à $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La mesure de la variation de hauteur en fonction de la température donne la courbe de dilatation sous charge, C3 (figure 2). L'affaissement, ΔH , à la

température T , est déterminé par la différence entre l'ordonnée du point M et celle du point N (figure 2).

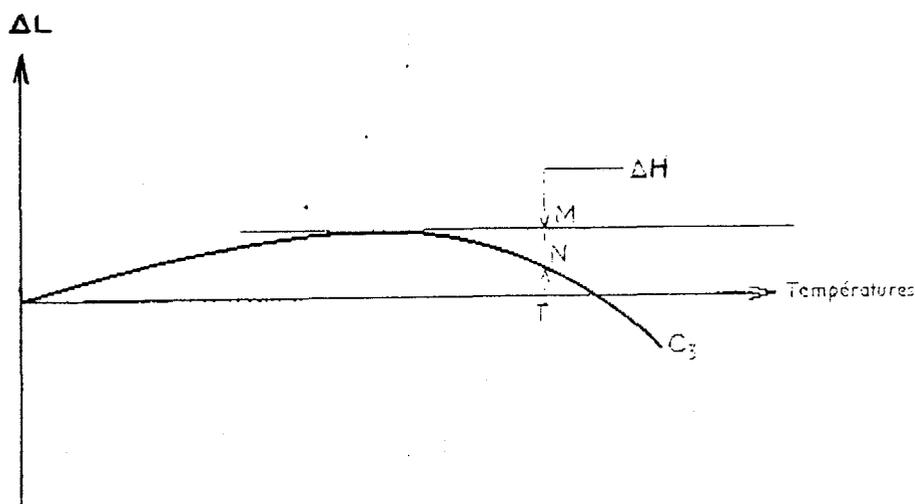


Figure 2 : Calcul de l'affaissement à partir de la courbe de dilatation sous charge

Les températures $T_{0,5}$, T_2 et T_5 , correspondant respectivement à 0,5, 2 et 5% d'affaissement sont calculées. Elles constituent l'expression simplifiée du résultat des essais.

Afin de s'affranchir du frittage sous charge, les essais ont été effectués sur les échantillons préalablement traités à 1600°C .

1.4.2.3 Résistance à la rupture

Les mesures de résistance à la rupture, à 1500°C , ont été réalisées selon la norme ASTM C583-80, sur 5 échantillons de dimension $25*25*152$ mm, chauffés une première fois à 1400°C et refroidis.

Le schéma de l'appareillage utilisé est présenté figure 3. L'échantillon, placé dans un four, repose sur deux plots distants de 127 mm, affûtés à 6 mm au niveau de la zone de contact avec l'éprouvette.

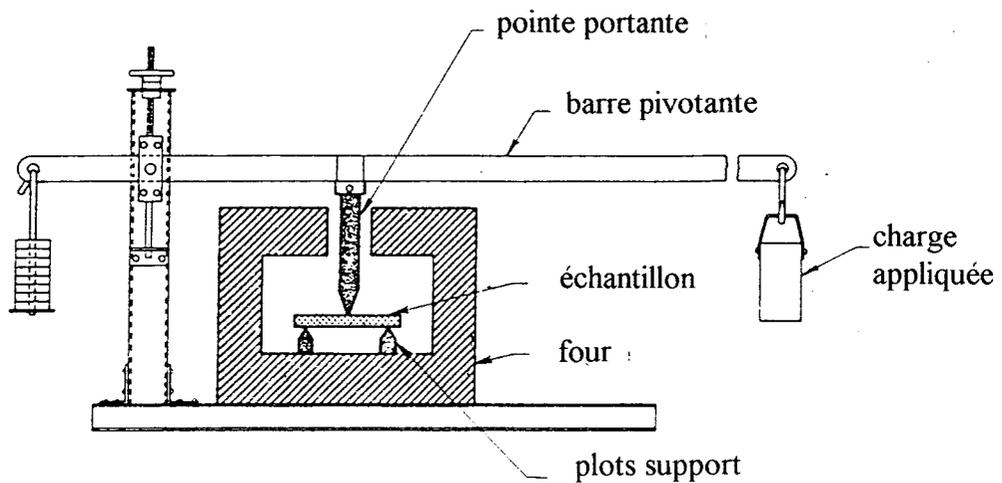


Figure 3 : Coupe longitudinale de l'appareillage de mesure de résistance à la rupture à chaud

Afin d'éviter les chocs thermiques, les vitesses de chauffe ont été limitées à 5,5°C/min. jusqu'à 980°C, puis à 1,8°C/min. aux températures supérieures. La force est appliquée au centre de l'échantillon à la vitesse de 778N/min., équivalente, pour l'échantillon, à 9,5MPa/min, jusqu'à rupture de l'échantillon. Le module de résistance à la rupture, HMOR, en mégapascal se calcule alors à l'aide de la formule :

$$HMOR = \frac{3PL}{2bd^2}$$

où P représente la force appliquée, en Newton, au moment de la rupture, L, la distance séparant les plots supports en mm, et b et d, les largeurs et profondeurs de l'échantillon en mm.

II TABLEAUX DE RÉSULTATS

produit	Formulation						Teneur en éléments (% massique)							
	magnésie 90	magnésie 95	olivine	dolomie	chaux	KH ₂ PO ₄	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
90DCK	X			X	X	X	1,2	2,9	1,2	20,3	68,4	0,4	1,5	3,8
90DC	X			X	X		1,2	2,9	1,2	20,3	68,4	-	1,8	4,0
95DCK		X		X	X	X	0,7	2,2	0,9	20,0	70,0	0,4	1,5	3,8
90DK	X			X		X	1,2	3,0	1,2	17,7	70,9	0,4	1,5	3,8
95DK		X		X		X	0,7	2,3	0,9	17,4	72,5	0,3	1,5	3,8
90D'CK	X			X	X	X	1,3	3,1	1,3	12,3	75,7	0,4	1,6	4,0
90CK	X				X	X	1,4	3,4	1,3	4,4	83,2	0,4	1,6	3,9
95CK		X			X	X	0,6	2,6	0,8	3,9	85,8	0,4	1,5	3,8
90K	X					X	1,5	3,7	1,4	1,9	89,4	0,4	1,6	3,9
95K		X				X	0,7	2,7	0,8	1,4	91,8	0,4	1,5	3,9
90ØC	X		X		X		0,2	25,5	4,7	3,8	60,3	-	1,5	3,9

Tableau 1 : Formulation et compositions théoriques* du produit de référence et des dérivés

* les compositions (sauf celle du 90ØC=composition expérimentale) ont été calculées à partir de la formulation du produit de gunitage et de la composition, en pourcentage pondéral d'oxydes, des matières premières réfractaires

Phases	nom minéral	maille	T° de fusion (°C)	N° de référence PDF
Oxydes				
MgO	périclase	cubique		4-829
CaO		cubique		34-1497
Ca(OH) ₂	portlandite	hexagonale		4-733
Phosphate				
Na ₅ P ₃ O ₁₀		monoclinique		11-652
NaPO ₃	sel de Madrell	monoclinique		11-650
Na ₃ P ₃ O ₉	sel de Madrell	orthorhombique	630	11-648
KH ₂ PO ₄	Acherite	quadratique		35-807
KPO ₃		monoclinique		35-819
KPO ₃		orthorhombique	800	43-99
Na ₂ CaMg(PO ₄) ₂	brianite	monoclinique		29-1192
Na ₃ Ca ₆ (PO ₄) ₅		<i>inconnue</i>		11-236
β NaCaPO ₄	rhénanite BT	orthorhombique		29-1193
α NaCaPO ₄	rhénanite HT	hexagonale	1760	3-751
Ca ₃ (PO ₄) ₂			1800	
Ca ₉ MgNa(PO ₄) ₇				
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	hydroxylapatite	hexagonale		9-432
silicates				
CaMgSiO ₄	monticellite	orthorhombique	1500	35-590
Mg ₂ SiO ₄	forstérite	orthorhombique	1900	34-189
α Ca ₂ SiO ₄		orthorhombique	2100	36-642
silicophosphates				
β Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₂ SiO ₄	silicorhénanite BT	orthorhombique		32-1053
α Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₂ SiO ₄	silicorhénanite HT	hexagonale	1735	33-1229
Ca ₇ (PO ₄) ₂ (SiO ₄) ₂	nagelschmidtite	hexagonale	1760	3-706
Autres				
Platine		cubique		4-802
or		cubique		4-784

Tableau 2 : Principales phases cristallines identifiées dans les matières premières ainsi que dans les matériaux de gunitage

Caractéristique mécanique	Température de cuisson (°C)	90DC	90C	90ØC
CCS (Mpa)	800	0,99	1,02	3,49
	1000	1,01	1,60	3,75
	1200	3,01	1,23	3,69
	1400	6,71	5,29	4,90
	1600	8,8	4,20	1,30
	1700	42,7	9,80	1,00
MOR (Mpa)	800	0,17	0,33	0,62
	1000	0,20	0,37	0,39
	1200	1,00	0,35	0,51
	1400	2,25	1,49	1,22
	1600	2,70	2,72	1,43
	1700	11,25	3,60	0,57
VPD (%)	800	-0,60	-0,36	0,15
	1000	0,62	-0,67	0,21
	1200	0,70	0,30	-2,49
	1400	-0,2	-1,97	-0,23
	1600	-0,73	-1,60	-0,90
	1700	-6,7	-2,10	-1,10
MVA (Kg/m ³)	800	2201	2149	2384
	1000	2216	2178	2374
	1200	2212	2187	2327
	1400	2258	2387	2448
	1600	2398	2570	2390
	1700	2924	2655	2405
PO (%)	800	28,43	29,62	21,34
	1000	27,30	28,88	21,46
	1200	27,98	28,77	22,82
	1400	27,07	24,47	20,15
	1600	25,00	20,00	21,00
	1700	8,33	18,20	20,00

Tableau 3: Valeurs des caractéristiques mécaniques des échantillons mesurées en fonction de la température de cuisson

Zone analysée	Composition (% atomique)							
	Mg	Fe	Si	Al	Cr	Ni	K	P
Dendrite	71,46	23,65	-	3,05	1,52	0,32	-	-
	51,32	33,61	0,51	9,96	4,61	-	-	-
	50,65	36,07	0,56	9,04	3,21	0,39	-	-
	75,54	19,23	0,75	2,57	0,82	0,80	-	0,3
	76,65	16,56	0,72	3,44	2,16	0,47	-	-
	50,57	34,94	0,42	10,20	3,87	-	-	-
	80,17	15,09	0,65	2,54	1,11	0,44	-	-
	65,20	25,6		5,8	2,58			
Joint blanc des cristaux de périclase	42,63	40,47	0,45	13,59	2,85	-	-	-
	65,19	27,09	-	5,88	1,84	-	-	-
	41,74	40,21	0,75	14,52	2,79	-	-	-
	45,81	34,19	3,51	10,52	4,76	-	0,37	0,83
	61,43	29,94	-	4,87	3,32	0,45	-	-
	44,59	38,89	0,53	12,58	3,40	-	-	-
	45,20	37,98	0,44	12,18	3,96	0,23	-	-
	49,51	35,54		10,60	3,27			
Grain blanc	47,80	35,42	0,46	12,38	3,48	-	-	0,45
	41,82	43,00	0,41	11,09	3,34	-	-	0,34
	38,54	56,16	0,77	3,97	0,57	-	-	-
	41,49	10,90	0,63	7,07	39,91	-	-	-
	42,41	36,37		8,63	11,82			

Tableau 4 : Composition des phases spinelles contenues dans le 900C préchauffé à 1600°C

Echantillon	Pourcentages atomiques					
	Na	Mg	Si	Fe	Ca	Al
90DC - 1400°C	2,31	95,89	1,22	0,58	-	-
	0,80	97,86	0,80	0,75	-	-
	2,51	97,49	-	-	-	-
	0,97	98,49	0,54	-	-	-
	-	99,20	0,80	-	-	-
	0,99	98,40	0,61	-	-	-
	2,14	96,89	0,46	0,50	-	-
90DC - 1600°C	2,35	96,52	0,60	0,14	0,39	-
	-	98,79	0,77	0,12	0,32	-
	1,96	97,17	0,62	--	0,26	-
	1,04	97,40	0,50	0,40	0,67	-
	1,93	96,59	0,50	0,40	0,59	-
	0,95	97,86	0,78		0,41	-
	2,08	96,40	0,53	0,38	0,63	-
	2,14	96,83	0,60	0,20	0,24	-
	1,08	98,11	-	0,37	0,44	-
	0,56	97,95	1,00	0,21	0,28	-
	0,93	97,63	0,81	0,20	0,15	0,28
	2,37	95,62	1,16	-	0,23	0,62
	2,53	95,56	0,70	0,33	0,13	0,75
	2,11	96,27	0,68	0,50	0,35	0,09
	1,51	97,28				

Tableau 5 : Analyses des cristaux de périclase de la matrice du 90DC après chauffage à 1600°C

pourcentage atomique							zone analysée
Mg	Na	Si	Ca	Fe	Al	P	
95,43	2,15	1,34	0,83	0,25	-	-	grain gris foncé dans le fond = grain de périclase
1,14	-	4,81	93,41	-	0,09	0,55	écaille
2,40	0,21	4,07	93,07	-	-	0,25	= oxyde de calcium
2	0,14	6,31	78,12	1,07	1,23	11,13	joint intérieur
0,34	-	18,43	64,81	1,32	4,65	10,46	

Tableau 6 : Microanalyses X d'un grain de dolomie du 90DC chauffé à 1600°C

<i>Composition (% atomiques)</i>						
Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	P
0,80	0,58	33,41	2,37	58,78	4,06	-
0,65	1,62	31,29	1,81	55,88	8,75	-
2,38	3,38	30,30	4,10	51,85	6,85	1,14
-	6,08	23,08	1,25	50,40	18,46	0,73
-	22,74	20,86	1,37	40,56	14,13	0,35
-	7,93	25,15	1,03	48,32	17,03	0,54
2,33	4,25	24,23	4,27	48,46	16,47	-
2,15	2,99	26,97	3,17	49,69	15,03	-
-	3,22	26,71	1,71	50,96	17,40	-
-	-	33,09	2,32	59,71	4,87	-
-	7,06	25,32	0,89	48,92	16,84	0,98
-	4,02	26,13	2,14	51,56	16,14	-
-	3,61	24,89	2,01	49,48	18,46	-
-	2,30	29,83	2,55	55,11	10,22	-
-	4,07	23,73	1,67	51,24	19,28	-
-	4,02	21,62	1,34	51,68	21,33	-
-	4,45	23,73	1,66	51,22	18,94	-
-	6,04	23,47	1,11	50,08	19,29	-
	4,9	26,32	2,04	51,32	14,64	

Tableau 7 : Analyses de l'oxyde mixte liant les cristaux de périclase périphériques de la dolomie dans le 90DC chauffé à 1400°C

Zone analysée	Pourcentages atomiques							
	Na	Al	Si	P	Ca	Fe	Mg	(Si+P)
Liant situé en bordure des grains de dolomie	3,15	9,39	32,84	9,54	42,85	2,24	-	42,38
	14,91	8,57	29,79	10,69	34,07	1,62	0,36	40,48
	13,75	4,86	11,98	24,43	44,98	-	-	36,41
	15,27	7,07	26,11	13,04	36,93	1,32	0,26	39,15
	11,86	7,81	30,94	10,84	36,46	1,63	0,45	41,78
	7,58	7,30	16,24	18,83	48,55	1,49	-	35,07
	21,95	7,75	21,38	11,67	35,61	1,64	-	33,05
	12,23	6,83	17,62	14,88	48,60	1,74	-	32,5
	6,18	6,52	33,76	3,99	48,12	1,43	-	37,75
	17,26	6,11	11,91	18,20	46,51	-	-	30,11
	23,11	8,54	17,32	12,17	37,20	1,65	-	29,49
	12,44	5,11	20,51	14,10	47,07	-	0,76	34,61
	9,92	8,73	23,48	15,36	40,59	1,17	0,76	38,84
	22,14	5,47	14,95	15,11	37,93	0,78	3,61	30,06
	3,38	2,44	9,29	28,08	56,81	-	-	37,34
	5,15	8,27	25,26	10,09	47,87	1,80	1,56	35,35
	18,97	5,75	24,92	7,74	39,73	1,79	1,09	32,66
		12,90	6,85	21,66	14,04	42,93	1,19	
Liant de la matrice de l'échantillon	14,92	0,81	13,75	20,97	49,55	-	-	34,72
	17,32	0,57	11,98	22,80	47,34	-	-	34,78
	12,70	0,50	19,35	15,58	51,86	-	-	34,93
	19,99	0,42	6,41	31,07	42,11	-	-	37,48
	12,46	0,31	13,96	20,63	50,34	-	2,30	34,59
	7,92	1,59	19,96	13,02	57,33	-	0,18	32,98
	12,68	0,67	17,39	16,43	50,59	-	2,25	33,82
	13,20	1,35	18,33	15,70	51,25	-	0,16	34,03
	13,17	0,28	16,93	18,40	48,28	-	2,94	35,33
	12,39	0,30	17,21	18,86	50,14	-	1,10	36,07
	12,59	-	9,52	21,07	44,42	-	12,40	30,59
	13,65	0,62	16,20	19,65	49,38	-	0,50	35,85
	10,42	-	15,07	17,29	46,45	-	10,77	32,36
	11,83	0,53	17,15	18,33	50,48	-	1,69	35,48
	13,00	3,96	11,39	23,30	48,34	-	-	34,69
	14,23	3,29	12,39	22,86	47,24	-	-	35,25
	15,38	4,00	8,36	22,07	35,92	-	14,27	30,43
	10,32	-	21,42	11,59	56,66	-	-	33,01
	13,61	-	13,75	19,49	45,90	-	7,24	33,24
	11,82	-	15,24	19,83	52,90	-	0,2	35,07
9,10	-	22,39	11,99	55,70	-	0,82	34,38	
7,08	-	24,15	9,69	57,47	-	1,62	33,84	
	12,71		15,56	18,66	49,53			

Tableau 8 : Analyses du joint silicophosphate du 90DC chauffé à 1400°C

	Pourcentages atomiques							
	Ca	P	Si	Mg	Al	Fe	Na	P + Si
Joint situé en bordure de la dolomie	63,19	15,81	14,66	-	4,98	0,87	0,48	30,47
	63,72	16,51	13,62	-	5,02	1,14	-	30,13
	62,14	19,20	11,70	-	5,64	1,24	0,09	30,90
	57,33	19,04	10,50	2,93	7,58	1	1,62	29,54
	63,39	17,62	13,13	0,49	5,37	-	-	30,75
Joint situé dans la matrice	61,58	20,68	10,40	0,99	5,32	1,04		31,08
	62,29	19,45	11,22	1,10	5,11	0,84		30,67
	60,01	21,36	10,21	1,93	5,46	0,91	0,13	31,57
	58,16	21,34	9,81	1,90	5,96	1,39	1,43	31,15
	61,95	18,62	12,48	0,79	4,98	0,94	0,25	31,10
	62,13	20,32	9,92	0,71	5,75	1,07	0,10	30,24
	61,89	20,31	9,88	0,79	5,97	1,15		30,19
	60,47	20,68	9,66	1,78	6,08	1,33		30,34
	59,60	21,23	11,00	1,40	5,68	0,83	0,25	32,23
	61,26	19,81	12,07	1,08	4,71	1,06		31,88
	61,08	20,86	11,08	0,91	5,02	0,70	0,35	31,94
	60,88	19,72	13,04	0,83	4,48	1,04		32,76
	62,81	17,41	15,01	0,16	4,25	0,35		32,42
	60,97	18,28	13,85	1,08	4,64	0,87	0,30	32,13
	63,32	10,76	20,77	1,20	3,08	0,88		31,53
	57,87	6,77	23,51	8,96	2,12	0,34	0,44	30,28
	64,45	6,19	25,76	0,85	2,18	0,38	0,19	31,95
	58,58	8,93	22,91	4,77	2,63	0,73	1,47	31,84
	63,80	7,86	24,72	1,20	2,12		0,30	32,58
63,52	17,26	12,49	0,50	5,89		0,34	29,75	
61,04	15,82	15,21	1,47	4,98		1,48	31,03	
	61,44	17,00	14,18		4,8			

Tableau 9 : Microanalyses X du silicophosphate liant du 90DC chauffé à 1600°C

	Composition (% atomique)									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	
90DC	800	0,95	3,05	0,01	1,07	22,05	67,34	0,1	1,82	3,98
	1200	0,85	3,24	0,06	1,01	20,52	68,34	0,00	1,54	4,08
	1400	0,82	2,93	0,02	1,01	21,71	68,3	0,08	1,49	3,94
	1600	0,97	3,61	0,01	1,13	21,62	68,37	0,08	0,53	4,3
	1700	1,75	2,44	0,03	0,83	22,22	67,59	0,08	0,48	4,19
900C	800	0,16	25,52	0,03	4,72	3,78	60,3	0,08	1,43	3,91
	1200	0,14	30,21	0,03	5,10	2,46	55,97	0,10	1,65	3,84
	1400	0,26	27,29	0,03	5,03	3,55	58,48	0,09	1,72	3,78
	1600	0,09	28,68	0,03	5,42	1,83	61,94	0,08	0,57	1,62
	1700	0,95	27,16	0,01	4,69	2,27	60,6	0,08	0,58	1,78
90C	800	0,93	3,63	0,00	1,04	5,15	82,93	0,09	2,09	4,3
	1200	0,91	3,53	0,07	0,80	3,57	84,51	0,09	1,98	4,19
	1400	0,99	3,59	0,00	0,95	5,01	83,68	0,09	1,81	4,13
	1600	0,87	3,18	0,02	1,06	4,67	85,45	0,08	1,3	3,7
	1700	1,29	3,02	0,05	0,92	4,58	84,93	0,08	0,98	4,14

Tableau 10 : Analyses par fluorescence X des matériaux de gunitage en fonction de la température de chauffage

Eléments	brique de départ	90DC de départ	Brique			90DC projeté			
			B3	B2	B1	G3	G2b	G2	G1
Al ₂ O ₃	0,07	1,3	0,3	0,1	0	1,2	1	1,9	1,4
			0,3	0	0	1,1	1,1	1,2	1,5
SiO ₂	0,7	2,7	0,7	0,6	0,9	2,7	2,6	2,9	2,9
			0,9	0,8	0,7	2,6	2,7	2,7	3,1
CaO	2,5	23,5	2,5	2,7	2,9	22,3	22	22,6	27,9
			2,8	2,5	2,6	19,2	19,8	22,9	29,1
MgO	97,2	65,1	96,5	96,6	96,1	65,3	68,1	67,6	65,6
			95,8	96,7	96,7	66,5	68,4	67,8	63,5
Na ₂ O	0	1,6	0	0	0	2,5	1,5	0,8	0,24
			0	0	0	3,1	2,3	0,8	0,3
P ₂ O ₅	0,02	4,5	0	0	0,2	5,9	4,6	4,2	2
			0,2	0	0,2	6,9	5,6	3,7	2,5
PAF(%)	11,8	1,5	9,8	4	0,24	0	0,15	0,18	0
			0,21	5	0,8	0,18	0,3	0,26	1,93

Tableau 11 : Résultats de fluorescence X de la brique et du 90DC après gunitage brique/90DC en fonction de la zone analysée

Pourcentage atomique							Zone analysée
Na	Mg	Si	P	Ca	Al	(Si+P)	
14,94	4,85	11,54	26,37	42,29	-	37,91	HAUT (G1)
20,74	3,28	8,79	28,75	38,44	-	37,54	
8,60	5,74	11,99	26,98	46,68	-	38,97	
9,24	4,25	8,86	30,54	47,11	-	39,40	
9,26	3,50	9,24	30,77	47,23	-	40,01	
5,89	4,33	13,41	26,00	50,38	-	39,41	
14,63	7,35	10,28	28,09	37,30	2,35	40,72	
11,39	5,25	16,02	20,75	46,59	-	36,77	
2,04	1,52	12,01	19,04	58,24	5,98	38,19	
7,56	6,41	14,35	23,48	48,20	-	37,83	
14,38	7,03	11,41	25,88	41,30	-	37,29	
8,09	8,16	8,83	28,91	46,02	-	37,74	
17,12	3,9	8,87	30,67	39,44	-	39,54	
10,81	4,47	8,38	31,50	44,84	-	39,88	
3,65	-	11,56	26,96	55,17	2,66	38,52	
15,80	4,13	10,50	28,66	40,91	-	39,16	
4,49	2,50	19,36	18,68	54,96	-	38,04	
4,02	-	21,98	12,43	59,15	2,43	34,41	
11,31	4,15	11,50	27,39	45,65	-	38,89	
1,50	-	18,93	12,10	61,82	5,66	31,03	
-	-	21,01	9,21	65,17	4,62	30,22	
9,31	3,85	12,80	24,44	48,42			
14,79	4,19	9,06	30,36	41,60	-	39,42	PARTIE MEDIANE (G2 et G2b)
10,62	5,12	10,72	28,58	44,96	-	39,30	
19,14	5,65	6,55	33,47	35,19	-	40,02	
19,82	3,45	6,55	32,44	37,74	-	38,95	
11,57	6,25	16,18	21,48	44,52	-	37,66	
19,89	3,33	8,52	28,84	39,42	-	37,36	
14,50	10,58	9,58	26,97	38,37	-	36,55	
19,90	4,95	5,18	35,35	34,62	-	40,53	
22,04	4,88	4,51	35,18	33,38	-	39,69	
17,74	3,87	9,13	29,60	39,66	-	38,73	
10,77	5,57	18,77	18,35	46,54	-	37,12	
18,46	3,01	7,54	32,43	38,57	-	39,97	
11,12	6,56	17,12	20,16	45,05	-	37,28	
18,69	3,70	6,66	33,33	37,61	-	39,99	
22,97	6,90	3,09	37,54	29,50	-	40,63	
22,92	9,21	3,63	37,48	26,76	-	41,11	
22,14	8,43	2,87	37,46	29,10	-	40,33	
13,05	5,41	14,11	24,26	43,16	-	38,37	
20,14	5,76	7,12	32,64	34,34	-	39,76	
25,17	-	-	39,08	35,75	-	39,08	
17,77	5,19	8,34	30,75	37,79			
8,71	39,06	5,72	21,17	25,33	-	26,89	
11,71	3,21	13,37	19,02	45,64	7,05	32,39	

Tableau 12 : Analyses du liant silicophosphate du 90DC projeté sur la brique MgO-C

Pourcentage atomique						Zone analysée
Na	Mg	Si	P	Ca	(Si+P)	
22,09	29,90	4,16	41,71	2,14	43,85	ZONE PROCHE DE LA BRIQUE (G3)
22,45	5,16	4,15	36,42	31,82	40,57	
22,71	1,07	3,24	37,71	35,27	40,95	
16,92	27,45	3,82	26,45	25,35	30,27	
23,28	7,76	4,04	36,28	28,64	40,32	
23,33	6,40	3,86	36,98	29,44	40,84	
23,73	4,51	2,41	38,59	30,75	41,00	
24,70	4,03	1,71	38,72	30,85	40,43	
22,26	11,17	2,91	34,14	29,52	37,05	
24,19	4,58	2,20	38,38	30,65	40,58	
23,25	5,78	2,91	38,11	29,95	41,02	
21,40	3,52	5,13	34,84	35,11	39,97	
20,34	4,55	4,18	38,10	32,83	42,28	
20,47	5,97	2,14	39,38	29,04	41,52	
19,83	13,68	5,08	36,35	25,07	41,43	
22,63	8,09	3,88	36,29	29,11	40,17	
22,88	7,82	3,50	36,67	29,13	40,17	
21,77	4,15	4,68	34,96	34,44	39,64	
23,15	5,96	3,42	36,75	30,73	40,17	
23,49	5,59	3,29	36,48	31,15	39,77	
21,54	7,96	3,52	36,44	30,54	39,96	
21,75	8,16	3,90	37,50	28,68	41,40	
21,45	8,71	4,97	33,32	30,09	38,29	
22,13	6,21	4,21	36,45	30,99	40,66	
22,00	5,94	4,12	36,69	31,26	40,81	
23,51	5,20	3,17	37,87	30,26	41,04	
22,2	8,05	3,64	36,60	29,34		
7,97	7,47	21,93	11,50	51,13	33,43	(bord dolomie)
17,72	5,28	9,85	29,83	36,36	39,68	+ Al = 0,96% (proche dolomie)
14,03	4,47	14,65	22,94	43,92	37,59	(proche dolomie)

Tableau 13 : Analyses du liant silicophosphate du 90DC projeté sur la brique MgO-C

Elément	brique	90DC	Laitier	brique		interface		90DC	
				B2	B1	LB	LBG	G2	G1
Al ₂ O ₃	0,07	1,3	1,5	0,07	0,15	0,6	0,6	1,4	1,4
SiO ₂	0,7	2,7	16,2	0,7	0,9	6,5	4,8	2,9	3,2
CaO	2,5	23,5	51,7	2,1	2	30	24	23	26
MgO	97,2	65,1	7,3	98	95	48	58	67	60
Na ₂ O	0	1,6	0,04	0,07	0,1	0	0,2	1,4	1
P ₂ O ₅	0,02	4,5	2,3	0,04	0,04	1,3	2,3	5,3	5,7
MnO	-	-	2,6	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	17,9	0,3	0,2	8,7	8,4	1,1	3,7
PAF(%)	11,8	1,5	0	8,6	0,3	0	0	0	0,3

Tableau 14 : Résultats de fluorescence X des différentes zones de l'échantillon de gunitage brique/laitier/90DC

Pourcentage atomique							Zone analysée
Na	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	
0,96	98,07	-	-	-	-	0,97	90DC de surface
1,00	97,45	-	0,60	-	-	0,96	
1,03	96,15	-	2,17	-	-	0,66	
1,18	98,13	-	-	-	-	0,69	
0,96	96,50	0,88	0,78	-	-	0,87	
2,43	93,34	-	1,60	-	0,58	2,06	90DC corrodé
2,50	94,59	-	1,40	-	-	1,50	
1,07	94,62	1,90	1,00	0,49	-	0,92	
2,38	94,36	-	1,21	-	0,55	1,51	
1,02	96,35	-	1,59	0,38	-	0,66	
2,32	95,61	-	1,12	-	-	0,95	Jonction
2,15	93,65	-	2,96	0,53	-	0,71	
2,42	94,81	-	1,85	-	-	0,92	
1,09	94,28	-	3,10	0,55	-	0,97	
2,09	94,94	-	0,99	0,59	0,46	0,91	
2,36	92,29	-	2,45	-	1,26	1,63	Interface
1,03	94,64	-	2,29	0,74	0,54	0,76	
2,41	92,66	-	1,99	1,44	-	1,51	
2,48	94,13	-	1,20	0,72	0,54	0,93	
2,23	92,04	-	2,34	0,47	1,27	1,64	
1,92	87,07	-	1,16	0,91	1,27	7,67	Petits grains de la brique infiltrée
2,33	87,98	-	1,48	0,99	1,34	5,89	
1,97	87,46	-	0,64	0,87	0,86	8,20	
2,13	87,54	-	0,62	0,54	0,99	8,17	
2,36	91,82	-	0,73	-	-	5,09	
2,06	95,86	-	0,70	1,38	-	-	Gros grains de la brique
2,06	96,36	-	0,64	0,94	-	-	
0,88	99,12	-	-	-	-	-	
-	98,59	-	0,71	0,70	-	-	
-	97,71	-	1,13	1,16	-	-	

Tableau 15 : Analyses des cristaux de périclase de l'échantillon de gunitage brique/laitier/90DC

Pourcentage atomique							Zone analysée
Na	Mg	Si	P	Ca	Al	Fe	
9,06	4,62	7,26	33,12	45,94	-	-	90DC fritté en surface
8,44	5,02	8,37	31,65	46,52	-	-	
9,73	5,00	7,33	31,50	46,04	-	-	
9,53	4,63	6,85	33,63	45,36	-	-	
7,92	3,56	8,94	31,05	48,53	-	-	
10,65	2,70	5,84	33,96	46,84	-	-	
8,80	3,71	8,38	31,50	47,61	-	-	
17,84	4,00	4,89	34,83	38,43	-	-	
18,49	4,20	7,06	32,18	38,06	-	-	
14,63	3,72	6,91	32,57	42,16	-	-	
11,5	4,1	7,2	32,6	44,5			
20,27	1,21	4,92	34,86	38,74	-	-	90DC corrodé
22,00	1,00	4,08	36,49	36,43	-	-	
20,41	-	6,81	32,45	40,32	-	-	
21,25	-	5,80	33,14	39,81	-	-	
17,31	-	6,27	33,75	42,67	-	-	
10,96	4,24	7,52	30,72	46,57	-	-	
13,92	-	7,71	32,69	45,68	-	-	
20,40	-	4,33	36,40	38,87	-	-	
20,42	-	4,48	35,93	38,29	0,88	-	
12,86	-	4,60	35,54	46,34	0,66	-	
18	-	5,6	34,2	41,4			
0,56	1,69	2,94	37,02	56,61	-	0,94	JONCTION
13,35	-	2,93	37,35	45,45	-	1,10	
-	-	4,27	37,06	56,48	0,92	1,27	
15,22	-	2,55	36,89	44,40	-	0,94	
6,18	-	2,87	37,44	52,41	-	1,10	
5,49	-	22,73	9,97	59,41	0,65	1,76	
8,29	-	12,86	22,45	53,18	1,05	2,17	
7,96	-	17,53	15,58	55,61	1,16	2,17	
9,75	-	15,95	18,32	53,51	0,87	1,59	
7,4		9,4	28,1	53	1,4		

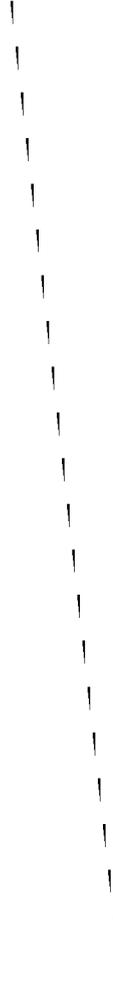
Tableau 16 : Résultats de microanalyse X du liant silicophosphate du 90DC gunité sur la brique recouverte de laitier

Pourcentage atomique									Zone analysée
Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Mn	Fe	
-	3,01	8,84	3,55	-	50,87	-	2,22	31,5	90DC corrodé
-	2,09	8,90	3,80	-	51,47	-	2,87	30,88	
-	2,15	10,75	3,04	-	50,76	0,82	1,97	30,52	
-	1,78	7,65	3,39	0,87	50,81	1,52	2,79	31,21	
-	2,70	9,02	3,36	0,99	49,88	-	2,78	31,30	
-	3,09	4,86	4,07	1,88	50,17	-	3,54	32,40	
-	2,14	6,89	3,15	0,80	51,23	-	2,75	33,05	
-	5,91	6,65	3,88	1,68	48,22	-	3,28	30,27	
	2,8	7,9	3,5		50,4		2,8	31,4	
3,68	1,02	1,17	10,00	6,36	56,96	-	2,84	17,99	
-	3,48	4,10	3,81	2,05	50,25	-	4,26	32,04	Jonction 90DC-interface
-	3,50	5,02	3,60	2,25	50,23	-	3,49	31,91	
-	4,10	3,48	4,73	-	51,97	-	4,06	31,67	
-	3,49	4,31	5,77	-	54,14	-	1,18	31,21	
-	5,07	4,26	4,42	2,21	50,65	-	3,35	30,03	
	3,9	4,2	4,5	1,3	51,4		3,3	31,4	
-	2,84	2,75	4,92	-	52,57	0,78	4,57	31,57	Interface
-	3,84	2,58	4,31	-	51,59	-	5,30	32,38	
-	3,84	2,06	4,29	-	52,66	0,97	6,17	30,01	
-	3,78	3,40	4,13	-	51,92	-	3,19	33,58	
-	2,22	2,92	5,98	0,47	51,98	0,83	3,18	32,42	
-	2,36	2,63	6,21	-	52,59	-	3,88	32,33	
-	-	2,48	5,02	-	52,67	-	3,77	36,06	
-	2,28	2,87	3,03	-	50,91	-	4,74	36,17	
-	3,34	3,09	3,90	-	51,47	0,82	4,68	32,71	
-	2,66	2,50	6,72	-	52,79	-	4,40	30,92	
	2,7	2,7	4,8		52,1		4,4	32,8	
-	5,46	2,40	3,69	-	51,66	-	4,80	31,98	Brique infiltrée
-	3,19	4,04	2,92	-	50,66	1,09	1,52	36,58	
-	2,46	2,86	2,85	-	51,81	-	2,84	37,19	
-	2,94	4,96	2,69	-	52,02	2,25	-	35,14	
-	3,35	6,77	2,19	-	51,38	2,27	-	34,04	
-	3,12	4,68	2,87	-	50,96	1,89	1,19	32,59	
-	3,34	5,39	3,59	-	50,66	2,69	-	34,33	
-	2,84	6,52	2,65	-	50,84	1,75	-	35,39	
-	2,31	3,89	2,72	-	52,35	-	1,51	37,22	
-	3,27	3,67	3,05	-	50,91	1,04	1,32	36,74	
-	2,88	3,42	3,20	-	51,28	-	1,40	37,82	
	3,2	4,4	2,9		51,3	1,1	1,3	35,6	

Tableau 17 : Analyses de l'oxyde de calcium et de fer en fonction du profil de gunitage de l'échantillon brique/laitier/90DC

Pourcentage atomique							Zone analysée
Na	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	
13,80	-	1,02	12,32	24,45	48,41	-	90DC corrodé
8,46	-	0,84	14,41	21,99	54,31	-	
10,28	-	1,04	14,78	21,22	51,85	0,84	
11,48	-	1,25	14,36	21,13	50,69	1,08	
10,96	-	1,21	14,11	21,64	51,08	1,00	
12,02	-	0,94	12,73	24,30	50,00	-	
12,98	-	0,85	13,18	22,59	50,41	-	
10,18	0,61	1,50	15,68	19,48	51,11	1,44	
9,06	-	0,97	12,80	25,0	52,17	-	
7,78	-	1,20	17,36	17,62	54,91	1,14	
8,60	-	1,03	8,80	30,81	50,76	-	
							<i>moyenne :</i>
							$\text{Na}_{10,5}\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{13,7}\text{P}_{22,7}\text{Ca}_{51,4}\text{O}_{14,2}$
3,81	-	1,15	24,23	7,58	61,34	1,89	Jonction
4,10	-	1,18	23,46	9,15	60,25	1,87	
4,66	-	0,93	23,73	8,23	60,38	2,07	
4,66	-	1,10	22,46	9,68	59,62	2,47	
7,28	-	1,04	18,14	15,45	56,30	1,79	
6,80	-	1,01	17,75	16,16	56,75	1,52	
7,61	1,98	1,53	17,76	14,41	54,77	1,94	
4,88	-	0,69	20,83	11,97	59,86	1,77	
4,32	-	0,95	21,70	10,73	60,54	1,76	
4,60	-	1,11	23,37	8,98	60,12	1,82	
6,84	-	1,08	20,45	13,32	56,61	1,71	
							<i>moyenne :</i>
							$\text{Na}_{5,4}\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{21,2}\text{P}_{11,4}\text{Ca}_{58,8}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_{13,7}$
-	-	-	27,00	2,91	68,17	1,93	Interface
2,47	-	-	27,90	2,98	65,03	1,62	
-	-	-	27,22	3,04	67,47	2,28	
2,38	-	-	26,82	3,05	65,97	1,79	
-	-	-	28,12	2,76	69,12	-	
-	-	-	27,69	3,10	67,59	1,62	
1,97	-	0,69	27,38	4,38	64,00	1,58	
0,84	-	-	28,06	2,52	66,65	1,93	
2,66	-	-	26,74	3,13	65,47	2,01	
-	-	-	28,07	2,92	67,15	1,86	
2,50	-	-	26,45	3,44	66,67	0,95	
-	-	-	27,59	4,59	67,82	-	
							<i>moyenne :</i>
							$\text{Na}_{1,1}\text{Si}_{27,4}\text{P}_{3,2}\text{Ca}_{66,7}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_{13,2}$
-	-	-	21,83	0,94	77,23	-	Brique infiltrée
-	-	1,84	24,31	6,76	65,17	1,92	
-	-	1,78	24,22	7,54	64,56	1,90	
-	-	1,75	25,63	6,45	64,34	1,83	
-	-	1,16	25,76	6,52	64,55	2,01	
-	-	1,67	25,73	5,66	65,18	1,77	
-	-	1,77	24,45	6,86	64,96	1,95	
-	-	1,89	25,63	6,39	64,83	1,26	
-	-	1,55	24,98	6,11	65,82	1,53	
-	-	2,24	23,62	7,38	65,07	1,70	
-	1,30	1,88	24,03	7,41	63,79	1,60	
-	-	1,72	25,33	5,83	65,38	1,73	
-	-	2,24	23,67	7,26	65,12	1,72	
-	-	1,40	25,93	5,97	65,05	1,65	
							<i>moyenne :</i>
							$\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{24,7}\text{P}_{6,2}\text{Ca}_{65,8}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{13,5}$

Tableau 18 : Analyses, par zone, de la composition des grains de silicophosphates de l'échantillon brique/laitier/90DC



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Hocheid, "Que-sais-je ?" n°134, 2^{ème} éd., P.U.F., (1980)
- [2] J.C. Grosjean, P.V. Riboud, La Revue de Métallurgie-C.I.T., juillet, 571-584 (1983)
- [3] B. Boue, M. Brilich, W. Parzys, J. Arnone, La revue de Métallurgie-C.I.T., janvier, 43-51 (1983)
- [4] H. Barthel, G. Buchebner, E. Kaltner, Interceram, Special issue, 7-10 (1985)
- [5] J.P. Motte, M. Beurotte, G. Provost, Z. Foroglou, V. Antonopoulos, La Revue de Métallurgie-C.I.T., mai, 381-390 (1988)
- [6] F. Scheidt, P. Steinmetz, C. Gleitzer, P. Velluet, Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., Fr., 22, 3-12 (1985)
- [7] F. Scheidt, P. Steinmetz, C. Gleitzer, P. Velluet, C. Guenard, Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., Fr., 22, 13-22 (1985)
- [8] A. Yamaguchi, Taikabutsu overseas, Vol. 4, No. 1, 32-37 (1984)
- [9] P. Diethichs, G.S. Dhupia, W. Krönert, Interceram, Special issue, 84-87 (1985)
- [10] J. Poirier, CESSID, session aciérie, cycle 3, S2 (1993)
- [11] L. Miedl, J.P. Ouayoun, J. de Lorgeril, M. Puillet, P. Tassot, La Revue de Métallurgie-C.I.T., juin, 571-584 (1983)
- [12] A. Berthet, C. Guenard, Revue de Métallurgie-C.I.T., janvier, 1-3, (1981)
- [13] M.J. Rudolf, P. Steinmetz, C. Gleitzer, C. Guenard, R. Adam, Rev. Int. Hautes Tempér., Fr., 20, 101-113 (1983)
- [14] G. Boiché, P. Steinmetz, C. Gleitzer, G. Guenard, Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., Fr., 17, 339-349 (1980)

- [15] G. Boiché, Thèse C.N.A.M., Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy I, juin (1980)
- [16] J.G. Yount, JR., Amer. Ceram. Soc. Bull., 47, 3, 259-263, (1968)
- [17] W.M. Siegl, Radex-Rundschau, 4, 706-723 (1985)
- [18] H. Yamanaka, M. Ikeda, S. Tamura, H. Taira, Taïbabutsu overseas, Vol. 5, No. 4 (1985)
- [19] Kurosaki Refractories CO; LTD, View of development for Gunning Refractories, october, (1979)
- [20] Y. Nishikawa, H. Miyashita, Faikabutsu, Vol. 29, No 3, 154 -1977)
- [21] F. Mohri, M. Kokune, H. Tsuru, Taïkabutsu overseas, Vol. 11, No. 4 (1993)
- [22] G. Aliprandi, éd. Septima, Paris, 339-346 (1979)
- [23] E. M. Levin, U. R. Robbins, H. F. McMurdie, Phases Diagrams for Ceramists, Ed. The American Ceramic Society INC (1964, 1969, 1975)
- [24] J.C. Hicks, S. Taugney, Ceramic Bulletin, Vol. 59, No. 7, 711-714 (1980)
- [25] P. M. DiBello, A. M. Pradel, Interceram., Vol. 17, No. 3, 232-236 (1968)
- [26] Bibliographie allemande sur les matières premières (références ??)
- [27] P. Lapoujade, Y. Le Mat, P. Devidts, M. Durand, H. Ferrand, P. Gilliot, Traité pratique sur l'utilisation des matières premières, éd. H. Vial
- [28] M. Yoshino, N. Yasuda, S. Fujiwara, S. Hanagiri, Convertisseur, p7-12
- [29] C. Allaire, M. Rigaud, S. Dallaire, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 9, 1698-1703 (1989)
- [30] J.E. Lyon, T.U. Fox, J.N. Lyons, Ceramic Bulletin, Vol. 45, No. 12, 1078-1081 (1966)
- [31] A.M. Gonzales, A.M. Segadães, Mater. Sci. Formu, Vol. 34-36, 705-709 (1988)

- [32] D.R. Dinger, J.E. Funk, *Interceram.*, Vol. 42, No. 3 (1993)
- [33] D.C.E. Corbridge, University of Leeds, Leeds, Great Britain, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New-York (1978)
- [34] J.R. Mc Cullough, J.R. Von Waser, E.J. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4528 (1956)
- [35] E. Thilo, U.Z. Schülke, *Anorg. Allgem. Chem.*, 341, 293 (1965)
- [36] O. Samuelson, *Svensk. Chem. Scand.*, 1, 581 (1947)
- [37] W.D. Treadwell, F. Leutwyler, *Chim. Acta*, 20, 931 (1937)
- [38] E. Thilo, "Advances in Organic Chemistry and Radiochemistry", Eds H.J. Emeleus and A.G. Sharpe, Academic Press, New York, Vol. 4 (1962)
- [39] A. Winkler, E. Thilo, *Anorg. Allgem. Chem.*, 298, 302 (1959)
- [40] O. Samuelson, *Sven. Kem. Tidskr.*, 56, 343 (1944)
- [41] S.Y. Kalliney, "Phosphorus Chemistry", Vol. 7
- [42] Von Waser, "Phosphorus and Its Compounds", Vol. 1
- [43] G.W. Morey, *J. Am. Chem.Soc.*, Vol. 75, 5794-5797 (1953)
- [44] E.P. Partridge, *Chem. Eng. News*, 27, 214 (1949)
- [45] K. Dornberger-Schiff, *Acta Cryst.*, 17, 482 (1964)
- [46] E. Thilo, *Chem. Tech. (Berlin)*, 10, 70 (1958)
- [47] R. Fuchs, *U.S. Pat.* 3,127,238, March 31 (1964)
- [48] C. Cavero-Gherssi, A. Durif, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, No.278, 459-461 (1974)
- [49] B.M. Nirsha, A.A. Fakeev, G.R. Allakhverdov; *Russian Journal of Inorg. Chem.*, 24, 2 (1979)
- [50] E. Thilo, *Chem. Techn.*, 65, 251 (1956)
- [51] K.H. Jost, H.J. Schulze, *Acta Cryst.*, B25, 1110-1118 (1969)
- [52] K.H. Jost, *Acta Cryst.*, 16, 623 (1963)

- [53] K.H. Jost, H..J. Schulze, *Acta Cryst.*, B27, 1345 (1971)
- [54] I. Tordjman, A. Durif, C. Cavero-Gherssi, *Acta Cryst.*, 1330, 2701 (1974)
- [55] I. Kapralik, F. Manic, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, Vol. 76, 126-133 (1977)
- [56] M.A. Bredig, *J. Phys. Chem.*, Vol. 46, 747-764 (1942)
- [57] J. Ando, *Bull. Soc. Japan*, Vol. 31, 201-205 (1958)
- [58] W.D. Kingery, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 33, No. 8, 239-241 (1950)
- [59] W.D. Kingery, *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 33, No. 8, 242-247 (1950)
- [60] R.W. Limes, O. Russel, U.S. Patent 3,304,187, february 14, 1967
- [61] B. Davies, G.F. Carini, U.S. Patent 3,390,002, june 25, 1968
- [62] T. Eguchi, H. Ichiyama, T. Yoshimura, K. Kuroda, M. Voga, *Taihabutsu overseas*, Vol. 11, No. 2 (1991)
- [63] A.M. Foessel, W.S. Treffner, *Ceramic Bulletin*, Vol. 49, No. 7, 652-657 (1970)
- [64] C.L. Venable, W.S. Treffner, *Ceramic Bulletin*, Vol. 49, No. 7, 660-663 (1970)
- [65] Houn-Yi Yang, Chun Lai-Chang, *Br. Ceram. J.* Vol. 89, 159-163 (1990)
- [66] B. Johnson, *Proc. Electri. Furn. Conf.*, 87-88 (1919)
- [67] B. Gossner, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. B.*, 57A, 89 (1928)
- [68] J. Ando, S. Matsuno, *Bull. Soc. Japan*, Vol. 41, 342-347 (1968)
- [69] M.A. Bredig, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 33, No. 6, 188-192 (1950)
- [70] V.M. Ust'yantsev, M.G. Tretnihova, *Izvestiya Akademii Nauk. SSSR, Neorg. Mat.*, Vol. 13, No. 5, 865-867 (1977)
- [71] D. Lauer, M. Lauer, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 5, 271-275 (1972)
- [72] A. Boulhif, D. Lauer, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 24, 987-993 (1991)
- [73] P.M. DeWolff, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 1, 108-113 (1968)
- [74] G.S. Smith, R.L. Snyder, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 12, 60-65 (1979)

- [75] G.M. Sheldrick, Crystallographic Computing, Vol. 3, 175-189, Ed. G.M. Sheldrick, C.Kruger an R. Goddard, Oxford University Press (1985)
- [76] G. Mairesse, M. Drache, G. Nowogrocki, F. Abraham, Phase Transition, Vol. 27, pp 91-105 (1990)
- [77] W.S. Siegel, M. Waidacher, Advances Refractories for the Metallurgical Industry II, August 24-29, 1996, ed. M. Rigaud and C. Allaire (1996)

