

CINETIQUE DE DESHYDRATATION D'UN COULIS REFRACTAIRE

Farouk BENALI^{1,2}, Mohamed HAMIDOUCHE^{2,3}, Hocine BELHOUCHE^{1,4}

(1) Laboratory of Non Metallic Materials, IOMP, University of Setif1, Setif 19000, Algeria

(2) Institute of Optics and Precision Mechanics, University of Setif1, Setif 19000, Algeria

(3) Research Unit on Emerging Materials (RUEM), University of Setif1, Setif 19000, Algeria

(4) Department of physics, Mohamed Boudiaf University, 28000, M'sila, Algeria.

E-mail: benalifarouk@univ-setif.dz

Résumé

La cinétique de la déshydratation des ciments alumineux a été étudiée dans des conditions non isothermes en utilisant l'analyse thermique différentielle (ATD). Le ciment étudié est un composant d'un coulis réfractaire (CH45).

L'analyse thermique différentielle effectuée à des vitesses de chauffe de 5, 10, 15 et 20°C/min a montré des pics endothermiques à 170°C, 320°C et 480°C associés à la déshydratation de CAH_{10} , C_3AH_6 et $C_{12}A_7H$ respectivement.

L'énergie d'activation de la déshydratation non-isotherme (E_a), calculée avec l'équation Johnson-Mehl-Avrami et la méthode de Kissinger, étaient respectivement pour chaque hydrate préformé. Le C_2AH_8 et AH_3 ont une énergie d'activation de 94,4 kJ/mol, alors que le C_3AH_6 a une énergie d'activation beaucoup plus importante à savoir 328,153 kJ/mol. La déshydratation de C_7AH_{12} présente une énergie d'activation de 85,5 kJ/mol.

Notation de Bogue : C: CaO, S: SiO₂, H: H₂O, A : Al₂O₃

Mots clés: Ciment Alumineux, Hydratation, Cinétique, Energie d'activation

1- INTRODUCTION

Les ciments alumineux constituent les liants hydrauliques les plus utilisés dans le domaine des réfractaires [1].

Parmi les matériaux cimentaires, les ciments aluminates de calcium sont les plus résistants aux environnements agressifs (thermiques et chimiques) ainsi qu'à l'abrasion et l'impact [2]. Ils sont essentiellement constitués de plusieurs phases d'aluminates de calcium. Le monoaluminate de calcium $CaAl_2O_4$ (noté CA) est le plus prédominant dans ce type de ciment, c'est la phase la plus réactive. Ce type de ciment contient aussi la phase dodécaheptaaluminate de calcium $Ca_{12}Al_7O_{33}$ (noté $C_{12}A_7$).

Dans les nombreuses applications du ciment d'alumineux (coulis / ancrages de béton et des réparations rapides), il est essentiel de considérer les réactions qui ont lieu au sein du CAC au cours de son hydratation, afin de comprendre le rôle du CAC dans le béton.

Pendant la phase de chauffage du coulis réfractaire, l'eau qui est nécessaire à la formation des produits d'hydratation, est dégagée [3].

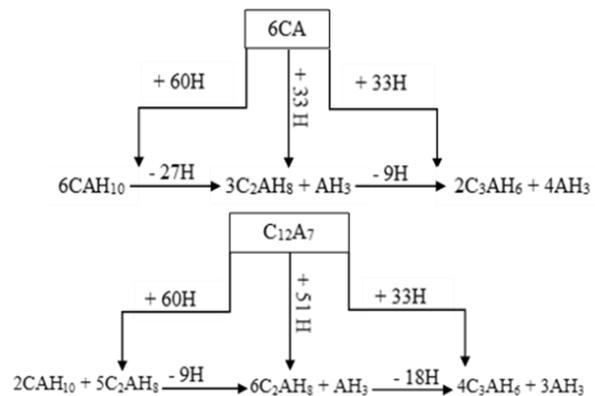


Fig. 1 Hydratation du ciment alumineux

Il est bien connue que lors de son hydratation à basse température ($T < 30^\circ C$), deux phases hexagonales métastables apparaissent respectivement CAH_{10} et C_2AH_{10} . Au-delà de cette température, ces deux phases subissent une conversion progressive en une phase permanente cubique C_3AH_6 et en un gel d'alumine AH_3 . A $120^\circ C$, un double effet se produit dans le ciment réfractaire. Le premier est l'élimination de l'eau zéolitique, et

le second est l'accélération du phénomène de conversion [4][5].

Le mécanisme d'hydratation de ce type de ciment est très complexe, c'est pourquoi dans la bibliographie nous trouvons qu'il y a plus d'études sur les ciments Portland que sur les ciments alumineux. Dans le tableau 1, nous avons rassemblé quelques énergies d'activation de déshydratation trouvés par quelques auteurs.

Tableau 1: Energies d'activation pour la déshydratation du ciment Portland

Auteurs	Energie d'Activation (kJ/mol)
Bushnell-Watson [6]	120
Banfill [7]	89-133
Rashid & Turrillas [8]	84

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été largement utilisée comme un moyen rapide et commode pour l'étude de la cinétique des processus de transformation de phases et des mécanismes de réactions chimiques. Cette méthode est également utilisée pour étudier les cinétiques de cristallisation dans les céramiques [09-11]. En effet, elle sert pour déterminer les taux homogènes de nucléation des cristaux et obtenir l'énergie d'activation pour la nouvelle cristallisation des phases.

En ce qui concerne la déshydratation des ciments alumineux, le procédé ATD a été utilisé au cours des dernières années pour étudier la cinétique de formation des hydrates [12-14].

Le présent travail porte sur la détermination des énergies d'activation du processus de déshydrations d'un coulis réfractaire en utilisant la méthode ATD non-isothermes. Les cinétiques des réactions de la déshydratation du ciment alumineux en fonction de la température ont été également examinées.

2- PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Le coulis anhydre utilisé (CH45) est produit par une entreprise algérienne (REFRACTAL, Annaba). Il est constitué d'un mélange de 1:4 (en masse) de Ciment Fondu de Kernos (France) et de particules fines d'andalousite, récupérées de briques réfractaires des poches d'aciérie du complexe sidérurgique d'El-Hadjar. La composition chimique du ciment déterminée par la technique de la fluorescence X est indiquée dans le tableau 2.

Tableau 2: Composition chimique du CH45

Oxydes	(%) masse
SiO ₂	43.05
Al ₂ O ₃	42.37
CaO	6.40
Fe ₂ O ₃	4.11
MgO	0.42
K ₂ O	0.78
ZrO ₂	0.35
Na ₂ O	0.20
Cr ₂ O ₃	0.17
Pertes au feu	2.15

Avant son utilisation, le mélange est stocké à 20°C dans une atmosphère sèche durant 48h. Le coulis a été préparé selon la norme ASTM C 862-02 [15]. Le mélange a été mixé à sec pendant 03 min. De l'eau fut ajoutée selon un ratio (eau/ciment) de 0.35 en masse. Nous avons mélangé le tout pendant 03 minute jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Elle est ensuite coulée dans des moules qui seront placés pendant 24 h dans une atmosphère à 98% d'humidité et une température de 20°C. A la fin de cette cure les échantillons sont immergés dans de l'eau à 20°C pour une durée de 03 jours.

Quelques échantillons ont été finement broyés pour les besoins des analyses physicochimiques. L'ATD et l'ATG ont été effectuées simultanément entre 20 et 1450°C sous balayage d'air à l'aide d'un appareil de marque Setaram Scientific and Industrial Equipment, série Setsys 24. Le matériau de référence est un creuset en alumine. L'échantillon a été placé dans un creuset en alumine. La vitesse de chauffe a été de 5°C/min.

Les phases présentes dans les échantillons et leurs évolutions en fonction de la température de traitements ont été identifiées par la diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre D8 Discover de Bruker AXS [utilisant Ni-filtré avec Cuka radiation X (40kV-25mA) avec une vitesse de scan de 2° (2θ) par minute et un pas de 0.05°].

2.2- RESULTATS ET DISCUSSION

La distribution granulométrique du coulis est présentée dans la figure 2. Elle est de forme gaussienne, plus au moins symétrique. Le remplissage du volume est continu, la taille des grains varie de 0, 4 μm à environ 60 μm, sur un intervalle de mesure de 0.02 à 200 μm. La plus grande concentration de volume est composée par des particules dont la taille

moyenne est comprise entre 4 et 20 μm . Pratiquement, 12% du volume est constitué par des particules fines, inférieures à 2 μm . L'intervalle 6 μm à 12 μm représente le pourcentage du volume le plus élevé des particules. De ce fait, il apparaît que l'andalousite utilisé a une distribution homogène et monomodale, avec une taille moyenne (d50) de l'ordre de 7,3 μm . Le broyage a conduit à une surface spécifique relativement élevée. Elle est de 6.9 m^2/g , déterminée par BET (Brunauer-Emmitt-Teller).

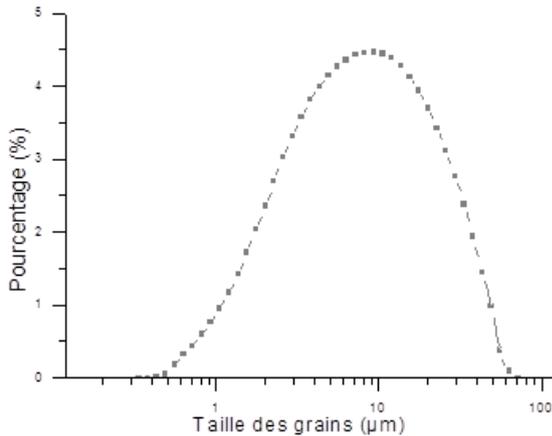


Fig.2 : Distribution granulométrique du coulis réfractaire étudié

Dans la figure 3, nous présentons les diagrammes de diffraction des rayons X du ciment CH45 anhydre, hydraté et traité à différentes températures. Le spectre obtenu pour la poudre de ciment anhydre permet d'estimer la composition minéralogique de ce dernier. Après hydratation et à basses température, le monoaluminat de calcium CA réagit avec l'eau pour former CAH_{10} . Les pics de la phase cristalline hexagonale CAH_{10} apparaissent à $2\theta = 16^\circ$ et $50,5^\circ$. Ces hydrates confèrent au ciment ses bonnes propriétés mécaniques, mais cette phase est instable. À température ambiante, une partie de ces hydrates peut être convertie en C_2AH_8 , identifié par le pic $2\theta = 31^\circ$. À mesure que la température de traitement augmente, la plus part des hydrates formés auparavant sont convertis en hydrates cubique stables C_3AH_6 et AH_3 . À 800°C , nous notons la disparition des pics relatifs aux hydrates CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 ainsi que la gibbsite. Il y a présence d'une phase anhydre C_{12}A_7 produit de la déshydratation de la phase $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{H}$. Cette dernière est la résultante de la décomposition de la phase C_3AH_6 . Le spectre obtenu à 1150°C montre l'apparition des pics du CA ($2\theta = 19,5^\circ, 28^\circ, 31,5^\circ$ et $49,5^\circ$) qui est associée à la consommation du C_{12}A_7 et de l'alumine libre.

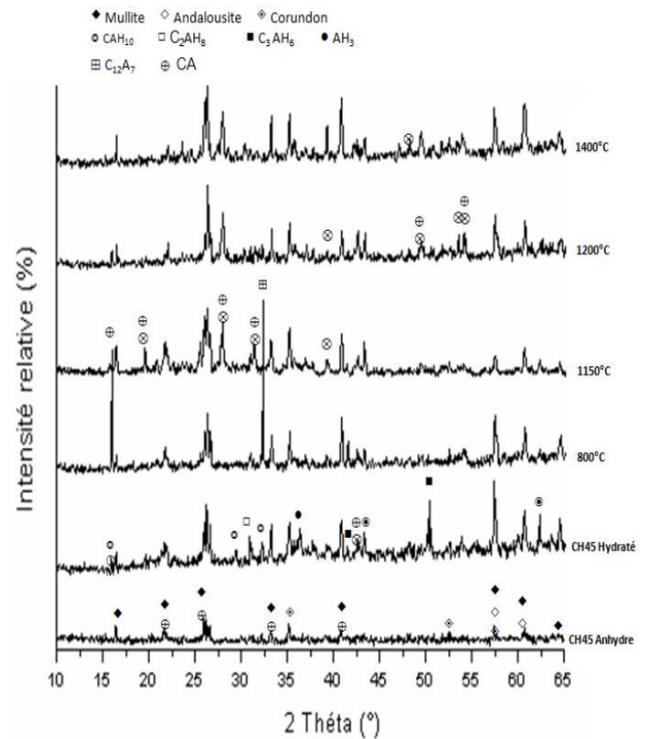


Fig. 3 : Spectres de diffraction des rayons X, des échantillons de CH45 cuits à différentes températures.

L'analyse thermique différentielle (ATD), réalisée sur le matériau, est présentée sur la figure 4. Lorsque nous augmentons la température, le processus de déshydratation s'accroît. Les premiers pics endothermiques de décomposition des hydrates à 120°C et 170°C sont relatifs à la déshydratation des phases CAH_{10} et C_2AH_8 . Vers 320°C , nous observons un autre pic endothermique correspondant à la déshydratation de la phase C_3AH_6 . Le pic lié à la déshydratation thermique de la phase CH est observée vers 480°C .

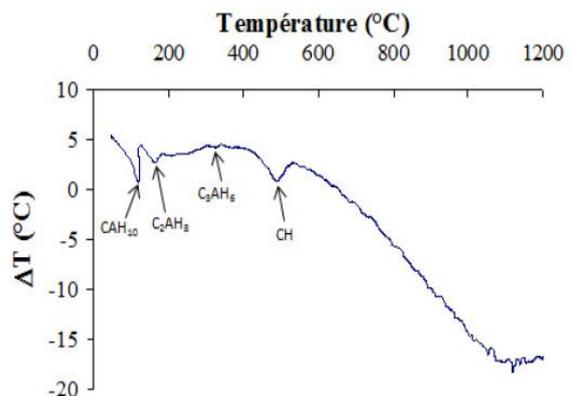


Fig. 4 : Analyse thermo différentielle (ATD) du ciment CH45.

Les courbes d'analyse thermique différentielle du coulis CH45, soumis à différentes vitesses de chauffe, sont présentées dans la figure 5. Les formes et les surfaces des courbes ATD varient sensiblement avec le changement du gradient de chauffage. Nous remarquons que la température du pic endothermique se déplace vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe augmente de 5 à 20 °C.min⁻¹.

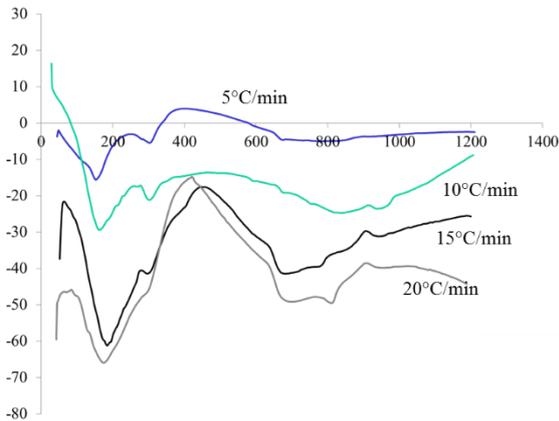


Fig. 5 : pics endothermiques des courbes ATD pour la déshydratation du CH45 à divers vitesses de chauffe

L'énergie d'activation (Ea) de la déshydratation du coulis CH45 peut être déterminée en utilisant diverses méthodes; conditions isothermes ou non isothermes. Cette dernière méthode est expérimentalement plus facile que le procédé isotherme [16].

Dans les conditions non isothermes, les courbes d'ATD ou de DSC sont utilisées pour déterminer les valeurs de l'énergie d'activation (Ea) à partir des mesures des pics de température pour différentes vitesses de chauffe. Bien que de nombreuses équations mathématiques aient été proposées pour le calcul de l'énergie d'activation, l'équation de Johnson-Mehl-Avrami et la méthode de Kissinger [17] sont les plus couramment utilisées.

Il est bien connu que la chaleur produite dans un temps réduit est directement proportionnelle au nombre de moles de la réaction. La déflexion par rapport à la ligne de base à un instant donné est proportionnelle à la vitesse instantanée de la réaction [18]. La température Tp (Température au pic de déshydratation) est fonction de la vitesse de chauffe $\phi = \left(\frac{dT}{dt}\right)$. Ce dernier peut être exprimé en fonction de Tp en utilisant l'équation d'Arrhenius [19] :

$$\phi = CM \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_p}\right) \quad (1)$$

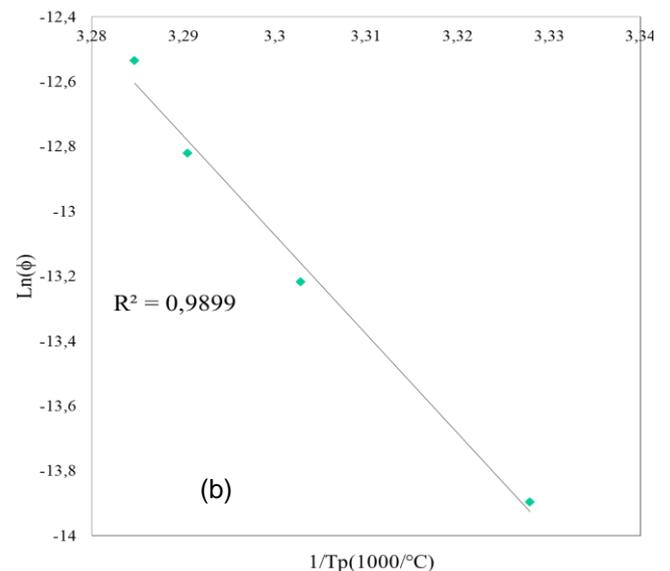
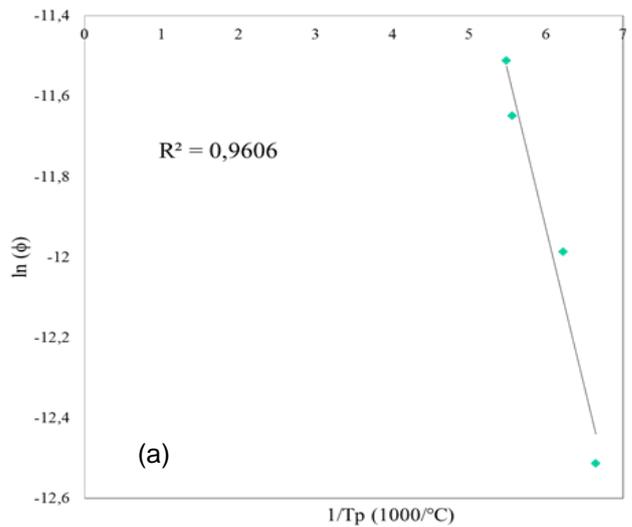
Où Ea est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfait, M est le nombre de germes et C est une constante.

L'équation (1) peut être exprimée sous la forme :

$$\ln \phi = -\frac{E_a}{R \cdot T_p} + CM \quad (2)$$

Où CM est une constante.

Les températures à la réaction maximale ont été déterminées par les pentes des courbes ATD. L'énergie d'activation dans les conditions non isothermes ont été calculée à partir de la pente de lnφ en fonction (1/Tp) figure 6.



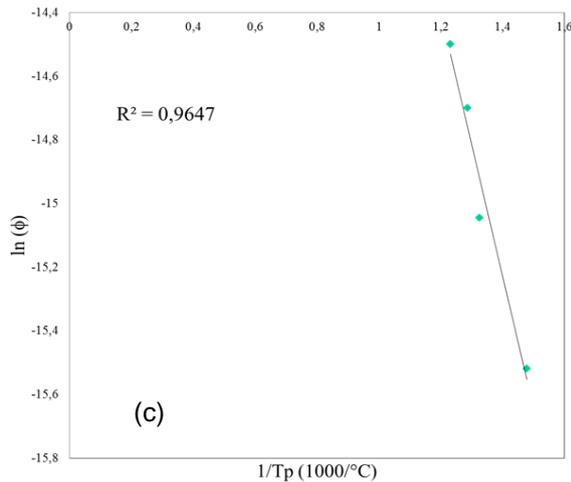


Fig. 6 : $\ln(\phi)$ en fonction ($1/Tp$) pour le pic de la déshydratation de : (a) C_2AH_8 et AH_3 , (b) C_3AH_6 , (c) $C_{12}A_7H$.

La déshydratation du coulis CH45 s'effectue par le dégagement de toute l'eau de structure. L'énergie d'activation des mécanismes de la déshydratation des hydrates préformés a été déterminée pour chaque hydrate. Le C_2AH_8 et AH_3 ont une énergie d'activation de 94,4 kJ/mol, alors que le C_3AH_6 a une énergie d'activation beaucoup plus importante à savoir 328,153 kJ/mol. La déshydratation de C_7AH_{12} présente une énergie d'activation de 85,5 kJ/mol.

3- CONCLUSION

Les cinétiques de déshydratation d'un coulis réfractaire (CH45) ont été étudiées en utilisant la technique ATD avec différentes vitesses de chauffe. Le résultat de la présente étude a conduit essentiellement aux points suivants:

- Les courbes ATD sont sensibles à l'augmentation de la vitesse de chauffe, elles subissent un shift vers la droite.

- Les déshydratations de C_2AH_8 et AH_3 ont une énergie d'activation de 94,4 kJ/mol.

- La déshydratation de C_3AH_6 une énergie d'activation de 328,153 kJ/mol

- la déshydratation de C_7AH_{12} a une énergie d'activation de 85,5 kJ/mol

Ce qui permet d'affirmer que L'énergie d'activation de la conversion des hydrates est prédominante dans tout le processus de déshydratation.

REFERENCES

- [1] I.R. Oliveira, F.S. Ortega, V.C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1545–1552.
- [2] A. Smith, A. El Hafiane, Y. Bonnet, J. P. Quintard, B. Tanouti, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (8) (2005) 2079-2084.
- [3] R.J. Mangabhai, Ed., *Calcium Aluminate Cements*, Chapman and Hall, London, 1990.
- [4] R.J. Mangabhai, F.P. Glasser, Eds, *Calcium Aluminate Cements 2001*, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 16-19 July 2001.
- [5] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. GhanbariAhari, H. Sarpoolaky, and C. Parr, *Castablerefractoryconcretes*, International MaterialsReviews 2001 Vol. 46 No. 3, 145-167
- [6] Bushnell-Watson, S.M., Sharp, J.H., 1986. The effect of temperature on the setting behaviour of refractory calcium aluminate cement. *Cement and ConcreteResearch* 16, 875–884.
- [7] Banfill, P.F.G., 1995. Superplasticizers for Ciment Fondu. Part2:effect of temperature on the hydrationreaction. *Advances in CementResearch* 7, 151–157.
- [8] Rashid, S., Turrillas X., 1997. Hydrationkinetics of $CaAl_2O_4$ using synchrotron energy-dispersive diffraction. *Thermo. chimica. Acta.* 302, 25–34.
- [9] Okada K, Kaneda JI, Kameshima Y, Yasumori A, Takei T., *Crystallizationkinetics of mullitefrompolymeric Al_2O_3 - SiO_2 xerogels*, *Mater Lett.* 2003;57: pp3155–9.
- [10] Takei T, Kameshima Y, Yasumori A, Okada K. *Crystallizationkinetics of mullitefrom Al_2O_3 - SiO_2 glasses under non-isothermalconditions.*, *J EurCeram Soc.* 2001;21:pp 2487–93.
- [11] Koc, S, Tolpan N, Yildiz K, Tolpan HO. Effects of mechanical activation on the non-isothermalkinetics of mullite formation from kaolinite, *J Therm Anal Calorim.*, 2011;103:pp 791–6.
- [12] Chartier, T., Y. El Hafiane, Y., Smith, A., et al., *Preparation of cement films by tape casting*. U.S. Patent No 7,695,559, 13 avr. 2010.

[13] El Hafiane, Y., Smith, A., Abouliatim, Y., Chartier, T., Nibou, L., Bonnet, J. P. Calcium aluminate cement tapes–Part I: Structural and microstructural characterizations., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, 34(4), pp 1017-1023.

[14] Bradbury, C., Callaway, P. M., Double, D. D., The Conversion of High Alumina Cement/Concrete, *Mater. Sci. Eng.*, 1976, 23, pp 43- 53

[15] ASTM 862-02, Standard Practice for Preparing Refractory Concrete Specimens by Casting, Volume 15.01, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, USA, 2002.

[16] Belhouchet, H., Hamidouche, M., Bouaouadja, N., Garnier, V., Fantozzi, G., Kinetics of mullite formation in zircon and boehmite mixture, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2010, 35 (1), pp. 17-25.

[17] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Nation. Bur. Stand.* 57 (4) (1956) 217-221.

[18] Y.F. Chen, M.C. Wang and M.H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2389-2397.

[19] A. Marotta, A. Buri and G.L. Valent, Crystallization kinetics of gehlenite glass, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 2483-2486.