

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉLABORATION DE BÉTONS BASIQUES
GRAPHITÉS SANS CIMENT

MARTIAL BLANCHAR

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L' OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

JUIN 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-37431-9

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉLABORATION DE BÉTONS BASIQUES

GRAPHITÉS SANS CIMENT

Présenté par : BLANCHAR Martial

En vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. ALLAIRE Claude, Ph.D., président

M. RIGAUD Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LALANCETTE Gilles, M.Sc.A., membre

Remerciements

Je voudrais tout d'abord exprimer ma gratitude envers Monsieur le professeur Michel Rigaud, directeur de la Chaire Industrielle des Réfractaires de l'École Polytechnique (CIREP) pour m'avoir fait confiance et m'avoir offert l'opportunité de faire ce travail au sein de son laboratoire.

Je tiens également à remercier le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en génie du Canada ainsi que les compagnies Stratmin Graphite et Resco Products Inc. pour leur support financier sans lequel ce projet n'aurait pu être mené à bien.

Je tiens enfin à remercier particulièrement Messieurs Vladimír Kováč et Marin Lagacé pour leurs précieux conseils ainsi que tous les autres membres du groupe (enseignants, chercheurs et étudiants) qui m'ont aidé à leur façon dans l'élaboration de ce projet.

Résumé

L'objet de ce mémoire porte sur l'élaboration de bétons basiques graphités sans ciment.

Ce projet est la suite logique de l'étude menée sur les bétons basiques sans ciment à liaison spinelle.

Ce type de matériau présente en effet une sensibilité à l'écaillage de structure.

Ces matériaux sont facilement mouillés par les scories et de ce fait profondément pénétrés.

L'idée d'introduire du graphite dans ce type de béton réfractaire pour prévenir la pénétration des scories trouve là son sens.

L'étude porte essentiellement sur des bétons constitués de magnésie ($\geq 75\%$) et d'alumine.

Le liant est une alumine hydratable de haute pureté ($> 95\%$ d'alumine) et le graphite se présente sous forme de paillettes avec une taille comprise entre 150 et 300 μm .

L'accent a particulièrement été mis sur les problèmes de mise en œuvre rencontrés avec ce type de matériau concernant l'introduction des paillettes de graphite dans la matrice des bétons.

Le graphite augmente en effet la viscosité des mélanges et nécessite d'augmenter les quantités d'eau de gâchage nécessaires à la bonne ouvrabilité des bétons.

Par leur forme et leur non-mouillabilité, les paillettes de graphite introduites dans les bétons magnésiens, induisent la perte des propriétés mécaniques de ces matériaux en conséquence des moins bonnes propriétés rhéologiques initiales.

Toutefois, nous avons montré qu'avec une approche systématique concernant l'optimisation de la distribution granulométrique et l'optimisation de la concentration des adjuvants (défloculants, agents mouillants), il était possible d'obtenir des propriétés très acceptables.

Pour un béton magnésien sans ciment avec 5,4 % en poids de graphite, nous sommes parvenus par exemple à obtenir les résultats suivants (après séchage pendant 24 heures à 110 °C):

Quantité d'eau de gâchage: 7,2 %

Module de rupture: 6,8 MPa

Porosité apparente: 15,2 %

Densité apparente: 3,3 g/cm³

Densité absolue: 2,7 g/cm³

Module d'Young: 85 GPa

Parmi tous les additifs retenus pour disperser les fines de la matrice (darvan, hexamétaphosphate de sodium, galoryl, carbonate de sodium, acide citrique monosodique) et parmi tous les agents mouillants retenus pour mouiller les paillettes de graphite (fabutit, glydol, vanisperse), de nombreux essais et plusieurs plans d'expériences nous ont en effet permis de dégager la combinaison en additifs qui donnait

la meilleure ouvrabilité aux bétons et d'approcher la concentration optimale de chacun de ces additifs.

Les propriétés intéressantes obtenues pour les bétons magnésiens graphités sans ciment ont ainsi été obtenues en utilisant la combinaison:

(galoryl + acide citrique monosodique + glydol) avec les concentrations respectives par rapport au poids total de béton suivantes:

[galoryl] = 0,15 %, [acide citrique monosodique] = 0,05 %, [glydol] = $2,5 \cdot 10^{-4}$ %.

L'optimisation de la distribution granulométrique nous a conduit à utiliser l'approche d'Andreasen pour le calcul des compositions de nos bétons en prenant un coefficient $n = 0,3$.

De nombreux autres paramètres intervenant dans l'élaboration des bétons ont également été étudiés, notamment le temps de malaxage et l'ajustement de la quantité d'eau de gâchage.

Nous avons ainsi montré qu'un temps de malaxage de 2 minutes donnait un bon compromis entre l'homogénéité et les propriétés physiques et mécaniques des bétons, et que la détermination de la quantité d'eau de gâchage devait se faire en tenant compte non seulement de l'ouvrabilité des bétons mais aussi des propriétés physiques et mécaniques résultantes; particulièrement la porosité qui constitue le principal facteur responsable de la dégradation des matériaux face à la corrosion.

Deux essais dynamiques de corrosion au four rotatif incliné utilisant 2 scories d'aciérage type, l'une provenant d'une poche de coulée, l'autre d'un four à arc électrique, ont prouvé que le graphite agissait efficacement comme agent pour prévenir la pénétration des

scories, mais qu'en contre partie, il diminuait la résistance mécanique des bétons, qui, par conséquent, devenaient plus sensibles à l'érosion.

Plusieurs antioxydants (silicium et aluminium) additionnés ensuite à la matrice ont contribué avec succès à l'amélioration de la résistance à la corrosion des bétons basiques graphités sans ciment.

Ces bétons présentaient une meilleure tenue mécanique et par conséquent une meilleure résistance à l'érosion.

Cet ouvrage donne ainsi les premiers éléments relatifs à l'élaboration des bétons basiques graphités sans ciment et à leur comportement face à la corrosion, permettant de ce fait d'envisager de nouvelles perspectives pour l'avenir de ces matériaux.

Abstract

The aim of this work is to elaborate a graphite containing cement-free basic castable.

This project is the logical follow up of the study done on spinel bonded magnesia based castables with hydratable alumina as binder.

Indeed, this kind of material is prone to structural spalling. These materials are easily wetted by slags, and hence are deeply penetrated.

The idea to introduce graphite in this kind of refractory castable to prevent slag penetration is therefore clear.

The study concerns essentially castables mainly constituted of magnesia ($\geq 75\%$) and alumina.

The binder is a high purity hydratable alumina ($> 95\%$ alumina) and graphite is in the form of flakes with a size ranging between 150 and 300 μm .

This project mainly deals with problems due to the introduction of flakes of graphite in the matrix of the castables.

Graphite increases viscosity of mixes and hence, more water addition is needed to obtain good workability.

By their shape and their property not to be wetted, flakes graphite introduced in magnesia based castables produce bad properties for these materials as a consequence of the lower initial rheological properties.

However, we have shown that it was possible to obtain very acceptable properties with a systematic approach concerning optimisation of the particle size distribution and optimisation of the concentration of additives (defloculants, wetting agents).

For example, for a cement-free magnesia based castable with 5,4 % weight of graphite, we were able to obtain the following results (after drying at 110 °C for 24 hours):

Water addition: 7,2 %

Modulus of rupture: 6,8 MPa

Apparent porosity: 15,2 %

Apparent density: 3,3 g/cm³

Bulk density: 2,7 g/cm³

Young's modulus: 85 GPa

Among all the additives retrieved to disperse the fine particles of the matrix (darvan, sodium hexametaphosphate, galoryl, sodium carbonate, sodium citric acid salt) and among all the wetting agents retrieved to wet the flakes of graphite (fabutit, glydol, vanisperse), many trials and experience plans have indeed allowed us to come up the combination of additives which gave the best workability for the castables and to approach the optimal concentration of each additive.

The interesting properties obtained for the cement-free magnesia based castables with graphite have thus been obtained using the following combination:

(galoryl + sodium citric acid salt + glydol) with the following respective concentrations in relation to total weight of castable:

[galoryl] = 0,15 %, [sodium citric acid salt] = 0,05 %, [glydol] = $2,5 \cdot 10^{-4}$ %.

Optimisation of the particle size distribution brought us to use the Andreasen approach for the calculation of our castables's composition by using a coefficient $n = 0,3$.

Many others parameters concerning development of castables have also been studied, namely the mixing time and the adjustment of the water addition.

So, at first, we have shown that 2 minutes for the mixing time was a good compromise between homogeneity and physical and mechanical properties of castables and secondly that the determination of water addition had to be done in considering not only workability of castables but also the resulting physical and mechanical properties; in particular porosity which constitutes the main factor responsible for the degradation of materials facing corrosion.

Two dynamic corrosion tests in an inclined rotary kiln, using two typical slags, one from a steel ladle, another from an electric arc furnace, proved that graphite acted effectively as an agent to prevent slag penetration; however, it reduced the mechanical resistance of castables which, in turn, became more sensitive to erosion.

Many antioxidants (silicium and aluminium) then added to the matrix successfully contributed to increase the corrosion resistance of the cement-free basic graphitic castables.

These castables had a better mechanical resistance and in turn a better resistance to erosion.

This work thus gives the first elements relative to the elaboration of cement-free basic graphitic castables and their behaviour in relation to corrosion, then allowing to foresee new perspectives for the future of these materials.

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT.....	ix
TABLE DES MATIÈRES.....	xii
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
LISTE DES FIGURES.....	xviii
LISTE DES ANNEXES.....	xxix
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS.....	xxx
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: L'ÉLABORATION DES BÉTONS.....	7
1. Aperçu sur les bétons.....	7
1.1. La charge.....	7
1.2. Le liant hydraulique.....	8
1.3. L'eau de gâchage.....	10
1.4. Les adjuvants.....	11
1.5. Le graphite.....	17
2. Prise, durcissement, hydratation, déshydratation.....	17
2.1. Prise et durcissement.....	17
2.2. Hydratation et déshydratation du liant.....	18
CHAPITRE II: ÉTUDE SUR LA COMPACITÉ.....	21

1. Empilements monomodaux de sphères isodiamétriques.....	21
2. Empilements polymodaux de sphères isodiamétriques.....	23
3. Empilements continus de particules.....	25
CHAPITRE III: LA PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.....	27
1. Choix des compositions.....	27
1.1. Le choix de la charge.....	27
1.2. Le choix de la matrice.....	27
1.3. L'alumine activée: l'actibond 101.....	28
1.4. Les adjuvants.....	30
1.5. Le graphite.....	31
2. Le calcul des compositions.....	33
3. Le coulage des bétons.....	44
4. Le choix des caractérisations.....	49
5. Les tests de mouillabilité.....	54
6. Les tests de viscosité.....	57
7. Les tests de corrosion.....	59
7.1. Description générale du four.....	60
7.2. La préparation des échantillons.....	61
7.3. L'alimentation et l'écoulement de la scorie.....	63
7.4. La mesure des briques.....	64
CHAPITRE IV: RÉSULTATS.....	66
1. La sélection des agents mouillants.....	66

2. Le choix des additifs.....	68
2.1. Détermination des concentrations optimales en additifs.....	69
2.2. Les principaux adjuvants responsables de la fluidité des bétons.....	73
2.3. L'optimisation de la concentration des additifs dans le béton.....	80
3. L'optimisation de la distribution granulométrique.....	86
4. Les conséquences de l'introduction de paillettes de graphite dans les bétons magnésiens.....	90
4.1. L'effet des paillettes de graphite sur l'ouvrabilité des bétons magnésiens...	91
4.2. La perte des propriétés physiques et mécaniques des bétons magnésiens en fonction du pourcentage croissant de graphite.....	96
4.3. Les progrès réalisés sur la coulabilité des bétons basiques graphités.....	100
5. L'effet du temps de malaxage sur l'ouvrabilité et les propriétés physiques et mécaniques des bétons basiques graphités.....	103
6. Les conséquences d'un ajout trop important d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques des bétons.....	106
7. Les essais de corrosion.....	109
7.1. La description des essais.....	109
7.2. Les profils de corrosion.....	115
CONCLUSION.....	122
RÉFÉRENCES.....	130
ANNEXES.....	135

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Calcul du pourcentage de vide en fonction du nombre de répartitions....	24
Tableau 3.1 : Pourcentages volumiques obtenus pour 10 fractions granulométriques selon les 2 approches avec $n= 0,37$	35
Tableau 3.2 : Distribution granulométrique de chaque matière première sur 10 fractions granulométriques	37
Tableau 3.3 : Pourcentages volumiques obtenus pour 7 fractions granulométriques selon les 2 approches avec $n= 0,37$	40
Tableau 3.4 : Distribution granulométrique de chaque matière première sur 7 fractions granulométriques	41
Tableau 3.5 : Correspondance entre les niveaux et les gradients de vitesse.....	58
Tableau 4.1 : Essais réalisés avec l'eau distillée.....	66
Tableau 4.2 : Concentrations en g/l des solutions utilisées pour chaque agent mouillant.....	67
Tableau 4.3 : Valeurs des angles de mouillage.....	67
Tableau 4.4 : Description des barbotines étudiées.....	70
Tableau 4.5 : Distribution granulométrique du graphite (150-300 μm).....	73
Tableau 4.6 : Composition en pourcentages volumiques pour $n= 0,37$ avec graphite...74	
Tableau 4.7 : Composition en pourcentages massiques pour $n= 0,37$ avec graphite....75	
Tableau 4.8 : Plan fractionnaire de 16 essais à 6 facteurs.....	76
Tableau 4.9 : Détermination des facteurs et des modalités.....	77

Tableau 4.10 : Tableau d'analyse de la variance.....	78
Tableau 4.11 : Composition en pourcentages massiques pour $n= 0,37$ selon Dinger & Funk sans graphite.....	81
Tableau 4.12 : Résultats obtenus avec le galoryl seul.....	82
Tableau 4.13 : Résultats obtenus avec l'acide citrique monosodique seul.....	83
Tableau 4.14 : Résultats obtenus avec le galoryl et l'acide citrique monosodique.....	84
Tableau 4.15 : Résultats obtenus avec le galoryl et l'acide citrique monosodique (1 ^{ère} itération).....	84
Tableau 4.16 : Résultats obtenus avec le galoryl et l'acide citrique monosodique (2 ^{ème} itération).....	85
Tableau 4.17 : Compositions et résultats obtenus avec l'approche de Dinger & Funk...	87
Tableau 4.18 : Compositions et résultats obtenus avec l'approche d'Andreasen.....	88
Tableau 4.19 : Distribution granulométrique de la magnésie (90-300 μm).....	93
Tableau 4.20 : Composition en pourcentages massiques du béton magnésien à 8 % en volume de graphite ($n= 0,3$).....	94
Tableau 4.21 : Résultats obtenus selon le pourcentage de glydol.....	95
Tableau 4.22 : Résultats obtenus selon la teneur en graphite.....	97
Tableau 4.23 : Détermination des facteurs et des modalités du 2 ^{ème} plan expérimental.....	100
Tableau 4.24 : Tableau d'analyse de la variance du 2 ^{ème} plan expérimental.....	101
Tableau 4.25 : Composition en pourcentages massiques du béton magnésien avec 5,4 % en poids de graphite.....	104

Tableau 4.26 : Résultats obtenus en fonction du temps de malaxage.....	105
Tableau 4.27 : Résultats obtenus en fonction de la quantité d'eau de gâchage.....	107
Tableau 4.28 : Composition chimique de la scorie provenant de chez SIDBEC DOSCO ISPAT.....	109
Tableau 4.29 : Description des bétons du 1 ^{er} test de corrosion.....	110
Tableau 4.30 : Composition chimique de la scorie provenant de la compagnie DOFASCO.....	111
Tableau 4.31 : Description des bétons du 2 ^{ème} test de corrosion.....	113
Tableau 4.32 : Description des bétons du 2 ^{ème} test de corrosion (bis).....	114
Tableau 4.33 : Correspondance entre pourcentages massiques et pourcentages volumiques.....	115
Tableau A1: Matières premières utilisées pour les bétons basiques graphités.....	136
Tableau D1: Design et résultats expérimentaux du premier plan d'expérience.....	194
Tableau H1: Design et résultats expérimentaux du deuxième plan d'expérience.....	207

Liste des figures

Figure 1.1:	Diagramme de Rankin.....	9
Figure 2.1:	Les six modes possibles d'empilement.....	22
Figure 3.1:	Répartition granulométrique selon Andreasen (n= 0,37).....	34
Figure 3.2:	Répartition granulométrique selon Dinger & Funk (n= 0,37).....	34
Figure 3.3:	Courbe granulométrique des fines de magnésie (BMF).....	38
Figure 3.4:	Courbe granulométrique de l'alumine fine (A 12).....	38
Figure 3.5:	Courbe granulométrique de l'alumine ultra fine (XA 45).....	39
Figure 3.6:	Courbe granulométrique de l'alumine activée (AA 101).....	39
Figure 3.7:	Montage de flexion 3 points.....	51
Figure 3.8:	Schématisation de (a) la non mouillabilité ($\Phi > 90^\circ$), de (b) la mouillabilité ($\Phi < 90^\circ$) et (c) de l'étalement d'un liquide sur un solide ($\Phi = 0$).....	55
Figure 3.9:	Four de corrosion.....	60
Figure 3.10:	Forme et dimensions des échantillons.....	61
Figure 3.11:	Assemblage hexagonal des échantillons.....	62
Figure 3.12:	Sens de découpage des briques.....	64
Figure 3.13:	Mesure d'épaisseur des briques.....	64
Figure B1:	Solution de vanisperse à 0,7 g/l.....	138
Figure B2:	Solution de vanisperse à 1,4 g/l.....	138

Figure B3:	Solution de vanisperse à 2,1 g/l.....	139
Figure B4:	Solution de vanisperse à 2,8 g/l.....	139
Figure B5:	Solution de fabutit G 156 à 0,7 g/l.....	140
Figure B6:	Solution de fabutit G 156 à 1,4 g/l.....	140
Figure B7:	Solution de fabutit G 156 à 2,1 g/l.....	141
Figure B8:	Solution de fabutit G 156 à 2,8 g/l.....	141
Figure B9:	Solution de glydol à 0,025 g/l.....	142
Figure B10:	Solution de glydol à 0,05 g/l.....	142
Figure B11:	Solution de glydol à 0,075 g/l.....	143
Figure B12:	Solution de glydol à 0,1 g/l.....	143
Figure B13:	Eau distillée.....	144
Figure C1:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12) sans défloculant.....	146
Figure C2:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12) avec 0,3 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids de solide).....	147
Figure C3:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12) avec 0,6 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids de solide).....	148
Figure C4:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12) avec 0,9 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids de solide).....	149

Figure C5:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12) avec 1,2 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids de solide).....	150
Figure C6:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45) sans défloculant.....	151
Figure C7:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45) avec 0,3 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids de solide).....	152
Figure C8:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45) avec 0,6 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids de solide).....	153
Figure C9:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45) avec 0,9 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids de solide).....	154
Figure C10:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45) avec 1,2 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids de solide).....	155
Figure C11:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) sans défloculant.....	156
Figure C12:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,3 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	157

Figure C13:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,6 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	158
Figure C14:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,9 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	159
Figure C15:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 1,2 % de darvan 811D (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	160
Figure C16:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,4 % de galoryl (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	161
Figure C17:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,7 % de galoryl (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	162
Figure C18:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 1 % de galoryl (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	163
Figure C19:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 1,3 % de galoryl (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	164

- Figure C20: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,1 % de sel de sodium d'un acide citrique (fraction massique par rapport au poids total de solide)..... 165
- Figure C21: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,3 % de sel de sodium d'un acide citrique (fraction massique par rapport au poids total de solide)..... 166
- Figure C22: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,5 % de sel de sodium d'un acide citrique (fraction massique par rapport au poids total de solide)..... 167
- Figure C23: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,7 % de sel de sodium d'un acide citrique (fraction massique par rapport au poids total de solide)..... 168
- Figure C24: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,4 % de carbonate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide)..... 169
- Figure C25: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,7 % de carbonate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide)..... 170
- Figure C26: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 1 % de carbonate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide)..... 171

Figure C27:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 1,3 % de carbonate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	172
Figure C28:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,4 % d'hexamétaphosphate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	173
Figure C29:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,7 % d'hexamétaphosphate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	174
Figure C30:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 1 % d'hexamétaphosphate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	175
Figure C31:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 1,3 % d'hexamétaphosphate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide).....	176
Figure C32:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines d'alumine calcinée (A 12) de concentration différente en défloculant (darvan 811D).....	177
Figure C33:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines d'alumine calcinée (XA 45) de concentration différente en défloculant (darvan 811D).....	178

Figure C34:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (darvan 811D).....	179
Figure C35:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (galoryl).....	180
Figure C36:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (sel de sodium d'un acide citrique).....	181
Figure C37:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (carbonate de sodium).....	182
Figure C38:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (hexamétaphosphate de sodium).....	183
Figure C39:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines d'alumine calcinée (A 12) de concentration différente en défloculant (darvan 811D) [agrandissement].....	184
Figure C40:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines d'alumine calcinée (XA 45) de concentration différente en défloculant (darvan 811D) [agrandissement].....	185

Figure C41:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (darvan 811D) [agrandissement].....	186
Figure C42:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (galoryl) [agrandissement].....	187
Figure C43:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (sel de sodium d'un acide citrique) [agrandissement].....	188
Figure C44:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (carbonate de sodium) [agrandissement].....	189
Figure C45:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (hexamétaphosphate de sodium) [agrandissement].....	190
Figure C46:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) avec différents défloculants de concentration optimale.....	191
Figure C47:	Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) avec différents défloculants de concentration optimale [agrandissement].....	192
Figure D1:	Diagramme d'éboulement du premier plan d'expérience.....	195

Figure E1:	Quantité d'eau de gâchage et fluidité en fonction de la valeur de l'exposant pour les 2 approches (Andreasen et Dinger & Funk).....	197
Figure F1:	Contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse d'un mélange d'eau et de graphite avec un rapport massique eau/graphite de 65/35.....	199
Figure F2:	Viscosité en fonction du gradient de vitesse d'un mélange d'eau et de graphite avec un rapport massique eau/graphite de 65/35.....	200
Figure G1:	Quantité d'eau de gâchage en fonction de la teneur en graphite.....	202
Figure G2:	Porosité apparente en fonction de la teneur en graphite.....	203
Figure G3:	Module de rupture en fonction de la teneur en graphite.....	204
Figure G4:	Module d'Young en fonction de la teneur en graphite.....	205
Figure H1:	Diagramme d'éboulement du deuxième plan d'expérience.....	208
Figure I1:	Fluidité en fonction du temps de malaxage.....	210
Figure I2:	Module de rupture en fonction du temps de malaxage.....	211
Figure I3:	Porosité apparente en fonction du temps de malaxage.....	212
Figure I4:	Module d'Young en fonction du temps de malaxage.....	213
Figure J1:	Fluidité en fonction de la quantité d'eau de gâchage.....	215
Figure J2:	Module de rupture en fonction de la quantité d'eau de gâchage.....	216
Figure J3:	Porosité apparente en fonction de la quantité d'eau de gâchage.....	217
Figure J4:	Module d'Young en fonction de la quantité d'eau de gâchage.....	218
Figure K1:	Profil de corrosion du premier test de corrosion.....	220

Figure K2:	Profil de corrosion du deuxième test de corrosion.....	221
Figure L1:	Ensemble des bétons corrodés du 1 ^{er} test de corrosion.....	223
Figure L2:	Béton sans graphite et béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du 1 ^{er} test de corrosion.....	223
Figure L3:	Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du 1 ^{er} test de corrosion.....	224
Figure L4:	Béton avec 6,8 % en poids de paillettes de graphite du 1 ^{er} test de corrosion.....	224
Figure L5:	Béton avec 1,3 % en poids de paillettes de graphite et béton avec 6,8 % en poids de paillettes de graphite du 1 ^{er} test de corrosion.....	225
Figure L6:	Ensemble des bétons corrodés du 2 ^{ème} test de corrosion.....	226
Figure L7:	Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du 2 ^{ème} test de corrosion (avec et sans antioxydant).....	227
Figure L8:	Béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite du 2 ^{ème} test de corrosion (avec et sans antioxydant).....	227
Figure L9:	Bétons Resco 1.1 et 2.1.....	228
Figure L10:	Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite (avec antioxydants) et béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite (avec antioxydants) du 2 ^{ème} test de corrosion.....	229
Figure L11:	Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite (sans antioxydant) et béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite (sans antioxydant) du 2 ^{ème} test de corrosion.....	229

Figure L12:	Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du	
	2 ^{ème} test de corrosion (sans antioxydant).....	230
Figure L13:	Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du	
	2 ^{ème} test de corrosion (avec antioxydant).....	230
Figure L14:	Béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite du	
	2 ^{ème} test de corrosion (sans antioxydant).....	231
Figure L15:	Béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite du	
	2 ^{ème} test de corrosion (avec antioxydant).....	231
Figure L16:	Béton Resco 1.1.....	232
Figure L17:	Béton Resco 2.1.....	232

Liste des annexes

Annexe A:	Caractéristiques des matières premières utilisées pour les bétons basiques graphités.....	135
Annexe B:	Photos de goutte utilisées pour la mesure des angles de mouillage.....	137
Annexe C:	Étude de la viscosité des fines de la matrice sur des barbotines en fonction de la concentration des adjuvants.....	145
Annexe D:	Résultats expérimentaux du premier plan d'expérience.....	193
Annexe E:	Quantité d'eau de gâchage et fluidité en fonction de la valeur de l'exposant pour les 2 approches (Andreasen et Dinger & Funk).....	196
Annexe F:	Étude de la viscosité d'une pâte de graphite.....	198
Annexe G:	Influence de la teneur en graphite sur la coulabilité et les propriétés physiques et mécaniques des bétons basiques graphités.....	201
Annexe H:	Résultats expérimentaux du deuxième plan d'expérience.....	206
Annexe I:	Influence du temps de malaxage sur la coulabilité et les propriétés physiques et mécaniques des bétons basiques graphités.....	209
Annexe J:	Les conséquences d'un ajout trop important d'eau de gâchage sur les propriétés physiques et mécaniques des bétons basiques graphités.....	214
Annexe K:	Profils de corrosion.....	219
Annexe L:	Photos des bétons corrodés.....	222

Liste des sigles et des abréviations

A 12:	Alumine fine
AA 101:	Alumine hydratable ou actibond 101
B:	Demi-effet
b:	Largeur des éprouvettes
BMF:	Ball milled fine
C:	Contraste
CM:	Carré moyen
D:	Diamètre de particule
d_{app} :	Densité spécifique apparente
d_1 :	Densité du liquide utilisé pour saturer les échantillons
d_2 :	Densité du liquide dans lequel l'échantillon a été immergé
D_1 :	Diamètre minimal des particules
D_s :	Diamètre maximal des particules
D' :	Taux de cisaillement
DDL:	Degré de liberté
E:	Effet
E' :	Module d'élasticité
F:	Charge
f :	Fréquence du pulse

h:	Hauteur des éprouvettes
L:	Distance entre les appuis
l:	Longueur des éprouvettes
M:	Facteur dépendant de la configuration du viscosimètre
MA:	Béton basique de magnésie
MAGA:	Béton basique de magnésie avec agglomérats de graphite
MAPG:	Béton basique de magnésie avec paillettes de graphite
MDR:	Module de rupture
m_{imm} :	Masse immergée
m_{sat} :	Masse saturée
m_{sec} :	Masse sèche
n:	Valeur de l'exposant dans les formules d'Andreasen et Dinger & Funk
P_{app} :	Porosité apparente
PCPF:	Pourcentage cumulé de particules plus fines que
PG:	Paillettes de graphite
q:	Nombre de répliques
r:	Rapport entre les diamètres de tamis successifs
RPM:	Tour par minute
SC:	Somme des carrés
t:	Temps de propagation
V:	Vitesse de propagation
w:	Vitesse en tour par minute

XA 45:	Alumine ultra fine
Y_j :	Variable de réponse
α_j :	Modalité
δ° :	Angle dièdre
γ_{LV} :	Tension interfaciale liquide-vapeur
γ_{SL} :	Tension interfaciale solide-liquide
γ_{SV} :	Tension interfaciale solide-vapeur
λ :	Longueur d'onde du pulse
μ :	Coefficient de Poisson
ρ :	Densité apparente spécifique
Φ :	Angle de contact

Introduction

De plus en plus, les bétons réfractaires remplacent les traditionnelles briques dans les industries métallurgiques. Ceci peut être attribué aux avantages fréquemment cités des réfractaires non façonnés par rapport aux réfractaires façonnés [1]:

- adaptation face à la réparation à chaud et à froid
- flexibilité dans la diversité de mise en œuvre
- réduction ou élimination des joints
- réduction de la consommation de réfractaires (kg/t d'acier)
- réduction des coûts d'installation (main œuvre)
- augmentation de la disponibilité des outils sidérurgiques
(poches de coulée par exemple)

Cette substitution ne pourra se faire sans tenir compte de l'impact des produits réfractaires sur la qualité et la propreté du métal.

Depuis les vingt dernières années, la métallurgie secondaire dans le cas des aciers s'est largement développée face à la volonté croissante d'obtenir une propreté et une qualité d'acier toujours meilleures.

La métallurgie en poche est l'ensemble des opérations qui permet effectivement d'ajuster la composition chimique de l'acier et de purifier l'acier en maîtrisant le nombre d'inclusions et en contrôlant la température.

Le développement de la métallurgie en poche a entraîné avec elle des exigences nouvelles au point de vue des réfractaires et le critère de choix des produits réfractaires s'est très vite orienté vers les produits de magnésie [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

Les opérations métallurgiques liées à la métallurgie en poche se traduisent en effet par une forte agressivité des laitiers sur les produits réfractaires.

La basicité du laitier joue un rôle déterminant dans la dégradation des réfractaires.

Aussi, la présence de carbone comme élément du réfractaire a permis de diminuer grandement la mouillabilité de ce matériau par le laitier.

Si l'introduction de carbone dans les briques de magnésie est relativement bien maîtrisée et si les produits de magnésie graphite couvrent désormais de larges domaines d'application, l'introduction de graphite dans les bétons basiques est quant à elle beaucoup plus délicate lorsqu'on connaît les problèmes liés à l'introduction du graphite dans les bétons à savoir la difficulté de mouiller et de disperser le graphite dans la matrice du béton.

Les bétons réfractaires basiques pour constructions monolithiques se doivent également d'être denses pour avoir la meilleure résistance possible face à la corrosion, ceci peut être rendu possible par l'utilisation de poudres ultra fines, d'alumines réactives et par une diminution de la teneur en ciment et de la quantité d'eau de gâchage nécessaire

comme ont pu être réalisés des bétons alumineux à basse et ultra basse teneur en ciment, voir sans ciment.

Tout ceci introduit donc le contexte dans lequel se situe notre étude, à savoir l'élaboration d'un béton basique graphité sans ciment.

Les raisons d'introduire du graphite dans les bétons basiques viennent de plusieurs constatations.

Dans le domaine des bétons basiques pour l'industrie métallurgique, les récents développements montrent en effet que les bétons basiques à base de forstérite ou de spinelle sont sensibles aux écaillages de structure [9].

Ces matériaux sont facilement mouillés par les scories et par conséquent profondément pénétrés.

Lors des fluctuations de température, on rencontrera des contraintes dues au désaccord dilatométrique entre la couche saine, ayant les propriétés du produit original, et la couche modifiée par imprégnation et/ou corrosion, se traduisant donc par le phénomène de corrosion-écaillage responsable de l'usure de beaucoup de réfractaires.

De part sa propriété de ne pas être mouillé par la plupart des métaux fondus et des scories, le graphite constitue donc un élément de choix pour contrecarrer ce phénomène de pénétration des bétons basiques à base de forstérite ou de spinelle.

Le graphite présente de même une conductivité thermique élevée et une basse expansion thermique qui lui confèrent une haute résistance aux chocs thermiques.

Pour notre étude, les bétons réfractaires basiques auront la particularité d'être sans silice.

Dans le système $\text{MgO} \bullet \text{SiO}_2$ existent en effet 2 composés binaires : la forstérite ($2\text{MgO} \bullet \text{SiO}_2$) et l'enstatite ($\text{MgO} \bullet \text{SiO}_2$). Seule la forstérite qui a un point de fusion de 1890°C est utilisée comme réfractaire. Les compositions plus riches en silice ont une résistance pyroscopique nettement plus faible. La forstérite ne résiste pas à la corrosion d'un laitier riche en CaO et FeO car dans le système $\text{CaO} \bullet \text{MgO} \bullet \text{SiO}_2$, il y a plusieurs eutectiques en dessous de 1400°C . La fayalite (Fe_2SiO_4) forme des solutions solides avec Mg_2SiO_4 et a un point de fusion de 1200°C .

Bien que la forstérite ait l'avantage d'avoir une meilleure résistance aux chocs thermiques que la magnésie, sa faible résistance vis à vis de certaines scories d'aciérage limitera ses applications.

La formulation de nos bétons constitués uniquement de magnésie ($\geq 75\%$) et d'alumine diffère donc quelque peu des systèmes $\text{MgO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet \text{SiO}_2$ relatifs à la formulation et à l'application des bétons basiques.

Toutefois, il demeure que les leçons tirées de l'étude de ces systèmes nous seront très utiles [10].

L'autre originalité de nos bétons est qu'ils sont sans ciment.

La présence de chaux et de silice en tant qu'impuretés dans les matières premières et en tant qu'oxydes dans le laitier est inévitable.

La formation de phases à bas point de fusion comme la gehlénite due à la réaction entre la silice et les aluminates de chaux est connue.

La formation de gehlénite ($2\text{CaO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet \text{SiO}_2$) est à éviter car elle n'a pas d'activité hydraulique et sa réfractarité est faible.

L'élimination des ciments à base d'aluminates de chaux et le remplacement par un liant hydraulique alumineux afin de réduire la formation de phases à bas point de fusion et donc d'obtenir de meilleures propriétés à haute température pour les bétons, trouve là son explication.

Nous utiliserons pour notre étude, une alumine activée comme liant hydraulique en substitution aux traditionnels ciments à base d'aluminates de chaux.

Nous venons ainsi d'évoquer toutes les raisons de l'élaboration des bétons basiques graphités sans ciment.

Le présent projet se veut donc d'apporter les premiers éléments relatifs à l'élaboration de ce type de matériau et à leur comportement face à la corrosion.

Nous commencerons tout d'abord cette étude par un chapitre sur l'élaboration en général des bétons; nous insisterons sur le rôle joué par chacun des constituants du béton et sur les mécanismes d'hydratation et de déshydratation des liants. Nous marquerons l'intérêt d'utiliser des défloculants et des agents mouillants face aux problèmes de dispersion rencontrés avec le graphite et les fines de la matrice.

Un deuxième chapitre sera exclusivement consacré à une étude sur la compacité toujours dans l'objectif d'obtenir les matériaux les plus denses et les plus résistants face à la corrosion. Ce chapitre nous donnera les lois de distribution à suivre pour obtenir la compacité maximale.

L'élaboration à proprement dite des bétons basiques graphités sans ciment sera traitée au chapitre III.

Nous décrirons successivement le choix des compositions, le calcul des compositions, le coulage des bétons, le choix des caractérisations, les tests de mouillabilité, les tests de viscosité et enfin les tests de corrosion.

Les résultats seront mentionnés au chapitre IV; nous montrerons, dans un premier temps, comment nous avons pu sélectionner le surfactant aidant la mouillabilité des paillettes de graphite par des mesures d'angles de mouillage sur des pastilles de graphite pressées.

Nous montrerons ensuite comment, grâce à l'utilisation de l'analyse statistique de plans d'expérience, nous avons choisi les additifs responsables de la bonne ouvrabilité des bétons.

Nous noterons ensuite les améliorations apportées en terme de rhéologie par l'optimisation de la distribution granulométrique.

Puis nous étudierons plus en détails les conséquences de l'introduction de paillettes de graphite dans les bétons magnésiens ainsi que l'influence du temps de malaxage et d'un ajout trop important d'eau de gâchage sur l'ouvrabilité, les propriétés physiques et les propriétés mécaniques des bétons.

Nous terminerons finalement par une étude sur le comportement des bétons magnésiens graphités sans ciment face à la corrosion en utilisant un test dynamique de corrosion: le four rotatif incliné.

Chapitre I: L'élaboration des bétons

1. Aperçu sur les bétons:

Un béton est le mélange de grosses particules appelées encore agrégats, de fines particules et d'un liant hydraulique qui constituent la matrice, d'adjuvants, de l'eau de gâchage et de graphite dans le cas de notre béton graphité. Le mode d'action des liants hydrauliques est basé sur la création, lors de l'ajout de l'eau de gâchage, de gels colloïdaux et de cristaux d'hydrates. En enrobant et en créant des liens entre les grains de la charge, ils vont assurer la cohésion mécanique du matériau: c'est la prise du béton. L'hydratation du liant hydraulique assure les propriétés mécaniques du produit à basse température.

Dans le cas d'une application réfractaire, la première montée en température va déshydrater le produit et diminuer ses propriétés mécaniques jusqu'au moment où la déshydratation sera complète. En parallèle, comme nous sommes en présence d'oxydes céramiques et lorsque la température sera suffisamment élevée, il y aura frittage et renforcement mécanique du matériau.

1.1. La charge:

La charge, aussi appelée agrégats, est constituée de gros grains de quelques millimètres à quelques dizaines de microns (90 μm). Elle est généralement inerte avec l'eau. La proportion, la taille et la composition chimique sont fonction de l'application envisagée.

1.2. Le liant hydraulique:

Pour qu'un corps puisse jouer le rôle de liant hydraulique [11], il faut d'une part que le mélange eau-liant soit instable et tende à se transformer en donnant une réaction d'hydratation; et d'autre part, que les hydrates obtenus passent rapidement à l'état solide en se soudant entre-eux. Les liants hydrauliques ou ciments réfractaires les plus communément utilisés sont les ciments alumineux.

Ils sont principalement constitués de $C_{12}A_7$, de CA , de CA_2 et de CA_6 (C: CaO , A: Al_2O_3 , S: SiO_2 , H: H_2O).

Les matières premières utilisées, la bauxite et la chaux, sont choisies pour leurs faibles concentrations en alcalins et en oxyde de fer.

La silice est surtout à éviter car elle réagit avec les aluminates de chaux pour former de la géhlénite C_2AS qui n'a pas d'activité hydraulique et dont la réfractarité est faible.

Les différents types de ciment sont facilement identifiables en étudiant le diagramme ternaire de Rankin $Al_2O_3 \bullet SiO_2 \bullet CaO$ à la Figure 1.1.

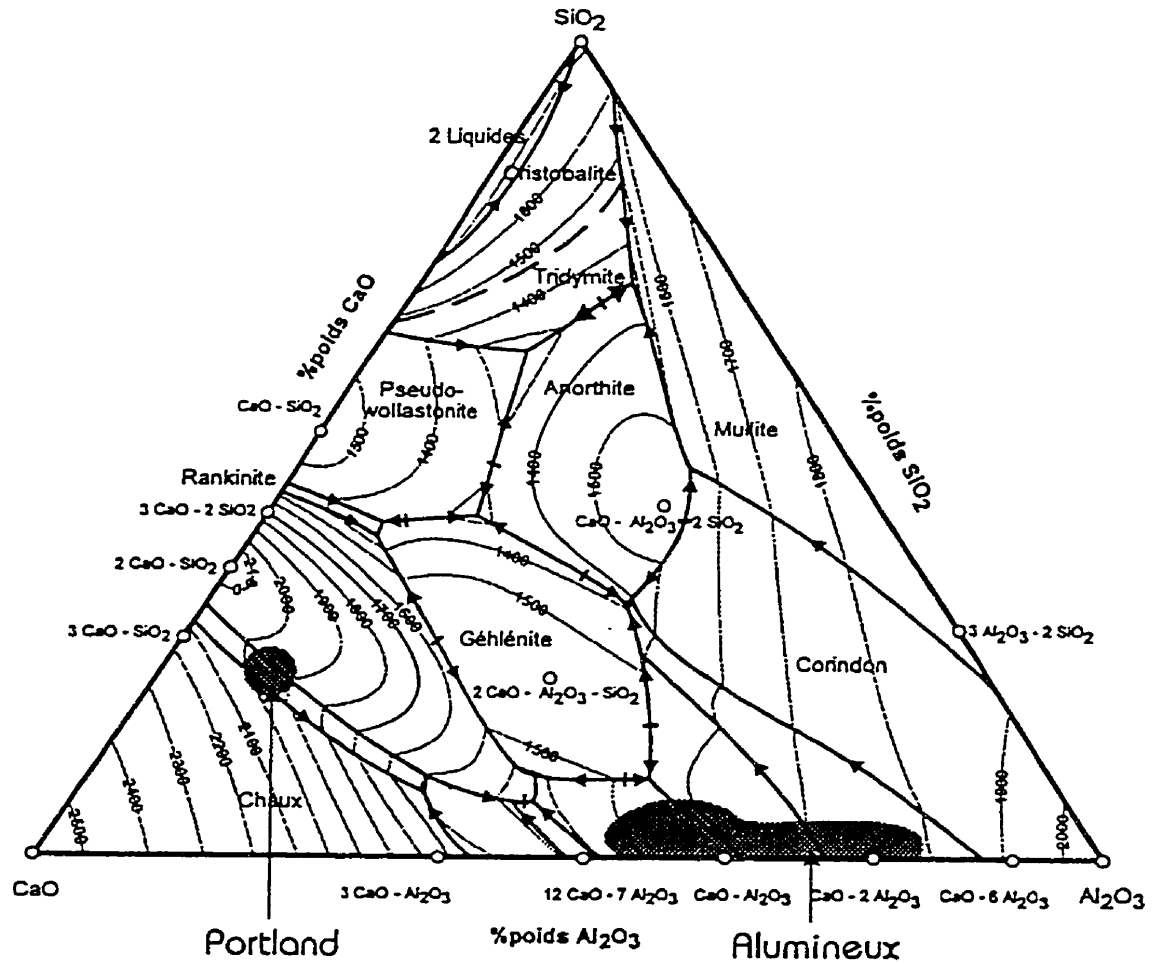


Figure 1.1: Diagramme de Rankin

Dans le présent projet, le liant hydraulique utilisé est une alumine activée, appelée encore alumine de transition. Les aluminés de transition sont obtenues par calcination rapide de la gibbsite (trihydrate d'alumine: $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dans une gamme de température de 360 °C à 800 °C. Le résultat de la calcination rapide, conduite en moins de trois secondes, est un produit fortement amorphe, très poreux constitué d'un mélange

d'oxydes comportant les phases ρ - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 et de la bohémite (monohydrate d'alumine: $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Les alumines de transition sont très divisées et de ce fait très réactives.

L'alumine activée est une alumine pure ($> 95\%$ en alumine) avec un taux de calcium inférieur à $0,05\%$.

Par conséquent, de très faibles quantités de phases à bas point de fusion seront formées comparativement aux ciments traditionnels d'aluminate de calcium.

Le liant hydraulique avec les fines particules constituent la matrice.

Dans le diagramme de Rankin, l'alumine activée occuperait la zone correspondant à une alumine pure à plus de 95% en alumine.

1.3. L'eau de gâchage:

L'eau introduite lors du gâchage joue un double rôle [12]:

- elle réagit chimiquement avec le liant pour former les hydrates (l'eau liée).
- elle crée l'espace nécessaire aux hydrates en écartant les grains de la charge, elle contribue à la rhéologie du béton en agissant comme un lubrifiant, en permettant aux particules de la charge de rouler les unes sur les autres.

Il y a donc deux types d'eau: l'eau liée et l'eau libre. Lors de la déshydratation, l'eau libre qui correspond à l'humidité du produit, partira en dessous de 100°C , tandis que l'eau liée dans les hydrates ne sera entièrement libérée qu'au-dessus de 700°C .

La grande majorité des applications potentielles des bétons réfractaires se situe en métallurgie et nécessite des produits denses peu sensibles à la pénétration des métaux liquides et des laitiers. Il faut donc trouver un moyen de réduire la porosité, et par conséquent la quantité d'eau utilisée lors du coulage. Pour diminuer la quantité d'eau de gâchage, il faut réduire les quantités d'eau libre et d'eau liée.

Réduire l'eau liée revient à diminuer la quantité de liant hydraulique mais il faut que la quantité de liant soit suffisante car s'il n'y a pas assez d'hydrates, les propriétés mécaniques sont faibles et le mélange n'a pas de cohésion. L'eau libre participe à la rhéologie du mélange en permettant le mouvement des grains de la charge. Il n'est donc pas judicieux de trop la réduire. Si elle est trop faible, le béton est sec et le coulage ne peut avoir lieu dans de bonnes conditions.

La solution est de remplacer une partie du liant par des particules fines comme l'alumine fine et ultra fine qui donneront au béton une certaine fluidité en jouant le rôle de roulement à billes entre les grains de la charge.

1.4. Les adjuvants:

Il est parfois nécessaire d'ajouter au béton des adjuvants afin de modifier quelque peu les caractéristiques du mélange lors du coulage.

Les adjuvants sont des produits qui, ajoutés à moins de 5 % du poids de liant au moment du malaxage des bétons, améliorent certaines de leurs propriétés.

On peut distinguer deux types d'adjuvants:

- les adjuvants modifiant la rhéologie: ce sont les défloculants, les surfactants ou agents mouillants, les plastifiants, etc...
- les adjuvants modifiant la prise et le durcissement: ce sont les retardateurs et les accélérateurs de prise.

1.4.1. Les retardateurs et les accélérateurs de prise:

Les adjuvants modifiant la prise et le durcissement sont des produits chimiques solubles dans l'eau qui modifient les solubilités des différents constituants des liants, et surtout la vitesse de dissolution de ces constituants. Quelques remarques préalables peuvent être faites [13]:

- a) il faut en général des doses assez élevées d'adjuvant pour accélérer la prise et le durcissement, des doses extrêmement faibles pour les retarder;
- b) un produit peut agir comme retardateur ou comme accélérateur suivant la dose du produit et la nature du liant,
- c) les résistances finales sont souvent augmentées avec les retardateurs et diminuées avec les accélérateurs et, dans ce dernier cas, d'autant plus que le produit est plus accélérateur.

• 1.4.1.1. Les accélérateurs:

Les produits de base qui entrent dans la composition des accélérateurs commerciaux sont:

- les chlorures: calcium, sodium, aluminium
- les bases alcalines: soude, potasse, ammoniac ainsi que leurs sels: carbonates, aluminates, borates de soude ou de potasse. On trouve également des nitrates, des nitrites, des formiates (de calcium).

• 1.4.1.2. Les retardateurs:

Les produits de base qui entrent dans la composition des retardateurs commerciaux sont le plus souvent des substances organiques appartenant aux catégories suivantes:

- les lignosulfonates (de calcium, de sodium, d'ammonium), qui contiennent des doses plus ou moins importantes de sucre;
- les acides et sels d'acides hydroxy-carboxyliques;
- les hydrates de carbone (glucose, saccharose, amidon, cellulose);
- les acides phosphorique, fluorhydrique, humique;
- la glycérine, les phosphates et fluorures, les oxydes de zinc et de plomb, le borax, etc...

Ils agissent chimiquement comme les accélérateurs. Ils donneraient naissance à des produits colloïdaux enveloppant les grains de liant et retarderaient ainsi la progression de l'hydratation pendant un certain temps.

La liste suivante donne quelques-uns des principaux retardateurs et accélérateurs de prise employés de façon industrielle pour les bétons alumineux:

Retardateurs	Accélérateurs
- sucre	- chaux, soude
- acide citrique	- sels de lithium
- acide chlorhydrique	- acide sulfurique

1.4.2. Les adjuvants modifiant la rhéologie:

Ce sont les adjuvants qui permettent soit une réduction de la teneur en eau pour une même ouvrabilité, soit une augmentation de l'ouvrabilité pour une même teneur en eau.

Ce sont souvent des produits organiques capables d'abaisser la tension superficielle ou interfaciale des liquides, de l'eau en particulier. Ils lubrifient les particules de liant. Celles-ci sont défloculées et individualisées; cette dispersion facilite le mouillage.

On distingue:

- les défloculants ou dispersants
- les surfactants ou agents mouillants.

•1.4.2.1. Les défloculants ou dispersants:

La défloculation est un effet de dispersion qui exclut l'approche mutuelle de deux particules. Le défloculant est l'additif qui permet d'obtenir cet effet.

De part leurs surfaces spécifiques importantes et une solubilité relativement faible, les poudres fines ne peuvent être utilisées sans défloculant.

Plus un matériau est divisé, plus les phénomènes de surface prennent le pas sur son comportement, l'effet de masse devient alors négligeable.

Tout se passe comme si les particules chargées en surface fixaient une grande partie de l'eau de mise en œuvre.

À partir d'un certain seuil d'épaisseur, le film d'eau retrouverait la faible viscosité permettant l'écoulement.

L'introduction en faible teneur d'un défloculant modifiant radicalement ces charges fait disparaître "l'eau rigidifiée".

Ce phénomène se marque par un abaissement considérable de la viscosité à teneur en H_2O donnée, par une réduction spectaculaire de l'eau de mise en œuvre à viscosité constante [14].

Le bilan de cette association particules fines/défloculant:

- la dispersion favorise le remplissage
- la faible viscosité, la mobilité permettent des mises en œuvre de haute compacité
- la faible teneur en eau réduit le retrait de séchage

Il est établi que l'accroissement de compacité va de pair avec celui de la rigidité. Les dispersants peuvent être des liquides organiques, des molécules organiques de faible poids moléculaire ou bien des macromolécules tels que les polymères.

•1.4.2.2. Les surfactants ou agents mouillants:

Avant d'examiner le rôle des surfactants, il est utile de définir ce qu'on appelle "groupes non polaires" et "groupes polaires". Les radicaux organiques méthyl ($-\text{CH}_3$) et éthyl ($-\text{C}_2\text{H}_5$) sont non polaires.

En revanche, les fonctions hydroxyle ($-\text{OH}$), carboxyle ($-\text{COOH}$), sulfonate (SO_3^-), sulfate (SO_4^{2-}), ammonium (NH_4^+), amine ($-\text{NH}_2$), éther ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) sont de nature polaire. Une fonction polaire attire, par effet électrostatique, les autres molécules et est dite lyophile. Les radicaux organiques ($-\text{C}_x\text{H}_y$) sont appelés groupes lyophobes. En solution aqueuse, les groupements sont dits hydrophiles ou hydrophobes [15].

Les surfactants non ioniques présentent des groupes polaires et non polaires sur la même molécule; ils ne s'ionisent pas lorsqu'ils sont mis en solution dans un solvant.

Les surfactants anioniques ont de grands groupements lyophiles (longue chaîne carbonée autour de laquelle est attachée une fonction chargée négativement qui est lyophile). Les principales familles sont: les sulfates, les sulfonates, les carboxylates et les phosphates.

Les surfactants cationiques ont une partie lyophile chargée positivement et sont souvent toxiques.

Lorsqu'ils sont mis dans un liquide polaire, les molécules de surfactant, qui sont polaires d'un côté et non polaires de l'autre, vont avoir tendance à s'orienter de manière à ce que la partie lyophile soit absorbée dans le liquide polaire. Le rôle des surfactants est d'abaisser la tension superficielle du liquide de manière significative et ainsi améliorer la mouillabilité du solide [16,17].

Les surfactants ont un effet particulièrement notable dans l'eau qui présente la tension superficielle la plus élevée.

Les quantités de surfactant sont en général faibles (0,01 à 0,02 %).

De part la non-mouillabilité du graphite, l'emploi d'agents mouillants dans les bétons basiques graphités est irrévocable.

1.5. Le graphite:

Le graphite incorporé dans nos bétons est un graphite naturel de haute pureté en carbone (> 95 % en poids de carbone) qui se présente sous forme de paillette. De plus, la matière première provient d'une seule et même exploitation minière; ce qui a pour effet de diminuer les fluctuations possibles dans le contenu en cendres, ce qui représente un atout pour l'utilisation des graphites dans les réfractaires.

2. Prise, durcissement, hydratation, déshydratation:

2.1. Prise et durcissement:

Lorsqu'un liant hydraulique est mélangé avec de l'eau de façon à obtenir une pâte molle, le mélange garde sa plasticité un certain temps (de quelques minutes à quelques heures), puis apparaissent plusieurs phénomènes [18]:

- augmentation brusque de la viscosité accompagnée d'une élévation de la température, c'est le début de la prise qui peut durer quelques heures.
- après un nouveau laps de temps de quelques heures, la pâte cesse d'être déformable et se transforme en bloc rigide, c'est la fin de la prise.

- enfin, les résistances de ce bloc croissent régulièrement avec le temps, c'est le durcissement.

Ces phénomènes sont reliés à la création et à la modification des cristaux d'hydrates et de gels colloïdaux formés lors de la prise du liant. Dans le cas des ciments siliceux, comme les ciments Portland utilisés en génie civil, ces réactions sont bien connues.

Elles le sont beaucoup moins pour les ciments alumineux et encore moins pour les aluminés activés. En effet, les mécanismes chimiques de la prise et de durcissement ne sont pas encore entièrement connus, et peu d'auteurs relient la création des hydrates au comportement rhéologique et aux propriétés physiques du liant.

2.2. Hydratation et déshydratation du liant:

Comme il a été annoncé précédemment, l'hydratation des ciments alumineux est relativement bien connue et la bibliographie abondante [19,20,21,22]. La réaction complète d'hydratation depuis le mélange de l'eau et du ciment jusqu'à l'obtention de composés chimiques stables se déroule principalement en deux étapes:

- la première est l'hydratation proprement dite du ciment pour former des hydrates de symétrie hexagonale et un gel colloïdal d'alumine.
- la deuxième est la conversion des hydrates hexagonaux en hydrates cubiques, accompagnée par la cristallisation du gel d'alumine en cristaux d'alumine hydratée.

La germination et la croissance des hydrates à partir de la solution aqueuse ne pourra se faire qu'en accord avec les conditions thermodynamiques fixant la taille critique des germes.

Les différents agents modificateurs de prise vont modifier ces conditions en augmentant ou en diminuant la taille critique, ou en changeant la vitesse de croissance.

Dans le cas des aluminates de transition, les réactions d'hydratation sont beaucoup moins connues. Durant l'hydratation, les aluminates de transition réagiraient avec l'eau pour former des hydroxydes d'aluminium: pseudoboehmite, boehmite ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) et bayerite $\beta\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23], la proportion de ces phases dans le produit hydraté dépendant principalement des conditions d'hydratation: le temps et la température. Lors du chauffage du produit, la déshydratation est progressive. Pour les ciments alumineux, il y a recouvrement entre la déshydratation des CAH et la création des liens céramiques par frittage de l'alumine provenant des AH.

Pour les aluminates de transition, la stabilité des ponts créés entre les particules durant l'hydratation est maintenue après transformation des hydroxydes d'aluminium en leurs oxydes actifs.

Comme nous l'avons vu précédemment, le problème rencontré avec les bétons est leur mise en œuvre délicate. Le séchage et le frittage sont critiques et les propriétés thermomécaniques dépendent en grande partie des conditions de mise en place, notamment de la quantité d'eau de gâchage utilisée pour réaliser le mélange. Le risque réside dans l'utilisation d'une trop grande quantité d'eau pour améliorer les caractéristiques rhéologiques du béton lors du coulage. Pendant le traitement thermique, cette eau sera libérée et créera un volume important de porosité ouverte préjudiciable aux propriétés réfractaires recherchées.

Pour obtenir un produit dense, il faut d'une part, utiliser le moins d'eau possible lors du coulage et d'autre part, que l'empilement des grains de la charge soit le moins poreux possible.

Ainsi donc, si la dispersion est un des facteurs déterminant responsable de la bonne ouvrabilité des bétons et qui par conséquent permet d'obtenir des matériaux de haute compacité, le contrôle de la distribution granulométrique est tout aussi important si on veut limiter au maximum le champ d'action des laitiers.

Nous avons de ce fait consacré un chapitre uniquement sur l'étude de la compacité afin de déterminer les lois de distribution à suivre pour obtenir les compacités maximales.

Chapitre II: Étude sur la compacité

Les produits réfractaires pour la sidérurgie se doivent d'être le plus dense possible afin d'avoir la meilleure résistance à la corrosion possible. L'optimisation de la granulométrie afin que l'empilement ait la porosité la plus faible possible sera donc une préoccupation permanente dans notre étude et occupera une grande part de notre travail.

Dans le cas des bétons à couler-vibrer classiques, on peut dire en première approximation que la porosité induite par la mise en œuvre est directement proportionnelle à la quantité d'eau introduite. Cette eau est, pour les produits classiques, en majorité de l'eau de remplissage et de l'eau d'interposition; c'est elle qui comble les vides interparticulaires. L'amélioration du remplissage consiste donc à placer de la matière dans les volumes vides. Partant des fractions granulométriques connues, il existe un certain nombre de formules qui permettent de concevoir les assemblages les plus compacts. Au niveau des particules à introduire dans les vides de cet assemblage, on verra qu'on peut retenir des modèles simples.

1. Empilements monomodaux de sphères isodiamétriques:

D'après Graton et Fraser [24], il n'existe que 6 manières d'empiler des sphères de façon stable comme le montre la Figure 2.1.

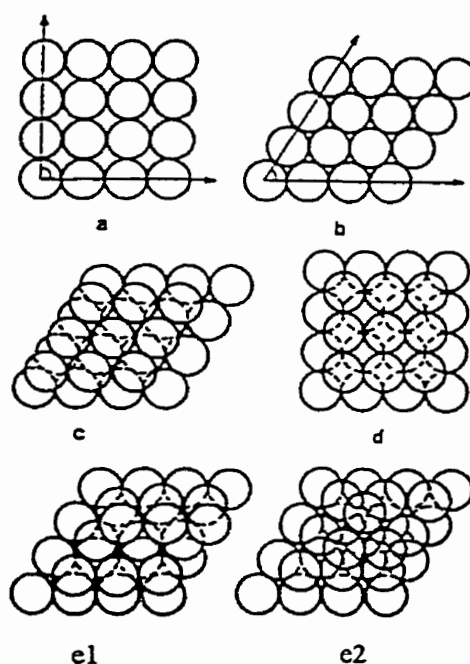


Figure 2.1: Les six modes possibles d'empilement

a) mode cubique

d) mode orthorhombique

b) mode tétragonal

e1) mode rhomboédrique

c) mode orthorhombique

e2) mode rhomboédrique

Un résultat important qui émane également de leur étude est que la porosité associée à chaque mode est indépendante du diamètre des sphères, elle ne dépend que de la nature de l'empilement. Ce n'est que la taille des pores qui est fonction de la grosseur des particules. Il faut souligner en outre que dans toute étude sur la compacité, on suppose que tous les grains de n'importe quelle taille sont denses, rigides et incompressibles [25], ce qui s'écarte

quelque peu de la réalité. En effet, les grains de grosse taille sont fragiles et il est facile de les casser. Cette fragilité peut venir, par exemple, d'une porosité résiduelle résultante du préfrittage. Il faut remarquer aussi que dans la réalité, lorsqu'on empile des sphères, on n'a jamais d'ordre à longue distance mais plutôt un arrangement aléatoire dont la compacité se situe entre celle du mode cubique et celle des modes rhomboédriques. La porosité d'un empilement aléatoire de sphères isodiamétriques denses est elle aussi indépendante de la nature des sphères (diamètre, matière).

Aussi, pour augmenter la compacité, il faut employer des sphères de diamètres différents, de telle sorte que les plus petites comblent les vides laissés par les plus grosses.

2. Empilements polymodaux de sphères isodiamétriques:

Nous avons vu que pour augmenter la compacité, il fallait utiliser des sphères de plusieurs diamètres mais la question qui se pose maintenant est quels diamètres choisir afin de remplir le plus d'espace possible.

White et Walton [26] ont calculé, dans le cas d'un empilement rhomboédrique dense et régulier de sphères, la taille maximale des sphères successives qu'il est possible de loger dans les différents interstices (Tableau 2.1). Ils sont partis d'un empilement primaire rhomboédrique dans les vides duquel ils ont ajouté une répartition secondaire. Dans les trous de ce nouvel empilement, ils ont mis une troisième sorte de sphères et ainsi de suite pour cinq diamètres de sphères. Ces calculs ont été réalisés grâce à des considérations purement géométriques. Ils donnent la taille de la sphère qui s'ajuste au mieux dans le vide laissé par les sphères de plus grand diamètre.

Ces rayons sont les rayons maximums qu'il est possible d'utiliser. Les vides correspondent aux sites octaédriques et tétraédriques de la maille. Les sphères secondaires et quaternaires vont dans les sites octaédriques tandis que les sphères tertiaires et quaternaires vont dans les sites tétraédriques.

Tableau 2.1: Calcul du pourcentage de vide en fonction du nombre de répartitions

	Primaire	Secondaire	Tertiaire	Quaternaire	Quintenaire
Rayon des sphères	r	$0,414r$	$0,225r$	$0,177r$	$0,116r$
Volume des sphères	$4,18r^3$	$0,298r^3$	$0,0476r^3$	$0,0255r^3$	$0,0066r^3$
Volume ajouté	0	$0,298r^3$	$0,0952r^3$	$0,180r^3$	$0,0526r^3$
Pourcentage de vide	26,0	20,7	19,0	15,8	14,9

On remarque que même si on utilise cinq diamètres différents, la diminution de porosité n'est pas très importante et la porosité rémanente est élevée. Il faut concevoir aussi que dans la pratique, nous n'avons pas d'empilement périodique mais plutôt des empilements aléatoires qui ne présentent pas d'ordre à grande distance et dont les densités sont inférieures à celles des empilements ordonnés.

De même, dans la réalité, dans un béton, on a une distribution continue en taille et non pas seulement un nombre défini de sphères de diamètre déterminé. Il est donc plus judicieux maintenant de s'intéresser aux empilements continus de sphères, ceux dont les répartitions des rayons suivent des lois de distribution et qui correspondent le plus à la réalité.

3. Empilements continus de particules:

Les fondations de l'étude des empilements de particules sont dues aux travaux menés par Furnas [27] et Andreasen.

Selon Furnas, le meilleur arrangement a lieu lorsque les particules les plus fines remplissent exactement les vides existant entre les plus grosses.

Selon Furnas, la formule suivante permet, pour une répartition granulométrique, d'obtenir des empilements denses:

$$PCPF/100 = (r^{\text{Log}D} - r^{\text{Log}D_s}) / (r^{\text{Log}D_l} - r^{\text{Log}D_s})$$

où PCPF: pourcentage cumulatif de particules plus fines que

D: diamètre de particule

D_s: diamètre minimal des particules

D_l: diamètre maximal des particules

r: rapport entre les diamètres de tamis successifs.

L'approche d'Andreasen est différente. Elle est basée sur des conditions de similitude qui doivent exister entre deux particules voisines de tailles différentes.

La granularité de l'environnement doit être la même pour ces deux particules. Ces considérations l'ont mené à l'équation suivante:

$$PCPF/100 = (D/D_l)^n$$

La valeur de l'exposant n'est déterminée que de façon expérimentale.

Elle peut varier entre 0,3 et 0,5.

Dinger et Funk [28] ont rassemblé les deux approches, Andreasen et Furnas, pour obtenir une loi de distribution granulométrique qui donne une compacité maximale lorsqu'on cherche à empiler des particules avec des diamètres d'étendue finie.

Ils ont obtenu, en fonction de D_I , le diamètre maximal, de D_S , le diamètre minimal des particules et de n , l'équation suivante:

$$PCPF/100 = (D^n - D_S^n)/(D_I^n - D_S^n)$$

On conçoit qu'en maîtrisant la technique de mise en œuvre des emboîtages, on puisse améliorer la compacité en supprimant deux types de défauts:

- le blocage granulométrique
- les vides entre les particules les plus fines.

Toutes ces études ont été menées en supposant des empilements de sphères denses. Il est évident que si les particules sont poreuses, leur porosité s'ajoute à celle de l'empilement. De plus, les particules employées expérimentalement ne sont pas toutes parfaitement sphériques et les matières premières utilisées sont souvent obtenues par concassage et par broyage; de même que le graphite incorporé dans nos bétons sous forme de paillette présente des formes plus ou moins irrégulières.

Même si le modèle de Dinger et Funk est jugé fiable, il est difficile de contrôler parfaitement la distribution granulométrique donnant la compacité maximale si on tient compte de tous ces paramètres.

Chapitre III: La procédure expérimentale

1) Choix des compositions:

1.1. Le choix de la charge:

Les agrégats doivent être denses, présenter peu de porosité ouverte et fermée, posséder une haute réflectivité et contenir assez peu d'impuretés pour qu'ils ne participent que faiblement au frittage, être peu anguleux pour faciliter l'empilement et le coulage. Les agrégats de magnésie utilisés pour nos bétons sont des agrégats de magnésie frittée d'origine marine de la compagnie DSP (Israël). L'étendue des tailles, variant de 4,75 mm pour la taille maximale jusqu'à des tailles inférieures à 300 μm se divise en quatre fractions:

1,7 mm - 4,75 mm

850 μm - 1,7 mm

300 μm - 850 μm

< 300 μm

1.2. Le choix de la matrice:

Les principales matières premières sélectionnées et retenues pour la matrice sont:

- les fines de magnésie (ball milled fine)
- l'alumine fine (A 12)
- l'alumine ultra fine (XA 45)
- l'alumine activée (actibond 101 ou AA 101)

Les fines de magnésie sont un produit de chez HARBISON-WALKER alors que l'alumine fine A 12 est un produit de chez ALCOA et les aluminés actibond 101 et ultra fine XA 45 viennent de chez ALCAN.

L'alumine fine et ultra fine sont des aluminés calcinés de type α ; elles ont pour but de réagir avec les fines de magnésie pour former, lors du frittage, des liens céramiques de type spinelle qui vont assurer la cohésion entre les agrégats à haute température.

Un intérêt particulier va être porté sur notre liant hydraulique, l'actibond 101, car il est sans nul doute le constituant le plus important de la matrice. Il va former, en réaction avec l'eau, des hydrates qui vont donner toute la cohésion en cru du béton.

1.3. L'alumine activée: l'actibond 101

Nous allons montrer les qualités bénéfiques que peut apporter l'actibond 101 sur notre béton qui n'utilise pas de ciment traditionnel, puis nous allons également voir les précautions particulières à prendre lors du malaxage, du coulage et enfin les conditions particulières de séchage. La principale caractéristique des aluminés hydratables comme l'actibond 101 est leur faible proportion en CaO et SiO₂ (0,03% et 0,02% respectivement), ce qui réduit voire élimine la formation, à haute température, d'aluminosilicates de calcium à bas point de fusion, améliorant ainsi les propriétés à haute température (résistance mécanique, résistance à la corrosion, réfractarité, etc...). Les concentrations d'actibond recommandées à ajouter aux bétons sans ciment sont de l'ordre de 3 à 7 % en poids de matières sèches.

Comparativement aux bétons avec ciments d'aluminate de calcium, les bétons à base d'alumine hydratante ne nécessitent pas un contrôle de l'humidité au préséchage pour avoir une bonne résistance mécanique en cru [29]. Un préséchage dans les conditions ambiantes (air de la pièce: 40 à 60 % d'humidité relative, température: 18 à 27 °C) avec un temps acceptable ($\approx$ 24 heures) est suffisant pour atteindre une résistance mécanique convenable et permettre de démouler les bétons sans problème.

La préparation des bétons contenant de l'actibond à des températures inférieures à 18 °C est à éviter car si le malaxage et le coulage ont lieu à des températures trop basses, les hydrates ne se formeront pas assez rapidement pour développer une résistance mécanique acceptable. Par temps froid (inévitables au Québec), il est donc conseillé d'utiliser de l'eau tiède ou de chauffer convenablement le moule à des températures proches de 18 °C.

Inversement, des températures supérieures à 38 °C sont également à éviter car on ne veut pas que la prise et le durcissement aient lieu trop rapidement, car alors le coulage serait difficile.

Après démoulage, un séjour de 24 heures à l'étuve (110 °C) est suffisant pour faire disparaître l'eau libre résiduelle et atteindre une résistance mécanique respectable après séchage. Selon la norme ASTM C 862-91, un minimum de 15 heures entre 105 et 110 °C est requis.

1.4. Les adjuvants:

1.4.1. Les retardateurs et accélérateurs de prise:

D'après les considérations faites par Vénuat [13] sur les accélérateurs et les retardateurs de prise (Cf. chapitre I, section 1.4.1), nous avons retenu et testé un retardateur: le sel de sodium d'un acide citrique ou acide citrique monosodique de formule



et de poids moléculaire $\text{PM} = 214,11 \text{ g/mol}$,

et un accélérateur: le carbonate de sodium de formule $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de poids moléculaire $\text{PM} = 124,009 \text{ g/mol}$.

L'acide citrique monosodique est un produit de la société OMEGA (CANADA) et le carbonate de sodium de la compagnie FISHER SCIENTIFIC (USA).

1.4.2. Les adjuvants modifiant la rhéologie:

•1.4.2.1. Les défloculants:

Pour disperser les fines particules de la matrice, trois défloculants ont été testés: le sel de sodium d'un acide sulfonique polycondensé plus connu sous le nom commercial de galoryl PA 120, l'hexamétaphosphate de sodium de formule $(\text{NaPO}_3)_6$ et de poids moléculaire $\text{PM} = 611,8 \text{ g/mol}$, le polyacrylate de sodium ou darvan 811D de formule $(-\text{CH}_2\text{-CHCOONa-})_n$. Le darvan 811D vient de la compagnie R. T. VANDERBILT (USA), le galoryl PA 120 de la compagnie CFPI (FRANCE) et l'hexamétaphosphate de sodium de la compagnie ANACHEMIA (CANADA).

• 1.4.2.2. Les surfactants ou agents mouillants:

La présence de graphite dans nos bétons exige impérativement l'usage d'agents mouillants. Les agents mouillants testés sont au nombre de trois: le vanisperse, le glydol N 109 et la fabutit G 156. Le glydol N 109 est un polyglycol éther et se présente sous forme d'un liquide incolore comparativement à la fabutit G 156 qui est un surfactant non ionique et qui se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline. Le glydol est un produit de chez ZSCHIMMER & SCHWARZ (ALLEMAGNE) alors que la fabutit vient de chez BASSTECH INTERNATIONAL (USA).

1.5. Le graphite:

Le graphite naturel utilisé pour nos compositions provient uniquement de la compagnie STRATMIN GRAPHITE. Les propriétés spécifiques aux graphites de STRATMIN en font une matière première de prédilection pour l'élaboration de nos bétons.

1.5.1. Les origines et l'élaboration des graphites de haute pureté obtenus chez STRATMIN GRAPHITE:

STRATMIN GRAPHITE est le premier producteur de paillettes de graphite naturel en Amérique du Nord. L'étendue de leurs mines et la maîtrise des techniques de traitement du graphite permettent à STRATMIN GRAPHITE de produire des graphites naturels de haute qualité allant de 92 % à 98 % de pureté en carbone pour des tailles de paillettes variant de 75 µm à 850 µm. Le minerai est extrait de carrières à ciel ouvert et subit ensuite plusieurs traitements afin d'obtenir une haute pureté de graphite.

Il subit plusieurs étapes successives de broyage et de flottation après lesquelles les particules sont sélectionnées selon leur taille. Le produit final est alors obtenu par filtrage et séchage des particules. L'amélioration permanente des techniques de séparation combinée aux propriétés intrinsèques du graphite STRATMIN ont permis de produire des paillettes de grosses dimensions avec un haut niveau de pureté (98 % de carbone) sans utiliser de traitement à l'acide, limitant ainsi les risques d'intercalation rencontrés avec les acides.

1.5.2. Morphologie des paillettes de graphite et nature minéralogique des impuretés dans les paillettes de graphite:

Le graphite livré par STRATMIN GRAPHITE a un pourcentage moyen de carbone qui varie de 92 % à 98 % et une très large distribution de tailles de paillettes. Les principales impuretés décelées dans le graphite sont la calcite et la dolomite (34 %), la wollastonite (31 %), les feldspaths (18 %), la pyrite (10 %) et le quartz (7 %). La principale caractéristique des cendres du graphite STRATMIN est leur forte proportion de CaO et MgO. Les impuretés sont de plusieurs types. Nous avons les impuretés associées: ce sont les impuretés incluses dans les paillettes de graphite. C'est le cas principalement des carbonates. Nous avons aussi les impuretés libres comme les micas, les feldspaths, les quartzites, et enfin les impuretés intercalées entre les feuillets de graphite comme les pyroxènes.

2. Le calcul des compositions:

Les deux approches retenues pour optimiser la distribution granulométrique et utilisées pour le calcul de la composition de nos bétons sont celles mentionnées au chapitre II, section 3, à savoir l'approche d'Andreasen qui mène à l'équation:

$$PCPF/100 = (D/D_I)^n$$

et celle de Dinger & Funk qui rassemble les résultats d'Andreasen et Furnas et qui mène à l'équation:

$$PCPF/100 = (D^n - D_S^n)/(D_I^n - D_S^n)$$

Quelle que soit l'approche utilisée, il est possible à partir de ces équations de déterminer (pour un coefficient n donné) les fractions volumiques de différentes fractions granulométriques à utiliser dans une gamme d'étendue finie de taille (d'une taille minimale D_S à une taille maximale D_I des particules) afin d'obtenir la compaction maximale.

Ci-dessous, les répartitions granulométriques pour $n = 0,37$ selon l'approche d'Andreasen (Figure 3.1) et l'approche de Dinger & Funk (Figure 3.2) avec

$D_S = 0,1 \mu\text{m}$ et $D_I = 4,75 \text{ mm}$.

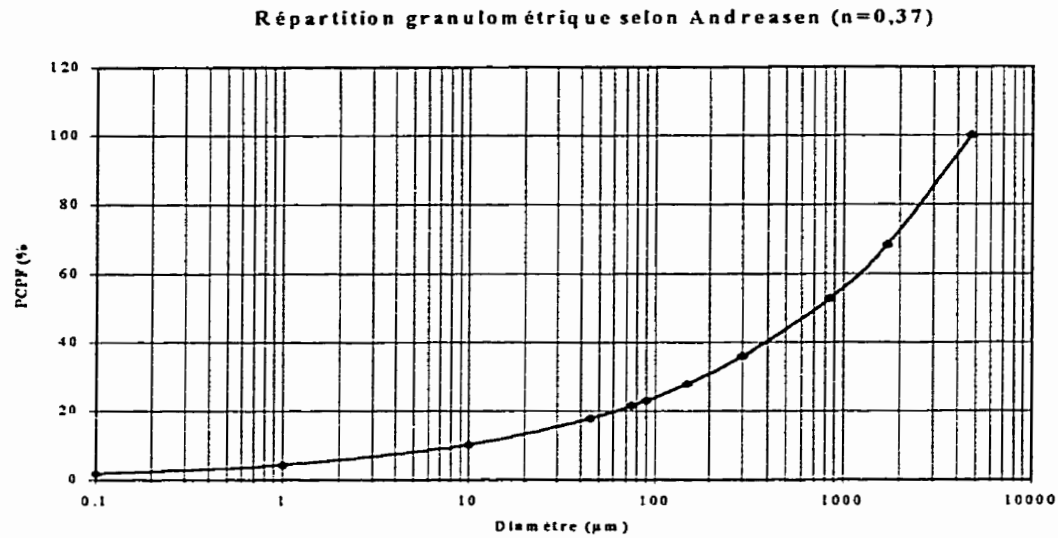


Figure 3.1: Répartition granulométrique selon Andreasen (n= 0,37)

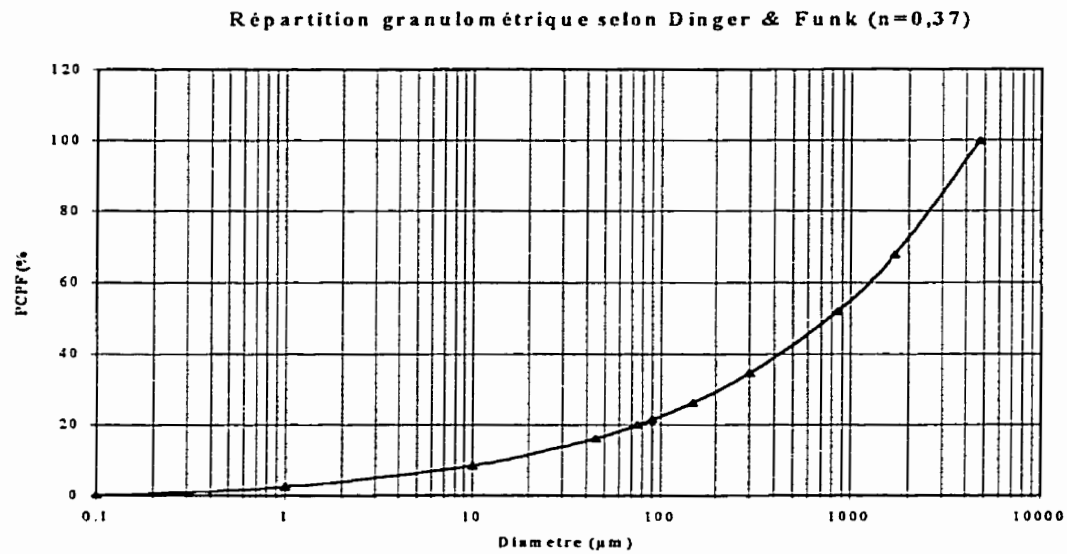


Figure 3.2: Répartition granulométrique selon Dinger & Funk (n= 0,37)

On peut ainsi donc associer une fraction volumique pour n'importe quelle fraction granulométrique choisie.

Pour suivre au mieux les lois de distribution, 10 fractions granulométriques différentes ont été choisies de façon à obtenir une suite continue sans trou, ni recouvrements.

Le Tableau 3.1 qui suit montre les pourcentages volumiques obtenus pour chaque fraction granulométrique suivant les 2 approches avec $n = 0,37$; $D_1 = 4,75$ mm et $D_5 = 0,1$ μm .

Tableau 3.1: Pourcentages volumiques obtenus pour 10 fractions granulométriques selon les 2 approches avec $n = 0,37$

$n = 0,37$	Fraction granulométrique en μm									
	0,1-1	1-10	10-45	45-75	75-90	90-150	150-300	300-850	850-1700	1700-4750
Dinger & Funk	2,55	5,97	7,76	3,78	1,53	4,89	8,29	17,24	15,76	32,23
Andreasen	4,36	5,86	7,62	3,7	1,5	4,8	8,14	16,92	15,47	31,63

Les fractions granulométriques ont été choisies de façon judicieuse en fonction des grades disponibles sur le commerce pour les matières premières. À savoir, 4 fractions pour les agrégats de magnésie:

1,7 mm - 4,75 mm

0,85 mm - 1,7 mm

0,3 mm - 0,85 mm

< 0,3 mm

et pour la matrice, les fractions suivantes:

Ball milled fine: 10-90 μm

Alumine fine A 12: 1-10 μm

Alumine ultra fine XA 45: 0,1-10 μm

Actibond 101: 10-45 μm

Bien que les 2 approches (Andreasen et Dinger & Funk) nous donnent les fractions volumiques de chaque fraction granulométrique de façon à obtenir la meilleure compaction possible, le problème qui se pose maintenant est: quelles sont les matières premières à associer à chaque fraction granulométrique ou, en d'autres termes, quelles sont les proportions de matières premières à prendre afin d'avoir pour chaque fraction granulométrique déterminée, la fraction volumique donnée par les approches d'Andreasen et Dinger & Funk. Le problème est facile à résoudre en ce qui concerne les gros agrégats ($> 0,3$ mm) car leur dispersion est faible, une taille d'agrégat correspond exactement à une fraction granulométrique donnée et on peut alors leur associer le pourcentage volumique donné par les formules d'Andreasen ou Dinger & Funk. Par contre, pour les fines de la matrice, le problème est plus complexe car pour chaque constituant de la matrice, les particules suivent des distributions continues en taille pour chaque fraction granulométrique donnée (dispersion large autour du diamètre moyen) et chaque constituant de la matrice couvre les mêmes fractions granulométriques. Il faut donc tenir compte que chaque constituant de la matrice apporte sa propre contribution dans une fraction granulométrique donnée. Ceci nous amène donc à considérer la distribution granulométrique de toutes les matières premières.

Le Tableau 3.2 suivant nous donne les distributions granulométriques de chaque matière première.

Tableau 3.2: Distribution granulométrique de chaque matière première
sur 10 fractions granulométriques

	S	T	U	V	W	X	Y	Z
Matière première	MgO	MgO	MgO	MgO	BMF	A 12	XA 45	AA 101
Classe commerciale (μm)	4750 1700	1700 850	850 300	< 300	90 10	10 1	10 0,1	45 10
1700-4750	100	0	0	0	0	0	0	0
850-1700	0	100	0	0	0	0	0	0
300-850	0	0	100	20,4	0	0	0	0
150-300	0	0	0	45,7	0	0	0	0
90-150	0	0	0	33,9	5	0	0	0
75-90	0	0	0	0	3	0	0	0
45-75	0	0	0	0	15	0	0	3
10-45	0	0	0	0	58	4	1	57
1-10	0	0	0	0	19	96	16	40
0,1-10	0	0	0	0	0	0	83	0

L'analyse granulométrique de chaque matière première a été réalisée par tamisage par voie sèche. Pour les fractions < 45 μm , l'analyse a été déterminée par sédigraphie.

Sur les Figures suivantes, les différentes courbes obtenues par sédigraphie pour les fines de la matrice (Figures 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6).

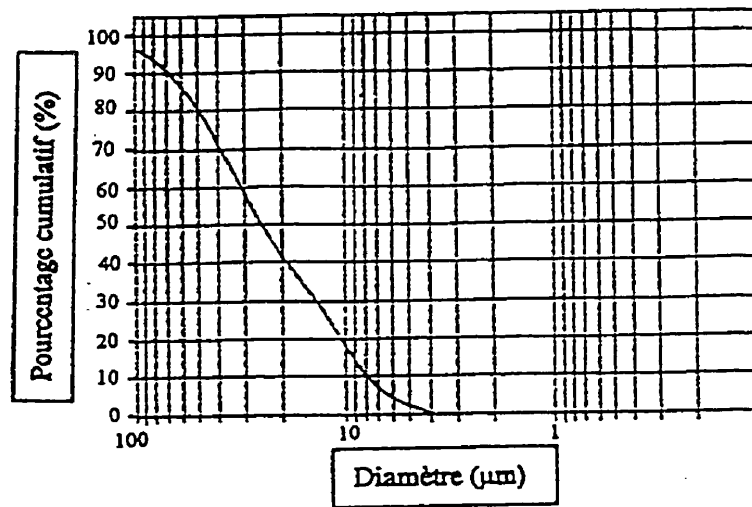


Figure 3.3: Courbe granulométrique des fines de magnésie (BMF)

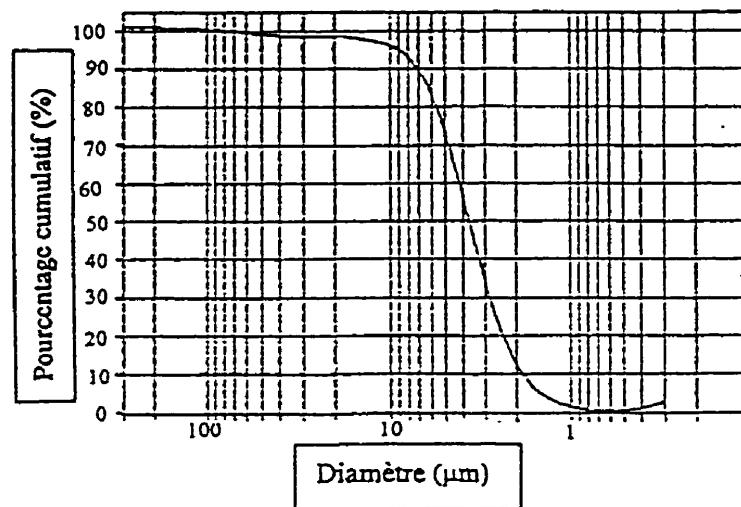


Figure 3.4: Courbe granulométrique de l'alumine fine (A 12)

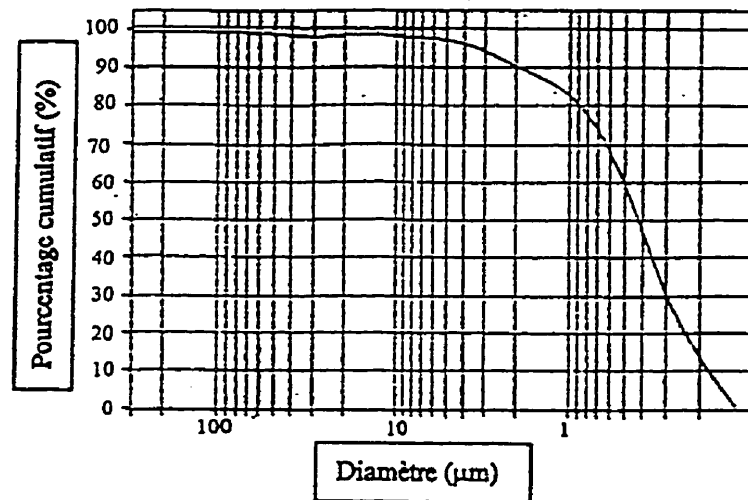


Figure 3.5: Courbe granulométrique de l'alumine ultra fine (XA 45)

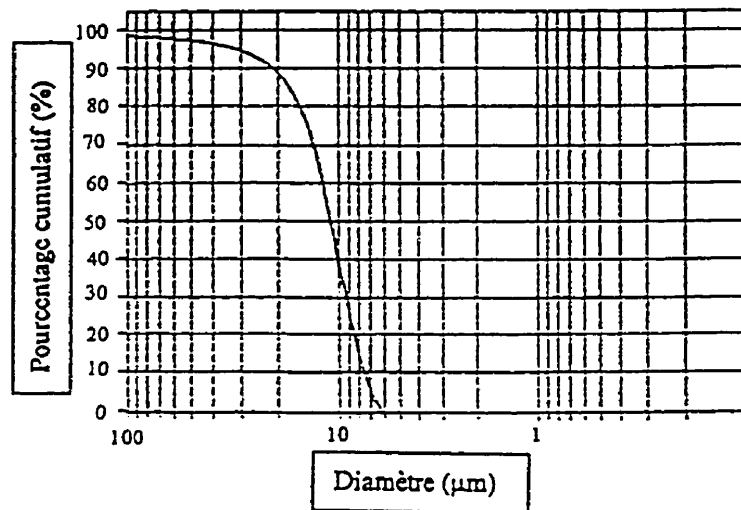


Figure 3.6: Courbe granulométrique de l'alumine activée (AA 101)

La distribution granulométrique de chaque matière première une fois déterminée, on peut alors désormais dresser un système d'équations linéaires à plusieurs inconnues afin

de définir la composition finale du béton en pourcentages volumiques, les inconnues étant les proportions de matière première en pourcentages volumiques.

Nous avons 8 matières premières, donc 8 inconnues. Si nous égalons le pourcentage volumique d'actibond à une constante, cela nous réduit à 7 le nombre d'inconnues. À ce stade, il faut alors définir un système de 7 équations à 7 inconnues.

Nous avons auparavant choisi 10 fractions granulométriques pour couvrir la gamme de taille de 0,1 μm à 4750 μm ; il serait donc maintenant judicieux de les regrouper en 7 fractions définies comme le montre le Tableau 3.3 ci-dessous:

Tableau 3.3: Pourcentages volumiques obtenus pour 7 fractions granulométriques

selon les 2 approches avec $n = 0,37$

	Fraction granulométrique en μm						
$n = 0,37$	0,1-1	1-10	10-90	90-300	300-850	850-1700	1700-4750
Dinger & Funk	2,55	5,97	13,07	13,18	17,24	15,76	32,23
Andreasen	4,36	5,86	12,82	12,94	16,92	15,47	31,63

De même pour les matières premières avec le Tableau 3.4 suivant:

Tableau 3.4: : Distribution granulométrique de chaque matière première
sur 7 fractions granulométriques

	S	T	U	V	W	X	Y	Z
Matière première	MgO	MgO	MgO	MgO	BMF	A 12	XA 45	AA 101
Classe commerciale	4750	1700	850	< 300	90	10	10	45
(μm)	1700	850	300		10	1	0,1	10
1700-4750	100	0	0	0	0	0	0	0
850-1700	0	100	0	0	0	0	0	0
300-850	0	0	100	20,4	0	0	0	0
90-300	0	0	0	79,6	5	0	0	0
10-90	0	0	0	0	76	4	1	60
1-10	0	0	0	0	19	96	16	40
0,1-10	0	0	0	0	0	0	83	0

Le regroupement a été soigneusement choisi en tenant compte du fait que plusieurs matières premières apportaient leur contribution dans les mêmes fractions granulométriques.

En posant donc les variables définies comme ci-dessous:

S: % volumique de MgO (1,7-4,75 mm)

T: % volumique de MgO (0,85-1,7 mm)

U: % volumique de MgO (0,3-0,85 mm)

V: % volumique de MgO (< 0,3 mm)

W: % volumique de BMF (10-90 μm)

X: % volumique d'alumine fine A 12 (1-10 μm)

Y: % volumique d'alumine ultra fine XA 45 (0,1-10 μm)

Z: % volumique d'actibond 101 (10-45 μm)

Puis en tenant compte de la contribution de chaque matière première dans chaque fraction granulométrique (Tableau 3.4), et en égalant les expressions aux pourcentages volumiques donnés pour chaque fraction granulométrique par les expressions de Dinger & Funk ou d'Andreasen, on obtient finalement le système d'équation suivant

(pour $n = 0,37$):

		Andreasen	Dinger & Funk
100 S	=	31,63	32,23
100 T	=	15,47	15,76
100 U + 20,4 V	=	16,92	17,24
79,6 V + 5 W	=	12,94	13,18
76 W + 4 X + Y + 60 Z	=	12,82	13,07
19 W + 96 X + 16 Y + 40 Z	=	5,86	5,97
83 Y	=	4,36	2,55

En fixant le pourcentage volumique d'actibond à 5 ($Z = 5 \%$), la résolution du système conduit alors à :

% volumique		Andreasen	Dinger & Funk
S	=	31,63	32,23
T	=	15,47	15,76
U	=	13,77	14,03
V	=	15,45	15,73
W	=	12,82	13,16
X	=	0,61	1,02
Y	=	5,25	3,07
Z	=	5	5

La limite de ce système est qu'il "raisonne" en pourcentages volumiques, or, dans la pratique, nous utilisons les pourcentages massiques. Pour transcrire donc les pourcentages volumiques en pourcentages massiques, il faut connaître la densité vraie de toutes les matières premières.

Le Tableau 1 de l'annexe A récapitule les caractéristiques de toutes les matières premières utilisées (pureté, taille, densité vraie).

Les densités vraies ont toutes été mesurées par pycnométrie selon la norme ASTM C 135-96.

En passant aux pourcentages massiques, nous obtenons alors pour les 2 approches:

% massique		Andreasen	Dinger & Funk
S	=	31,46	32,15
T	=	15,39	15,72
U	=	13,7	14
V	=	15,37	15,69
W	=	12,86	13,24
X	=	0,72	1,2
Y	=	6,07	3,56
Z	=	4,43	4,44

Toutes les compositions de béton utilisées dans notre étude ont été calculées selon cette procédure.

3. Le coulage des bétons:

Tous les bétons réalisés pour notre étude ainsi que tous les essais réalisés en vue d'optimiser la distribution granulométrique et minimiser la quantité d'eau de gâchage ont suivi la même procédure qui obéit aux normes ASTM C 860-91 et C 862-91:

- pesée des matières sèches
- mélange en sec durant une minute
- ajout de la quantité d'eau
- mélange durant 2 minutes
- contrôle de la rhéologie du béton
- ajustement si nécessaire
- mélange durant 1 min 30 s
- contrôle à nouveau jusqu'à optimisation
- coulage dans le moule
- vibration du moule
- prise et durcissement dans le moule pendant 24 heures à température ambiante et humidité de la pièce
- démoulage et mise à l'étude à 110 °C pendant 24 heures

En outre, quelques remarques importantes sont à mentionner concernant la mise en œuvre des bétons.

a) Tout d'abord l'importance du remplissage des mélangeurs. Deux mélangeurs de type HOBART étaient à notre disposition: un mélangeur d'une contenance d'environ 40 litres et un autre mélangeur d'une contenance d'environ 3,5 litres.

Il faut, en effet, remplir de façon convenable les cuves des mélangeurs de façon à obtenir un produit final très homogène, notamment placer les fines particules dans le fond et les grosses particules sur le dessus. Les mélanges à sec préparés dans les mélangeurs doivent occuper au moins 50 % du volume des cuves et ce quelle que soit la capacité des mélangeurs. En effet, si le volume de la charge est inférieur à 50 % de la capacité de la cuve, de plus grandes variations dans la demande en eau sont constatées car, en effet, plus le volume de la charge diminue et plus la demande en eau pour mouiller la surface de la cuve varie rapidement. En d'autres termes, plus le volume de la charge augmente et plus l'augmentation de surface de cuve à couvrir est faible. Ainsi donc, le poids des mélanges utilisé dans chacun des mélangeurs a été gardé constant d'un essai à l'autre afin de s'affranchir de l'effet occasionné par le rapport [surface de la cuve / volume de la charge] dû à la géométrie de la cuve.

b) Il faut remarquer également que l'eau utilisée est de l'eau distillée qui provient d'une réserve placée à la température de la pièce, ceci afin de prévenir d'éventuelles variations de température de l'eau. À noter aussi que les adjuvants employés ont été préalablement dilués dans l'eau, ceci afin d'assurer la plus grande efficacité jouée par ces additifs. La détermination de la concentration des différents additifs a été réalisée expérimentalement et sera décrite plus loin dans ce rapport.

c) Le contrôle de la rhéologie du mélange est également important et délicate. Par cette opération, on cherche à savoir si le béton est apte au coulage en estimant sa plasticité et ses caractéristiques rhéologiques. La quantité optimale d'eau est la quantité minimale d'eau qu'il faut ajouter aux matières sèches pour que les propriétés rhéologiques du béton permettent le coulage, que l'ouvrabilité soit bonne et qu'il n'y ait pas de sédimentation des grosses particules de la charge. L'une des méthodes utilisées pour le contrôle de la rhéologie est le "ball-in-hand test". Elle consiste à prendre une poignée de béton dans la main, d'en faire une boule pas trop tassée, de la lancer en l'air à une hauteur d'environ 30 centimètres, de la rattraper dans les mains avec les doigts écartés pour finalement juger de la tenue du béton:

- si la boule obtenue reste compacte dans la main, la quantité d'eau est suffisante
- si le béton coule entre les doigts, il y a trop d'eau à cause de l'excès d'eau de gâchage.

Il est inapte au coulage car lors de la vibration du moule, il y aura sédimentation de grosses particules et le produit sera hétérogène.

- si la boule obtenue se craquelle, le béton est trop sec et il faut ajouter de l'eau.

Mais cette apparente sécheresse n'est pas obligatoirement due à un manque d'eau, une trop faible teneur en fines ou une prise trop rapide peuvent aussi l'expliquer.

Le "ball-in-hand" test est toutefois subjectif et une autre méthode est préférée à la première, il s'agit du test du cône. Cette méthode est jugée plus fiable mais permet uniquement de trouver des valeurs comparatives concernant la rhéologie des bétons.

Par cette méthode, l'ouvrabilité et la fluidité sont déterminées en mesurant des diamètres moyens issus de l'étalement que connaît un cône de béton soumis à son propre poids sur une table vibrante. Plus l'étalement est grand et plus le béton est réputé fluide. L'essai consiste à remplir un excès du béton à étudier dans un cône placé au centre d'une cible sur la table vibrante. La table est ensuite vibrée quelques secondes afin que le béton remplisse bien le moule et que la majeure partie de l'air emprisonné s'évacue. L'excès est ensuite retiré et la table de nouveau vibrée quelques secondes afin d'obtenir une surface plane et régulière du béton. On effectue ensuite une rotation du cône pour que le béton n'adhère pas à la table et sur le cône. La table est revibrée de nouveau, le cône retiré verticalement pour que finalement le béton s'échoue et s'étale sous l'effet des vibrations. Si le béton forme une galette approximativement circulaire et sans ségrégation, l'essai est valable. La moyenne des mesures du diamètre de la galette dans deux directions perpendiculaires à partir du centre de la cible définit la fluidité du béton. Avec cette méthode, l'erreur de mesure est de $\pm 2,5$ mm. Le temps de vibration entre le retrait du cône et la fin du test lorsque le béton est cessé d'être vibré est de 30 secondes. Toutefois, nous verrons plus loin que nos premiers essais nécessitaient des temps relativement plus longs (2 minutes) afin d'obtenir des valeurs comparatives.

d) Enfin le coulage à proprement dit des bétons dans le moule.

Le coulage des bétons dans le moule doit s'effectuer en gardant dans l'esprit plusieurs vecteurs:

- remplir le plus facilement et le plus rapidement possible le moule
- obtenir, après la mise en place, la compacité optimale (le minimum de vide), afin d'obtenir après durcissement la plus forte résistance mécanique et la meilleure durabilité
- conserver en tout point la même homogénéité

La vibration du moule trouve là son importance. La vibration "liquéfie" le béton et permet son tassement. La teneur en air est diminuée, le béton atteint un maximum de densité, de compacité, tout en remplissant le moule qui le contient; les propriétés mécaniques sont, par conséquent, améliorées.

La vibration agit en diminuant ou en annulant les frottements:

- le frottement interne du béton dû aux multiples contacts des grains entre eux;
ces contacts s'annuleront momentanément lors de la vibration, permettant aux grains de bouger, de prendre leur place et de se tasser;
- le frottement du béton sur les parois du moule.

La vibration permet donc d'augmenter la densité du béton mais si elle est mal appliquée, elle peut aboutir à des malfaçons importantes (hétérogénéité, défauts de surface,...). La vibration dépend en particulier de la plasticité du béton. Un béton trop sec ou au contraire trop humide est difficile à vibrer. Un excès de vibration peut provoquer aussi de la ségrégation du fait des densités différentes entre la matrice et les granulats. Ainsi donc, le temps de vibration est très important. Pour nos bétons, un temps de vibration de 5 minutes a été jugé suffisant pour couler correctement le béton sans rencontrer d'importants

phénomènes de ségrégation. Le temps précédemment fixé a été établi en opérant avec une fréquence de vibration de 60 Hz et une amplitude de 0,5 mm.

Après l'étape de coulage viennent ensuite la prise et le durcissement dans le moule pendant 24 heures à température ambiante et humidité de la pièce (Cf. chapitre III section 1.3). Le démoulage a lieu ensuite et les barreaux issus du moule sont séchés à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures. Le moule permet d'obtenir trois éprouvettes de 160 mm de longueur, 40 mm de largeur et 40 mm de hauteur qui pourront servir à déterminer les caractéristiques mécaniques après séchage.

4. Le choix des caractérisations:

Les premiers éléments permettant de caractériser les produits sont obtenus dès le coulage. En effet, le dégazage, l'étalement du béton, le temps de prise sont autant de facteurs qui nous donnent une indication sur la qualité du béton et son aptitude au coulage.

Le temps de prise est le temps au bout duquel le produit n'est plus déformable; où il n'est plus possible, par exemple, d'y faire une empreinte à l'aide du doigt. Il est mesuré à partir du moment où l'eau de gâchage est ajoutée dans le malaxeur.

Les autres éléments qui permettent de caractériser les produits viennent après le démoulage et le séchage des bétons. Dans notre étude, nous nous limiterons aux propriétés mécaniques dites "à froid", ce sont les mesures de porosité apparente et de densité apparente spécifique en ce qui concerne les caractéristiques physiques et les mesures de module d'Young et de module de rupture pour les propriétés mécaniques.

• Les mesures de la porosité apparente et de la densité apparente spécifique obéissent à la norme ASTM C 20-92 et sont basées sur la détermination de la poussée d'Archimède exercée par l'eau sur un échantillon placé dans un liquide. Les échantillons testés sont des parallélépipèdes découpés dans les éprouvettes et de masse sèche m_{sec} mesurée après le séchage à l'étude pendant 24 heures à 110 °C. Les échantillons sont ensuite mis à bouillir pendant 2 heures puis laissés refroidis dans l'eau. Une fois que la température est revenue à l'ambiante et après avoir conservé les échantillons immergés dans l'eau pendant un temps minimum de 12 heures, on peut alors mesurer la masse immergée m_{imm} et la masse saturée m_{sat} .

La densité apparente spécifique et la porosité apparente sont alors définies respectivement par les expressions:

$$\rho = [m_{\text{sec}} / (m_{\text{sec}} - m_{\text{imm}})] * d_1 \quad (\text{en g/cm}^3)$$

m_{sec} : masse en sec (en g)

m_{sat} : masse saturée par le liquide (en g)

m_{imm} : masse immergée dans le liquide (en g)

d_1 représente la densité du liquide utilisé pour saturer l'échantillon

(ici l'eau: $d_1 \cong 1 \text{ g/cm}^3$ à 25 °C).

$$P_{app} = [(m_{sat} - m_{sec}) / (m_{sat} - m_{imm})] * (d_1/d_2)$$

d_2 représente la densité du liquide dans lequel l'échantillon a été immergé
(ici l'eau: $d_2 \cong 1 \text{ g/cm}^3$ à 25°C).

• La technique permettant de mesurer le module de rupture est la flexion trois points. Le montage trois points employé permet de tester directement les éprouvettes issues des moules sans réaliser d'usinage (Figure 3.7). Les dimensions des éprouvettes sont les suivantes :

$$l = 160 \text{ mm}$$

$$b = 40 \text{ mm}$$

$$h = 40 \text{ mm}$$

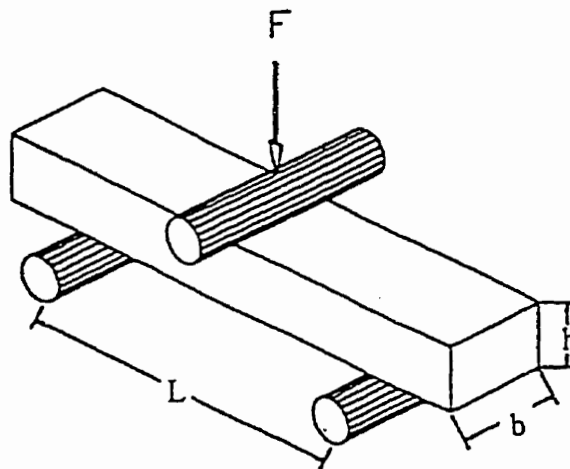


Figure 3.7: Montage de flexion 3 points

Le module de rupture défini par la flexion trois points est calculé à partir de la formule:

$$MDR = (3FL / 2bh^2) \quad (\text{en MPa})$$

F est la charge en N

L est la distance entre les appuis, $L = 132$ mm

b est la largeur (mm) de l'éprouvette

h est la hauteur (mm) de l'éprouvette

La machine utilisée est une INSTRON avec une cellule de force telle que: $1 \text{ mV} = 24,33 \text{ N}$.

La vitesse de traverse utilisée pour les essais est de $0,5 \text{ mm/min}$.

- La mesure du module d'Young est quant à elle déterminée par la technique de détermination de la vitesse de propagation des ultrasons et l'équipement utilisé s'appelle le V-meter.

La technique de mesure de la vitesse de propagation des ultrasons est la plus connue: elle est basée sur le principe de la mesure du temps de passage d'une onde ultrasonore de fréquence adaptée au matériau à tester émise par un émetteur appliqué sur une face de la pièce à tester, et reçue par un récepteur placé sur la face opposée, théoriquement parallèle, à la précédente. Le temps ainsi mesuré est lié à la nature et à la texture du produit et permet, si on le souhaite, de définir le module d'élasticité par la formule:

$$E' = V^2 * \rho * [(1+\mu) * (1-2\mu)] / (1-\mu)$$

On a donc une relation entre:

E' , ρ , V , μ avec

μ : coefficient de Poisson

E' : module d'élasticité (en GPa)

ρ : densité apparente spécifique (g/dm^3)

V : vitesse de propagation (m/s)

$$V = l / t$$

l : longueur de l'échantillon (en m)

t : temps de propagation (en s)

En première approximation, on utilisera la formule simplifiée:

$$E' = V^2 * \rho$$

Pour que la méthode soit précise, il faut que les éprouvettes aient une certaine dimension, laquelle est reliée à la vitesse de propagation (V en m/s) et à la fréquence du pulse (f en Hz). La distance latérale doit être plus grande que la longueur d'onde du pulse λ avec

$$\lambda = V/f$$

Le choix de la fréquence de travail est important. Une fréquence trop élevée (faible longueur d'onde) peut causer une atténuation sévère alors qu'une fréquence trop faible (grande longueur d'onde) peut entraîner une sous-estimation de l'effet des défauts de petite taille, et nécessite de plus gros échantillons.

Les dimensions des échantillons sont les mêmes que celles déterminées pour le montage de flexion trois points, à savoir :

$$l = 160 \text{ mm}$$

$$b = 40 \text{ mm}$$

$$h = 40 \text{ mm}$$

et la fréquence des transducteurs utilisés (émetteur et récepteur) est de 150 kHz.

5. Les tests de mouillabilité :

Comme nous l'avons mentionné à la section 1.4.2.2 de ce chapitre, plusieurs agents mouillants ont été retenus: le vanisperse, le glydol N 109 et la fabutit G 156. Afin d'affiner la sélection, des mesures comparatives d'angles de mouillage ont été réalisées à partir de plusieurs tests de mouillabilité (pour chaque agent mouillant avec des concentrations différentes) effectués sur des pastilles pressées de paillettes de graphite. Les tests se réfèrent aux normes ASTM D 725-95 et D 724-94. La mouillabilité d'un liquide sur un substrat solide dépend, du moins en partie, des relations qui existent entre l'énergie de surface (tension) du liquide et l'énergie de surface du substrat. Lorsque solide et liquide sont présents, nous devons considérer, en effet, trois tensions: la tension propre au solide, celle du liquide et la tension interfaciale solide-liquide. En effet, de la même façon que les surfaces libres et les jonctions entre deux grains du même matériau ont une tension associée, les interfaces entre deux phases (solide-solide, liquide-liquide, solide-liquide, solide-vapeur, liquide-vapeur) sont caractérisées par une tension interfaciale correspondante.

Cette tension interfaciale est toujours inférieure à la somme des tensions superficielles séparées des deux phases parce qu'il y a toujours une certaine énergie d'attraction entre les phases. La relation entre les tensions superficielles et interfaciales détermine dans une large mesure le comportement à la mouillabilité d'une surface solide par un liquide.

Si nous considérons la configuration stable d'un liquide placé sur une surface solide, la forme d'équilibre sera conforme au minimum total d'énergie superficielle et interfaciale pour tous les joints de phase présents.

Si par exemple, la tension interfaciale solide-liquide (γ_{SL}) est forte, le liquide tend à prendre une forme sphérique ayant une petite surface interfaciale comme le montre la Figure 3.8.a.

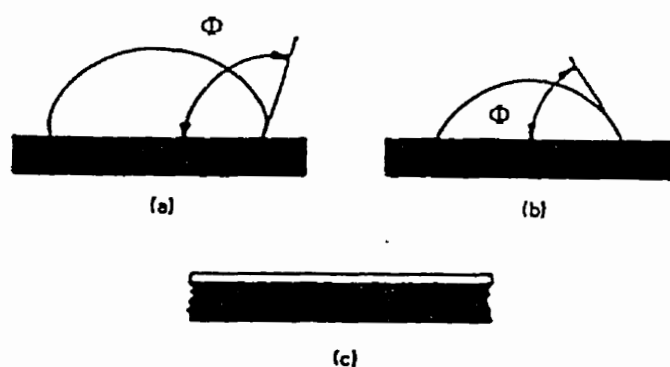


Figure 3.8: Schématisation de (a) la non-mouillabilité ($\Phi > 90^\circ$),

de (b) la mouillabilité ($\Phi < 90^\circ$)

et (c) de l'étalement d'un liquide sur un solide ($\Phi = 0$)

L'angle entre la surface solide et la tangente à la surface du liquide au point de contact, c'est-à-dire l'angle de contact, peut varier entre 0 et 180° . Cet angle spécifie les conditions d'équilibre mécanique entre les tensions en accord avec la relation:

$$\gamma_{LV} \cos\Phi = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Nous pouvons définir $\Phi = 90^\circ$ comme la limite entre la "mouillabilité" et la "non-mouillabilité".

Le test en lui-même consiste à déposer délicatement une goutte de liquide étudié sur la surface plane d'une pastille pressée de paillettes de graphite et à mesurer l'angle de contact à partir d'une représentation photographique de l'essai.

Afin de s'assurer de la validité du test, les pastilles de graphite ont toutes été obtenues de la même façon. 5 g de paillettes de graphite pressés à 10000 lbs à l'aide d'une presse hydraulique nous ont permis d'obtenir des pastilles circulaires de même texture d'environ 1 cm de hauteur. Les pastilles utilisées pour le test ont été soigneusement sélectionnées de façon à ce que leurs surfaces ne présentent aucun défaut ni de contamination extérieure d'une quelconque nature. La goutte déposée sur la pastille provient d'une microseringue qui donne raisonnablement le même volume à chaque dépôt.

Des essais préliminaires nous ont montré une évolution dans le temps de la mouillabilité.

Ainsi donc, à partir de ces essais, un temps a été convenablement fixé à 1 minute au bout duquel, une photo de l'ensemble est réalisée.

Le montage photographique a été réalisé de façon à ce que l'objectif de la caméra soit exactement perpendiculaire à la ligne d'horizon que forme la surface de la pastille.

Nous avons reproduit chaque test deux fois (soit 2 photos par test) afin de juger de la reproductibilité du test et d'avoir une valeur moyenne d'angle sur 2 essais.

De plus, chaque photo nous permet d'avoir deux valeurs d'angle (valeur de l'angle à gauche et à droite de la goutte), soit un total de 4 valeurs d'angle pour chaque test de 2 essais.

6. Les tests de viscosité :

Une étude détaillée de la viscosité a été réalisée sur les fines de la matrice (A 12, XA 45, BMF) en réalisant plusieurs barbotines de concentration différente en additifs (défloculants, retardateurs, accélérateurs) afin de trouver, comme nous le verrons dans le chapitre IV, les concentrations optimales qui donnent la meilleure dispersion et donc la viscosité la plus faible.

Pour ce faire, chaque barbotine a été réalisée en préparant un mélange d'eau et de poudre à étudier avec un rapport massique eau/poudre de 37/63.

Le viscosimètre utilisé pour l'étude est un viscosimètre VT500 de la compagnie HAAKE. C'est un appareil de type "cylindre" rotatif à vitesse variable.

Avec la configuration du système de mesure utilisée par cet appareil, la vitesse utilisée (en RPM) détermine le gradient de vitesse (en s^{-1}) appelé aussi taux de cisaillement selon la formule $D' = (M * w) / 1000$, w étant la vitesse en RPM et M un facteur dépendant de la configuration de l'appareil. Pour notre configuration, $M = 2340$. L'appareil mesure alors le couple nécessaire (en $N \cdot cm$) pour maintenir la vitesse sélectionnée. Les données relatives aux configurations du système de mesure sont gardées en mémoire dans l'appareil. L'appareil effectue les calculs nécessaires et affiche la mesure de viscosité en $mPa \cdot s$. Il affiche ainsi tour à tour la vitesse (en RPM), le gradient de vitesse (en s^{-1}), le couple (en $N \cdot cm$) et la viscosité (en $mPa \cdot s$). L'appareil permet de diminuer ou d'augmenter la vitesse d'un ou plusieurs niveaux et à chaque niveau correspond un gradient de vitesse (en s^{-1}). Le Tableau 3.5 suivant montre la correspondance entre les niveaux de vitesse et les gradients de vitesse selon la configuration choisie.

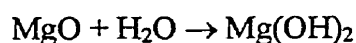
Tableau 3.5: Correspondance entre les niveaux et les gradients de vitesse

Niveau de vitesse	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gradient de vitesse (1/s)	11,7	19,42	32,53	54,29	106	150,9	252,3	420,3	701,3	1169

Pour chacune des barbotines, des mesures de viscosité ont été effectuées en augmentant graduellement le niveau de vitesse jusqu'à sa valeur maximale puis en descendant jusqu'à sa valeur la plus faible. Le niveau de vitesse est changé toutes les minutes juste après avoir noté la valeur de la viscosité. Les mesures de viscosité prises en fonction du gradient de vitesse pour chaque barbotine sont ainsi effectuées toutes les minutes afin de s'affranchir du facteur temps dont dépend parfois le comportement rhéologique de certaines barbotines. Nous ne chercherons pas à étudier le comportement rhéologique des barbotines mais uniquement à dégager la concentration optimale en additifs à choisir pour un type de fine donné de façon à avoir la plus grande dispersion.

Pour disperser les fines d'alumine (XA 45, A 12), seul le darvan (bien connu des céramistes) a été testé.

Par contre, connaissant la susceptibilité de la magnésie à s'hydrater, plusieurs additifs ont été testés en vue de prévenir au maximum de cette hydratation nuisible à la bonne dispersion des fines de magnésie; l'hydratation augmentant, en effet, considérablement la viscosité. L'hydratation des fines de magnésie peut s'expliquer par la dissolution dans l'eau des ions Mg^{2+} provenant de l'oxyde de magnésium et la précipitation d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, l'équation chimique globale correspondant à cette réaction étant la suivante:



7. Les tests de corrosion:

Le test utilisé pour étudier la résistance à la corrosion de nos bétons est celui du four rotatif incliné. Ce montage rassemble plusieurs caractéristiques intéressantes et se rapproche beaucoup des conditions rencontrées dans la réalité industrielle. C'est un test dynamique qui permet un lessivage continu des échantillons, accompagné d'un cycle d'exposition scorie-atmosphère. De plus grâce à l'agitation continue du bain, on accélère la diffusion des produits de réaction, scorie-réfractaire.

Par une alimentation périodique et un écoulement continu, la scorie est continuellement conservée à son maximum d'agressivité. On retrouve dans chaque échantillon, un gradient thermique, comparable au gradient industriel, qui régit l'épaisseur de la zone de pénétration de la scorie dans le réfractaire.

L'utilisation du four rotatif incliné pour étudier la résistance à la corrosion des matériaux réfractaires est maintenant devenue très courante et le montage expérimental a initialement été élaboré pour mesurer le comportement de réfractaires industriels face à l'attaque chimique par des scories d'aciérage [30].

7.1. Description générale du four:

La Figure 3.9 montre la forme générale du four de corrosion utilisé pour effectuer les tests. La coquille externe du four est un cylindre de 37,5 cm de long et de 18 cm de diamètre, fermé à ses extrémités par des plaques annulaires.

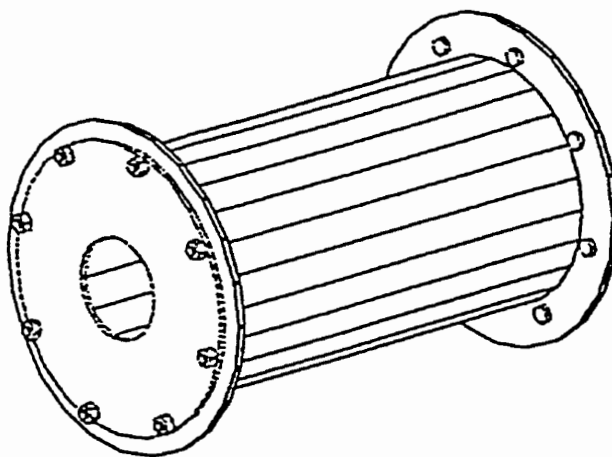


Figure 3.9: Four de corrosion

Le four, en acier doux, est maintenu latéralement par quatre rouleaux et entraîné par une chaîne actionnée par un moteur électrique. Le four est incliné d'un angle de 4° par rapport à l'horizontal et l'ensemble est fixé à une structure mobile qui permet la vidange complète du four à la fin de chaque essai. La source de chaleur est un chalumeau et la température est mesurée par pyrométrie optique.

Un ajustement du mélange des gaz d'oxygène et de méthyl acétylène à la sortie du chalumeau permet d'atteindre une température maximale de flamme d'environ 1600 °C.

7.2. La préparation des échantillons:

La forme des échantillons nécessaire pour le test de corrosion au four rotatif est obtenue en coulant nos bétons dans des moules de géométrie appropriée. La forme et les dimensions de chaque éprouvette à la sortie du moule sont représentées Figure 3.10.

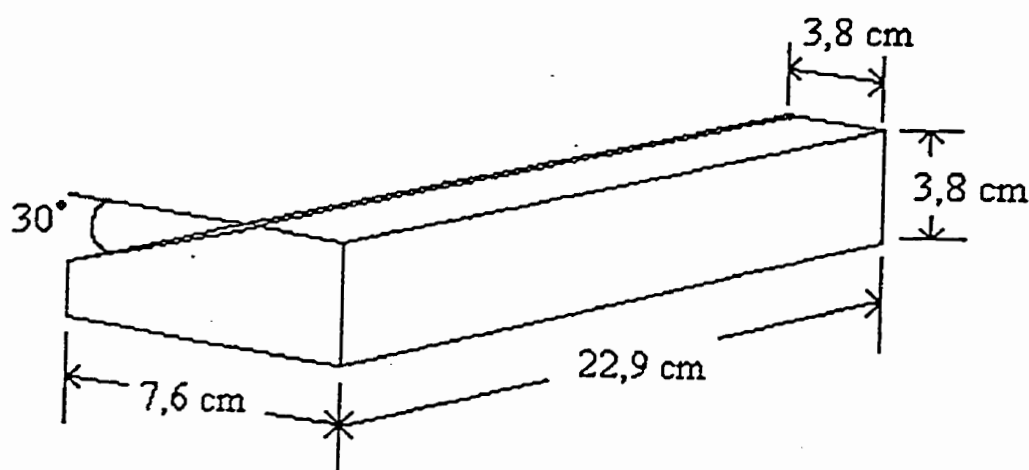


Figure 3.10: Forme et dimensions des échantillons

Six échantillons sont alors utilisés pour former un assemblage hexagonal tel que présenté Figure 3.11.

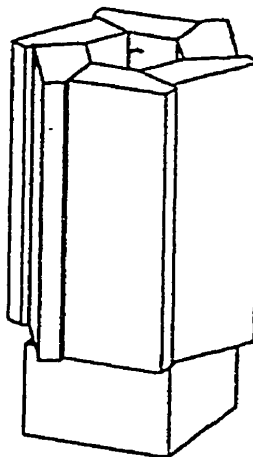


Figure 3.11: Assemblage hexagonal des échantillons

L'ensemble est placé à l'intérieur du cylindre métallique en comblant l'espace vide par de l'alumine. L'ensemble doit être bien compacté pour empêcher tout mouvement durant le test. Le décentrement du montage pourrait fausser les résultats en raison de l'asymétrie qui en résulterait suite à un ou des déplacements des briques à l'intérieur du four.

En outre, sous l'effet de la température, le garnissage s'expand. Pour éviter d'introduire une tension dans le garnissage et sur les plaques annulaires, on doit laisser un espace libre à l'extrémité en contact avec la flamme. À cette extrémité, pour éviter une fuite d'alumine, on place entre la plaque annulaire et la brique, un tampon de laine minérale qui permet l'expansion du garnissage. Le couvercle est ensuite fixé par boulons et écrous et le four

placé sur le support rotatif. Le chauffage des échantillons se fait graduellement pour éviter les chocs thermiques et la montée en température est d'environ 13 °C par minute.

7.3. L'alimentation et l'écoulement de la scorie:

Le four est alimenté en scorie fraîche à l'aide d'une cuillère d'une capacité de 200 grammes. L'alimentation se fait par l'extrémité opposée au brûleur. La première introduction a lieu lorsque la température désirée est atteinte. Ensuite deux introductions ont lieu à des intervalles de 15 minutes. Les introductions suivantes ont lieu toutes les 30 minutes jusqu'à la fin du test. La scorie est déposée au centre du four où elle se liquéfie en l'espace de deux à quatre minutes. Sur un garnissage neuf, les deux ou trois premières introductions sont presque complètement absorbées par les réfractaires alors que pour les suivantes, un bain de scorie est formé. Une fois le test terminé (d'une durée variable suivant les essais réalisés), on entame la procédure d'arrêt du four. On commence par réduire légèrement l'arrivée d'oxygène, puis on incline le four afin d'en faire sortir toute la scorie. Une fois la scorie retirée, on ferme le chalumeau puis après environ une heure, on arrête la rotation du four. Le four met alors environ dix heures à se refroidir. On retire alors le cylindre de sa base. En enlevant une des plaques annulaires, on peut retirer l'ensemble brique alumine qui glisse d'une pièce à l'extérieur du cylindre. On débarrasse les briques de l'alumine et elles sont alors prêtes à être coupées et examinées. Les briques sont découpées à l'aide d'une scie à diamant dans le sens de leur longueur (Figure 3.12).

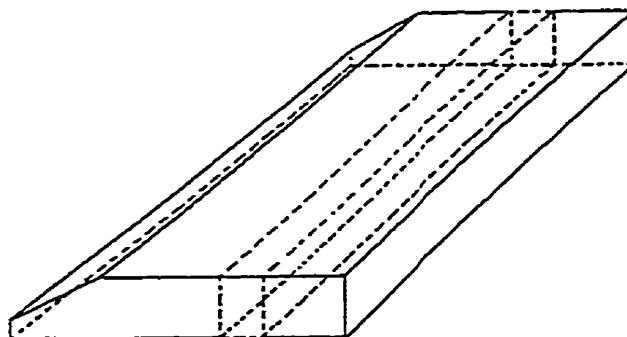


Figure 3.12: Sens de découpage des briques

7.4. La mesure des briques:

Sur chaque brique, des mesures sont effectuées tous les 2,54 cm; en comptant les extrémités, cela fait en tous dix mesures d'épaisseur par brique. L'épaisseur est donnée par la distance qui sépare la face froide et la face qui sera exposée à la scorie (Figure 3.13). Ainsi, en soustrayant à ces mesures les mesures finales (après corrosion), il sera possible de connaître le profil de corrosion dissolution de la brique.

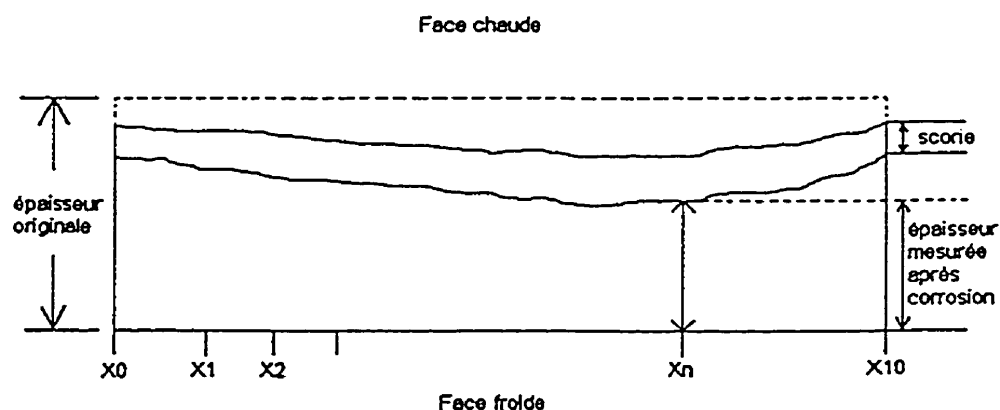


Figure 3.13: Mesure d'épaisseur des briques

Il va de soit que la méthode du four rotatif est une méthode dynamique préférable à une méthode statique car elle tient compte des mécanismes d'érosion de la scorie sur le réfractaire. Par sa rotation, notre four introduit effectivement un effet de lessivage. Nous introduisons aussi un gradient thermique dans le réfractaire entre l'intérieur et l'extérieur, même si ce gradient, à cause de la trop faible épaisseur de réfractaire disponible, n'est pas identique à celui rencontré dans l'industrie. Toutefois, le four présente le désavantage d'être très sensible à tous les changements de procédure (température, vitesse de rotation, réglage du chalumeau).

Bien que cette méthode permette de mesurer la résistance à la corrosion des réfractaires face aux scories liquides dans des conditions chimiques et thermiques proches de celles rencontrées dans l'industrie, les résultats obtenus sont à prendre avec réserve et prudence.

Chapitre IV: résultats

1. La sélection des agents mouillants:

La sélection des agents mouillants a été réalisée en utilisant la méthode décrite au chapitre III, section 5. Toutefois, avant d'effectuer les tests sur les agents mouillants en fonction de leur concentration, nous avons réalisé trois essais uniquement avec de l'eau distillée afin de déterminer l'erreur sur l'angle de contact. Ces essais utilisant uniquement de l'eau distillée nous ont alors permis d'estimer et de majorer l'erreur sur l'angle de contact à environ $\pm 5^\circ$ en tenant compte également de l'erreur sur la mesure (Tableau 4.1).

Tableau 4.1: Essais réalisés avec l'eau distillée

Côté gauche	Côté droit
78 °	79 °
80 °	81 °
85 °	85 °
Angle moyen = 81,3 °	
Écart type = 3	

Nous pouvons constater à la vue de ces résultats que le test est assez reproductible si on suppose que la goutte est symétrique par rapport à son axe vertical. Deux essais ont donc ensuite été réalisés pour chaque agent mouillant avec 4 concentrations différentes.

Le Tableau 4.2 suivant donne la concentration des solutions utilisées pour chaque agent mouillant en g/l.

Tableau 4.2: Concentrations en g/l des solutions utilisées pour chaque agent mouillant

Vanisperse	0,7	1,4	2,1	2,8
Fabutit G 156	0,7	1,4	2,1	2,8
Glydol N 109	0,025	0,05	0,075	0,1

Ces concentrations ont été fixées à partir de tests préliminaires et la raison pour laquelle elles sont exprimées en g/l et non en mol/l vient de la réticence des fournisseurs à nous donner les poids moléculaires de chacun des agents mouillants.

Le Tableau 4.3 qui suit montre la totalité des résultats.

Tableau 4.3: Valeurs des angles de mouillage

Vanisperse	0,7 g/l		1,4 g/l		2,1 g/l		2,8 g/l	
Essai 1	70 °	72 °	71 °	65 °	64 °	70 °	70 °	70 °
Essai 2	69 °	73 °	67 °	69 °	66 °	68 °	68 °	72 °
Angle moyen	71 °		68 °		67 °		70 °	
Fabutit G 156	0,7 g/l		1,4 g/l		2,1 g/l		2,8 g/l	
Essai 1	41 °	41 °	37 °	38 °	31 °	32 °	35 °	39 °
Essai 2	40 °	42 °	36 °	39 °	30 °	33	31 °	32 °
Angle moyen	41 °		37,5 °		31,5 °		34,5 °	
Glydol N 109	0,025 g/l		0,05 g/l		0,075 g/l		0,1 g/l	
Essai 1	50 °	47 °	32 °	36 °	21 °	21 °	11 °	13 °
Essai 2	43 °	41 °	29 °	26 °	21 °	18 °	12 °	12 °
Angle moyen	45,2 °		30,7 °		20,2 °		12 °	

L'annexe B présente une Figure pour chaque type d'essai réalisé.

La première constatation qu'on peut faire est que l'angle de contact ne varie pratiquement pas pour la fabutit et le vanisperse quelle que soit la concentration utilisée contrairement au glydol où l'angle de contact varie radicalement d'une concentration à l'autre.

Les valeurs d'angle obtenues avec le vanisperse sont supérieures à celles obtenues avec le glydol et la fabutit et ce quelle que soit la concentration, ce qui nous mène à éliminer cet agent mouillant de notre choix.

Le plus petit angle obtenu avec la fabutit est celui obtenu avec une concentration de 2,1 g/l. Pour des concentrations supérieures, il ne change guère et reste quasiment constant. Toutefois, cette valeur d'angle reste supérieure à celle obtenue avec le glydol pour des concentrations supérieures à 0,025 g/l. En effet, pour des concentrations supérieures à 0,025 g/l en glydol, la goutte s'étale presque complètement sur la pastille et les angles ne peuvent quasiment plus être mesurés.

De par ces constatations et en tenant compte du fait que la fabutit est difficilement soluble dans l'eau, le glydol a été l'unique agent mouillant retenu pour mouiller les paillettes de graphite incorporées dans nos bétons et présente l'avantage d'être utilisé à faible dose.

2. Le choix des additifs:

Comme nous l'avons mentionné au chapitre I section 1.4.2.1, la dispersion est sans nul doute le principal facteur responsable de la bonne ouvrabilité du béton.

Le problème qui se pose maintenant est de savoir quels sont les additifs à ajouter au béton et dans quelles proportions afin d'avoir la plus grande dispersion possible.

Dans l'étude qui suit, nous étudierons dans un premier temps la dispersion des fines de la matrice prises séparément en fonction de différents dispersants à des concentrations différentes par des mesures au viscosimètre.

Nous dégagerons alors pour chaque fine, la concentration optimale, selon l'additif choisi, qui donne la viscosité la plus faible. Ces concentrations serviront ensuite à fixer les modalités d'un plan expérimental qui nous permettra de définir dans un deuxième temps, les principaux additifs responsables de la bonne fluidité des bétons.

Finalement, par itérations successives, nous optimiserons dans un troisième temps la concentration dans le béton des additifs retenus par le plan expérimental.

2.1. Détermination des concentrations optimales en additifs:

La détermination des concentrations optimales en additifs (défloculants, retardateurs, accélérateurs) selon le type de fine a été menée en étudiant la dispersion des fines prises séparément en fonction de la concentration de ces différents additifs. L'étude a été réalisée en mesurant la viscosité de plusieurs barbotines de concentration différente en additifs comme nous l'avons souligné à la section 6 du chapitre III.

Dans le Tableau 4.4 suivant, on peut y trouver l'éventail des barbotines étudiées.

Tableau 4.4: Description des barbotines étudiées

Barbotines d'alumine calcinée (A 12)					
% Darvan	0	0,3	0,6	0,9	1,2
Barbotines d'alumine calcinée (XA 45)					
% Darvan	0	0,3	0,6	0,9	1,2
Barbotines de fines de magnésie (BMF)					
% Darvan	0	0,3	0,6	0,9	1,2
% Galoryl	0	0,4	0,7	1	1,3
% Sel de sodium d'un acide citrique	0	0,1	0,3	0,5	0,7
% Carbonate de sodium	0	0,4	0,7	1	1,3
% Hexamétaphosphate de sodium	0	0,4	0,7	1	1,3

Les pourcentages exprimés dans le tableau 4.4 sont des pourcentages massiques du poids des défloculants sur le poids total de solide (le type de fine).

Les Figures C1 à C31 en annexe C représentent la viscosité en fonction du niveau de vitesse de chaque barbotine étudiée.

Les Figures C32 à C38 regroupent les données des figures précédentes en fonction du type de fine et du dispersant utilisé.

Les Figures C39 à C45 sont les agrandissements des figures correspondantes.

Les Figures C46 à C47 représentent la viscosité en fonction du niveau de vitesse des fines de magnésie avec les concentrations optimales des différents additifs étudiés déduites des figures précédentes.

D'après les Figures C33 et C40 concernant le XA 45, il est possible d'affirmer que la concentration optimale de darvan à utiliser est de 0,3 % puisque c'est elle qui donne les viscosités les plus faibles.

Pour l'alumine A 12 (Figures C32 et C39), le choix est un peu plus difficile car pour la montée en vitesse, les courbes de viscosité avec 0,3 % et 0,6 % se chevauchent.

Par contre, à la descente en vitesse, la courbe de viscosité avec 0,3 % est en dessous de celle avec 0,6 %. La concentration optimale de darvan pour l'alumine A 12 a donc elle aussi été fixée à 0,3 %. Concernant les fines de magnésie avec le darvan (Figures C34 et C41), le choix est lui aussi difficile car toutes les courbes de viscosité sont très resserrées.

Par contre, on peut constater que la courbe de viscosité avec 0,9 % de darvan obtenue en augmentant le niveau de vitesse se détache des autres courbes et présente les viscosités les plus faibles.

Le pourcentage optimal de darvan retenu pour les fines de magnésie sera donc de 0,9 %.

Avec le galoryl, le choix est encore plus complexe et il est difficile de déduire une concentration optimale d'après les Figures C35 et C42.

La concentration optimale de galoryl pour les fines de magnésie sera donc choisie arbitrairement à 0,4 % pour la deuxième partie de cette étude.

Le même problème se pose avec l'acide citrique monosodique (Figures C36 et C43) et le pourcentage optimal sera lui pris arbitrairement à 0,5 %.

Avec le carbonate de sodium, un pourcentage de 0,4 % donne la courbe de viscosité la plus faible (Figures C37 et C44) mais là encore, de faibles différences sont constatées.

Le choix est beaucoup plus clair avec l'hexamétaphosphate de sodium (Figures C38 et C45). Que ce soit pour la montée ou pour la descente en vitesse, la courbe de viscosité obtenue avec 0,4 % d'hexamétaphosphate de sodium se distingue bien des autres courbes. Un pourcentage de 0,4 % est alors préférable pour prévenir au mieux de l'hydratation de la magnésie et donner la viscosité la plus faible.

Les Figures C46 et C47 rassemblent les courbes de viscosité en fonction du niveau de vitesse obtenues avec les pourcentages optimaux en additifs choisis pour prévenir de l'hydratation des fines de magnésie.

Ce qui ressort de ce résultat est que l'hexamétaphosphate de sodium avec un pourcentage optimal de 0,4 % est l'additif qui prévient le mieux de la formation d'hydrates de magnésium, et qui donne par conséquent les viscosités les plus faibles avec les fines de magnésie.

Ce qui rejoint fortement les résultats de Kyonden, Hamazaki, Nakamura et Kaneshige [31] qui suggèrent l'utilisation d'un traitement de surface par un composé de type phosphate pour prévenir de l'hydratation de la magnésie.

D'après leurs résultats, l'hydratation de la magnésie peut être prévenue par la formation d'un composé à liaison ionique en surface des grains de magnésie, ce composé provenant de la capture d'un ion Mg^{2+} par une molécule de polyphosphate de sodium.

À partir donc de mesures de viscosité, le premier point de cette étude nous a permis de juger de l'effet séparé des différents additifs en fonction de leur concentration sur chaque fine de la matrice.

Toutefois, la réalité est toute autre dans les bétons. En effet, les additifs n'ont pas le même effet sur les fines de la matrice prises séparément que sur les fines prises ensemble et mélangées au béton. Il faut de plus tenir compte des interactions entre les additifs et des interactions entre les fines de la matrice.

C'est donc dans ce contexte que se situe le deuxième point de cette étude.

Le premier point nous a par contre permis de définir une concentration optimale pour chacun des additifs dont nous allons maintenant étudier l'efficacité sur la fluidité des bétons en utilisant des "compositions réelles" (agréats et matrice).

2.2. Les principaux adjuvants responsables de la fluidité des bétons:

Un additif est jugé efficace s'il contribue à augmenter la fluidité du béton.

Pour juger de l'efficacité de chacun de nos additifs présélectionnés (glydol, galoryl, sel de sodium d'un acide citrique, darvan, carbonate de sodium, hexamétaphosphate de sodium) sur la fluidité des bétons, nous nous sommes tout d'abord fixés une composition de béton en prenant $n = 0,37$; $D_1 = 4,75$ mm, $D_s = 0,1\mu\text{m}$ et en utilisant l'approche de Dinger & Funk. Le calcul de cette composition a été élaboré selon le même principe que celui énoncé au chapitre III, section 2, mais cette fois-ci en ajoutant 8 % en volume de graphite (150-300 μm). En tenant compte alors de la distribution granulométrique du graphite (Tableau 4.5),

Tableau 4.5: Distribution granulométrique du graphite (150-300 μm)

Fraction granulométrique en μm	0,1-1	1-10	10-90	90-300	300-850	850-1700	1700-4750
% volumique	0	0	1,9	92,9	5,2	0	0

et en posant G comme le pourcentage volumique de graphite, le système d'équation devient:

$$100 S = 32,23$$

$$100 T = 15,76$$

$$5,2 G + 100 U + 20,4 V = 17,24$$

$$92,9 G + 79,6 V + 5 W = 13,18$$

$$1,9 G + 76 W + 4X + Y + 60 Z = 13,07$$

$$19 W + 96 X + 16 Y + 40 Z = 5,97$$

$$83 Y = 2,55$$

Avec $Z = 5 \%$ et $G = 8 \%$, la résolution du système conduit à la composition en pourcentages volumiques du Tableau 4.6.

Tableau 4.6: Composition en pourcentages volumiques pour $n=0,37$ avec graphite

% volumique	Dinger & Funk
G	8
S	32,23
T	15,76
U	15,52
V	6,41
W	12,95
X	1,06
Y	3,07
Z	5

À ce niveau, la densité vraie du graphite doit être connue afin de transcrire les pourcentages volumiques en pourcentages massiques.

Celle-ci a été déterminée par pycnométrie dans le méthanol.

Le méthanol a été préféré à l'eau pour garantir une mouillabilité complète des paillettes de graphite dans le pycnomètre.

La valeur de densité vraie qui a été obtenue pour le graphite est de $2,26 \text{ g/cm}^3$.

On peut dès lors écrire la composition en pourcentages massiques (Tableau 4.7).

Tableau 4.7: Composition en pourcentages massiques pour $n=0,37$ avec graphite

% massique	Dinger & Funk
G	5,48
S	33,02
T	16,15
U	15,9
V	6,57
W	13,38
X	1,28
Y	3,66
Z	4,56

C'est cette composition qui a donc été prise pour étudier la fluidité en fonction des différents additifs avec un pourcentage d'eau de gâchage fixé à 8 %.

La fluidité, quant à elle, a été évaluée par le test du cône (chapitre III section 3).

Toutefois, la composition précédente n'étant pas optimisée, le temps de vibration pour effectuer le test a été fixé à 2 minutes afin d'obtenir des diamètres raisonnables et des résultats comparables.

Si on veut maintenant étudier l'efficacité de chacun des additifs sur la fluidité du béton de la composition précédente, cela revient à leur attribuer chacun deux modalités (présence ou non de l'additif). Pour six facteurs (additifs) à deux modalités, cela fait $2^6 = 64$ essais à réaliser.

Le nombre excessif d'essais nous a mené à réaliser un plan d'expérience fractionnaire de 16 essais à 6 facteurs (Tableau 4.8). Ce plan d'expérience fractionnaire de 16 essais à 6 facteurs a été déterminé à partir des principes véhiculés dans la planification et l'analyse statistique d'expériences industrielles [32].

Tableau 4.8: Plan fractionnaire de 16 essais à 6 facteurs

Contrastes	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L	N	O
Effets principaux	A	B		D			G	H				N	
Interactions			-AB -DG		-AD -BG	-AG -BD -HN			-AH -GN	-BH -DN	-BN -DH		-AN -GH

La détermination des facteurs et leurs modalités est donnée dans le Tableau 4.9 qui suit:

Tableau 4.9: Détermination des facteurs et des modalités

Facteurs	Description	Modalité	
		–	+
A	Galoryl	0 %	0,05 %
B	Darvan	0 %	0,05 %
D	Glydol	0 %	$3,75 \cdot 10^{-4} \%$
G	Sel de sodium d'un acide citrique	0 %	0,07 %
H	Hexamétaphosphate de sodium	0 %	0,05 %
N	Carbonate de sodium	0 %	0,03 %

Les concentrations en additifs exprimées dans le Tableau 4.9 sont les concentrations optimales déduites de l'étude précédente sur les fines de la matrice ramenées en pourcentages massiques par rapport au poids total de béton excepté pour le glydol pour lequel la concentration a été calculée en tenant compte du fait que dans les 8 % d'eau de gâchage, 5 % étaient constitués d'une solution de glydol à 0,075 g/l.

Ce qui donne un pourcentage massique de $3,75 \cdot 10^{-4} \%$ par rapport au poids total du béton.

Le plan fractionnaire décrit ci-dessus est un plan de résolution IV, c'est-à-dire qu'il sépare les effets principaux (facteurs) et les chaînes d'interaction (interactions entre les facteurs).

Les résultats expérimentaux et de design suivi sont consignés dans le Tableau 1 en annexe D.

Pour chaque facteur principal et pour chaque chaîne d'interaction, on calcule les contrastes (C), les effets (E), et les demi-effets (B).

Les contrastes, les effets et les demi-effets sont calculés respectivement à partir des formules:

$$C = \sum \alpha_j * Y_j \quad (\text{pour } j = 1 \text{ à } 16)$$

où Y_j est la variable de réponse (la fluidité identifiée par un diamètre moyen en mm)

et α_j , la modalité ± 1 .

$$E = C / \sum \alpha_j (\alpha_j > 0) \quad \text{et} \quad B = E/2$$

Ces données nous sont nécessaires pour dresser ensuite le tableau d'analyse de la variance associé aux résultats du plan expérimental.

L'analyse de la variance est présentée dans le Tableau 4.10 qui suit :

Tableau 4.10: Tableau d'analyse de la variance

Sources	Demi-effet (B)	SC	DDL	CM	Rang	Variation expliquée (%)
A	10,47	1753,52	1	1753,52	2	18,1
B	3,78	228,77	1	228,77	9	2,3
-(AB+DG)	2,47	97,52	1	97,52	11	1
D	7,97	1016,02	1	1016,02	5	10,5
-(AD+BG)	-1,47	34,52	1	34,52	12	0,4
-(AG+BD+HN)	9,6	1472,64	1	1472,64	4	15,2
G	11,65	2173,89	1	2173,89	1	22,4
H	4,4	310,64	1	310,64	8	3,2
-(AH+GN)	4,97	395,02	1	395,02	7	4,1
-(BH+DN)	-0,22	0,77	1	0,77	13	0,08
-(BN+DH)	3,34	178,89	1	178,89	10	1,8
N	-5,65	511,89	1	511,89	6	5,2
-(AN+GH)	9,78	1530,77	1	1530,77	3	15,8
TOTAL		9704,86				

La somme des carrés (SC) associée à un contraste est établie selon l'expression:

$$SC = q \cdot C^2 / \sum \alpha_j^2 \quad \text{avec } q=1$$

et le carré moyen associé selon:

$$CM = SC / DDL$$

où, pour chaque contraste, le degré de liberté (DDL) associé est égal à 1.

Le tableau d'analyse de la variance montre que les facteurs G (sel de sodium d'un acide citrique), A (galoryl) et D (glydol) expliquent plus de 50 % des résultats.

De même, le diagramme d'éboulement (Figure 1 en annexe D), issu du tableau d'analyse de la variance et représentant la somme de carrés en fonction des contrastes dans le sens décroissant de l'importance des contrastes, montre clairement que les facteurs G, A et D sont les facteurs les plus importants qui contribuent à augmenter la variable de réponse (la fluidité du béton).

Les résultats montrent également que le facteur N (carbonate de sodium) a un effet négatif (ce qui semble logique lorsqu'on sait que le carbonate de sodium est un accélérateur de prise).

Les résultats montrent aussi que les chaînes d'interaction double (AN + GH) et triple (AG + BD + HN) ont un effet important puisqu'elles arrivent respectivement en 3^{ème} et 4^{ème} place dans l'importance des contrastes mais le signe moins en avant des chaînes d'interaction montre que ces effets sont négatifs et contribuent à diminuer la fluidité. Ceci nous renseigne donc sur le fait qu'il n'est pas conseillé d'associer certains additifs entre eux, notamment A avec N, G avec H, A avec G, B avec D et H avec N.

En ne retenant que les facteurs G, A et D, il ne nous reste plus qu'une seule interaction AG importante qui est, malheureusement, incontournable.

La combinaison = sel de sodium d'un acide citrique + glydol + galoryl

(G) (D) (A)

semble donc être la combinaison optimale qui donne la meilleure ouvrabilité au béton.

Un essai réalisé avec cette combinaison nous a confirmé cette hypothèse puisque nous avons obtenu un diamètre moyen de 262 mm bien supérieur aux résultats des essais du plan expérimental. Cette méthode nous a donc permis de déterminer une combinaison optimale en additifs qui nous a elle-même permis d'améliorer considérablement la fluidité de notre béton. Cette méthode nous a permis également de mieux comprendre les effets d'interactions entre les additifs et de corrélérer ces effets avec le comportement rhéologique des bétons.

La méthode a toutefois ses limites car elle nous donne la combinaison optimale seulement avec les modalités que nous nous sommes fixées au départ. L'étape suivante va donc être, cette fois-ci, d'optimiser dans le béton la concentration des additifs qui contribuent le plus à favoriser l'ouvrabilité à savoir le galoryl, le glydol et l'acide citrique monosodique.

2.3. L'optimisation de la concentration des additifs dans le béton:

Nous avons vu dans la section précédente que les principaux acteurs responsables de la bonne fluidité de notre béton contenant du graphite étaient le galoryl, le glydol et l'acide citrique monosodique. Nous allons donc maintenant optimiser leurs concentrations afin d'améliorer encore davantage la fluidité.

Nous allons, cependant, cette fois travailler avec un béton magnésien sans graphite dans la perspective d'étudier plus loin les conséquences de l'introduction de paillettes de graphite dans ce béton magnésien connu aux propriétés préalablement optimisées. Les constituants qui nous intéressent alors sont le galoryl et l'acide citrique monosodique puisque le glydol joue uniquement le rôle d'agent mouillant pour le graphite.

La composition avec laquelle nous allons travailler est celle calculée au chapitre III, section 2 avec $n = 0,37$, $D_I = 4,75$ mm et $D_S = 0,1$ μm suivant l'approche de Dinger & Funk. Le Tableau 4.11 rappelle cette composition:

Tableau 4.11: Composition en pourcentages massiques pour $n=0,37$
selon Dinger & Funk sans graphite

$n = 0,37$		% massique
MgO	1,7-4,75 mm	32,15
MgO	0,85-1,7 mm	15,72
MgO	0,3-0,85 mm	14
MgO	< 0,3 mm	15,69
BMF	10-90 μm	13,26
A 12	1-10 μm	1,2
XA 45	0,1-10 μm	3,56
AA 101	10-45 μm	4,44

Afin d'optimiser les concentrations de galoryl et d'acide citrique monosodique, nous avons donc pris cette unique composition pour laquelle nous avons fait varier les pourcentages massiques de galoryl et d'acide citrique monosodique par rapport au poids total de béton.

Pour chaque essai, nous avons déterminé la quantité d'eau de gâchage optimale pour maintenir, dans la mesure du possible, une coulabilité raisonnable (entre 140 et 170 mm).

Le temps de vibration pour le test du cône a cette fois-ci été fixé à 30 secondes, le béton sans graphite étant nettement plus fluide.

Pour chaque essai, nous avons également réalisé des éprouvettes à partir desquelles nous avons pu déterminer les valeurs de porosité apparente, de densité apparente, de densité absolue et de module de rupture.

Nous avons tout d'abord réalisé deux séries de trois essais chacun.

Dans la première série, seul le galoryl est ajouté au béton alors que dans la deuxième série, seul l'acide citrique monosodique est utilisé.

Les Tableaux 4.12 et 4.13 montrent les résultats en fonction du pourcentage d'additif utilisé.

Tableau 4.12: Résultats obtenus avec le galoryl seul

Galoryl (%)	0,05	0,1	0,15
Eau de gâchage (%)	9,3	8,5	9,2
Ø (mm)	118	115	110
MDR (MPa)	0,5	0,6	0,6
Porosité apparente (%)	18,8	15,5	19
Densité apparente (g/cm³)	3,25	3,31	3,25
Densité absolue (g/cm³)	2,68	2,74	2,71

Tableau 4.13: Résultats obtenus avec l'acide citrique monosodique seul

Acide citrique monosodique (%)	0,025	0,05	0,1
Eau de gâchage (%)	7,5	6,5	6
Ø (mm)	150	145	145
MDR (MPa)	0,7	1,5	3,1
Porosité apparente (%)	18,4	14,5	14,3
Densité apparente (g/cm³)	3,27	3,30	3,32
Densité absolue (g/cm³)	2,71	2,81	2,84

La première constatation qu'on puisse faire à partir de ces résultats est que l'acide citrique monosodique seul permet d'obtenir des quantités d'eau de gâchage inférieures à celles obtenues avec le galoryl seul, ce qui rejoint le résultat obtenu dans la section précédente où l'acide citrique monosodique avait été montré comme étant le facteur le plus important pour améliorer la fluidité.

Nous avons vu également que la combinaison des 2 donnait de meilleurs résultats encore, c'est pour cela que nous avons ensuite fait varier simultanément les pourcentages d'acide et de galoryl pour approcher par itérations successives les concentrations optimales.

Nous avons tout d'abord effectué une série de quatre essais en gardant le pourcentage de galoryl fixe et égal à 0,125 % et en faisant varier le pourcentage d'acide. Le Tableau 4.14 montre les essais et les résultats obtenus.

Tableau 4.14: Résultats obtenus avec le galoryl et l'acide citrique monosodique

Galoryl (%)	0,125	0,125	0,125	0,125
Acide citrique monosodique (%)	0,05	0,075	0,125	0,175
Eau de gâchage (%)	5,7	5,7	5,9	6,1
Ø (mm)	145	150	135	145
MDR (MPa)	7,8	8,5	9,2	7,5
Porosité apparente (%)	13,5	13,4	14	14,3
Densité apparente (g/cm³)	3,34	3,34	3,32	3,31
Densité absolue (g/cm³)	2,89	2,89	2,84	2,81

À la vue de ces résultats, on peut constater que pour un pourcentage de galoryl à 0,125 %, il est préférable de ne pas excéder 0,075 % en ce qui concerne le pourcentage d'acide puisque pour des pourcentages supérieurs, les quantités d'eau de gâchage augmentent sans pour autant améliorer la fluidité. Nous avons donc ensuite fixé le pourcentage d'acide à 0,075 % et fait varier le pourcentage de galoryl. Les essais et les résultats sont contenus dans le Tableau 4.15.

Tableau 4.15: Résultats obtenus avec le galoryl et l'acide citrique monosodique

(1^{ère} itération)

Acide citrique monosodique (%)	0,075	0,075	0,075	0,075
Galoryl (%)	0,1	0,15	0,175	0,225
Eau de gâchage (%)	5,7	5,7	5,7	6,3
Ø (mm)	145	150	150	155
MDR (MPa)	8,5	9,1	8,9	9,2
Porosité apparente (%)	13,4	13,1	13,9	14,4
Densité apparente (g/cm³)	3,31	3,34	3,31	3,32
Densité absolue (g/cm³)	2,88	2,9	2,84	2,82

À partir de ces résultats, nous avons fait une dernière itération en fixant le pourcentage de galoryl à 0,15 % et en faisant varier le pourcentage d'acide autour de la valeur de 0,075 %.

Le résultat précédent montre, en effet, que les meilleures propriétés sont obtenues avec des pourcentages respectifs en acide et en galoryl de 0,075 % et 0,15 %.

Les résultats des derniers essais sont consignés dans le Tableau 4.16.

Tableau 4.16: Résultats obtenus avec le galoryl et l'acide citrique monosodique

(2^{ème} itération)

Galoryl (%)	0,15	0,15
Acide citrique monosodique (%)	0,05	0,125
Eau de gâchage (%)	5,7	5,8
Ø (mm)	160	160
MDR (MPa)	8,8	8,3
Porosité apparente (%)	13,2	13,5
Densité apparente (g/cm³)	3,33	3,35
Densité absolue (g/cm³)	2,9	2,9

D'après ce dernier résultat, nous pouvons affirmer qu'avec des concentrations en galoryl et en acide citrique monosodique respectivement égales à 0,15 % et 0,05 %, nous sommes très proches des concentrations optimales puisque avec ces concentrations, nous obtenons les propriétés les plus intéressantes.

C'est ainsi donc que s'arrête ici l'étude sur le choix des additifs et l'optimisation de leurs concentrations pour nous intéresser alors à un facteur qui joue un rôle tout aussi important que la dispersion dans la bonne ouvrabilité des bétons: la distribution granulométrique.

3. L'optimisation de la distribution granulométrique:

Pour optimiser la distribution granulométrique, nous avons comparé les 2 approches: Andreasen et Dinger et Funk. Pour chaque approche, nous avons testé 5 valeurs de n (0,28; 0,29; 0,3; 0,31; 0,32), soit un total de 10 compositions. Ces valeurs de n ont été fixées après une longue période d'essais préliminaires qui nous ont permis de constater que les meilleurs résultats obtenus, concernant la fluidité, étaient ceux pour une valeur de n comprise entre 0,28 et 0,32.

Le calcul des compositions a une fois encore été basé sur la méthode énoncée au chapitre III, section 2. Les tests réalisés pour optimiser la distribution granulométrique ont été ceux utilisés pour comparer la fluidité des bétons à l'aide du test du cône. Pour chaque essai, nous avons déterminé la quantité d'eau de gâchage optimale pour maintenir une coulabilité raisonnable entre 165 et 195 mm pour un temps de vibration de 30 secondes.

Là aussi nous avons préparé des éprouvettes pour mesurer les propriétés physiques et mécaniques. Les Tableaux 4.17 et 4.18 montrent les compositions pour chaque valeur de n selon l'approche utilisée ainsi que les propriétés correspondantes.

Tableau 4.17: Compositions et résultats obtenus avec l'approche de Dinger et Funk

Pourcentages massiques	n = 0,28	n = 0,29	n = 0,3	n = 0,31	n = 0,32
MgO 1,7-4,75 mm	26,02	26,67	27,39	28,07	28,77
MgO 0,85-1,7mm	13,75	14	14,24	14,47	14,71
MgO 300-850 μm	12,94	13,08	13,23	13,37	13,49
MgO < 300 μm	16,23	16,19	16,18	16,12	16,1
BMF 10-90 μm	16,73	16,32	15,99	15,61	15,21
A12 1-10 μm	3,43	3,25	2,86	2,61	2,28
XA 45 0,1-10 μm	6,48	6,09	5,7	5,32	5
AA 101 10-45 μm	4,41	4,41	4,41	4,42	4,43
Acide citrique monosodique	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Galoryl	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Eau de gâchage (%)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
$\varnothing$ (mm)	190	180	170	175	180
MDR (MPa)	9,8	8,7	8,2	8,3	8,3
Porosité apparente (%)	13,6	13,6	14,4	14,2	13,8
Densité apparente (g/cm^3)	3,38	3,38	3,35	3,37	3,37
Densité absolue (g/cm^3)	2,91	2,9	2,86	2,88	2,91

Tableau 4.18: Compositions et résultats obtenus avec l'approche d'Andreasen

Pourcentages massiques	n = 0,28	n = 0,29	n = 0,3	n = 0,31	n = 0,32
MgO 1,7-4,75 mm	24,58	25,46	26,16	26,96	27,72
MgO 0,85-1,7 mm	13,01	13,36	13,6	13,89	14,16
MgO 300-850 μm	12,23	12,49	12,63	12,83	13
MgO < 300 μm	15,33	15,45	15,46	15,5	15,51
BMF 10-90 μm	15,59	15,4	15,08	14,83	14,52
A 12 1-10 μm	2,02	1,96	1,76	1,55	1,46
XA 45 0,1-10 μm	12,86	11,49	10,9	10,03	9,22
AA 101 10-45 μm	4,38	4,4	4,4	4,4	4,4
Acide citrique monosodique	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Galoryl	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Eau de gâchage (%)	5,7	5,5	5,2	5,5	5,7
$\varnothing$ (mm)	180	185	185	190	187,5
MDR (MPa)	8,5	13,8	13,4	13,5	8,7
Porosité apparente (%)	13,5	13,9	12,8	13,2	13,1
Densité apparente (g/cm^3)	3,37	3,38	3,38	3,36	3,35
Densité absolue (g/cm^3)	2,92	2,9	2,95	2,92	2,91

La Figure 1 en Annexe E illustre la quantité d'eau de gâchage et la fluidité en fonction de la valeur de n pour les 2 approches (Andreasen et Dinger & Funk).

La figure montre clairement que quelle que soit la valeur de n, les quantités d'eau de gâchage à utiliser sont nettement inférieures avec l'approche d'Andreasen et qu'avec ces quantités, les diamètres obtenus avec l'approche d'Andreasen sont dans la plupart des cas (sauf pour n = 0,28) supérieurs à ceux obtenus avec l'approche de Dinger et Funk.

De part ces résultats, on peut constater également que la quantité d'eau de gâchage à ajouter est plus sensible aux fluctuations engendrées dans la distribution granulométrique lorsqu'on utilise l'approche d'Andreasen puisque pour une variation de $n = 0,28$ à $n = 0,3$; on passe de 5,7 % à 5,2 % alors que pour l'approche de Dinger & Funk, ça ne change en rien dans les quantités d'eau de gâchage à utiliser.

L'approche d'Andreasen présente également les résultats les plus intéressants concernant les propriétés physiques et mécaniques. En effet, l'approche d'Andreasen permet d'atteindre des modules de rupture de l'ordre de 13,8 MPa (pour $n = 0,3$) alors que le module de rupture maximum obtenu avec l'approche de Dinger & Funk est de 9,8 MPa (pour $n = 0,28$). L'approche d'Andreasen permet également de descendre la porosité apparente jusqu'à 12,8 % (pour $n = 0,3$) alors qu'avec l'approche de Dinger & Funk, elle ne descend pas en dessous de 13,6 (pour $n = 0,32$).

À la vue de ces résultats, l'approche d'Andreasen est sans nul doute l'approche la plus intéressante qu'il faut prendre pour effectuer les calculs de composition dans notre système.

L'optimum retenu pour la suite de notre étude suivra donc l'approche d'Andreasen avec $n = 0,3$ puisque c'est lui qui donne la quantité d'eau de gâchage minimale pour des propriétés physiques et mécaniques maximales.

Dans la suite de notre étude, nous allons donc considérer cette donnée et l'appliquer cette fois-ci à un béton magnésien graphité.

Nous allons de ce fait constater les conséquences sur les propriétés physiques et mécaniques de l'incorporation de paillettes de graphite dans un béton magnésien présentant à l'origine de bonnes propriétés physiques et mécaniques.

À ce niveau de l'étude, le meilleur résultat obtenu pour un béton magnésien sans graphite (après séchage à 110 °C pendant 24 heures) est:

Quantité d'eau de gâchage: 5,2 %

Module de rupture: 13,4 MPa

Porosité apparente: 12,8 %

Densité apparente: 3,38 g/cm³

Densité absolue: 2,95 g/cm³

4. Les conséquences de l'introduction de paillettes de graphite dans les bétons magnésiens:

Nous pouvons subdiviser ce paragraphe en trois parties. Nous étudierons tout d'abord dans une première partie comment les paillettes de graphite affectent l'ouvrabilité des bétons magnésiens et comment l'utilisation d'agents mouillants peut atténuer ces effets. Dans une deuxième partie, nous constaterons la perte des propriétés physiques et mécaniques en fonction du pourcentage croissant de graphite introduit dans les bétons. Puis dans une troisième partie nous montrerons les progrès réalisés sur la fluidité des bétons avec graphite en collectant les résultats des sections précédentes.

4.1. L'effet des paillettes de graphite sur l'ouvrabilité des bétons

magnésiens:

La première observation constatée dans ce chapitre (section 2) avec un béton magnésien contenant du graphite est que le graphite augmente fortement la viscosité des mélanges ou en d'autres termes pour obtenir la même viscosité qu'un mélange sans graphite, il faut des quantités d'eau de gâchage nettement supérieures. Ceci peut être relié au caractère thixotrope du graphite.

Une étude similaire à celle menée sur les fines de la matrice (section 2.1 de ce chapitre) effectuée sur un mélange d'eau et de graphite avec un rapport massique eau/graphite de 65/35 montre effectivement le caractère thixotrope du graphite (Figures 1 et 2 de l'annexe F). La pâte résultante de l'association de l'eau et du graphite présente en effet une certaine viscosité plastique et un seuil de cisaillement à partir duquel une certaine force est nécessaire pour permettre son écoulement (Figure F1). Les effets de surface liés à la géométrie des paillettes sont en effet prépondérants dans la pâte et il faut vaincre les forces de cisaillement dues à la cohésion pour permettre son écoulement.

L'effet de thixotropie est caractérisé par un phénomène d'hystérésis dans la courbe contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse (Figure F1). Ceci signifie que la viscosité varie en fonction du temps.

On admet qu'au repos, les paillettes ont tendance à se redresser et à s'accrocher les unes aux autres, s'opposant ainsi à tout mouvement. Il faut alors un effort initial relativement élevé pour provoquer leur glissement et créer l'écoulement. Si ensuite, on soumet la pâte à un écoulement défini par un gradient de vitesse constant, les paillettes se couchent plus

ou moins et se libèrent les unes des autres, ce qui diminue la résistance à l'écoulement. L'effet de l'écoulement est ainsi de briser un certain nombre de liaisons et d'orienter un certain nombre de paillettes dans l'unité de temps.

Ce nombre est fonction à la fois du gradient de vitesse, des liaisons et des paillettes encore orientées restant dans la pâte à tout instant.

Comme les processus de destruction et de réédification de la texture en augmentant et en diminuant le gradient de vitesse ne sont pas identiques, la viscosité n'est pas la même.

Sur la Figure F1, on peut estimer que pour un gradient de vitesse de $420,3 \text{ s}^{-1}$

(Cf. Tableau 3.5), toutes les paillettes sont orientées diminuant ainsi pour les gradients de vitesse supérieurs puis, ensuite, pour les gradients de vitesse décroissants, la résistance à l'écoulement en donnant des viscosités plus faibles.

Par leur effet de forme et leur non-mouillabilité, l'introduction de paillettes de graphite dans le béton magnésien constitue donc un obstacle au bon écoulement et implique la nécessité d'utiliser des quantités d'eau de gâchage plus importantes pour obtenir de bonnes propriétés rhéologiques.

L'une des solutions préconisée pour faciliter l'écoulement, le mouillage des paillettes de graphite dans le béton et affaiblir les tensions de surface entre les paillettes est d'utiliser des agents mouillants. Nous avons vu dans la section 1 de ce chapitre que le glydol constituait un agent mouillant très efficace pour mouiller les paillettes de graphite.

Nous allons donc maintenant établir une composition de béton magnésien graphité et optimiser la concentration de glydol pour avoir une bonne mouillabilité des paillettes et éviter les phénomènes de ségrégation.

Nous allons cette fois encore utiliser la méthode du chapitre III section 2 en prenant un pourcentage volumique de graphite (150-300 μm) égale à 8 % et en utilisant l'approche d'Andreasen avec $n = 0,3$.

Il faut remarquer qu'à ce niveau de l'étude, nous avons remplacé la magnésie frittée avec la fraction granulométrique $< 300 \mu\text{m}$ par une magnésie électrofondue venant d'Israël de granulométrie 90-300 μm uniquement pour des raisons de disponibilité de la matière première.

Le Tableau 4.19 ci-dessous montre la distribution granulométrique de cette nouvelle magnésie.

Tableau 4.19: Distribution granulométrique de la magnésie (90-300 μm)

Fraction granulométrique en μm	0,1-1	1-10	10-90	90-300	300-850	850-1700	1700-4750
% volumique	0	0	4,23	95,76	0	0	0

En tenant compte de toutes ces informations, le système d'équation de la section 2 du chapitre III devient alors:

$$100 S = 26,53$$

$$100 T = 13,79$$

$$5,2 G + 100 U = 16,01$$

$$92,9 G + 95,76 V + 5 W = 13,24$$

$$1,9 G + 4,23 V + 76 W + 4 X + Y + 60 Z = 14,68$$

$$19 W + 96 X + 16 Y + 40 Z = 7,85$$

$$83 Y = 7,89$$

La résolution de ce nouveau système (avec $G = 8 \%$ et $Z = 5 \%$) et le passage aux pourcentages massiques nous permet finalement d'accéder à la composition de notre béton magnésien graphité (Tableau 4.20).

Tableau 4.20: Composition en pourcentages massiques du béton magnésien
à 8 % en volume de graphite ($n = 0,3$)

Pourcentages massiques	$n = 0,3$
G: graphite 150-300 μm	5,42
S: MgO 1,7-4,75 mm	26,86
T: MgO 0,85-1,7 mm	13,96
U: MgO 300-850 μm	15,79
V: MgO 90-300 μm	5,36
W: BMF 10-90 μm	14,96
X: A 12 1-10 μm	1,93
Y: XA 45 0,1-10 μm	11,12
Z: AA 101 10-45 μm	4,48

Afin d'optimiser la concentration en glydol nous avons réalisé 3 essais à partir de la composition précédente pour laquelle nous avons pris 3 concentrations différentes de glydol. Le Tableau 4.21 suivant indique la concentration des additifs utilisés ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 4.21: Résultats obtenus selon le pourcentage de glydol

Acide citrique monosodique (%)	0,05	0,05	0,05
Galoryl (%)	0,15	0,15	0,15
Glydol (%)	0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Eau de gâchage (%)	7,2	7,2	7,2
Ø (mm)	170	180	175
MDR (MPa)	5,8	6,8	6,5
Porosité apparente (%)	17,6	15,2	15,8
Densité apparente (g/cm³)	3,28	3,30	3,30
Densité absolue (g/cm³)	2,68	2,70	2,70

Peu de différences significatives sont notables pour les 2 essais avec glydol.

Par contre l'essai sans glydol montre de moins bons résultats démontrant de ce fait son importance dans les bétons avec graphite.

Par son effet mouillant, il améliore le comportement rhéologique des bétons et par conséquent leurs propriétés.

Dans l'étude qui va suivre sur la perte des propriétés physiques et mécaniques des bétons en fonction du pourcentage croissant de graphite, la concentration de glydol sera fixée à $2,5 \cdot 10^{-4} \%$.

4.2. La perte des propriétés physiques et mécaniques des bétons

magnésiens en fonction du pourcentage croissant de graphite:

Pour suivre l'évolution des propriétés physiques et mécaniques des bétons magnésiens en fonction du pourcentage croissant de graphite, nous avons réalisé 6 compositions différentes pour lesquelles nous avons pris six pourcentages volumiques de graphite différents (0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 8 %, 10 %).

La résolution du système d'équation de la partie précédente nous permet donc d'obtenir les six compositions en pourcentages massiques telles qu'indiquées au Tableau 4.22 avec les résultats correspondants.

Tableau 4.22: Résultats obtenus selon la teneur en graphite

Pourcentages massiques						
G: graphite 150-300 μm	0	1,33	2,67	4,03	5,42	6,82
S: MgO 1,7-4,75 mm	25,97	26,33	26,5	26,68	26,86	27,04
T: MgO 0,85-1,7 mm	13,5	13,69	13,78	13,87	13,96	14,06
U: MgO 300-850 μm	15,67	15,78	15,78	15,79	15,79	15,79
V: MgO 90-300 μm	13,51	11,05	9,18	7,29	5,36	3,41
W: BMF 10-90 μm	14,25	14,51	14,66	14,81	14,96	15,14
X: A 12 1-10 μm	1,91	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93
Y: XA 45 0,1-10 μm	10,82	10,97	11,12	11,12	11,2	11,27
Z: AA 101 10-45 μm	4,36	4,42	4,45	4,48	4,51	4,54
Acide citrique monosodique	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Galoryl	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Glydol	0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Eau de gâchage (%)	5,2	6	6,5	6,8	7,2	7,6
$\varnothing$ (mm)	185	187,5	182,5	187,5	180	182,5
MDR (MPa)	12,4	9,3	8,5	7,9	6,8	5,7
Porosité apparente (%)	12,9	13,3	14,3	14,7	15,2	15,9
Densité apparente (g/cm^3)	3,38	3,33	3,31	3,30	3,30	3,28
Densité absolue (g/cm^3)	2,96	2,88	2,83	2,77	2,7	2,67
Module d'Young (GPa)	115	104	90	87	85	67

La quantité d'eau de gâchage a été déterminée en maintenant une coulabilité raisonnable entre 170 et 190 mm pour un temps de vibration de 30 s.

La Figure 1 de l'annexe G illustre la quantité d'eau de gâchage en fonction de la teneur en graphite.

Plus la teneur en graphite augmente, plus la quantité d'eau de gâchage augmente. L'explication donnée dans la première partie de ce paragraphe est ici encore plus démonstrative.

Plus la teneur en graphite augmente, plus la probabilité d'avoir des paillettes enchevêtrées les unes avec les autres augmente et plus leur glissement est entravé.

La solution pour créer l'écoulement du béton est alors d'augmenter la quantité d'eau de gâchage. La conséquence directe de l'augmentation d'eau de gâchage est bien sûr une augmentation de la porosité apparente. La Figure 2 de l'annexe G montre la porosité apparente en fonction de la teneur en graphite.

L'eau supplémentaire ajoutée aux bétons contenant du graphite ne sert uniquement à permettre leur écoulement, elle sert à fluidifier les mélanges et ne contribue pas à la formation d'hydrates. Cette eau partira au séchage et formera par conséquent une porosité préjudiciable aux propriétés mécaniques. La Figure 3 de l'annexe G illustre le module de rupture en fonction de la teneur en graphite.

Le module de rupture (après séchage pendant 24h à 110 °C) décroît lorsque la porosité augmente, c'est-à-dire lorsque la quantité d'eau à ajouter augmente en fonction de la teneur en graphite. De même le module d'Young décroît lorsque la teneur en graphite augmente comme le montre la Figure 4 de l'annexe G. Lorsqu'on sait que le module d'Young est directement lié à la rigidité des liaisons dans les matériaux, on peut penser alors que l'introduction des paillettes de graphite perturbe la structure du réseau d'hydrates et par conséquent diminue la rigidité du matériau.

Chaque paillette peut s'apparenter à un défaut dans la matrice autour de laquelle n'existe aucune liaison avec les autres fines de la matrice. Les paillettes de graphite, étant totalement dispersées dans la matrice, perturbent la structure de la matrice du béton et par conséquent diminuent les propriétés mécaniques. Les paillettes de graphite agissent comme autant de défauts, et introduites telles qu'elles, constituent un réseau important de défauts dans la matrice du béton.

Comme le montrent les résultats, il est très délicat d'introduire des paillettes de graphite dans les bétons (augmentation de la porosité, diminution du module de rupture, diminution du module d'Young).

Toutefois nous avons montré qu'avec une approche systématique d'optimisation de la concentration en additifs et d'optimisation de la distribution granulométrique, il était possible d'obtenir des propriétés acceptables. Par exemple, pour un béton magnésien avec un pourcentage massique de graphite de 5,4 %; nous parvenons à obtenir les propriétés suivantes (après séchage pendant 24h à 110 °C):

Quantité d'eau de gâchage: 7,2 %

Module de rupture: 6,8 MPa

Porosité apparente: 15,2 %

Densité apparente: 3,30 g/cm³

Densité absolue: 2,7 g/cm³

Module d'Young: 85 GPa

En outre, il faut remarquer que par son effet de forme et sa non-mouillabilité, le graphite rend difficilement contrôlable l'optimisation de la distribution granulométrique.

4.3. Les progrès réalisés sur la coulabilité des bétons basiques graphités:

À ce niveau de l'étude, nous avons voulu vérifier les progrès réalisés sur la fluidité et l'ouvrabilité des bétons graphités en reprenant le plan expérimental de la section 2.2 de ce chapitre et en l'appliquant à la composition du béton graphité précédent avec 5,4 % en poids de graphite, c'est-à-dire en conservant le même pourcentage massique en graphite que le béton du 1^{er} plan (5,4 %) ainsi que la même quantité d'eau de gâchage (8 %).

Nous avons également voulu vérifier si avec les nouvelles concentrations optimales en additifs dans le béton, nous retrouverions la combinaison optimale en additifs donnée par le premier plan expérimental. Le temps de vibration a par contre cette fois-ci été fixé à 30 secondes.

La détermination des facteurs et des modalités du 2^{ème} plan expérimental est consignée dans le Tableau 4.23.

Tableau 4.23: Détermination des facteurs et des modalités du 2^{ème} plan expérimental

Facteurs	Description	Modalité	
		–	+
A	Carbonate de sodium	0 %	0,03 %
B	Galoryl	0 %	0,15 %
D	Hexamétaphosphate de sodium	0 %	0,05 %
G	Acide citrique monosodique	0 %	0,05 %
H	Glydol	0 %	$2,5 \cdot 10^{-4}$
N	Darvan	0 %	0,05 %

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le Tableau 1 de l'annexe H. Le tableau d'analyse de la variance associé à ces résultats est présenté dans le Tableau 4.24 :

Tableau 4.24: Tableau d'analyse de la variance du 2^{ème} plan expérimental

Sources	Demi-effet (B)	SC	DDL	CM	Rang	Variation expliquée (%)
A	7,375	870,25	1	870,25	7	6,3
B	10,4375	1743,062	1	1743,062	3	12,6
- (AB+DG)	6,125	600,25	1	600,25	8	4,3
D	2,8125	126,562	1	126,562	11	1
- (AD+BG)	10	1600	1	1600	4	11,6
- (AG+BD+HN)	5,3125	451,562	1	451,562	9	3,3
G	13,75	3025	1	3025	1	21,9
H	8,9375	1278,062	1	1278,062	6	9,2
- (AH+GN)	4,5	324	1	324	10	2,3
- (BH+DN)	11,4375	2093,062	1	2093,062	2	15,1
- (BN+DH)	2,1875	76,562	1	76,562	12	0,5
N	- 1,5625	39,062	1	39,062	13	0,3
-(AN+GH)	10	1600	1	1600	4	11,6
TOTAL		13827,44				

Là encore, le tableau d'analyse de la variance montre que les facteurs G (acide citrique monosodique), B (galoryl) et H (glydol) sont les facteurs les plus importants qui contribuent à augmenter la fluidité. Le diagramme d'écoulement (Figure 1 annexe H) issu de ce tableau d'analyse de la variance illustre encore ce résultat.

Toutefois, on peut constater que l'importance des chaînes d'interaction double est plus marquée dans ce 2^{ème} plan expérimental.

Les chaînes d'interaction double (BH + DN), (AN +GH) et (AD + BG) arrivent en effet respectivement à la 2^{ème}, 4^{ème} et 5^{ème} place et le signe moins en avant des chaînes d'interaction montre là encore que ces effets sont négatifs et contribuent à diminuer la fluidité. L'hypothèse que nous pouvons émettre à ce sujet est que si en utilisant les additifs à leur concentration optimale, leur efficacité est augmentée, les interactions entre les additifs joueront elles-mêmes un rôle plus important, notamment les interactions avec G, B et H puisque que ce sont les additifs que nous avons optimisés.

Un béton réalisé avec la combinaison [galoryl + glydol + acide citrique monosodique] avec les concentrations du 2^{ème} plan nous a montré encore que cette combinaison est celle qui donne la meilleure ouvrabilité au béton puisque nous avons obtenu un diamètre moyen de 241,5 mm pour un temps de vibration de 30 secondes.

Les résultats de ce 2^{ème} plan expérimental démontrent bien les progrès réalisés sur la coulabilité des bétons graphités puisque pour un béton graphité avec 5,4 % en poids de graphique et une quantité d'eau de gâchage de 8 %, nous sommes passés d'un diamètre moyen de 262 mm en 2 minutes de vibration pour le 1^{er} plan à un diamètre moyen de 241,5 mm en 30 secondes de vibration pour le 2^{ème} plan, ceci grâce à notre étude sur la dispersion et la distribution granulométrique.

Un aspect n'a cependant pas été évoqué depuis le début de cette étude, celui du temps de malaxage, nous allons donc maintenant consacrer un paragraphe sur l'influence du temps de malaxage sur la coulabilité des bétons graphités ainsi que sur leurs propriétés physiques et mécaniques.

5. L'effet du temps de malaxage sur l'ouvrabilité et les propriétés physiques et mécaniques des bétons basiques graphités:

La durée de malaxage, c'est-à-dire le temps à partir duquel l'eau est ajoutée aux matières sèches jusqu'au moment où le béton est coulé dans le moule, doit être suffisante afin d'assurer une bonne homogénéité du béton (ni trop longue, ni trop courte) car l'ouvrabilité dépend non seulement des matériaux utilisés mais aussi du malaxage et du mode de mise en place dont on dispose.

C'est-à-dire que l'ouvrabilité n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, mais dépend aussi de l'environnement.

Comme nous l'avons mentionné à la section 3 du chapitre III, le temps de malaxage que nous avons pris a été fixé à 2 minutes en accord avec les normes ASTM C 860-91 et C 862-91.

L'intérêt ici va donc être de constater la variation des propriétés physiques et mécaniques des bétons ainsi que la coulabilité en fonction du temps de malaxage.

Le béton graphité utilisé pour cette étude est celui de la section 4.2 de ce chapitre avec 5,4 % en poids de graphite et 7,2 % d'eau de gâchage.

Le Tableau 4.25 rappelle cette composition.

Tableau 4.25: Composition en pourcentages massiques du béton magnésien

avec 5,4 % en poids de graphite

Pourcentages massiques		
Graphite 150-300 μm		5,42
MgO 1,7-4,75 mm		26,86
MgO 0,85-1,7 mm		13,9
MgO 300-850 μm		15,79
MgO 90-300 μm		5,36
BMF 10-90 μm		14,96
A 12	1-10 μm	1,93
XA 45	0,1-10 μm	11,2
AA 101	10-45 μm	4,51
Acide citrique monosodique		0,05
Galoryl		0,15
Glydol		$2,5 \cdot 10^{-4}$
Eau de gâchage (%)		7,2

Nous avons ainsi donc mesuré les propriétés de ce béton pour 5 temps de malaxage différents (1 min, 2 min, 3min, 4 min et 5 min).

Le Tableau 4.26 suivant montre les résultats obtenus (après séchage à 110 °C pendant 24 heures).

Tableau 4.26: Résultats obtenus en fonction du temps de malaxage

Temps de malaxage	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
Ø (mm) (après 30 s)	182,5	180	169,5	167,5	147,5
MDR (MPa)	7,3	6,9	6,9	6,8	5,7
Porosité apparente (%)	15,2	15,2	15,3	15,4	16
Densité apparente (g/cm ³)	3,30	3,30	3,28	3,28	3,27
Densité absolue (g/cm ³)	2,71	2,70	2,70	2,70	2,70
Module d'Young (GPa)	85	85	83	82	76

Les Figures 1, 2, 3 et 4 en annexe I illustrent la coulabilité, le module de rupture, la porosité apparente et le module d'Young en fonction du temps de malaxage.

Il est clairement mis en évidence qu'une augmentation du temps de malaxage a un effet négatif sur la propriété des bétons. L'effet n'est pas très marqué pour des temps inférieurs à 4 min; par contre si le temps de malaxage dépasse 4 min, les propriétés chutent drastiquement.

La coulabilité reste acceptable jusqu'à 4 min de mélange, toutefois on observe qu'à partir de 2 min, elle commence à chuter pour donner un palier sur une durée de 2 min après lequel elle chute brutalement.

Le module de rupture quant à lui reste sensiblement constant jusqu'à 4 minutes après lesquelles il commence à baisser. La porosité reste elle aussi sensiblement constante jusqu'à 4 min pour montrer ensuite une augmentation. Le module d'Young inscrit lui aussi une baisse notable au bout de 4 min de mélange.

Tout ceci nous amène à conclure qu'il ne faut pas excéder 4 min pour le temps de malaxage si on veut garder un contrôle sur les propriétés des bétons et pouvoir comparer les propriétés d'une composition à l'autre. Plus le temps sera court, meilleures seront les propriétés, toutefois nous avons jugé qu'il fallait un temps minimum de 2 minutes pour assurer une bonne homogénéité au béton et avoir des résultats reproductibles.

Le temps initialement fixé à 2 minutes nous paraît donc raisonnable et donne un bon compromis entre l'homogénéité et les propriétés physiques et mécaniques des bétons.

En outre, on peut dire également que l'ouvrabilité résulte d'un compromis entre la coulabilité et les propriétés mécaniques des matériaux. Un ajout d'eau améliorera le coulage mais au détriment des résistances mécaniques ultérieures.

Dans le paragraphe suivant, nous nous sommes alors intéressés à savoir quelles étaient les conséquences sur les propriétés mécaniques d'un ajout trop important d'eau pour améliorer les propriétés rhéologiques et de ce fait quelle était la marge d'erreur acceptable quant à la quantité d'eau introduite dans le béton.

6. Les conséquences d'un ajout trop important d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques des bétons:

La composition de béton utilisée pour cette étude est celle donnée au tableau 4.25 à laquelle nous avons additionné 5 pourcentages d'eau de gâchage différents (6,9 %; 7,4 %; 7,9 %; 8,4 %; 8,9 %). Les résultats obtenus pour ces 5 quantités d'eau de gâchage différents sont donnés dans le Tableau 4.27.

Tableau 4.27: Résultats obtenus en fonction de la quantité d'eau de gâchage

Eau de gâchage (%)	6,9	7,4	7,9	8,4	8,9
Ø (mm) (après 30 s)	175	192,5	210	245	252,5
MDR (MPa)	5,6	7,5	5,6	5,2	4,4
Porosité apparente (%)	17,5	15	18,2	18,3	19,9
Densité apparente (g/cm ³)	3,28	3,3	3,27	3,27	3,25
Densité absolue (g/cm ³)	2,69	2,71	2,7	2,7	2,67
Module d'Young (GPa)	75	89	71	70	60

Les Figures 1, 2, 3 et 4 en annexe J illustrent la coulabilité, le module de rupture, la porosité apparente et le module d'Young en fonction de la quantité d'eau de gâchage.

La Figure J1 illustre bien l'augmentation de la fluidité avec le pourcentage croissant d'eau de gâchage et montre qu'une augmentation de 0,5 % dans la quantité d'eau de gâchage suffit pour gagner plus de 15 mm sur le diamètre obtenu par le test du cône.

La conséquence directe de l'augmentation de la quantité d'eau de gâchage est bien entendue, l'augmentation de la porosité apparente clairement illustrée aussi sur la Figure J3 pour des quantités d'eau de gâchage supérieures à 7,4 %; l'importante porosité obtenue avec 6,9 % d'eau de gâchage s'expliquant par une trop mauvaise coulabilité.

Les résultats obtenus pour le module de rupture et le module d'Young étaient quant à eux tous aussi prévisibles. Les Figures J2 et J4 montrent en effet un optimum pour une quantité d'eau de gâchage de 7,4 % et des valeurs similaires de part et d'autre de cet optimum, c'est-à-dire pour les quantités d'eau de gâchage à 6,9 % et 7,9 %. Au-delà de 7,9 %, les propriétés chutent progressivement.

À 6,9 %, la quantité d'eau de gâchage n'est pas suffisante pour permettre une bonne coulabilité du béton et par conséquent lui donner une bonne compaction. De gros vides se créent dans le béton donnant une importante porosité; la quantité d'eau de gâchage est de plus non-suffisante pour hydrater totalement le liant hydraulique, tout ceci ayant donc pour effet de diminuer les propriétés mécaniques et la cohésion du béton. À 7,4 %, le béton obtient une coulabilité respectable et peut être mis en place correctement sans engendrer une porosité trop importante. La quantité d'eau de gâchage est alors suffisante pour hydrater complètement le liant. Le béton atteint alors les propriétés les plus intéressants. À partir de 7,9 %, le béton est parfaitement coulable mais l'importante porosité résultante de la trop forte teneur en eau est préjudiciable pour les propriétés mécaniques comme le montrent les Figures J2 et J4.

Même si les propriétés mécaniques restent acceptables pour des quantités d'eau de gâchage supérieures ou inférieures de 0,5 % par rapport à l'optimum, le principal facteur à considérer est la porosité. La porosité est en effet capitale dans les bétons car c'est elle qui influence de manière directe la résistance à la corrosion et à la pénétration.

C'est pour cela que nous essaierons constamment, dans la mesure du possible, de nous placer à l'optimum, c'est-à-dire avoir les propriétés mécaniques maximales pour une porosité minimum. Beaucoup de soins ont donc été apportés dans la réalisation des bétons destinés aux essais de corrosion concernant l'ajustement de la quantité d'eau de gâchage.

7. Les essais de corrosion:

7.1. La description des essais:

Deux essais de corrosion ont été réalisés afin d'apprécier la résistance à la corrosion de nos bétons basiques graphités. Le 1^{er} essai, d'une durée de 6 heures à 1600 °C, utilisait une scorie de four à arc électrique provenant de la compagnie SIDBEC DOSCO ISPAT. La composition chimique de cette scorie est donnée au Tableau 4.28.

Tableau 4.28: Composition chimique de la scorie provenant
de chez SIDBEC DOSCO ISPAT.

Éléments	%
SiO ₂	16,5
Al ₂ O ₃	4,96
Fe ₂ O ₃	29,2
MgO	12,2
CaO	36,4
Na ₂ O	< 0,1
K ₂ O	< 0,01
TiO ₂	0,65
MnO	1,51
P ₂ O ₅	0,34
Cr ₂ O ₃	0,42
V ₂ O ₅	0,09
ZrO ₂	0,02

La particularité de cette scorie est sa forte proportion en oxyde de fer (Fe₂O₃) et un rapport chaux/silice égale à 2,2.

La composition des six bétons utilisés pour le 1^{er} test est donnée au Tableau 4.29 avec les propriétés correspondantes.

Tableau 4.29: Description des bétons du 1^{er} test de corrosion

Pourcentages massiques						
Graphite 150-300 μm	0	1,33	2,67	4,03	5,42	6,82
MgO 1,7-4,75 mm	25,97	26,33	26,5	26,68	26,86	27,04
MgO 0,85-1,7 mm	13,5	13,69	13,78	13,87	13,96	14,06
MgO 300-850 μm	15,67	15,78	15,78	15,79	15,79	15,79
MgO 90-300 μm	13,51	11,05	9,18	7,29	5,36	3,41
BMF 10-90 μm	14,25	14,51	14,66	14,81	14,96	15,14
A 12 1-10 μm	1,91	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93
XA 45 0,1-10 μm	10,82	10,97	11,05	11,12	11,2	11,27
AA 101 10-45 μm	4,36	4,42	4,45	4,48	4,51	4,54
Acide citrique monosodique	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Galoryl	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Glydol	0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Eau de gâchage (%)	5,2	6	6,5	6,8	7,2	7,6
MDR (MPa)	13	9,5	8,3	7,6	6,5	5,7
Porosité apparente (%)	13,6	13,8	14,3	14,9	15,5	16
Densité apparente (g/cm^3)	3,38	3,37	3,35	3,3	3,29	3,29
Densité absolue (g/cm^3)	2,93	2,9	2,83	2,77	2,7	2,67

Ce 1^{er} test visait à comparer la résistance à la corrosion de plusieurs bétons magnésiens avec un pourcentage croissant en poids de graphite et déterminer le pourcentage de graphite à partir duquel la corrosion deviendrait trop sévère.

Le 2^{ème} essai, d'une durée de 8 heures à 1600 °C, utilisait une scorie de poche de coulée provenant de la compagnie DOFASCO. La composition chimique de cette scorie est donnée au Tableau 4.30.

Tableau 4.30: Composition chimique de la scorie provenant
de la compagnie DOFASCO

Éléments	%
SiO ₂	10,2
Al ₂ O ₃	28,5
Fe ₂ O ₃	18,6
MgO	8,87
CaO	26,5
Na ₂ O	< 0,1
K ₂ O	0,01
TiO ₂	1,33
MnO	7,09
P ₂ O ₅	0,18
Cr ₂ O ₃	0,25
V ₂ O ₅	0,12
ZrO ₂	0,03

Cette scorie se distingue par un rapport chaux/silice égale à 2,6 plus élevé que pour la première scorie et une forte proportion en alumine (28,5 %). Dans ce deuxième essai, nous avons voulu, d'une part observer les améliorations apportées en terme de résistance à la

corrosion sur un béton magnésien graphité (5,4 % en poids de paillettes de graphite) en lui ajoutant plusieurs antioxydants (2,5 % en poids d'aluminium et 1 % en poids de silicium).

D'autre part, nous voulions également comparer la résistance à la corrosion entre un béton avec 5,4 % en poids de graphite sous forme de paillette et un béton avec 5,4 % en poids de graphite sous forme d'agglomérats.

L'élaboration et la caractérisation des agglomérats n'entrent pas dans le cadre de ce projet et nous mentionnerons uniquement que les agglomérats sont obtenus à partir d'une pré-agglomération des paillettes de graphite avec un liant et que ces agglomérats se présentent sous la forme de cylindres de 0,5 mm de diamètre, et de longueur variant de 1 à 5 mm.

L'une des particularités de ces agglomérats est qu'on peut leur ajouter toute sorte d'additifs. Nous avons donc ainsi comparé la résistance à la corrosion entre un béton avec 5,4 % en poids de graphite sous forme d'agglomérats sans antioxydant et un béton avec 5,4 % en poids de graphite sous forme d'agglomérats avec antioxydants (4 % en poids d'aluminium et 4 % en poids de silicium dans les agglomérats).

Les Tableaux 4.31 et 4.32 suivants donnent la composition et les propriétés des bétons décrits précédemment.

Tableau 4.31: Description des bétons du 2^{ème} test de corrosion

Pourcentages massiques		
Graphite	Paillettes (150-300 µm):	Paillettes (150-300 µm):
	5,42	5,42
Aluminium < 850 µm	0	2,5
Silicium (75-150 µm)	0	1
MgO 1,7-4,75 mm	26,86	26,86
MgO 0,85-1.7 mm	13,96	13,96
MgO 300-850 µm	15,79	14,82
MgO 90-300 µm	5,36	3,77
BMF 10-90 µm	14,96	14,8
A 12 1-10 µm	1,93	1,18
XA 45 0,1-10 µm	11,2	11,2
AA 101 10-45 µm	4,51	4,51
Acide citrique monosodique	0,05	0,05
Galoryl	0,15	0,15
Glydol	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Eau de gâchage (%)	7,2	7,1
MDR (MPa)	6,5	6,3
Porosité apparente (%)	15,5	15,7
Densité apparente (g/cm ³)	3,29	3,28
Densité absolue (g/cm ³)	2,7	2,7

Tableau 4.32: Description des bétons du 2^{ème} test de corrosion (bis)

Pourcentages massiques			
Graphite		Agglomérats sans antioxydants: 5,42 (500 µm)	Agglomérats avec antioxydants: 5,42 (500 µm)
MgO 1,7-4,75 mm		26,9	26,9
MgO 0,85-1,7 mm		13,98	13,98
MgO 300-850 µm		7,97	7,97
MgO 90-300 µm		13,26	13,26
BMF 10-90 µm		14,76	14,76
A 12	1-10 µm	1,98	1,98
XA 45	0,1-10 µm	11,21	11,21
AA 101	10-45 µm	4,51	4,51
Acide citrique monosodique		0,05	0,05
Galoryl		0,15	0,15
Glydol		$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Eau de gâchage (%)		6,9	6,9
MDR (MPa)		7,3	7,5
Porosité apparente (%)		14,6	14,3
Densité apparente (g/cm ³)		3,3	3,32
Densité absolue (g/cm ³)		2,71	2,72

Pour compléter l'essai, 2 bétons de chez RESCO viennent s'ajouter aux 4 bétons précédents (identifiés par Resco 1.1 et Resco 2.1). Les bétons en provenance de RESCO diffèrent de nos bétons par la nature des agrégats de magnésie, la taille des agrégats et la nature des produits carbonés.

La magnésie utilisée par RESCO est une magnésie électrofondue et la taille maximale des agrégats est d'environ 8 mm. Les produits carbonés utilisés sont une combinaison de brai, de coke et de paillettes de graphite.

Nous ne connaissons pas la composition de ces bétons mais nous savons toutefois que le pourcentage total en poids de carbone est de 3,7 %.

7.2. Les profils de corrosion:

a) Le premier essai:

La Figure 1 de l'annexe K donne le profil de corrosion du 1^{er} essai et la Figure 1 de l'annexe L donne une vue d'ensemble des six bétons corrodés. Les annotations indiquées sur les photos signifient:

MA: béton basique de magnésie

MAPG: béton basique de magnésie avec paillettes de graphite

avec M pour magnésie

A pour alumine

et PG pour paillettes de graphite

Les pourcentages indiqués sur les photos sont des pourcentages volumiques.

La correspondance en pourcentages massiques est donnée dans le Tableau 4.33 ci-dessous.

Tableau 4.33: Correspondance entre pourcentages massiques et pourcentages volumiques

% Volumique	0 %	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %
% Massique	0 %	1,33 %	2,67 %	4,03 %	5,42 %	6,8 %

Plusieurs constatations peuvent être faites à partir du profil de corrosion de la Figure K1. La première est que le béton sans graphite est nettement moins corrodé que les bétons avec graphite. Toutefois comme le montre la Figure 2 de l'annexe L, le béton sans graphite est pénétré alors que le béton avec graphite (8 % volumique) ne l'est pas. Pour le béton sans graphite, il existe en effet une zone de pénétration visible d'épaisseur constante sur toute la longueur de la brique. Il n'y a pas de séparation distincte entre la scorie et la brique, et la scorie contient peu d'agréats et de cavités à l'interface scorie/béton.

Par contre pour les bétons graphités (Figures L3 et L4), il existe une distinction nette entre la scorie et le béton avec une présence importante d'agréats dans la scorie et une présence importante de cavités de l'interface béton/scorie.

Les bétons sans graphite présentent en effet une forte pénétration alors que les bétons graphités ne présentent pas de pénétration mais sont par contre fortement érodés.

La deuxième constatation qu'on peut tirer du profil de corrosion est que pour les bétons avec un pourcentage en poids de graphite variant de 1,3 % à 5,4 %, les profondeurs corrodées sont sensiblement équivalentes mise à part le béton avec 1,3 % de graphite qui montre toutefois une plus faible corrosion, alors que le béton avec 6,8 % en poids de graphite montre une corrosion beaucoup plus marquée. Pour ce dernier, l'érosion est importante et il existe une zone érodée plus importante au niveau de la flamme alors que pour les autres bétons, cette constatation est moins prononcée. La Figure L5 montre en effet qu'au niveau de la flamme, il existe une zone érodée plus marquée pour le béton avec 6,8 % en poids de graphite alors que pour le béton à 1,3 % en poids de graphite, l'érosion est quasi constante sur toute la longueur de la brique.

Le bilan qui émane de ce premier essai est donc que le graphite joue bien son rôle d'agent anti-mouillant vis à vis du laitier et qu'il permet d'éviter la pénétration du laitier dans les bétons. Par contre son introduction dans les bétons affaiblit considérablement la résistance mécanique de la matrice et le mécanisme de corrosion semble être une dissolution de la matrice du béton, sans pénétration.

En plus de la porosité initiale du béton, l'oxydation des paillettes de graphite à la face chaude préconditionne la structure de la brique à l'attaque subséquente du laitier qui, par son action érosive et corrosive, "lave" la surface du réfractaire.

Les paillettes de graphite contenues dans la matrice sont autant de pores engendrés par leur oxydation, laissant ainsi un grand nombre de défauts dans la matrice qui diminuent fortement la résistance mécanique de la matrice. La matrice est dissoute et les agrégats sont complètement déchaussés, ce qui explique leur forte présence dans la scorie solide à la fin du test (Figures L3 et L4).

On peut penser également que la fine couche de MgO obtenue par recondensation du magnésium gazeux à la face chaude n'a pas le temps, de se former qu'elle est déjà lessivée par le laitier. Les cavités observées à l'interface béton/scorie sont sûrement le résultat d'un bullage relatif au dégagement de CO et de CO₂ par oxydation du carbone.

Dans le cas du béton le moins corrodé, c'est-à-dire le béton sans graphite, le mécanisme de corrosion est du type pénétration-dissolution. Le laitier pénètre le réfractaire par l'entremise des pores ouverts pour y dissoudre la matrice et les plus petits grains.

Dans le cas de nos bétons, la cohésion de la matrice est assurée par la formation de spinelle in-situ MgAl_2O_4 obtenue par frittage entre les fines de magnésie et les fines d'alumine lors

de la montée en température. C'est la formation de cette liaison spinelle qui va être entravée par la présence des paillettes de graphite ayant pour conséquence directe la perte des propriétés mécaniques. Ce sont les propriétés mécaniques à chaud qui sont alors à prendre en compte et il serait intéressant de comparer ces propriétés pour nos bétons mais l'équipement dont nous disposions n'était pas adapté pour ce type de caractérisation sur les bétons graphités.

b) Le deuxième essai:

La Figure 2 de l'annexe K donne le profil de corrosion du 2^{ème} essai et la Figure 6 de l'annexe L donne une vue d'ensemble des six bétons corrodés. Les annotations sur les photos sont les mêmes que celles utilisées pour le 1^{er} essai avec en plus l'annotation MAGA qui signifie béton basique de magnésie avec agglomérats de graphite. Ce qui ressort de ce deuxième essai est que les bétons provenant de chez RESCO présentent une meilleure résistance à la corrosion que les bétons avec des paillettes de graphite qui sont eux-mêmes plus résistants que les bétons avec des agglomérats de graphite.

Pour la famille de bétons avec des paillettes de graphite, le béton contenant des antioxydants présente une meilleure résistance à la corrosion surtout au niveau de la flamme comme le montre la Figure L7.

De même, pour la famille de bétons avec des agglomérats, celui avec des antioxydants est le plus résistant (Figure L8).

Les deux bétons de chez RESCO ont quant à eux un comportement similaire (Figure L9).

Les mécanismes de corrosion qui interviennent ici sont équivalents à ceux rencontrés dans le premier essai qui s'expliquent par une dissolution de la matrice du béton sans pénétration.

Le meilleur résultat obtenu avec les bétons de chez RESCO vient probablement de la différence de taille des agrégats de magnésie. La taille des agrégats de magnésie dans les bétons provenant de chez RESCO est en effet presque deux fois supérieure à la taille des agrégats de nos bétons.

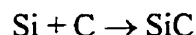
Par leur taille plus importante, les agrégats constituent de meilleurs obstacles face à la volonté du laitier de pénétrer le béton et de dissoudre la matrice.

En outre, que ce soit pour les bétons contenant des paillettes de graphite ou les bétons contenant des agglomérats de graphite, l'ajout d'antioxydants tels que le silicium et l'aluminium a été bénéfique dans les deux cas et a distinctement contribué à augmenter la résistance à la corrosion des bétons.

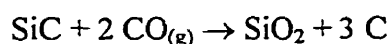
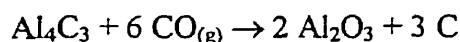
Nous avons mis en évidence dans le 1^{er} essai que l'oxydation des paillettes de graphite à la face chaude, associée à la porosité initiale du béton, jouait un rôle important dans la dégradation de nos bétons et qu'elle facilitait l'attaque du laitier grâce à la porosité issue de cette oxydation. En d'autres termes, plus le graphite était présent dans le béton et plus l'attaque du laitier était limitée.

L'intérêt d'ajouter des antioxydants va donc être de retarder l'oxydation du carbone. L'oxydation des antioxydants précède celle du graphite pour donner des oxydes qui vont bloquer les pores et diminuer la disponibilité de l'oxygène.

L'addition d'aluminium métallique et de silicium joue ici un double rôle. Le premier, qui est, comme nous l'avons vu, de retarder l'oxydation du carbone et le second qui est d'augmenter la résistance mécanique à température moyenne (700-900 °C) des bétons par la formation de carbures.



Ces carbures peuvent en outre intervenir comme inhibiteurs d'oxygène en réduisant le $\text{CO}_{(\text{g})}$ en C.



L'augmentation de la résistance à la corrosion résulte alors d'un compromis entre ces deux rôles joués par les antioxydants car en formant des carbures, l'aluminium et le silicium ne jouent plus leur rôle de "piège à oxygène" et le carbone libéré pourra à nouveau s'oxyder.

Par contre, la formation de carbures augmente la résistance mécanique de la matrice la rendant ainsi moins vulnérable à la dissolution par le laitier.

Si on peut expliquer le comportement des bétons contenant des paillettes de graphite avec ou sans antioxydant face à la corrosion par les scories, le comportement des bétons contenant des agglomérats de graphite est beaucoup moins clair.

Ces bétons présentent en effet une porosité apparente originelle plus faible que ceux contenant des paillettes de graphite et on pourrait s'attendre à une meilleure résistance face à la corrosion; ce qui n'a pas été observé.

Toutefois, le comportement des bétons contenant des agglomérats ne rentre pas dans le cadre de ce projet et mériterait de faire lui-même l'objet d'une étude plus approfondie.

Conclusion

Nous pouvons dire que cet ouvrage constitue les prémisses de l'histoire des bétons basiques graphités sans ciment. Il donne en effet les premières informations relatives à l'élaboration de ces bétons.

130 expériences environ ont été conduites à la suite desquelles plusieurs constatations ont pu être dégagées.

Une série de 90 essais a principalement été centrée sur le choix des défloculants et des agents mouillants.

Une série de mesures d'angles de mouillage de plusieurs solutions diluées de surfactants réalisées sur des pastilles pressées de graphite nous a permis effectivement de trouver un surfactant approprié à la bonne mouillabilité des paillettes de graphite dans les bétons.

Une quarantaine d'essais sur la viscosité des fines de la matrice en fonction de la concentration des différents adjuvants retenus nous a permis également de dégager les concentrations optimales responsables de la plus grande dispersion des fines.

2 plans d'expérience fractionnaires de 16 essais chacun à 6 facteurs ont suivi dans le but de définir les principaux additifs responsables de la bonne ouvrabilité des bétons. Ceci a pu être constaté en mesurant la fluidité des bétons déterminée par le diamètre moyen issu de l'étalement que subit un cône de béton soumis à son propre poids sur une table vibrante.

Ces plans fractionnaires sont des plans de résolution IV et résultent du fractionnement de plans factoriels complets de 6 facteurs à 2 modalités.

Une trentaine d'essais nous ont permis également d'optimiser la concentration des additifs dans les bétons ainsi que la distribution granulométrique.

Une dizaine d'expériences a également été réalisée dans le but de constater les conséquences de l'introduction de paillettes de graphite dans les bétons magnésiens.

L'effet du temps de malaxage et d'un ajout trop important d'eau de gâchage sur l'ouvrabilité et les propriétés physiques et mécaniques des bétons basiques graphités ont également été constatés.

L'étude concernait essentiellement des bétons basiques graphités sans ciment d'une teneur en poids de magnésie supérieure à 75 %.

Nous avons utilisé une alumine hydratable comme liant hydraulique à raison de 4,5 % en poids en substitution par rapport aux traditionnels ciments à base d'aluminates de chaux.

La majorité des bétons étudiés contenaient un pourcentage en poids de graphite d'environ 5,4 %. Nous pouvons dire que dans le cas de nos bétons, la cohésion du matériau est assurée par l'hydratation du liant hydraulique à basse température alors que pour la montée en température, ce sont les fines de magnésie et les fines d'alumine de la matrice qui donnent la cohésion en formant des spinelles in-situ $MgAl_2O_4$ au cours du frittage.

Des essais de corrosion sont finalement venus compléter cette étude sur les bétons basiques graphités sans ciment en utilisant 2 scories d'aciérage type, l'une provenant d'une poche de coulée et l'autre d'un four à arc électrique.

L'ensemble des résultats obtenus peut être subdivisé en deux parties.

Une partie concernant les bétons magnésiens sans graphite et une deuxième partie concernant les bétons magnésiens avec graphite.

La première série d'expériences concernant la sélection des agents mouillants nous a permis de choisir un agent mouillant efficace, en l'occurrence le glydol N 109, capable de mouiller convenablement les paillettes de graphite.

Le premier plan d'expérience nous a permis ensuite de dégager la combinaison optimale parmi les additifs retenus qui donnait la meilleure ouvrabilité aux bétons basiques graphités. Parmi les adjuvants testés, il s'avère que la combinaison :

[galoryl + glydol + acide citrique monosodique] est celle qui donne les meilleures propriétés rhéologiques.

L'optimisation des concentrations en galoryl et en acide citrique monosodique, obtenue en changeant les concentrations par itérations successives, ainsi que l'optimisation de la distribution granulométrique nous ont ensuite alors permis d'obtenir des propriétés tout à fait respectables pour les bétons magnésiens sans graphite.

Les meilleures propriétés obtenues pour nos bétons magnésiens sans graphite sont les suivantes (après séchage à 110 °C pendant 24 heures) :

Quantité d'eau de gâchage : 5,2 %

Module de rupture : 13,4 MPa

Porosité apparente : 12,8 %

Densité apparente : 3,38 g/cm³

Densité absolue : 2,95 g/cm³

Un résultat très important émane également de l'étude sur l'optimisation de la distribution granulométrique.

Cette étude comparait effectivement 2 approches : Andreasen et Dinger & Funk.

Pour un coefficient n donné, pour une taille maximale D_1 et une taille minimale D_5 des particules données, la seule différence notable entre les 2 approches se trouve dans le pourcentage volumique d'ultra fines de la fraction 0,1-1 μm .

Dans l'approche d'Andreasen, le pourcentage volumique d'ultra fines est en effet supérieur à celui utilisé dans l'approche de Dinger & Funk.

Or, de part nos résultats, nous avons constaté que l'approche d'Andreasen permettait d'obtenir des quantités d'eau de gâchage moindres par rapport à l'approche de Dinger & Funk ou en d'autres termes, une meilleure coulabilité pour des quantités d'eau de gâchage identiques.

Tout ceci nous amène donc à conclure sur le rôle extrêmement important que jouent les particules les plus fines. Les particules ultra fines jouent ici le rôle de fluidifiant comme pourraient le faire les molécules d'eau; leur présence en quantité plus importante par rapport à l'approche de Dinger & Funk réduisant donc les quantités d'eau de gâchage à utiliser.

L'introduction des paillettes de graphite dans les bétons magnésiens précédemment cités nous a amené également plusieurs constatations.

Un béton magnésien avec par exemple 5,4 % en poids de graphite nécessite 2 % d'eau de gâchage en plus par rapport à un béton magnésien sans graphite.

Par sa forme et sa non-mouillabilité, le graphite augmente en effet fortement la viscosité des mélanges. Un béton magnésien graphité nécessite des quantités d'eau de gâchage supérieures par rapport à un béton magnésien sans graphite à coulabilité égale.

La conséquence directe de cette forte teneur en eau de gâchage est une forte porosité ouverte après séchage et de ce fait une perte des propriétés mécaniques.

Toutefois, nous avons montré qu'en optimisant la distribution granulométrique et la dispersion, nous pouvions obtenir des propriétés acceptables.

Pour un béton magnésien avec 5,4 % en poids de graphite, nous avons par exemple les propriétés suivantes (après séchage à 110 °C pendant 24 heures) :

Quantité d'eau de gâchage : 7,2 %

Module de rupture : 6,8 MPa

Porosité apparente : 15,2 %

Densité apparente : 3,3 g/cm³

Densité absolue : 2,7 g/cm³

Module d'Young : 85 GPa

La dispersion et la distribution granulométrique constituent en effet 2 facteurs primordiaux qu'il faut maîtriser pour obtenir des bétons basiques graphités aux propriétés acceptables.

Cette constatation est nettement démontrée dans le deuxième plan expérimental par les progrès réalisés sur la coulabilité d'un béton graphité à 5,4 % en poids de graphite et 8 % d'eau de gâchage puisque par l'optimisation de la dispersion et de la distribution granulométrique, nous sommes parvenus à passer d'un diamètre moyen de 262 mm en

2 minutes de vibration pour le premier plan à un diamètre moyen de 241,5 mm en 30 secondes de vibration pour le deuxième plan.

Une constatation a également été apportée concernant le temps de malaxage. Nous avons effectivement montré que le temps de malaxage interférait sur la coulabilité et les propriétés physiques et mécaniques des bétons. Pour nos bétons basiques graphités, un temps de malaxage de 2 minutes constitue un bon compromis entre la coulabilité et les propriétés mécaniques des matériaux.

Nous avons également montré que l'ajustement de la quantité d'eau de gâchage était de grande importance.

Trop la réduire entraîne une mauvaise coulabilité et entrave la bonne hydratation du liant, ceci ayant pour conséquences la diminution des propriétés mécaniques et la perte de cohésion du béton.

Trop l'augmenter induit une importante porosité résultante de la trop forte teneur en eau ayant pour effet la perte également des propriétés mécaniques.

Plusieurs constatations intéressantes émanent également des tests de corrosion.

La première est qu'au point de vue corrosion vis à vis de 2 scories d'aciérage type, il a été prouvé que le graphite agissait efficacement comme agent pour prévenir la pénétration des scories.

Toutefois, son introduction dans les bétons magnésiens affaiblit considérablement la résistance mécanique de la matrice très sensible alors à l'érosion par le laitier.

Alors que pour les bétons magnésiens sans graphite, le mécanisme de corrosion est du type pénétration-dissolution, pour les bétons magnésiens avec graphite, le mécanisme de corrosion serait plutôt une érosion du béton accompagnée d'un déchaussement des agrégats de magnésie.

Si le graphite améliore la résistance des bétons à la pénétration des scories, en contre partie, il diminue les propriétés mécaniques à chaud de la matrice.

Les tests de corrosion montrent également que pour nos bétons en dessous de 5,4 % en poids de graphite, le niveau de corrosion demeurerait respectable mais qu'au-dessus de 5,4 %, l'érosion devenait alors trop sévère.

La deuxième constatation importante est l'amélioration de la résistance à la corrosion des bétons basiques graphités par l'introduction d'antioxydants comme le silicium et l'aluminium.

En formant des carbures, ces additifs contribuent à augmenter la résistance mécanique de la matrice, la rendant ainsi moins vulnérable à l'action érosive et corrosive des laitiers.

Ce présent travail couvre ainsi de nombreux aspects relatifs à l'élaboration et au comportement des bétons basiques graphités sans ciment et, à ce niveau de l'étude, plusieurs recommandations peuvent être formulées.

Avec 16 %, la porosité des bétons basiques graphités demeure le problème majeur de ces matériaux et plusieurs possibilités sont envisageables pour réduire davantage les quantités d'eau de gâchage :

- augmenter la taille maximale des agrégats
- s'écarter des lois de distribution continue des particules en envisageant des "gaps" de distribution
- introduire le carbone sous d'autres formes (carbone amorphe par exemple)

Les résistances mécaniques à froid et à chaud étroitement liées à la porosité peuvent de ce fait également être améliorées. Toutefois, d'autres possibilités sont envisageables :

- ajouter de faibles quantités de micro-silice
- ajouter des éléments métalliques autres que l'aluminium et le silicium

Bien que ce mémoire nous a permis de mieux nous familiariser avec les bétons basiques graphités sans ciment, ce projet très ambitieux soulève encore bien des interrogations et seule une approche systématique identique à celle menée dans cet ouvrage sera en mesure de les résoudre.

Références

- [1] B. Clavaud, "Les réfractaires non-façonnés, une grande famille de produits",
Les revêtements monolithiques, Cessid 16-17-18 juin 1987.
- [2] K. Matsui and K. Saihi, "Effects of the Impurities on the Hydration of Magnesia
Clinkers", Proc.Unitecr'95, Kyoto, Japan, vol. 2, pp. 513-520.
- [3] A. Kaneyasu, S. Yamamoto and T. Watanabe, "MgO Raw Materials Improved
Hydration Resistance", Proc. Unitecr'95, Kyoto, Japan, vol. 2, pp. 533-540.
- [4] A. Watanabe et al., "Magnesia Containing Basic Castables", Proc. Unitecr'95,
Kyoto, Japan, vol. 2, pp. 181-188.
- [5] F. W. Henry and J. W. Stendera, "Production of Basic Castables and Basic Precast
Shapes for Steel Applications", Proc. Unitecr'95, Kyoto, Japan, vol. 3, pp. 1-8.
- [6] Z. Nakagawa et al., "Effect of Corundum/Periclase Sizes on Expansion Behavior
During Synthesis of Spinel", Proc. Unitecr'95, Kyoto, Japan, vol. 1, pp. 379-386.

- [7] S. Sakamoto, Y. Ono and T. Ono, "Graphite Containing Unshaped Refractories", Proc. Unitecr'95, Kyoto, Japan, vol. 1, pp. 189-196.
- [8] J. Mosser, G. Karhut and W. Hammerer, "New Refractories for Modern Ladle Lining", Proc. Unitecr'95, Kyoto, Japan, vol. 2, pp. 195-202.
- [9] N. Wang, "Spinel Bonded Magnesia Based Castables with Hydratable Alumina as a Binder", Ph. D. dissertation, École Polytechnique, July 1996.
- [10] M. Rigaud, S. Palco and N. Wang, "Spinel Formation in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ System Relevant to Basic Castables", Proc. Unitecr'95, Kyoto, Japan, vol. 1, pp. 387-394.
- [11] J. Cleret de Langavat, "Ciments et bétons", Armand Collin, 1953.
- [12] S. Popovics, "Concrete-Making", Hemisphere Publishing Corporation, 1979.
- [13] Michel Vénuat, "La pratique des ciments et des bétons", Editions du moniteur des travaux publics et du bâtiment, 1976, p 137.

- [14] B. Clavaud, "Les non-façonnés spéciaux", Journées Franco-Britanniques d'Edimburg, 8/9 septembre 1980.
- [15] A. Smith, "les polymères en tant qu'auxiliaires de mise en forme des produits céramiques", École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges (France).
- [16] Wu, Souheng, "Polymer Interface and Adhesion", M. Dekker, 1982.
- [17] Paul, Donald R. Newman, Seymour, "Polymer Blends", Academic Press, 1978.
- [18] M. Papadakis et M. Venuat, "Fabrication et utilisation des liants hydrauliques", École spéciale des travaux publics, 1966.
- [19] P. Lhopitallier, "Calcium Aluminates and High Alumina Cements, Chemistry of Cement", Proceedings of the Fourth International Symposium, Washington 1960 U. S. Departement of Commerce, Monograph 43-vol 11, p1007-1034.
- [20] R. N. Edmonds et A. J. Majumdar, "The Hydration of Secar 71 Aluminous Cement at Different Temperatures", Cement and Concrete Research, vol 19, 1989, p289-294.

- [21] Anonymous, "Technology of Monolithic Refractories", Plibrico Japan Company Limited, 1984.
- [22] F. E. Jones, "Hydratation of Calcium Aluminates and Ferrites, Chemistry of Cement", Proceeding of the Fourth International Symposium, Washington 1960 U. S. Departement of Commerce, Monograph 43-vol 1, p204-246.
- [23] Z. Jaworska-Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszczy, M. Zawadzki, "Morphological and Phase Changes of Transition Aluminas During Their Rehydration", Journal of Materials Science, 28/1993.
- [24] L. C. Graton et H. J. Fraser, "Systematic Packing of Spheres with Particular Relation to Porosity and Permeability", Journal of Geology, vol 43, No 8, 1935, p785-909.
- [25] S. C. Carniglia et G. L. Barna, "Handbook of Industrial Refractories Technology", Noyes, 1992, p480-485.
- [26] H. E. White et S. F. Walton, "Particle Packing and Particle Shape", Journal of American Ceramic Society, vol 20, No 5, 1937, p155-166.

- [27] C. C. Furnas, "Grading Aggregates, 1 Mathematical Relation for Beds of Broken Solids of Maximum Density", Ind. & Eng. Chemistry, vol 23, No 23, 1931, p1052-1058.
- [28] D. R. Dinger et J. E. Funk, "Particle Packing", Interceram, vol 41, No 1, 2, 3 et 5, 1992.
- [29] M. W. Vance, Reflex, Inc. and K. J. Moody, "Steelplant Refractories Containing Alphabond Hydratable Alumina Binders", Refractory Ceramics Division of The American Ceramic Society, vol 2, number 3, november 1997, p2-3.
- [30] P. Nadeau, "Mesure de la résistance des réfractaires industriels à l'attaque chimique des scories d'aciérage", mémoire de maîtrise, Université de Montréal, janvier 1978.
- [31] Kyonden. H, Hamazaki. Y, Nakamura. R, Kaneshige. T, "Basic Castable", Shinagawa Technical Report (1989).
- [32] B. Clément, "Planification et analyse statistique d'expériences industrielles", notes de cours.

ANNEXE A

*Caractéristiques des matières premières utilisées
pour les bétons basiques graphités*

**Tableau A1: Matières premières utilisées
pour les bétons basiques graphités**

	Pureté	Fraction disponible	Densité vraie $\pm 0,03 \text{ g/cm}^3$
• Magnésie (agréats)	96,5 % MgO	1,70-4,75 mm 0,85-1,70 mm 0,30-0,85 mm < 300 μm	3,38
• Magnésie (Ball Mill Fine)	96,5 % MgO	< 90 μm	3,41
• Alumines			
- alumine fine (A12)	$\approx 99,8 \text{ \% Al}_2\text{O}_3$	($d_{50} \approx 3,5 \mu\text{m}$)	4
- alumine ultra-fine (XA 45)	$\approx 99,8 \text{ \% Al}_2\text{O}_3$	($d_{50} \approx 0,45 \mu\text{m}$)	3,93
- alumine activée (actibond 101)	$\approx 95,5 \text{ \% Al}_2\text{O}_3$	($d_{50} \approx 10 \mu\text{m}$)	3,01
• Graphite	$\approx 95,5 \text{ \% C}$	150-300 μm	2,26

ANNEXE B

*Photos de goutte utilisées pour
la mesure des angles de mouillage*

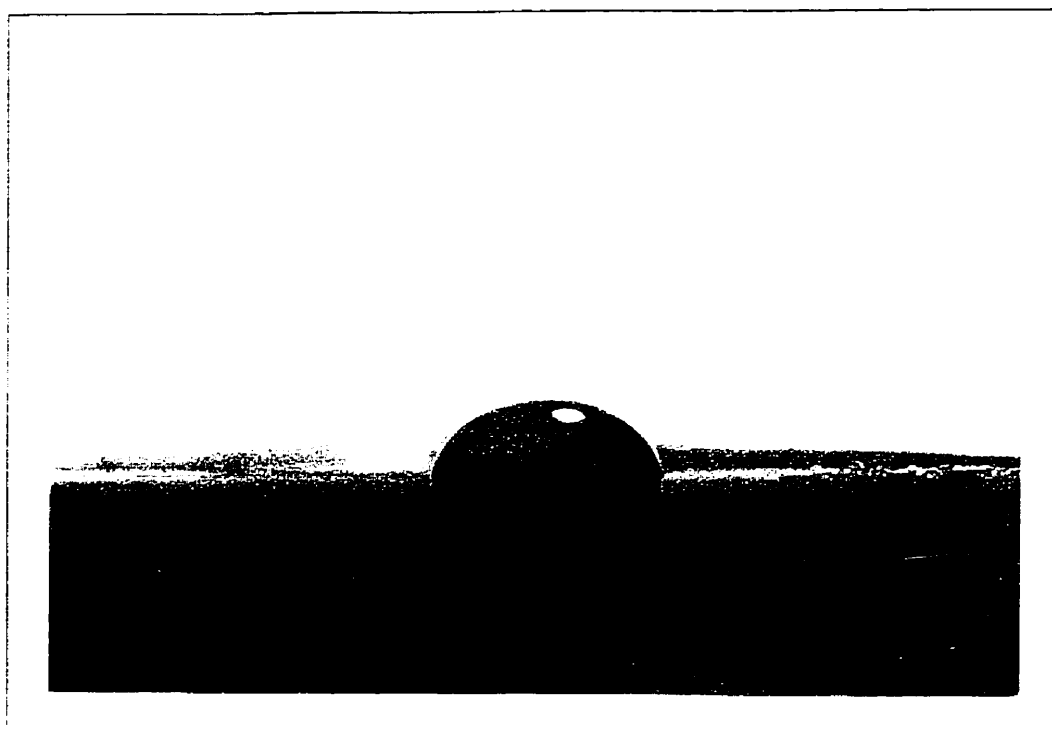


Figure B1: Solution de vanisperse à 0,7 g/l

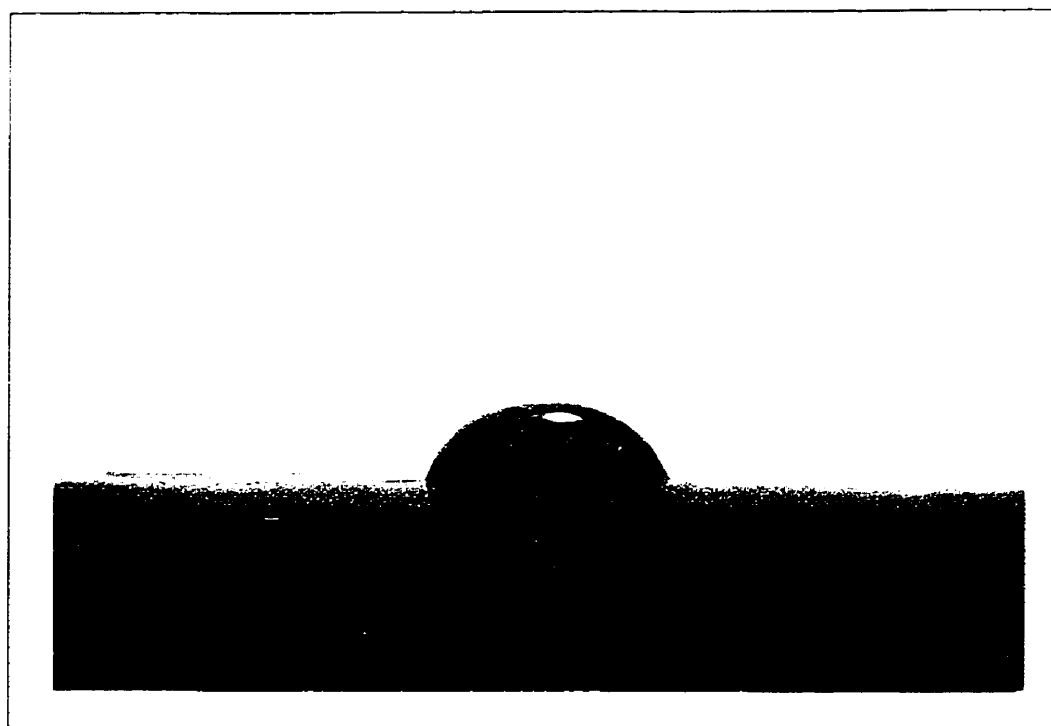


Figure B2: Solution de vanisperse à 1,4 g/l

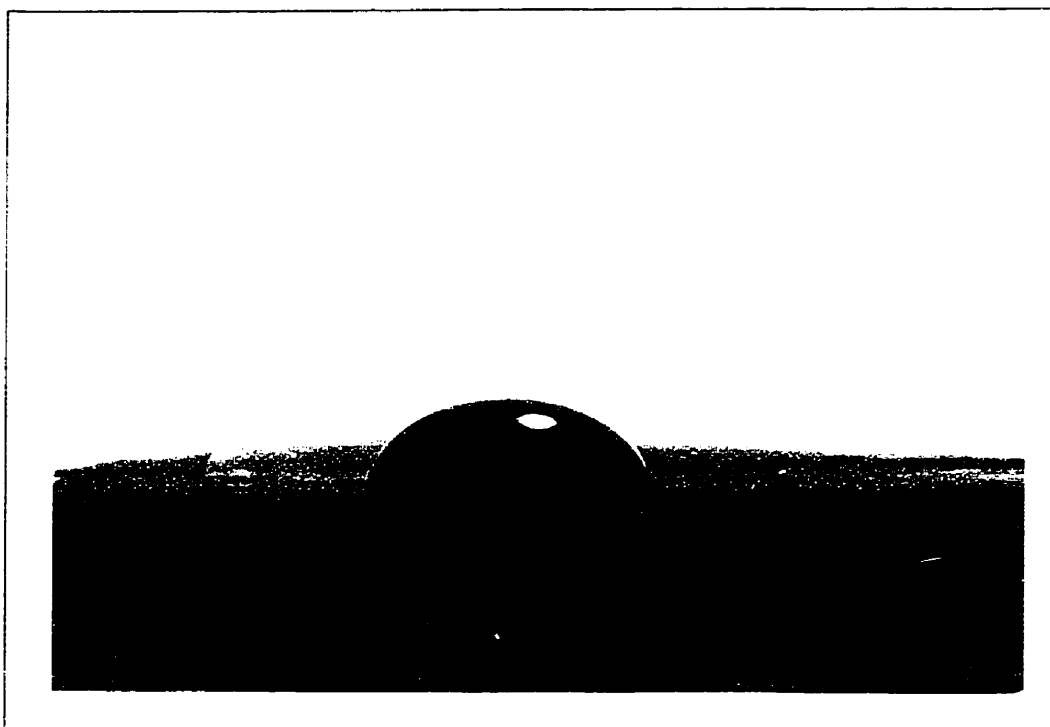


Figure B3: Solution de vanisperse à 2,1 g/l

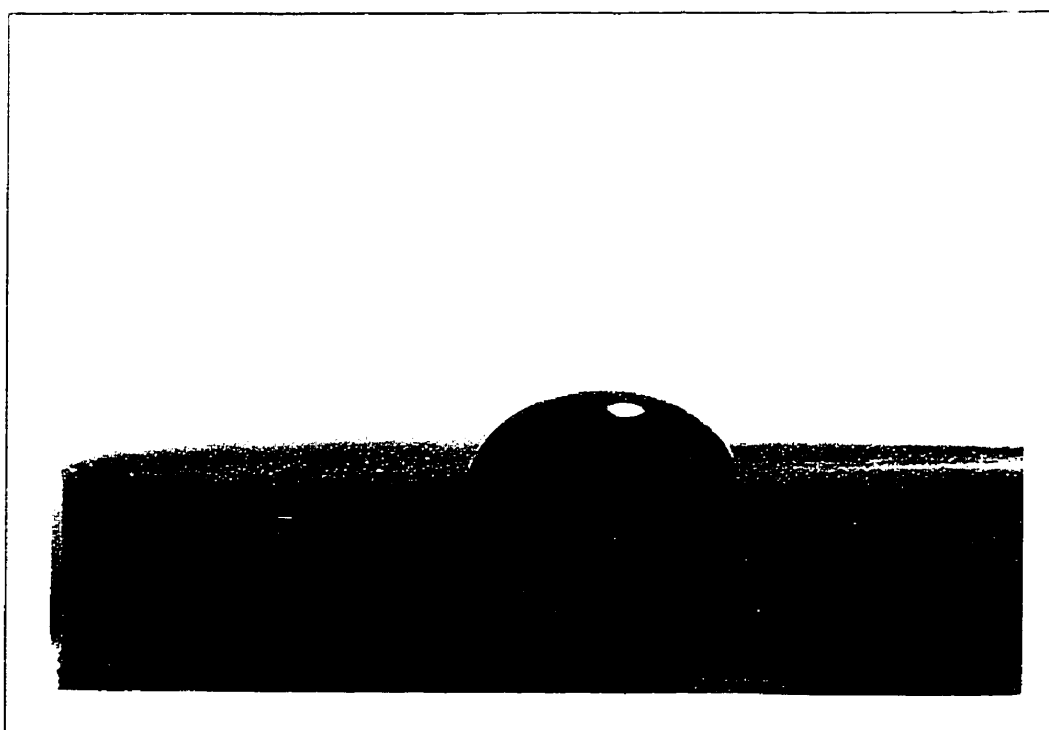


Figure B4: Solution de vanisperse à 2,8 g/l

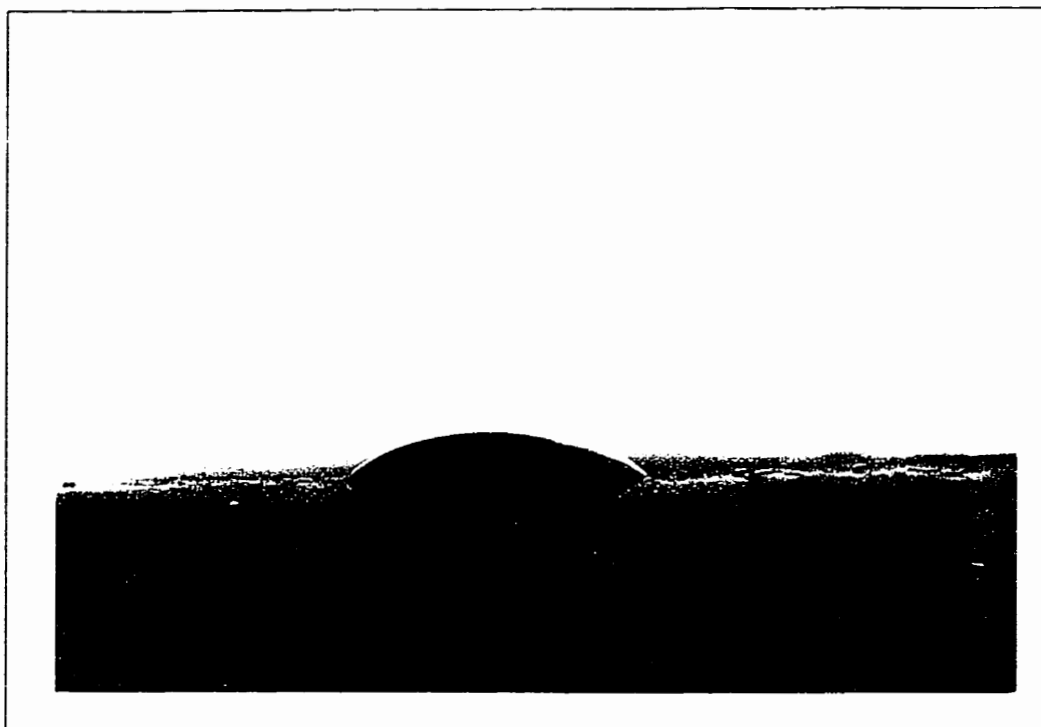


Figure B5: Solution de fabutit G 156 à 0,7 g/l

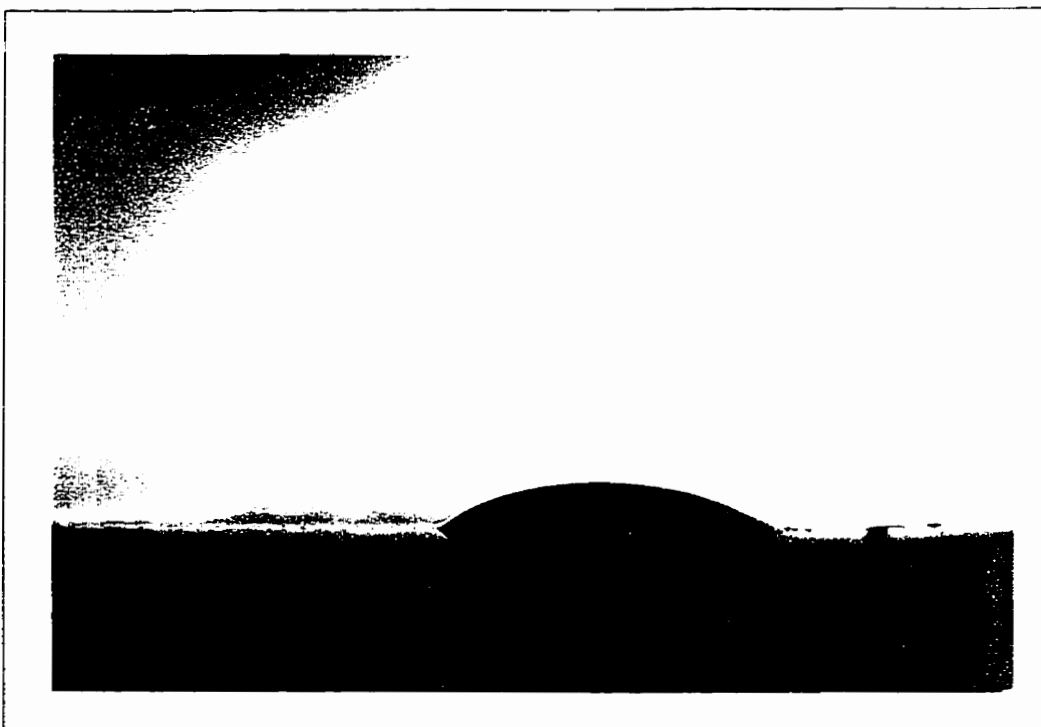


Figure B6: Solution de fabutit G 156 à 1,4 g/l

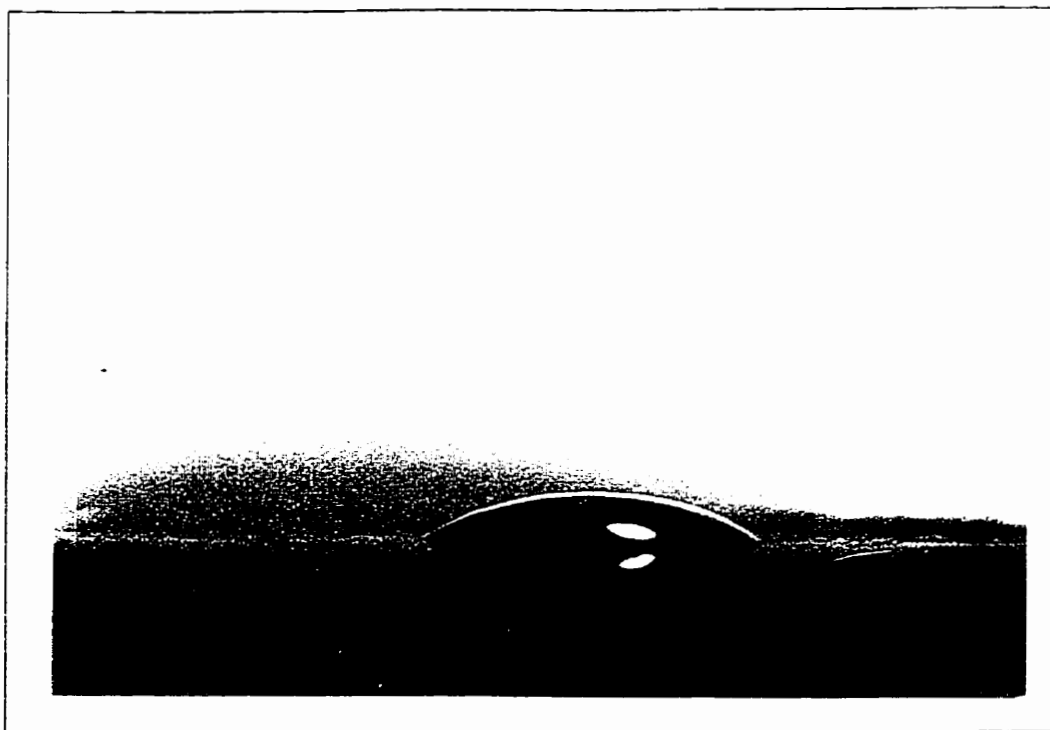


Figure B7: Solution de fabutit G 156 à 2,1 g/l

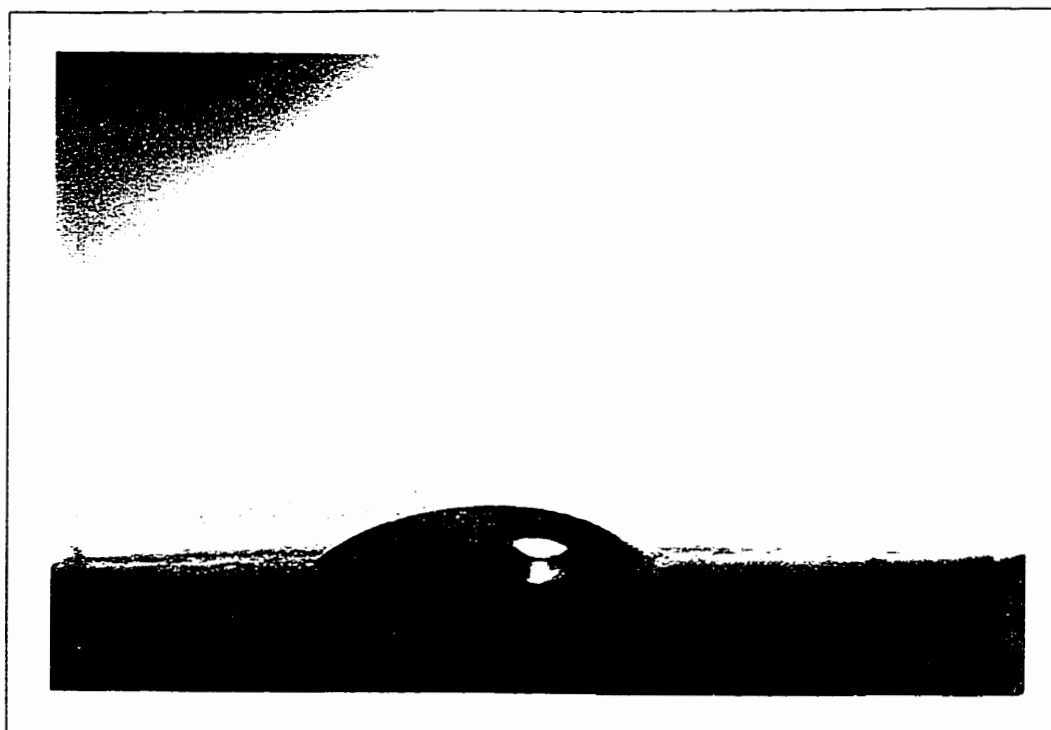


Figure B8: Solution de fabutit G 156 à 2,8 g/l

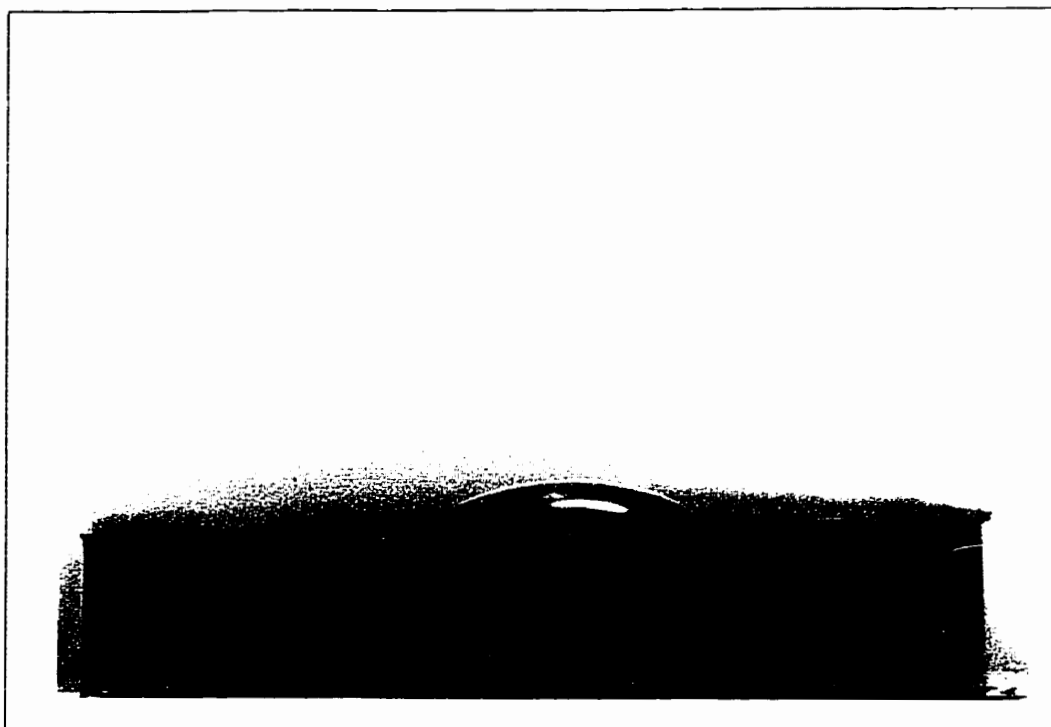


Figure B9: Solution de glydol à 0,025 g/l

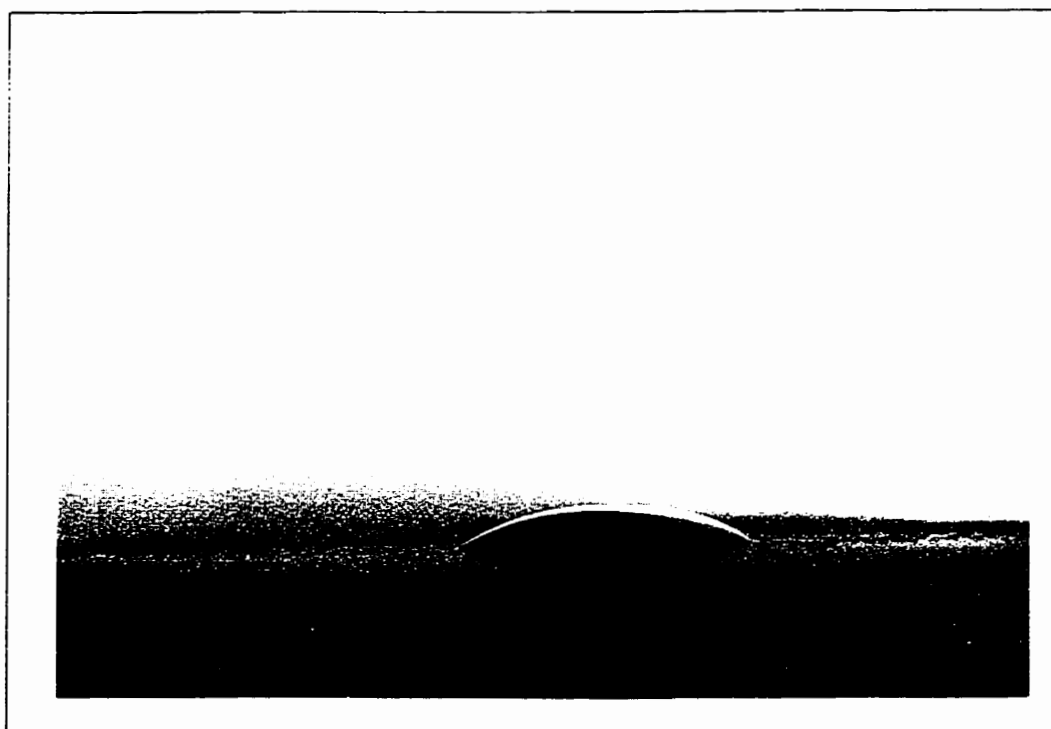


Figure B10: Solution de glydol à 0,05 g/l

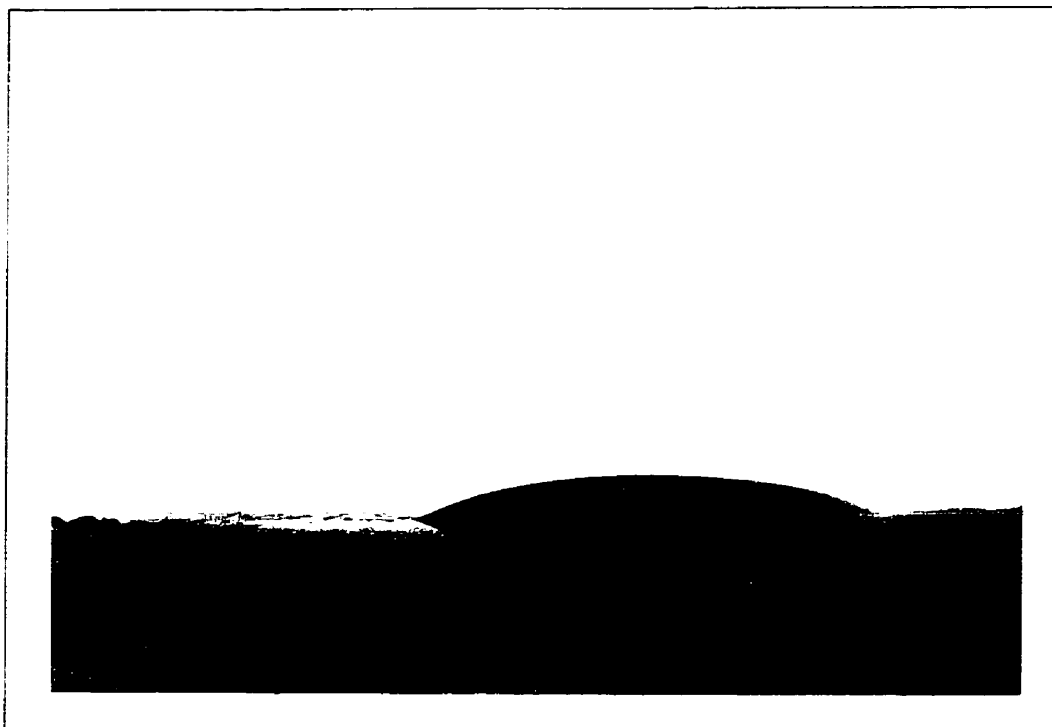


Figure B11: Solution de glydol à 0,075 g/l

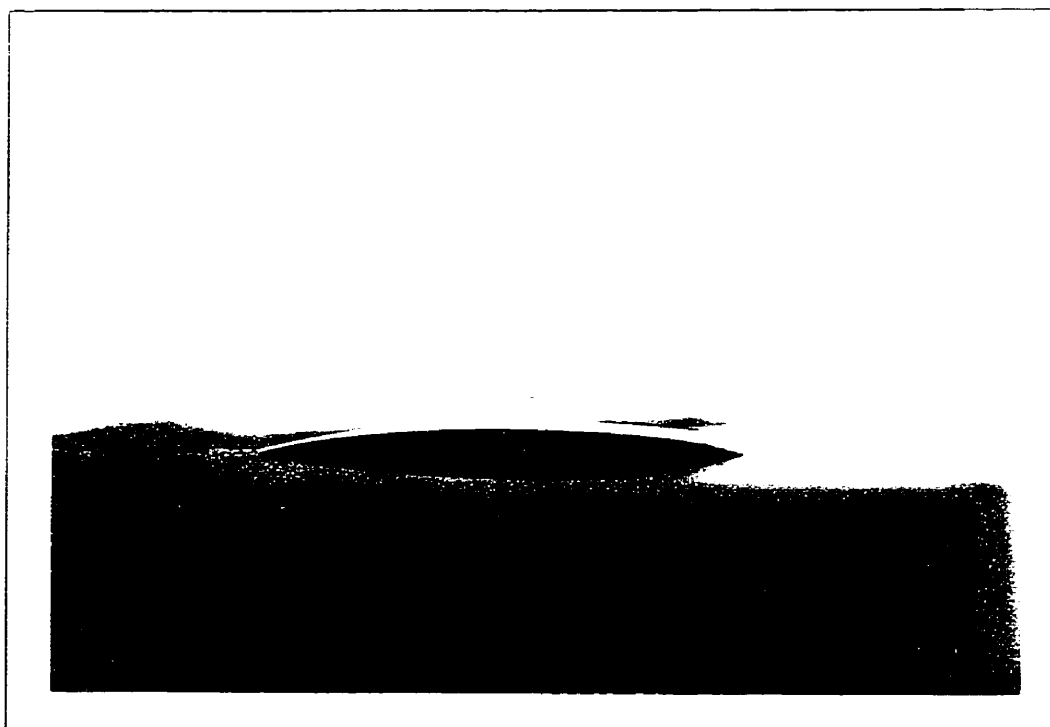


Figure B12: Solution de glydol à 0,1 g/l

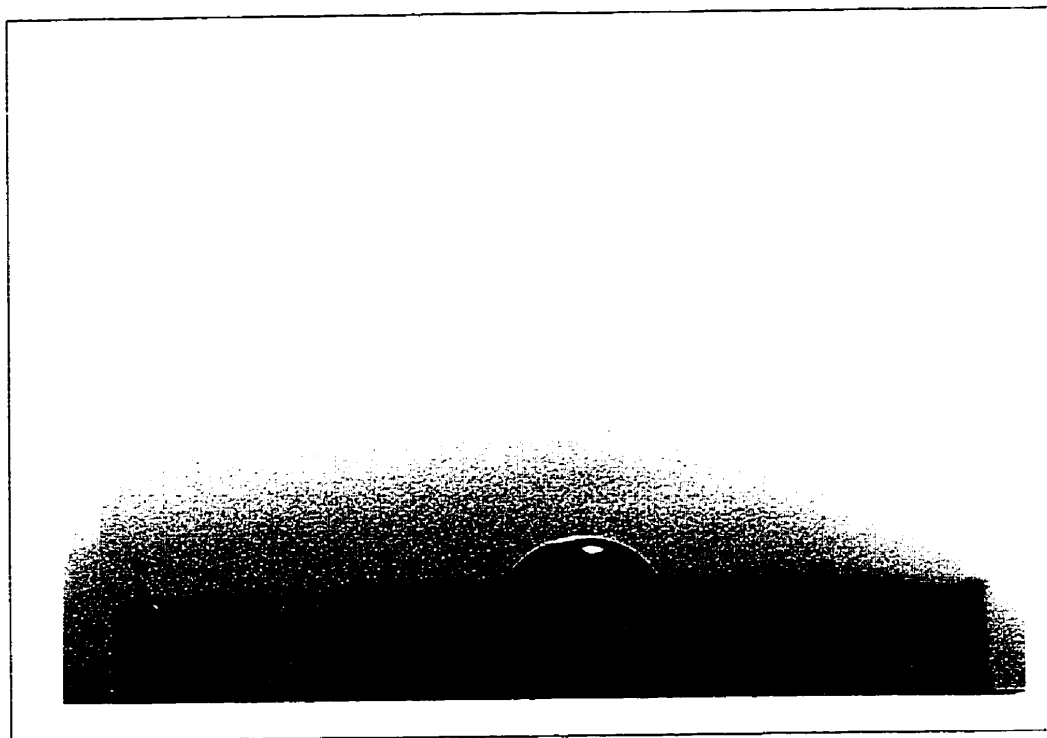


Figure B13: Eau distillée

ANNEXE C

*Étude de la viscosité des fines de la matrice
sur des barbotines en fonction
de la concentration des adjuvants*

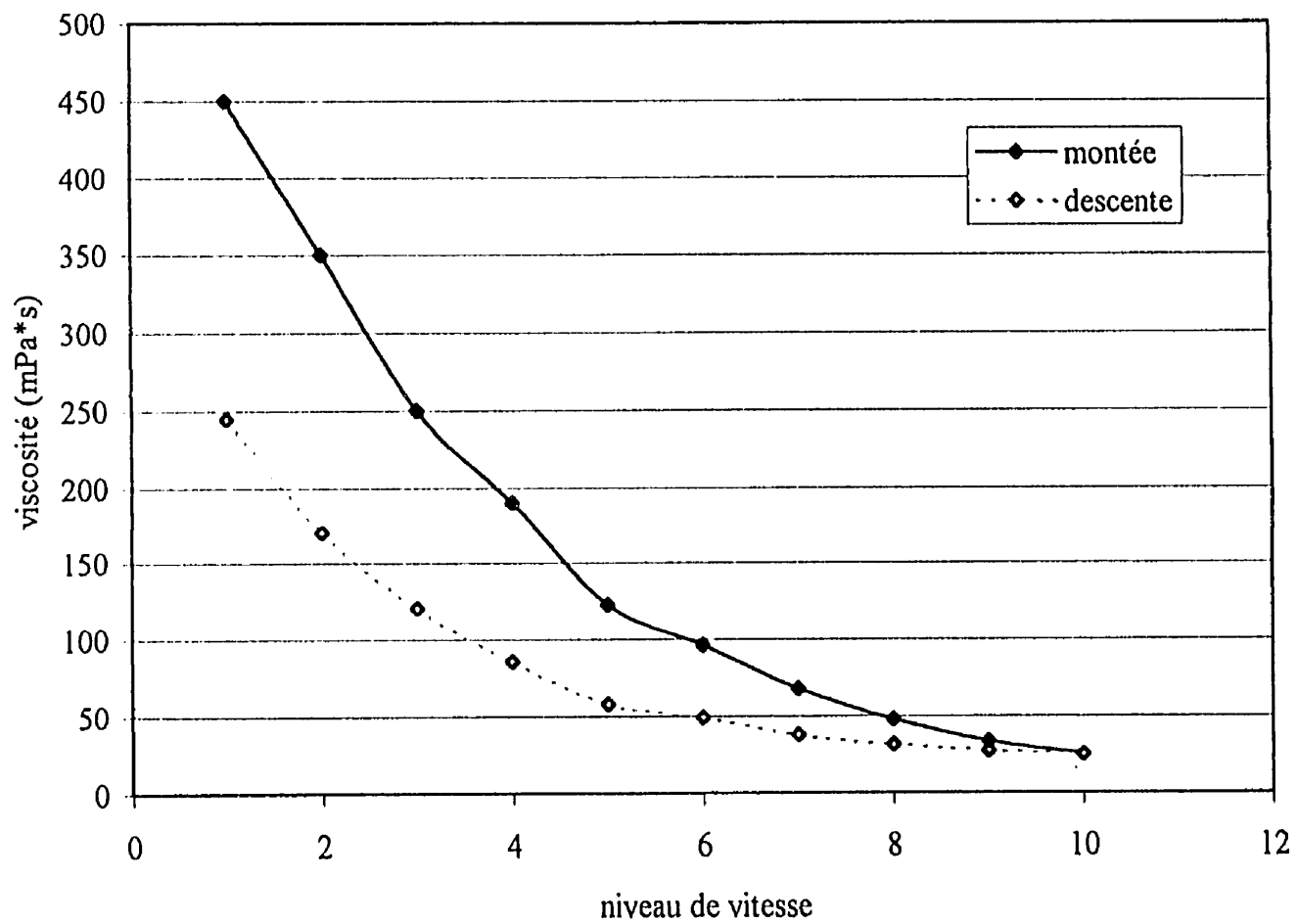


**Figure C1: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12)
sans défloculant**

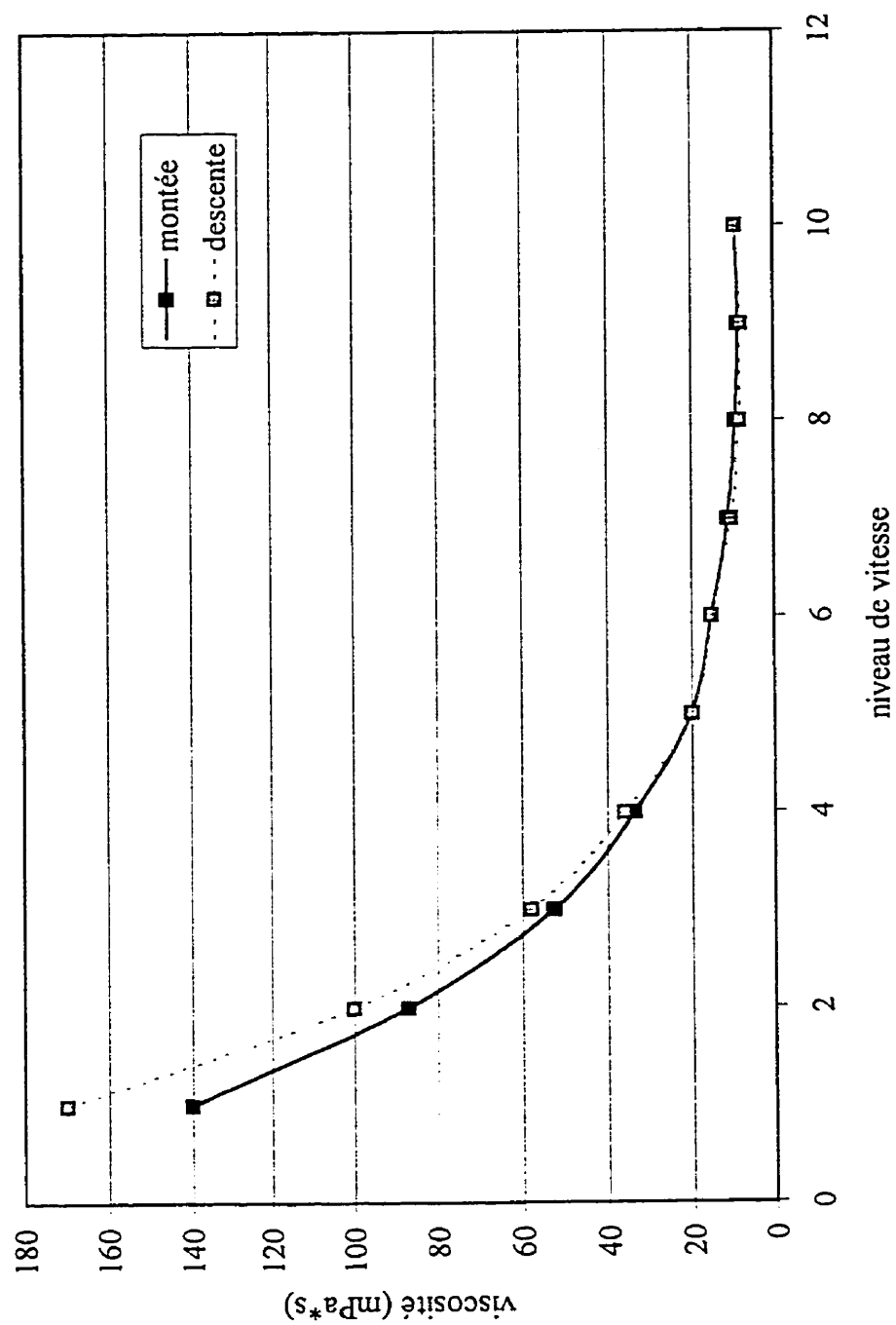


**Figure C2: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12)
avec 0,3 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)**

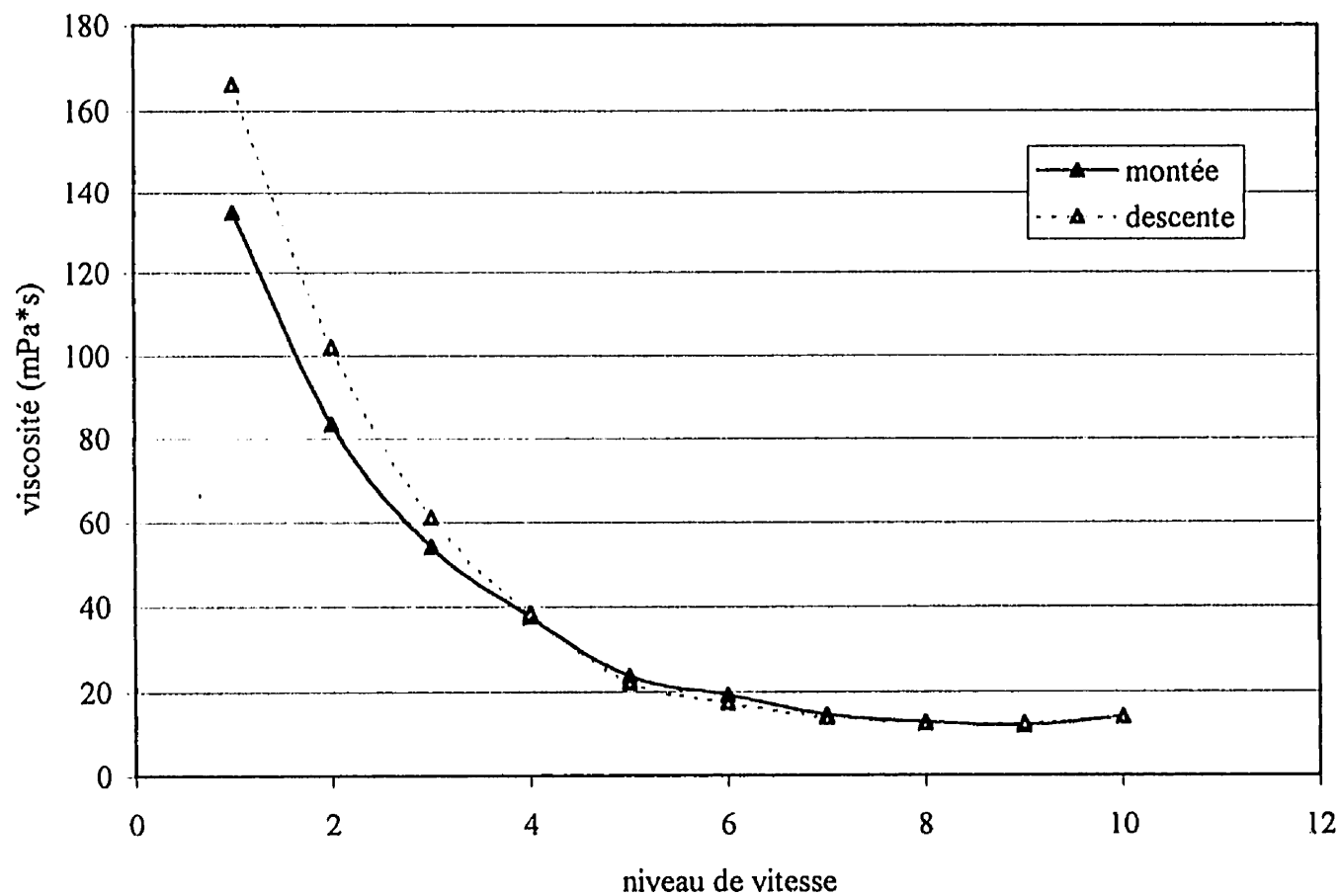


**Figure C3: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12)
avec 0,6 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)**

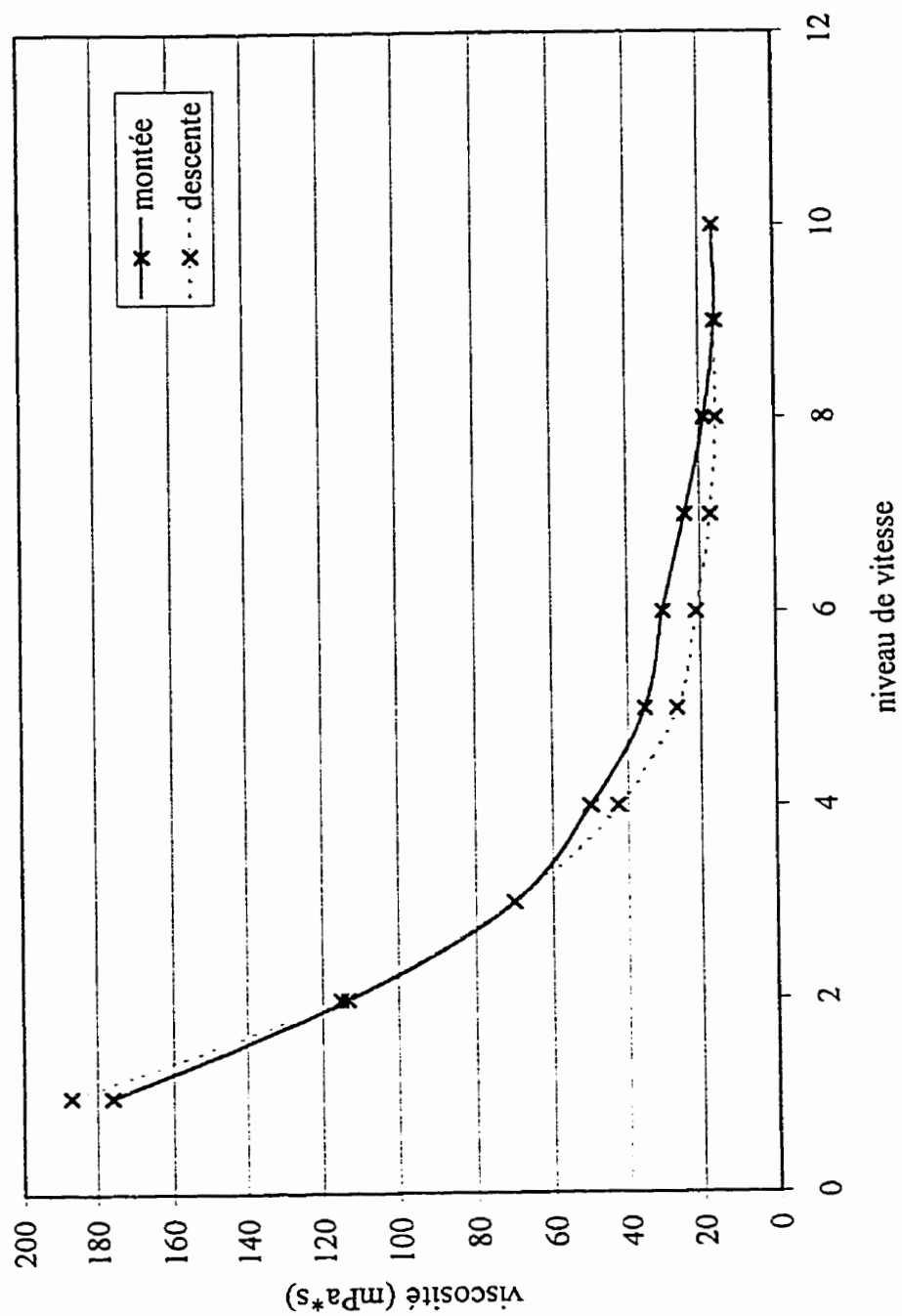


Figure C4: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12)
avec 0,9 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)

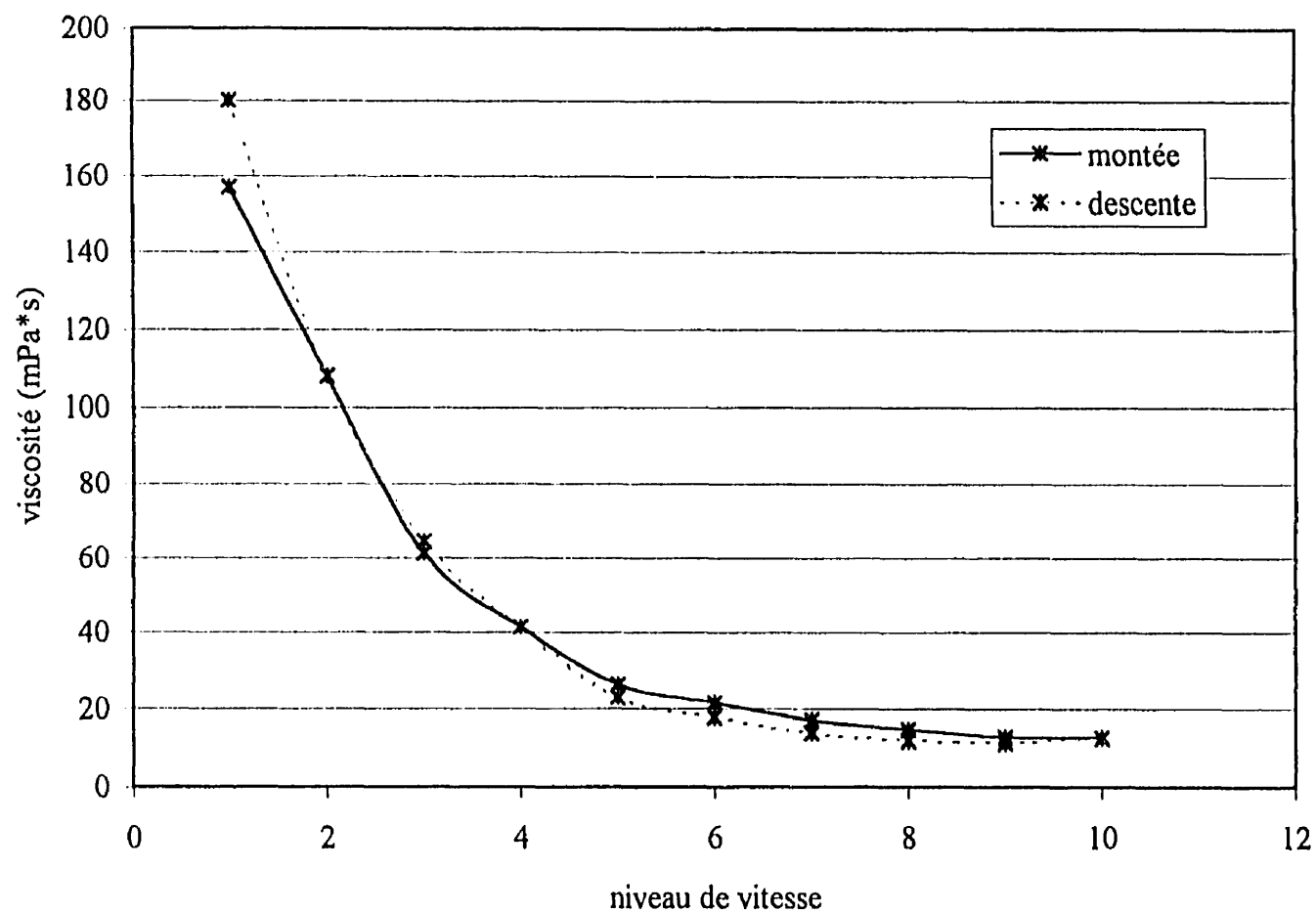


**Figure C5: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (A 12)
avec 1,2 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)**

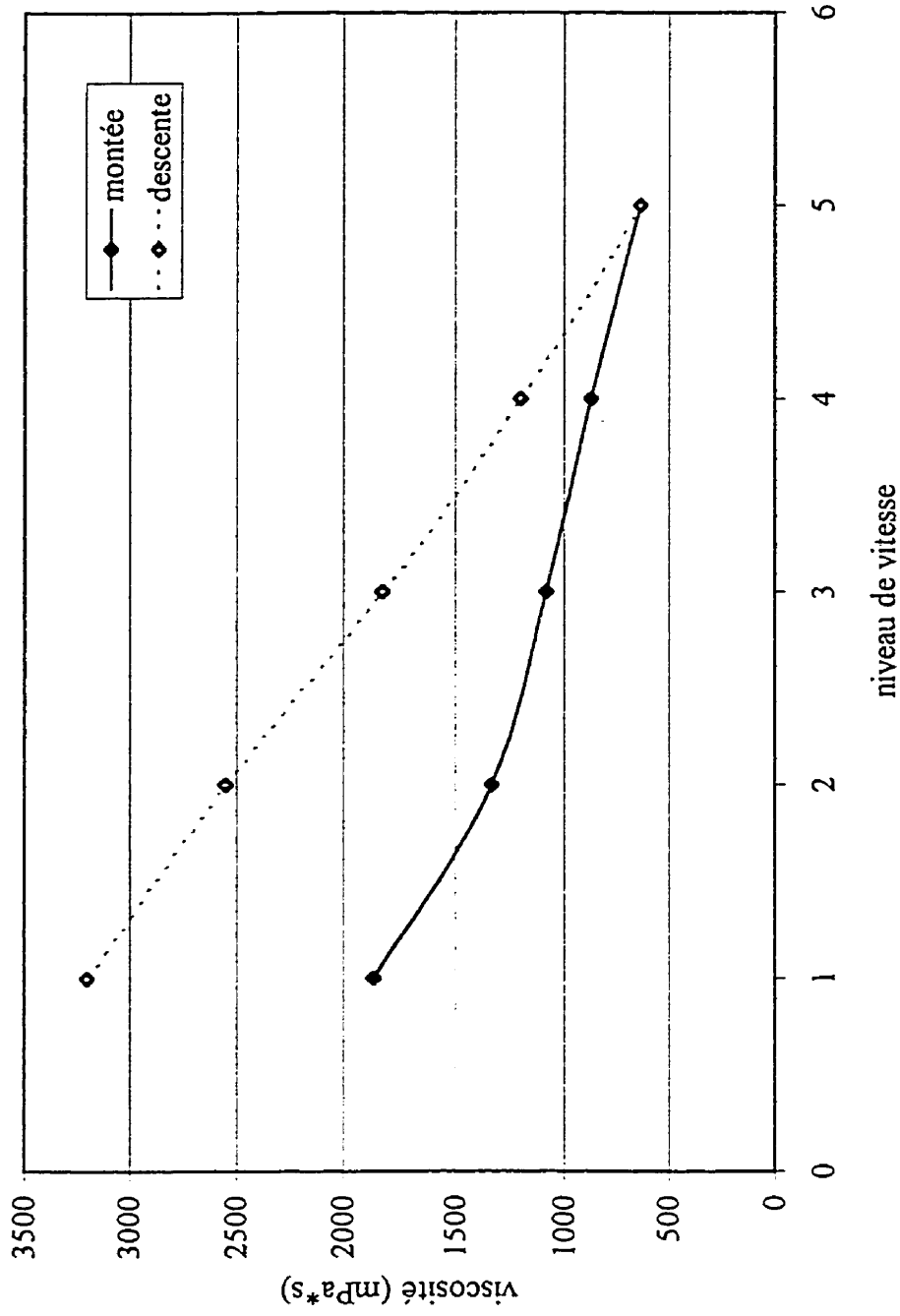


Figure C6: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45)
sans défloculant

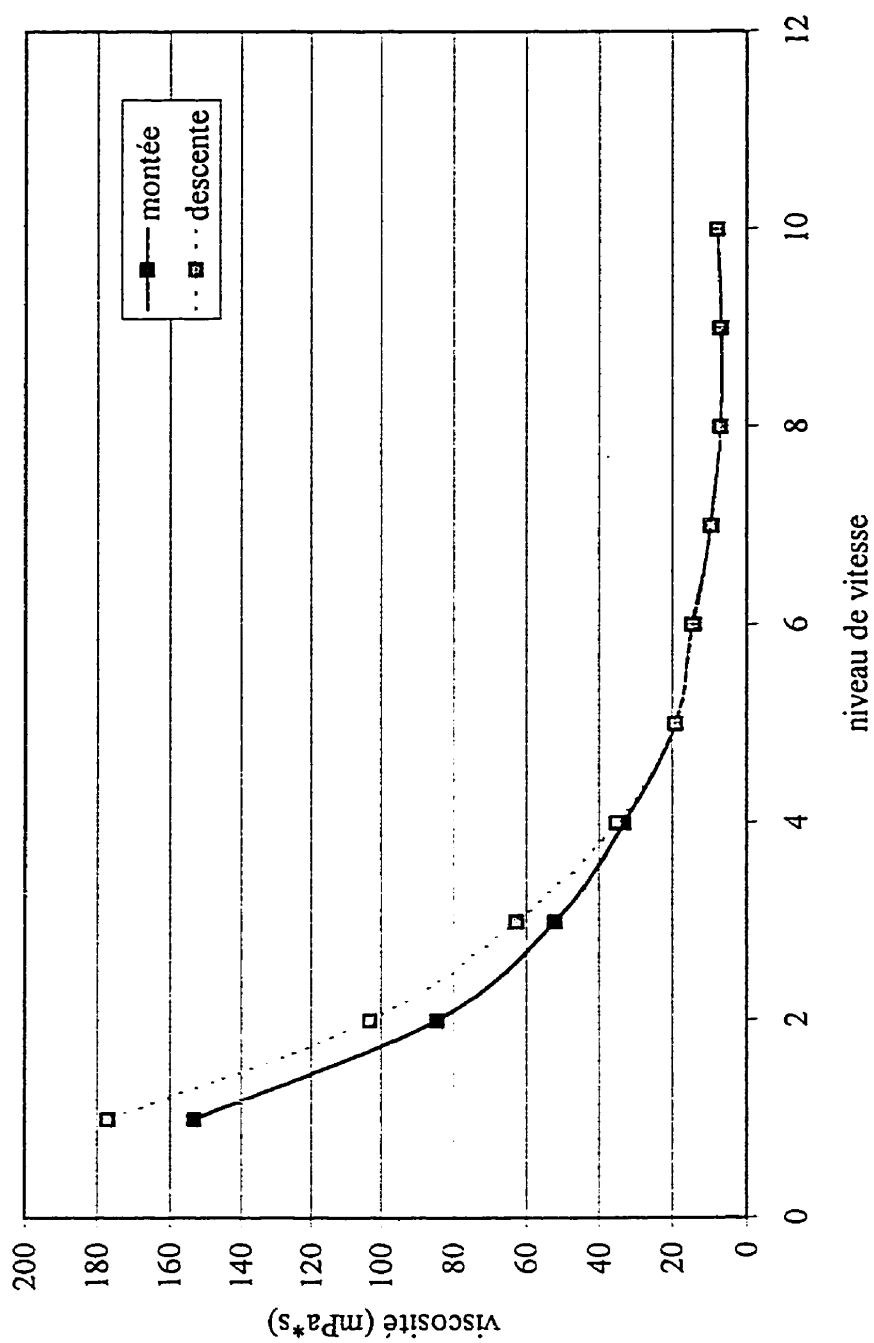


Figure C7: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45)
avec 0,3 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)

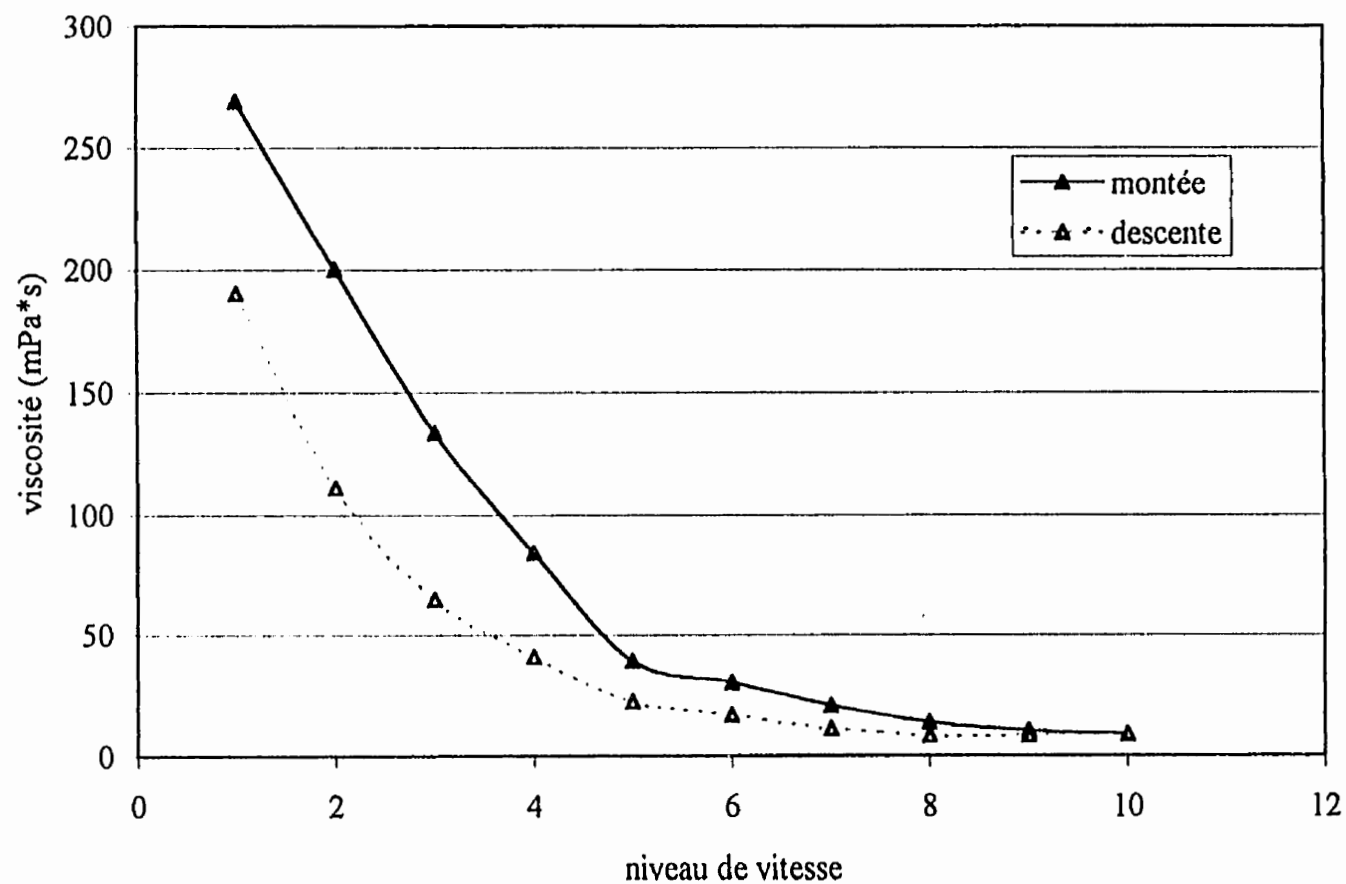


**Figure C8: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45)
avec 0,6 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)**

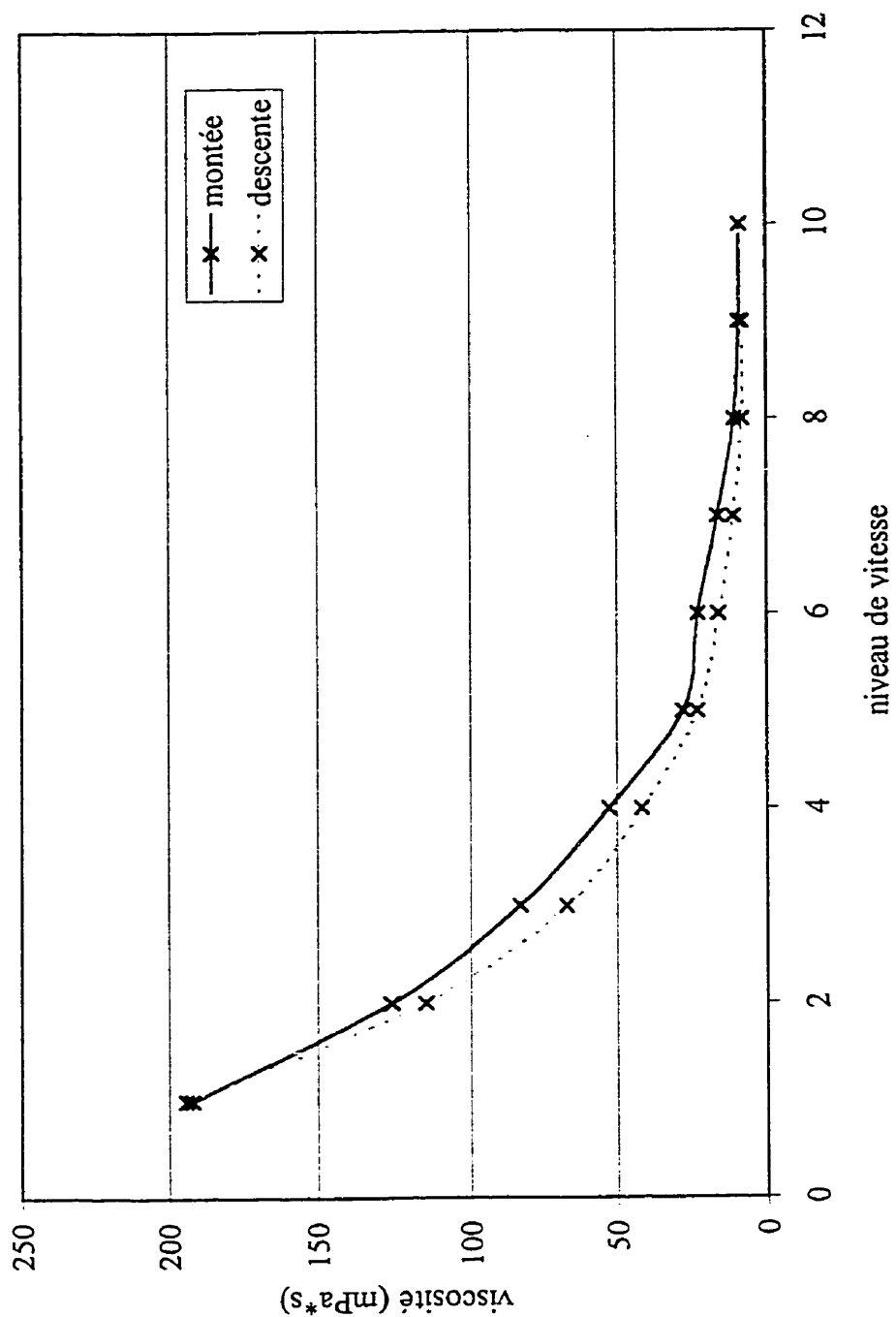


Figure C9: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45)
avec 0,9 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)

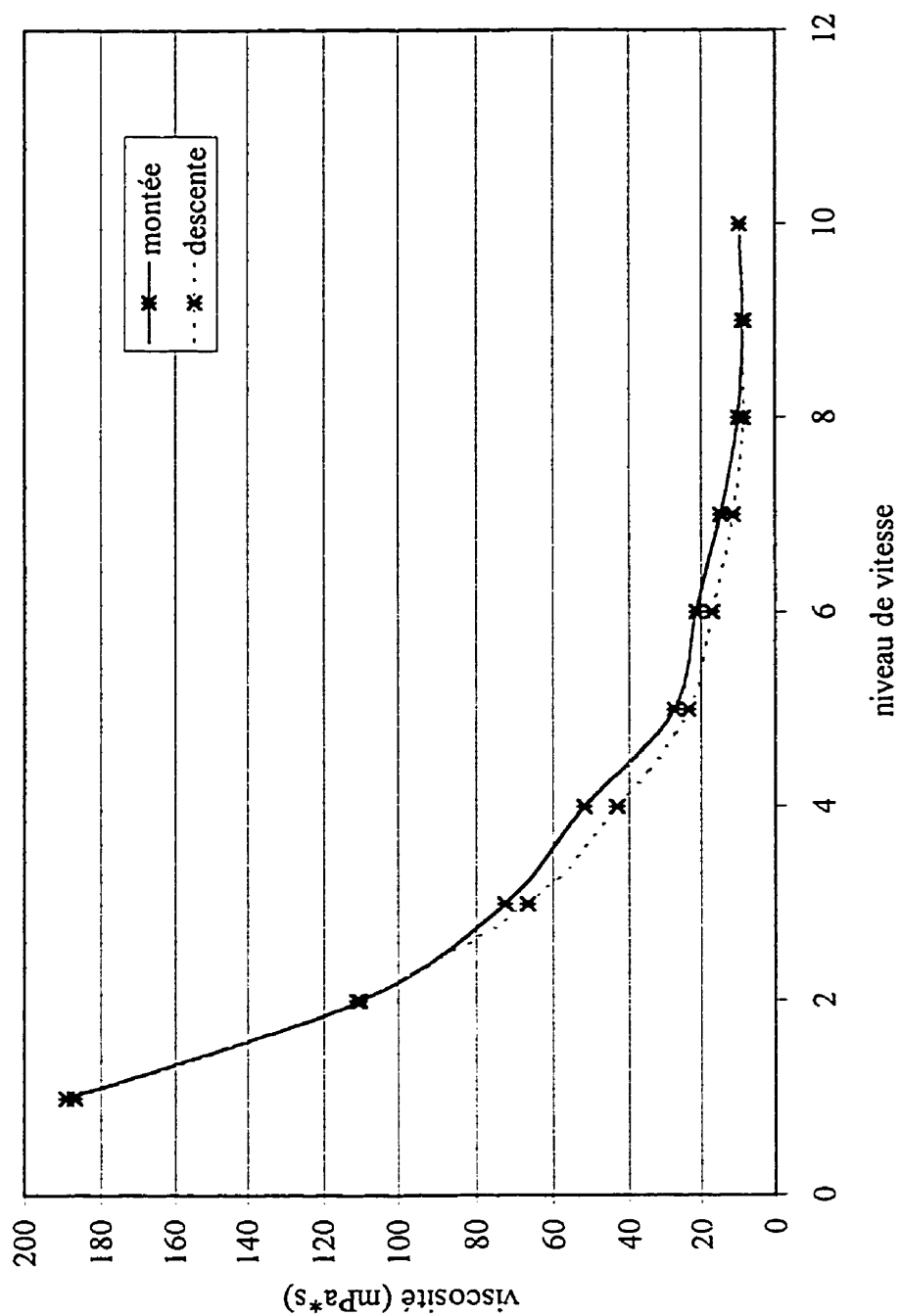


Figure C10: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine d'alumine calcinée (XA 45)
avec 1,2 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)

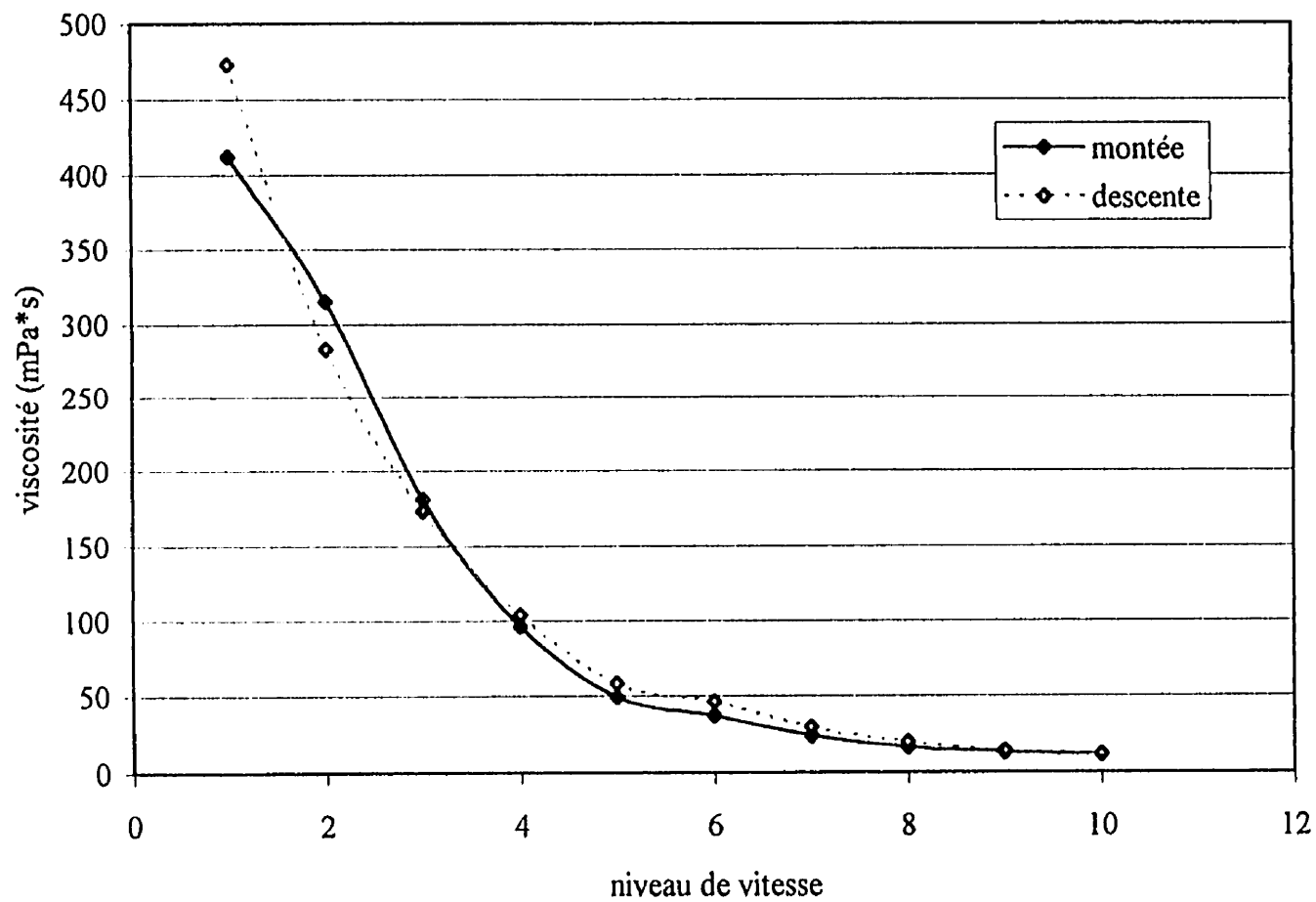


**Figure C11: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
sans défloculant**

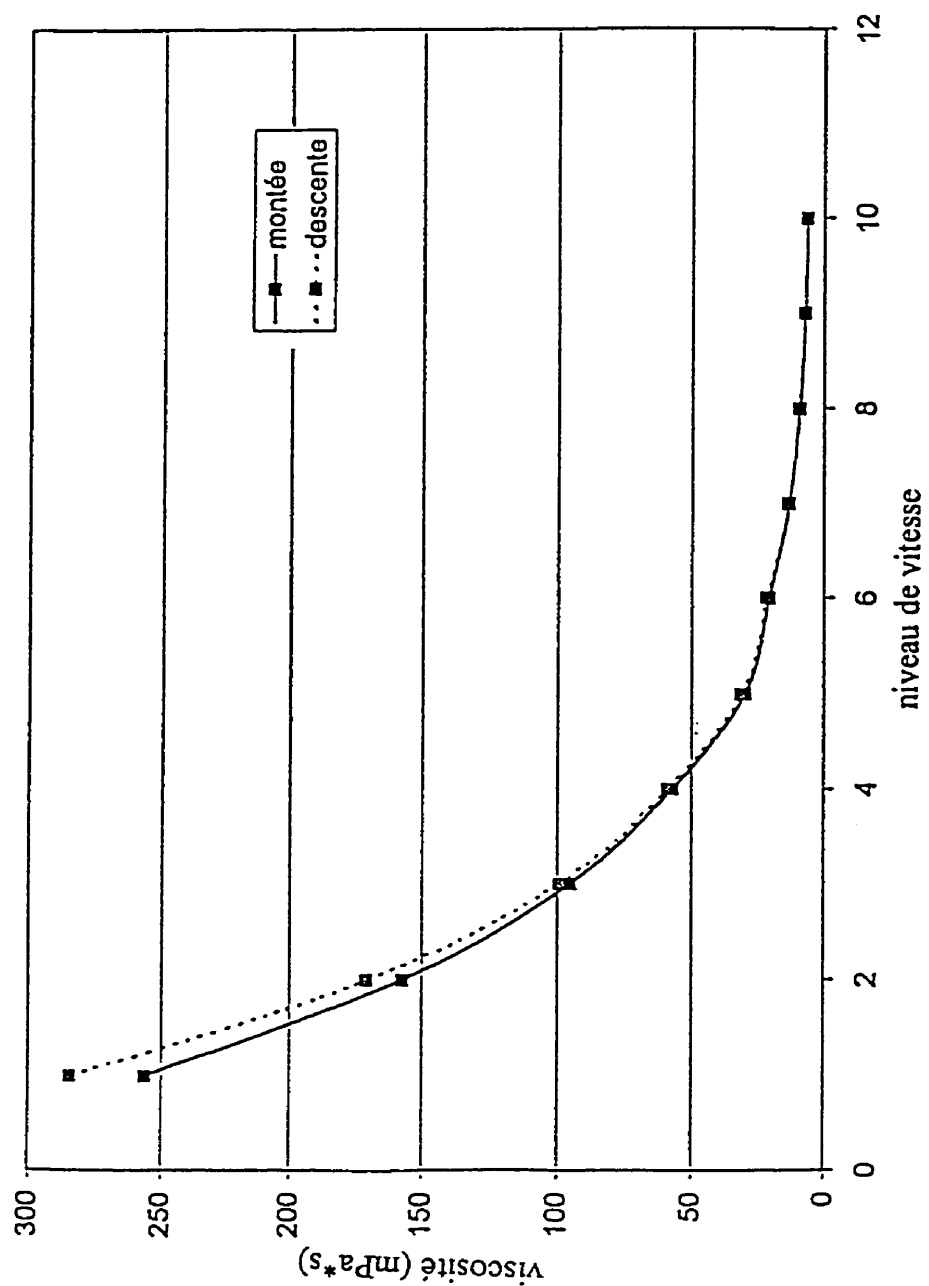


Figure C12: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,3 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids total de solide)

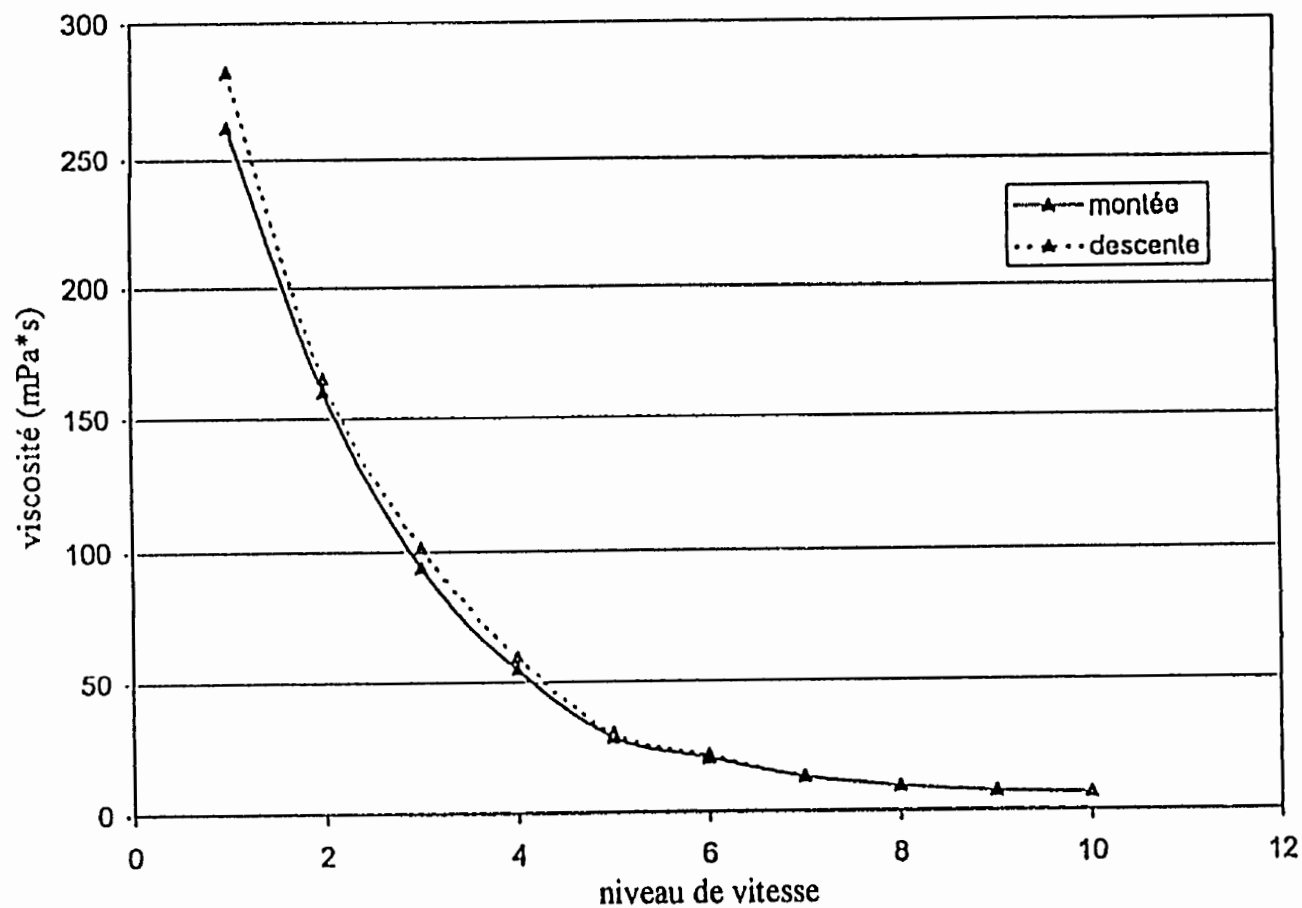


**Figure C13: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,6 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

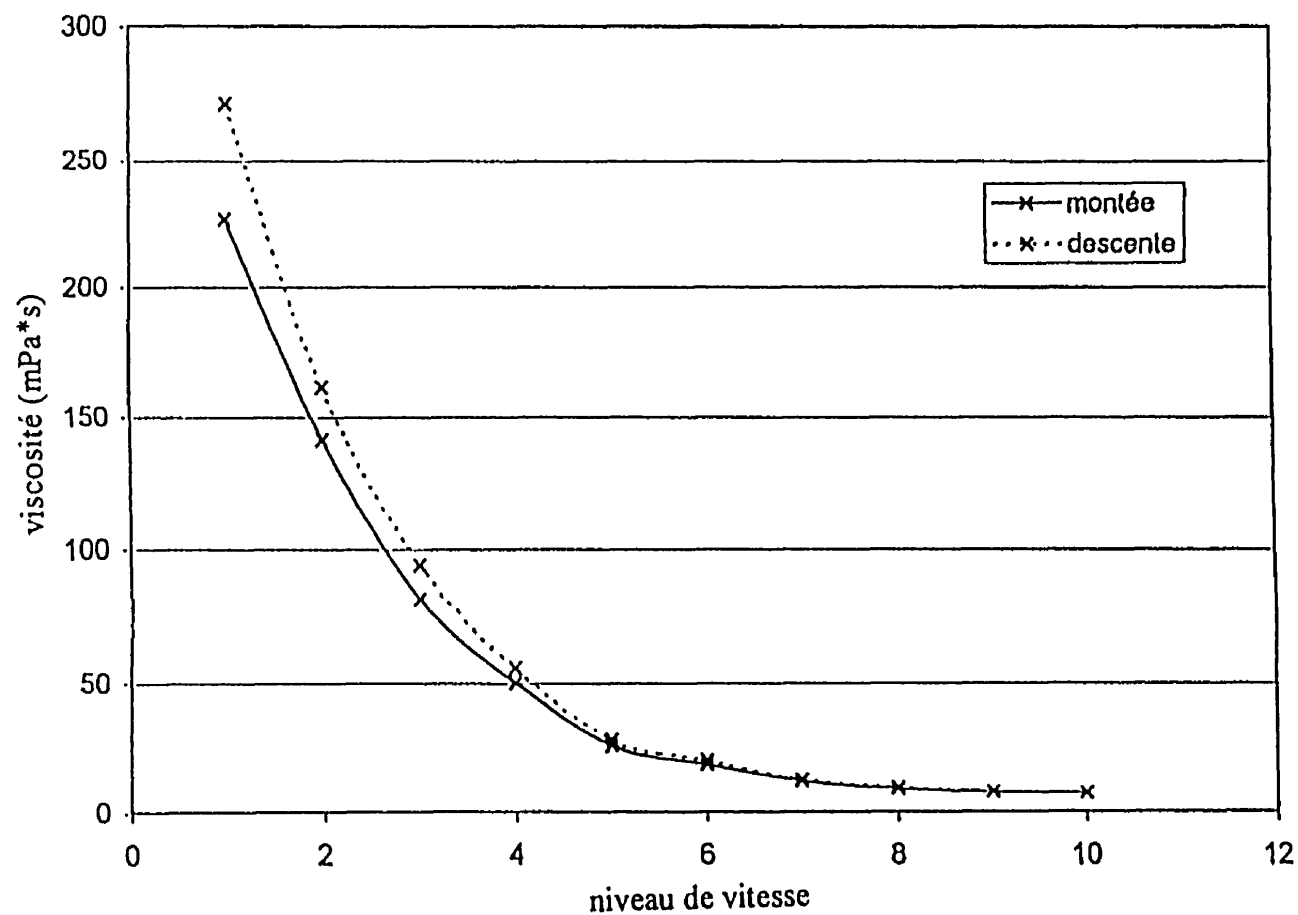


**Figure C14: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,9 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids de solide)**

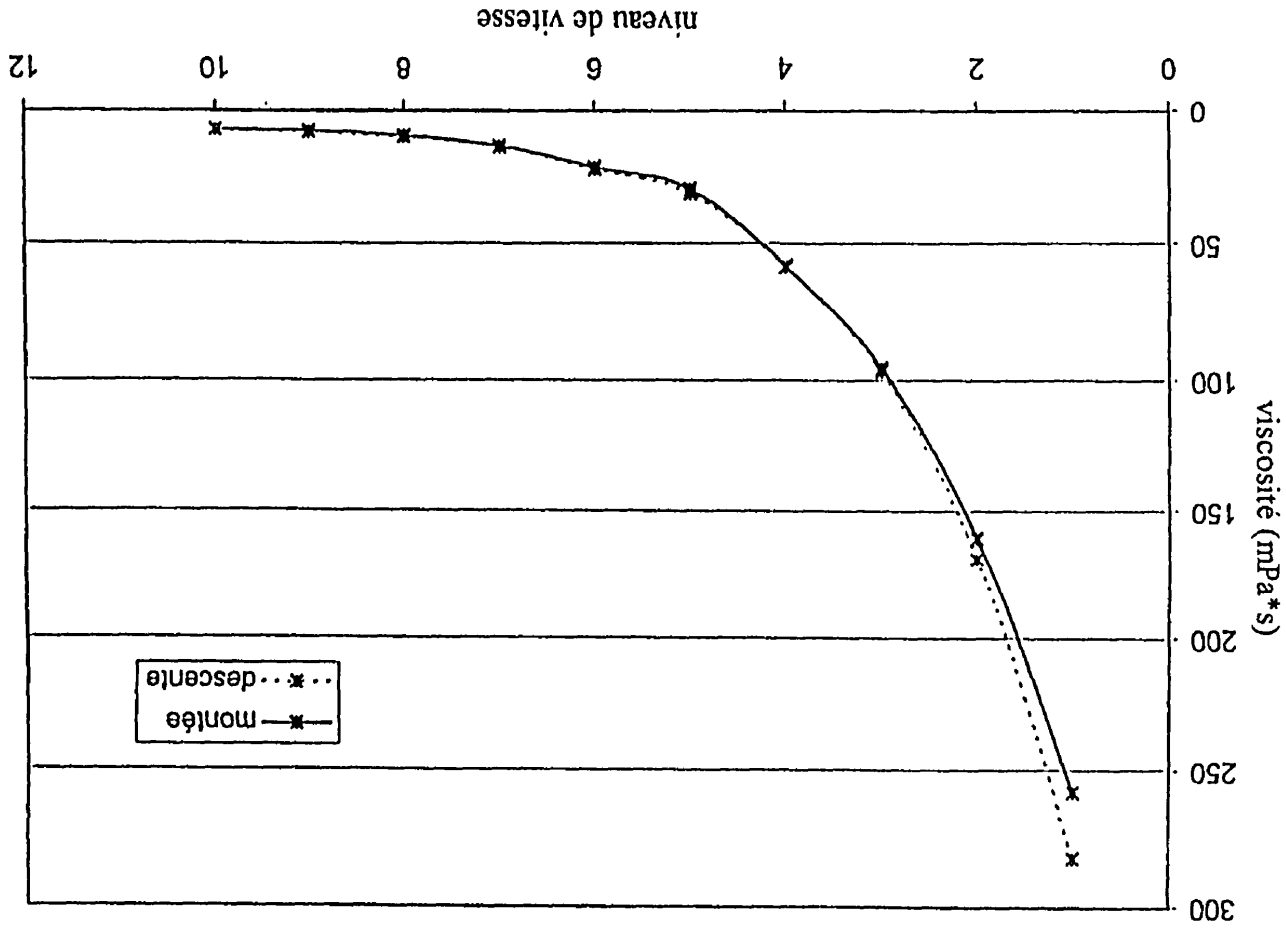


Figure C15: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 1,2 % de darvan 811D
(fraction massique par rapport au poids total de solide)

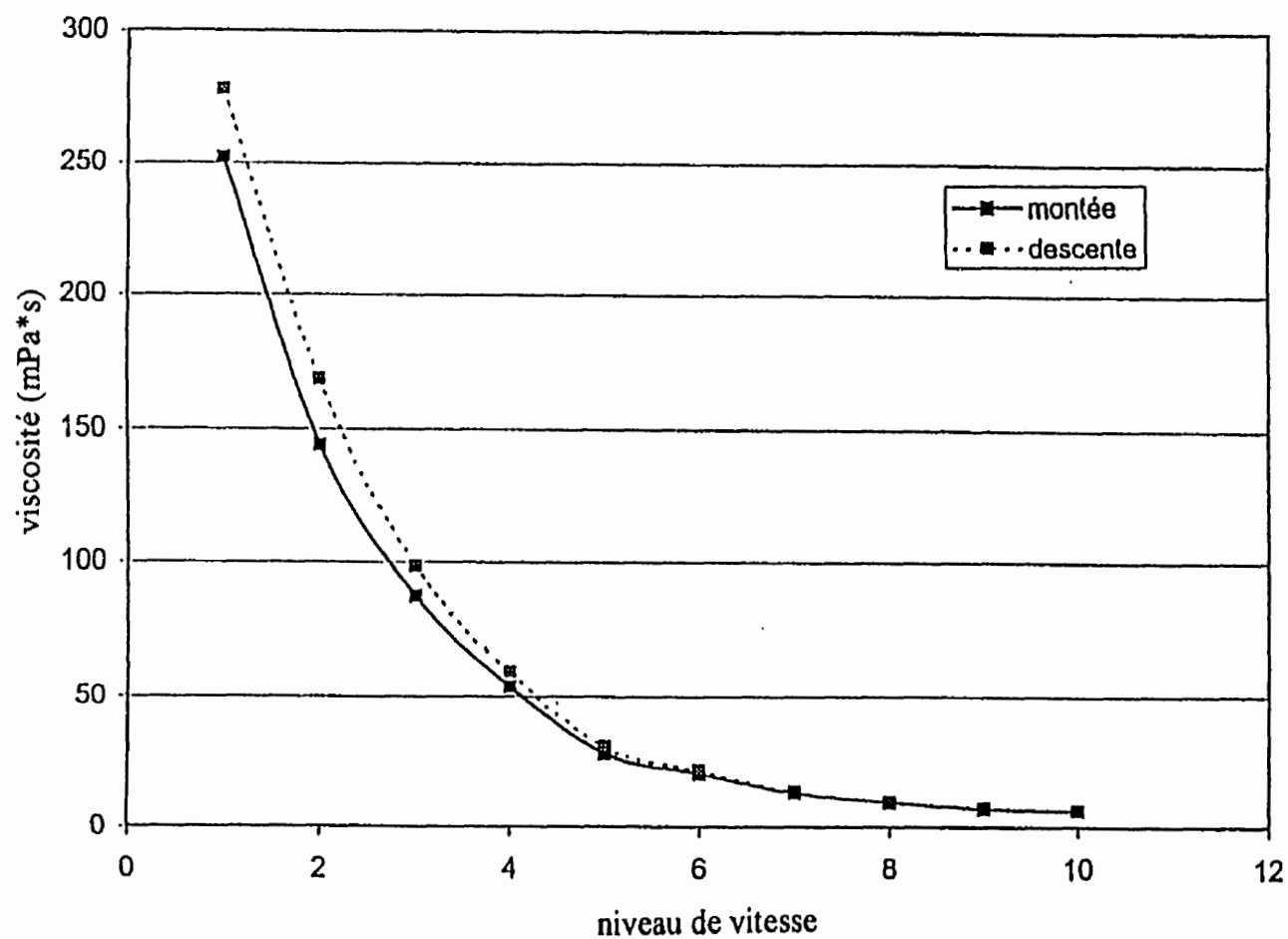


**Figure C16: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,4 % de galoryl
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

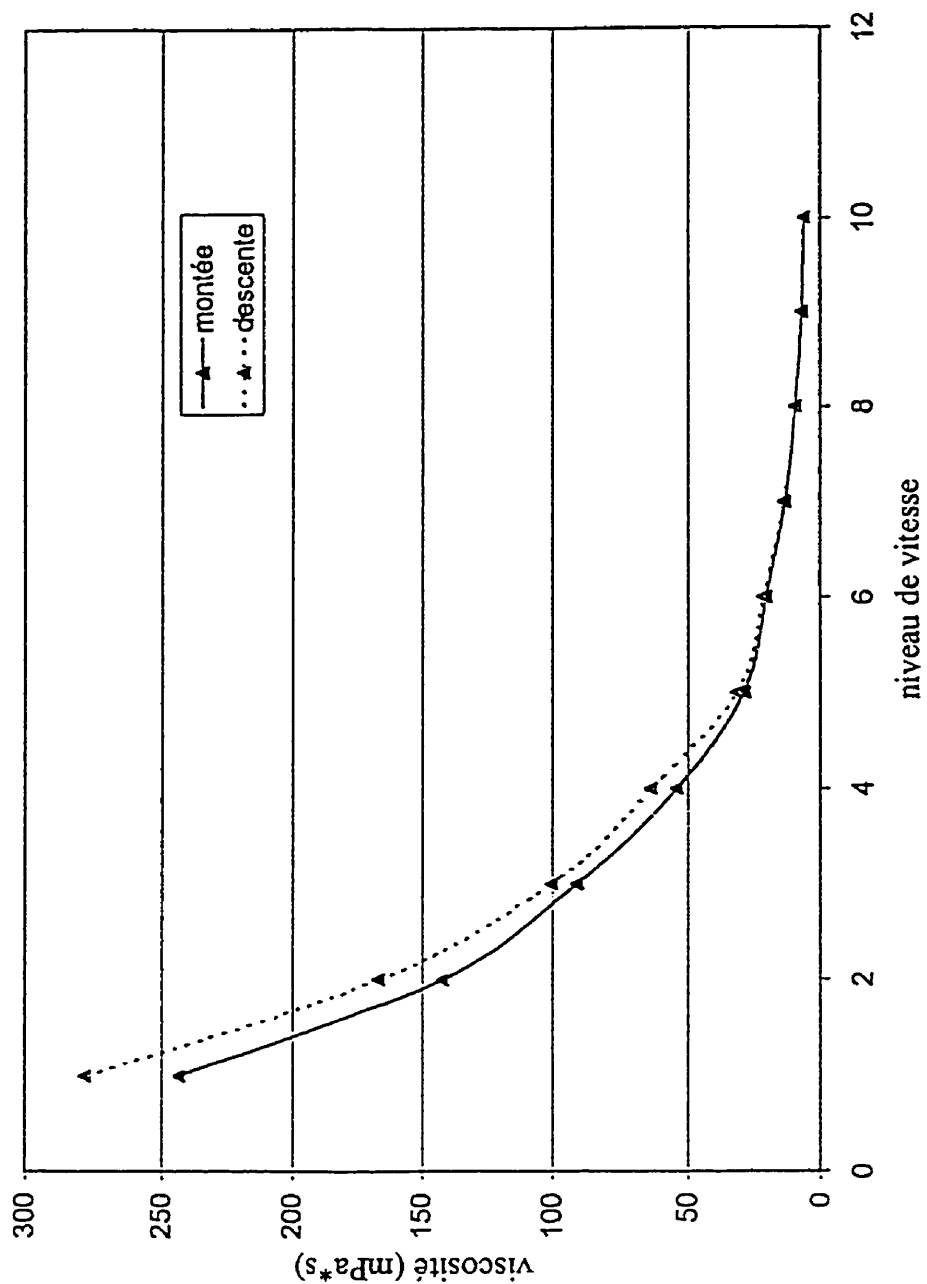


**Figure C17: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,7 % de galoryl
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

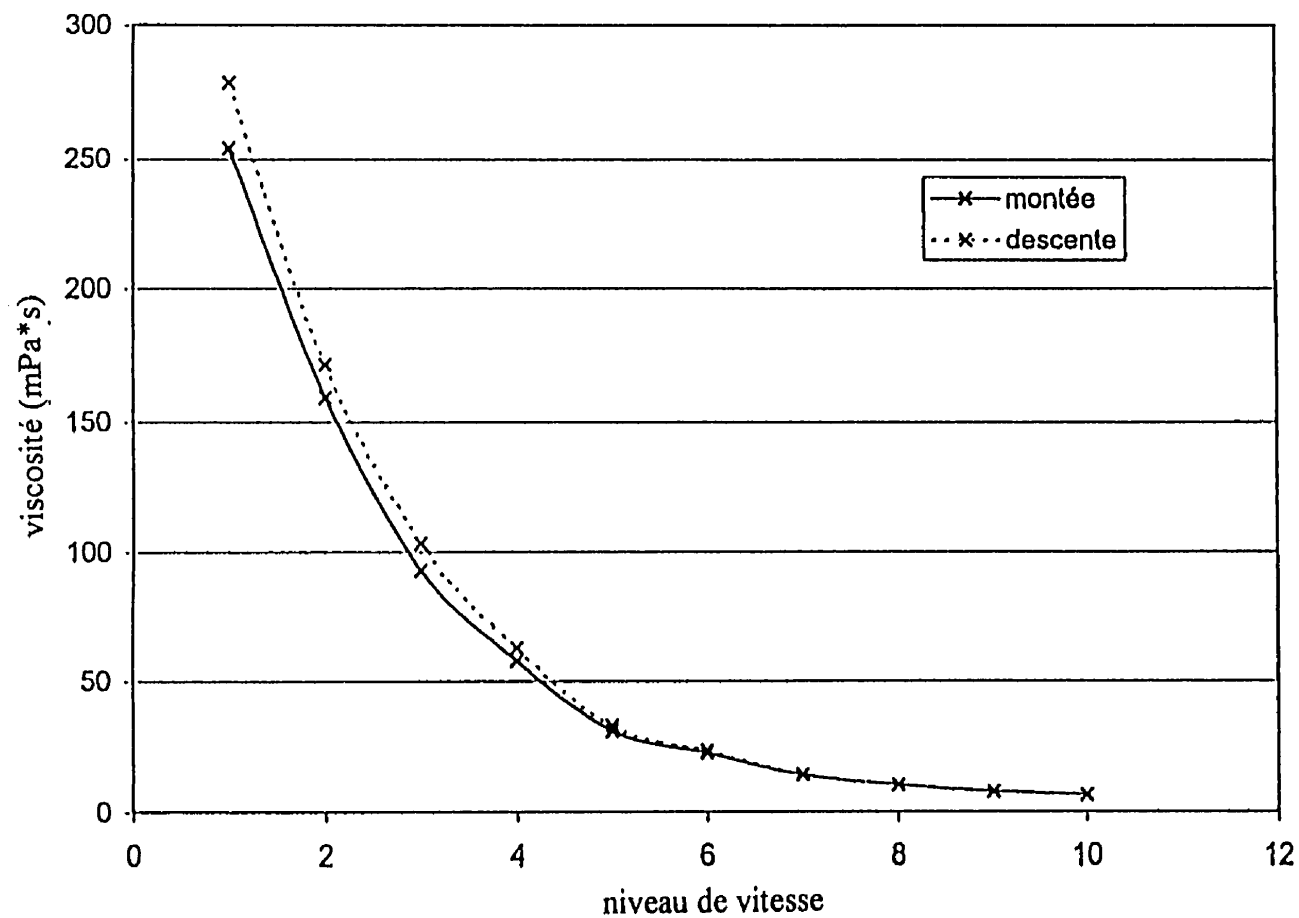


**Figure C18: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 1 % de galoryl
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

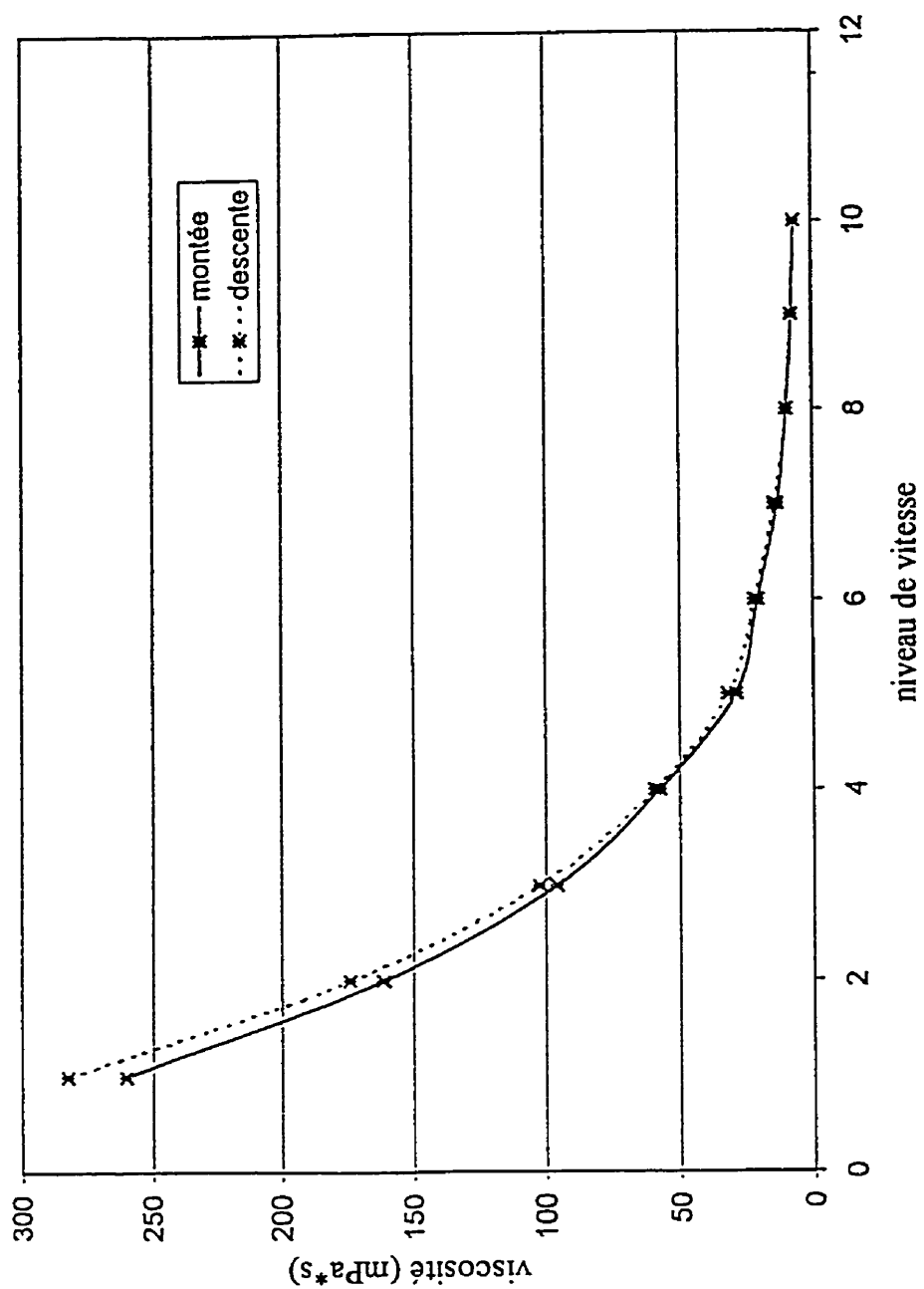


**Figure C19: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 1,3 % de galoryl
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

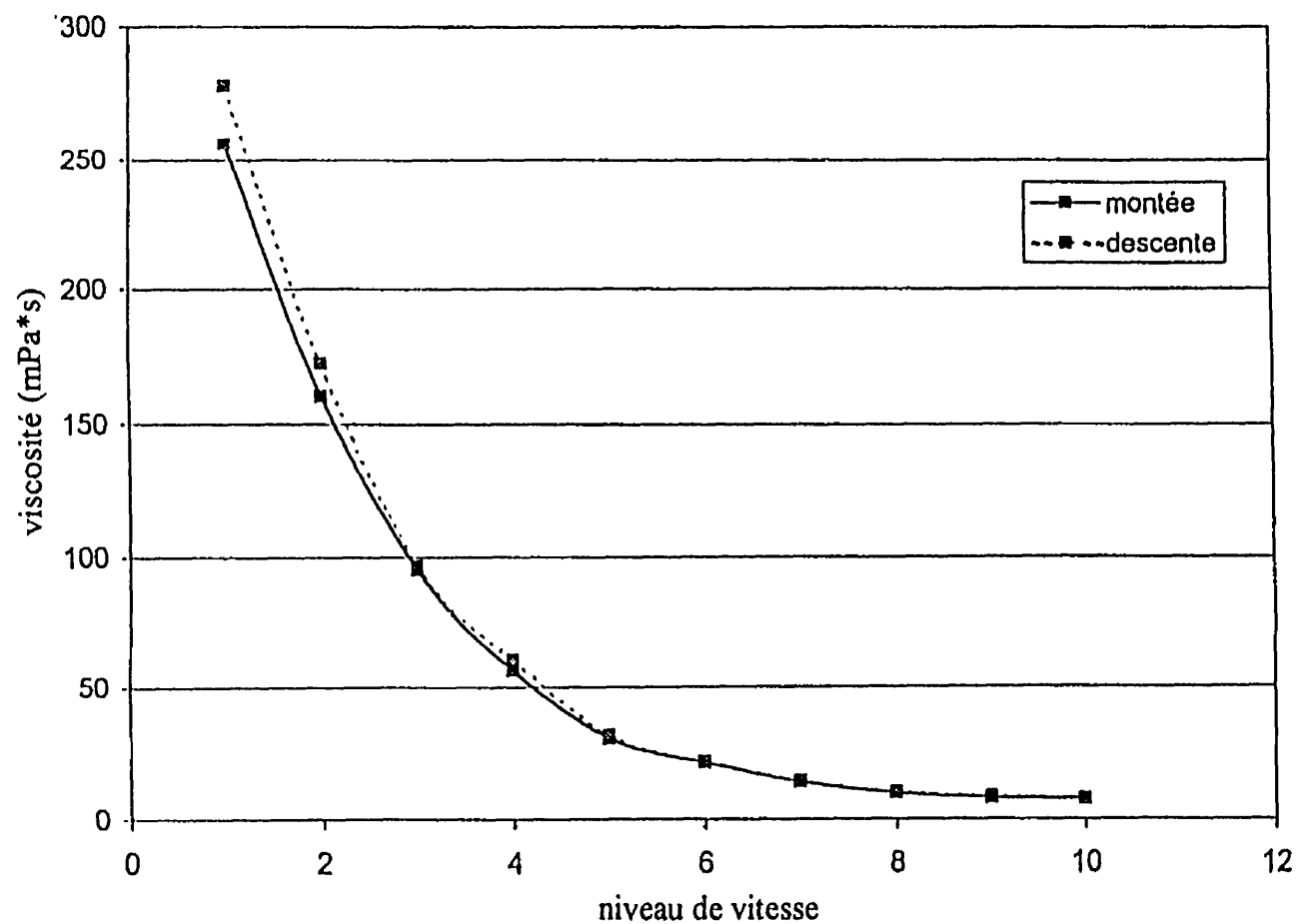


**Figure C20: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,1 % de sel de sodium d'un acide citrique
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

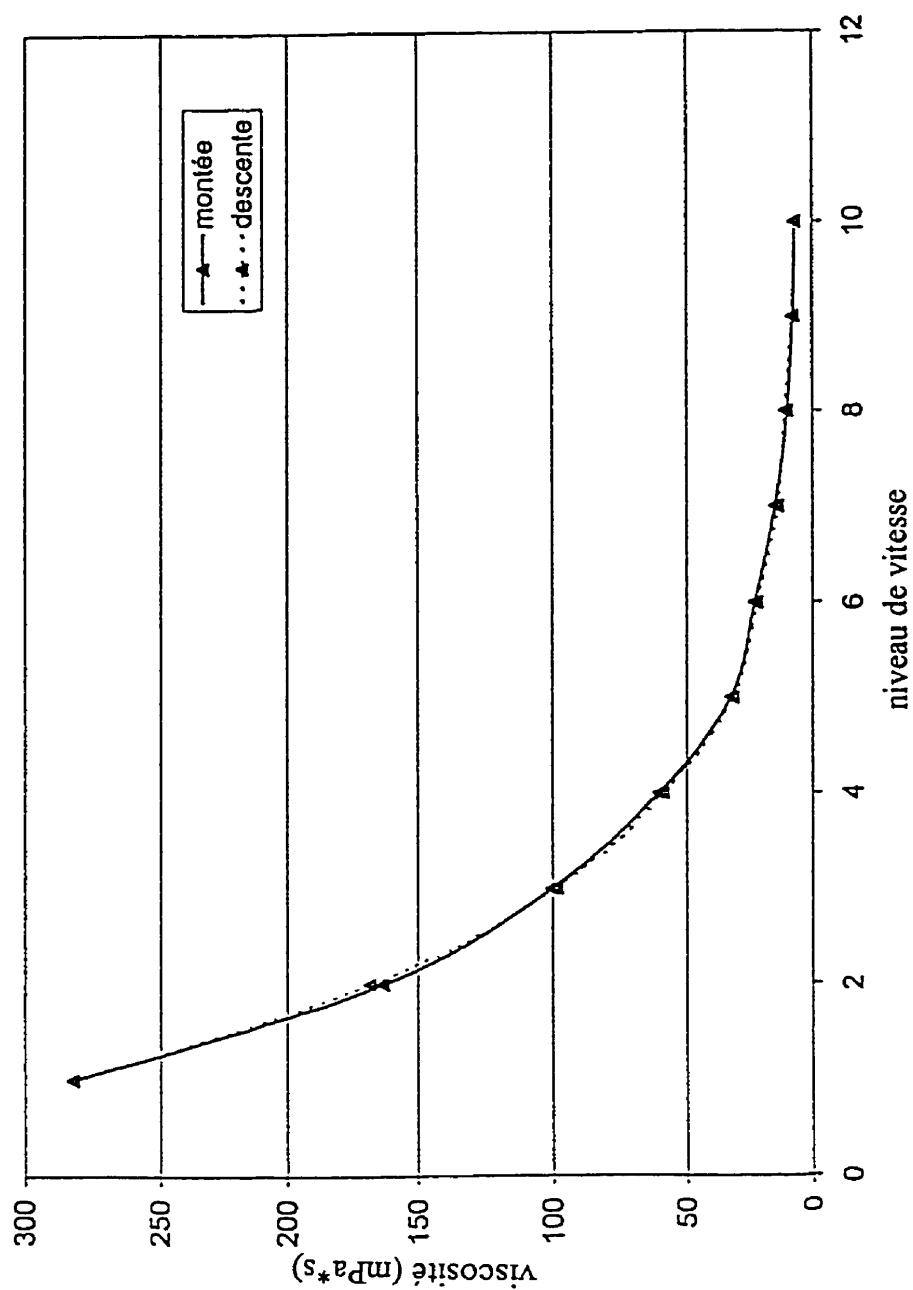


Figure C21: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 0,3 % de sel de sodium d'un acide citrique (fraction massique par rapport au poids total de solide)

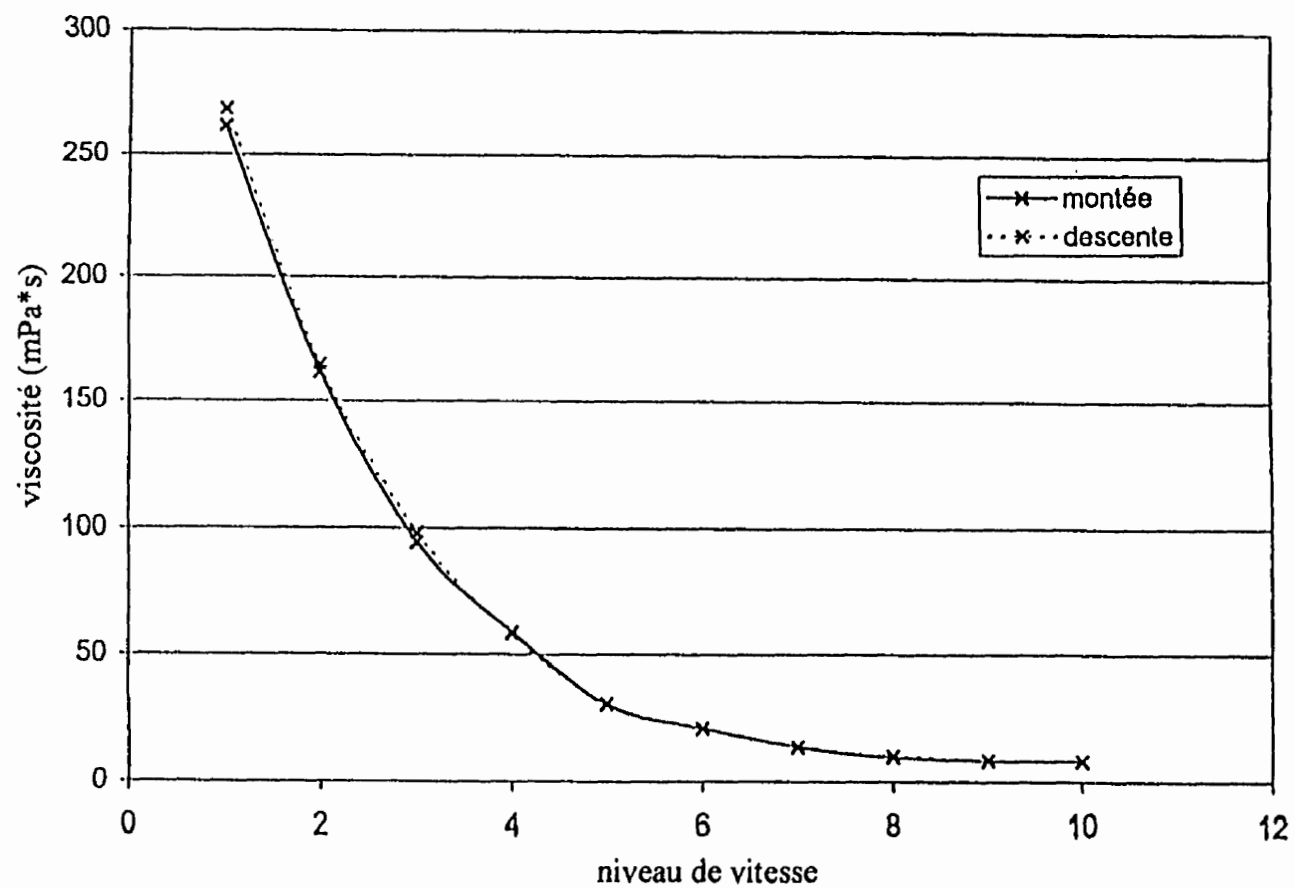


**Figure C22: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,5 % de sel de sodium d'un acide citrique
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

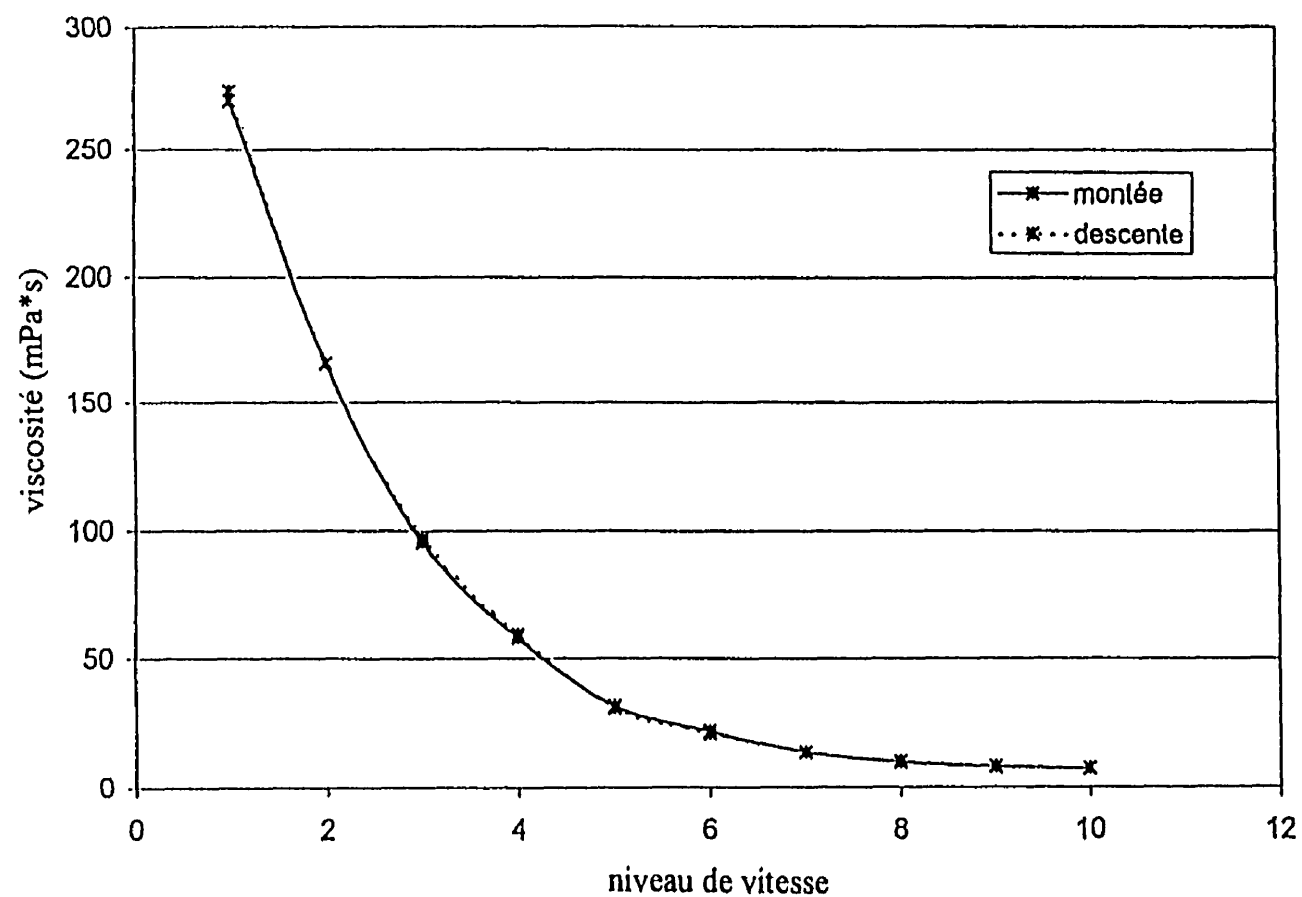


**Figure C23: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,7 % de sel de sodium d'un acide citrique
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

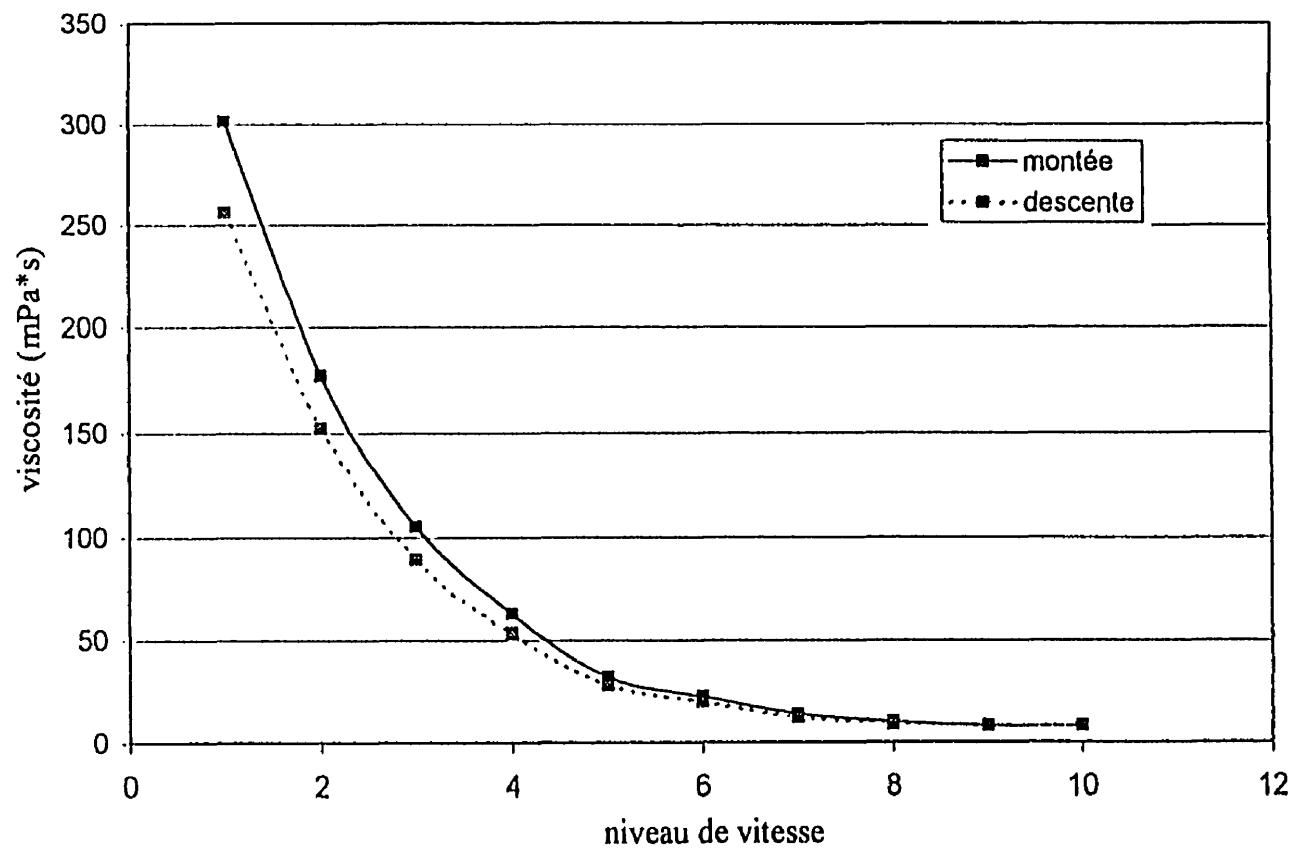


**Figure C24: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésic (BMF)
avec 0,4 % de carbonate de sodium
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

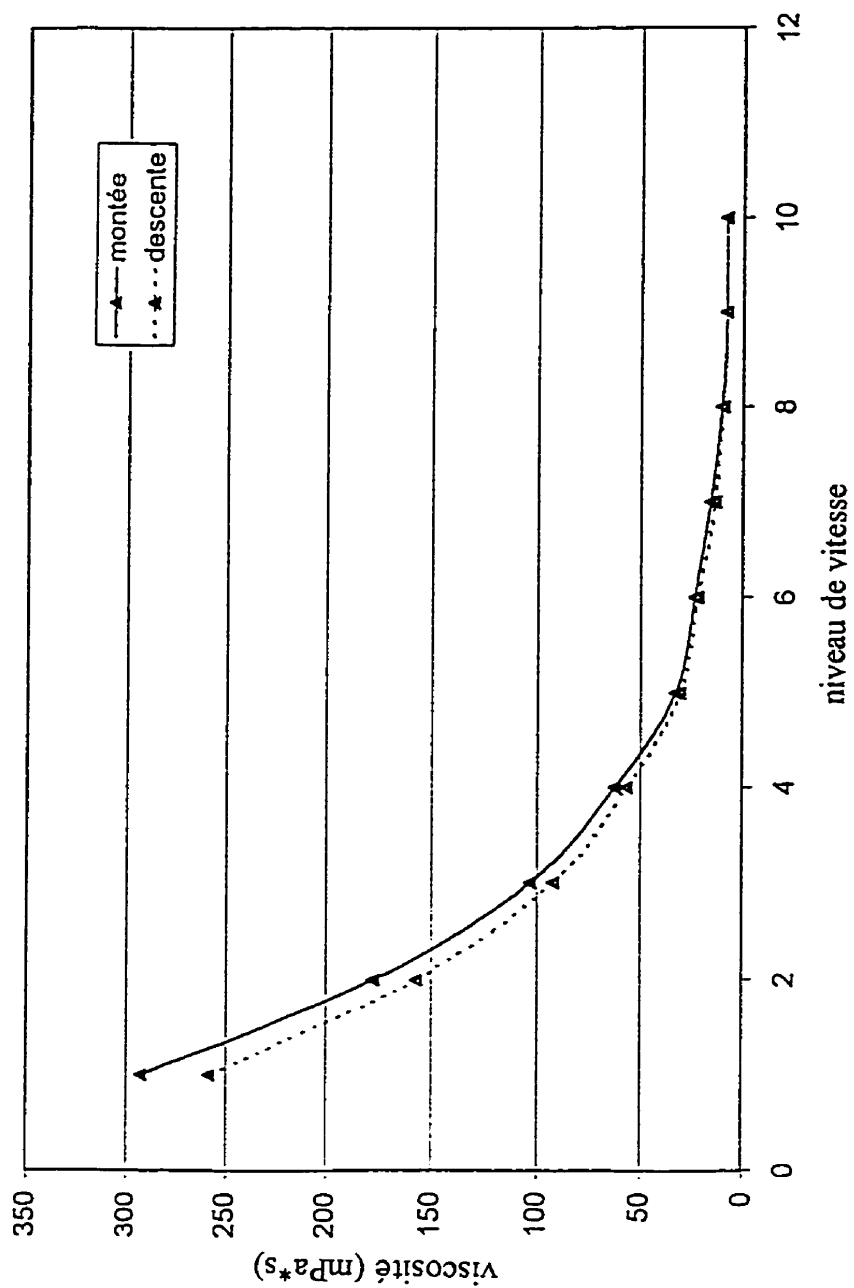


**Figure C25: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,7 % de carbonate de sodium
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

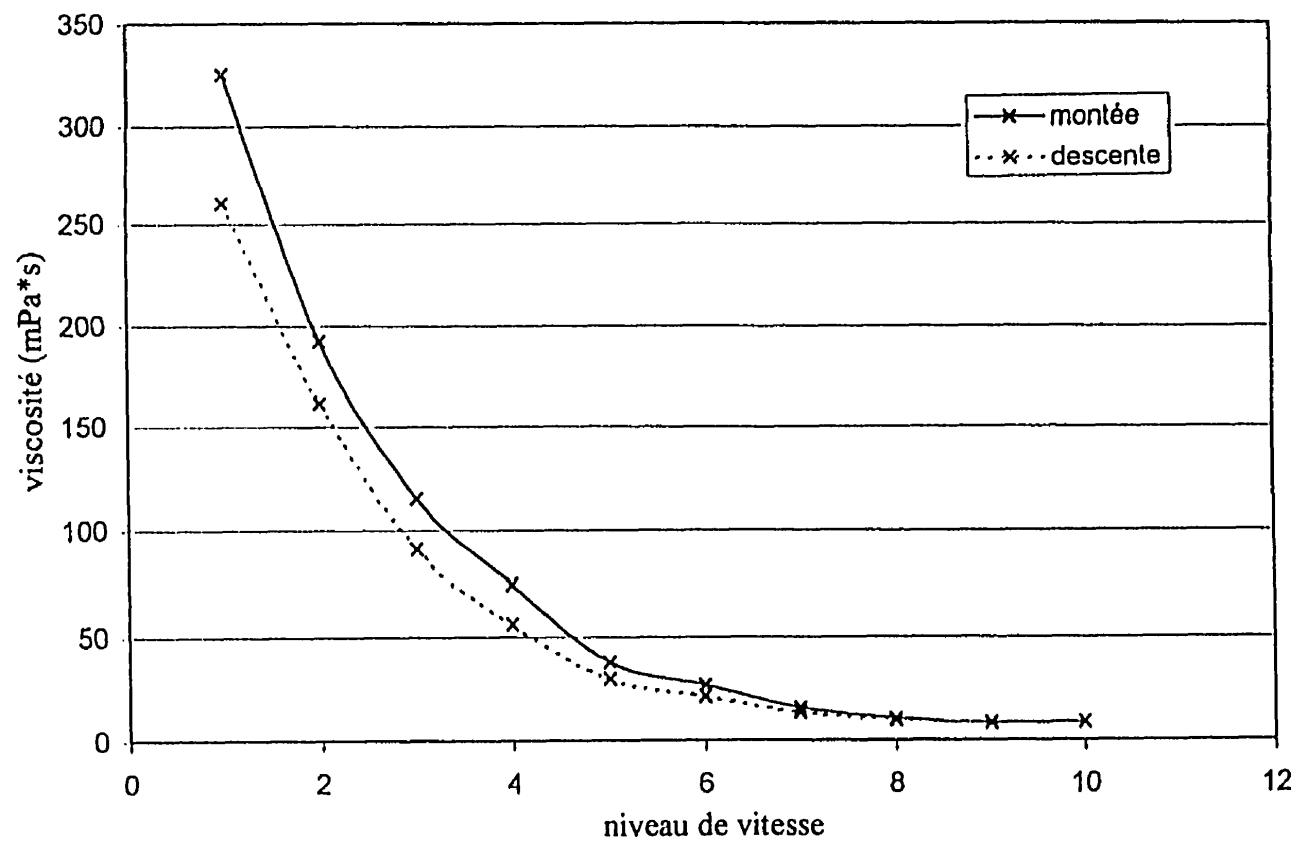


**Figure C26: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 1 % de carbonate de sodium
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

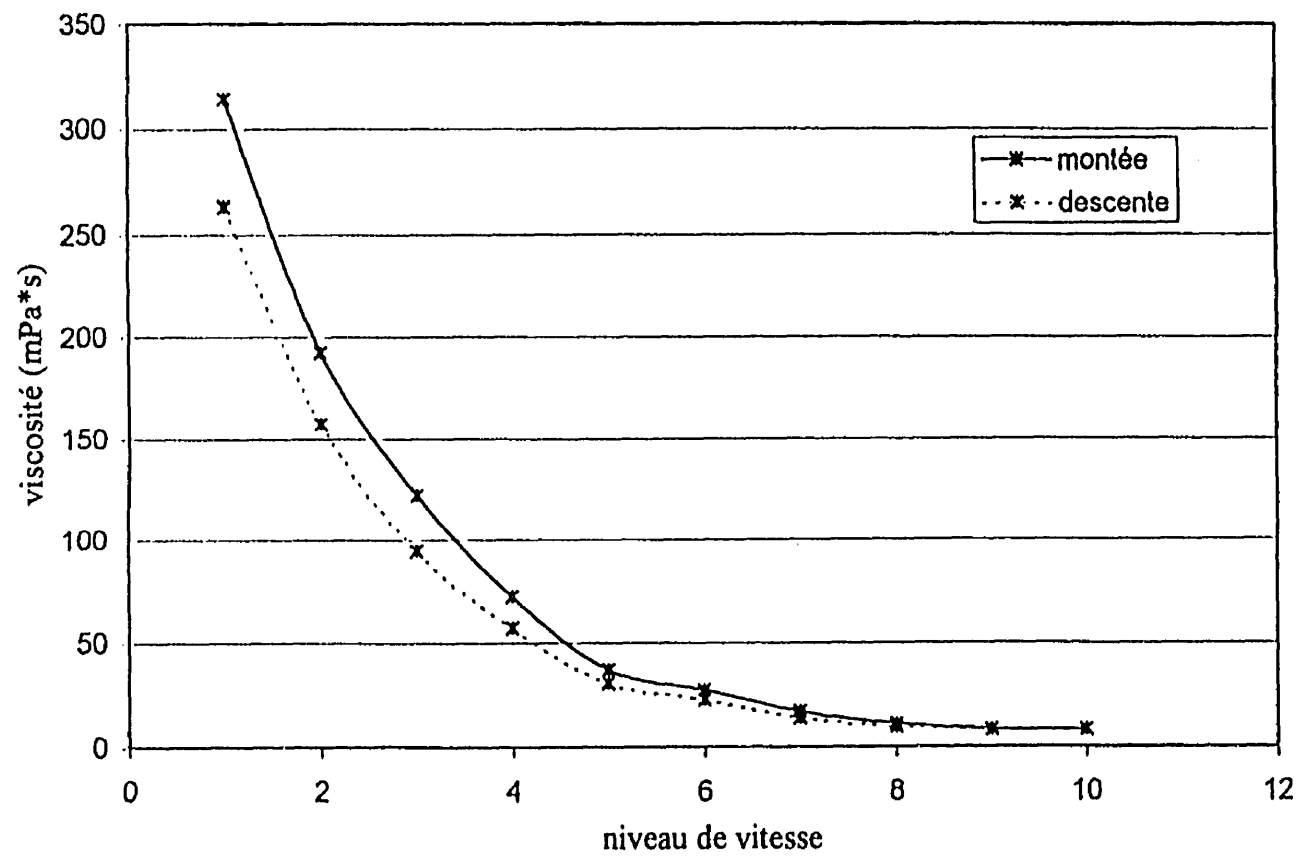


**Figure C27: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 1,3 % de carbonate de sodium
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

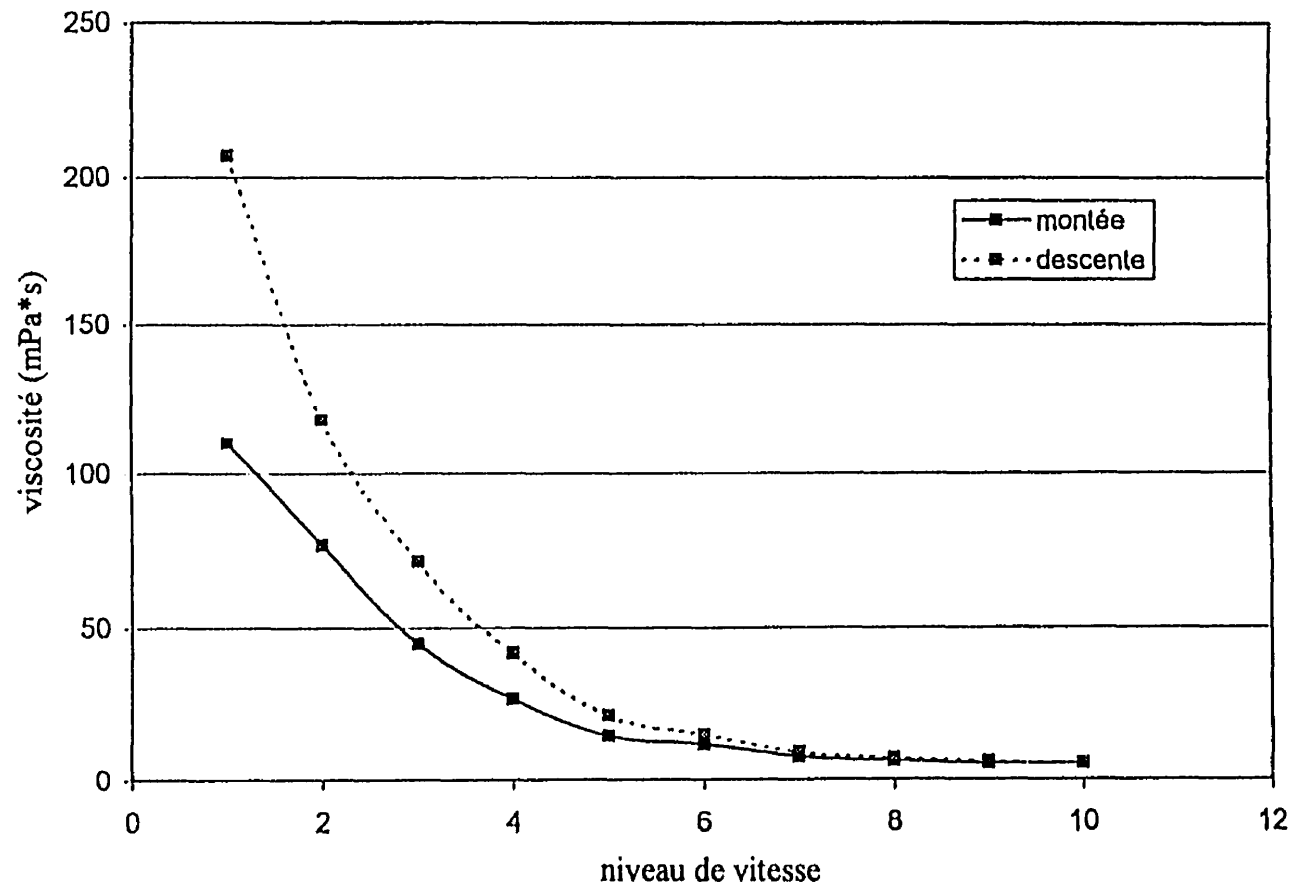


**Figure C28: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,4 % d'hexamétaphosphate de sodium
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

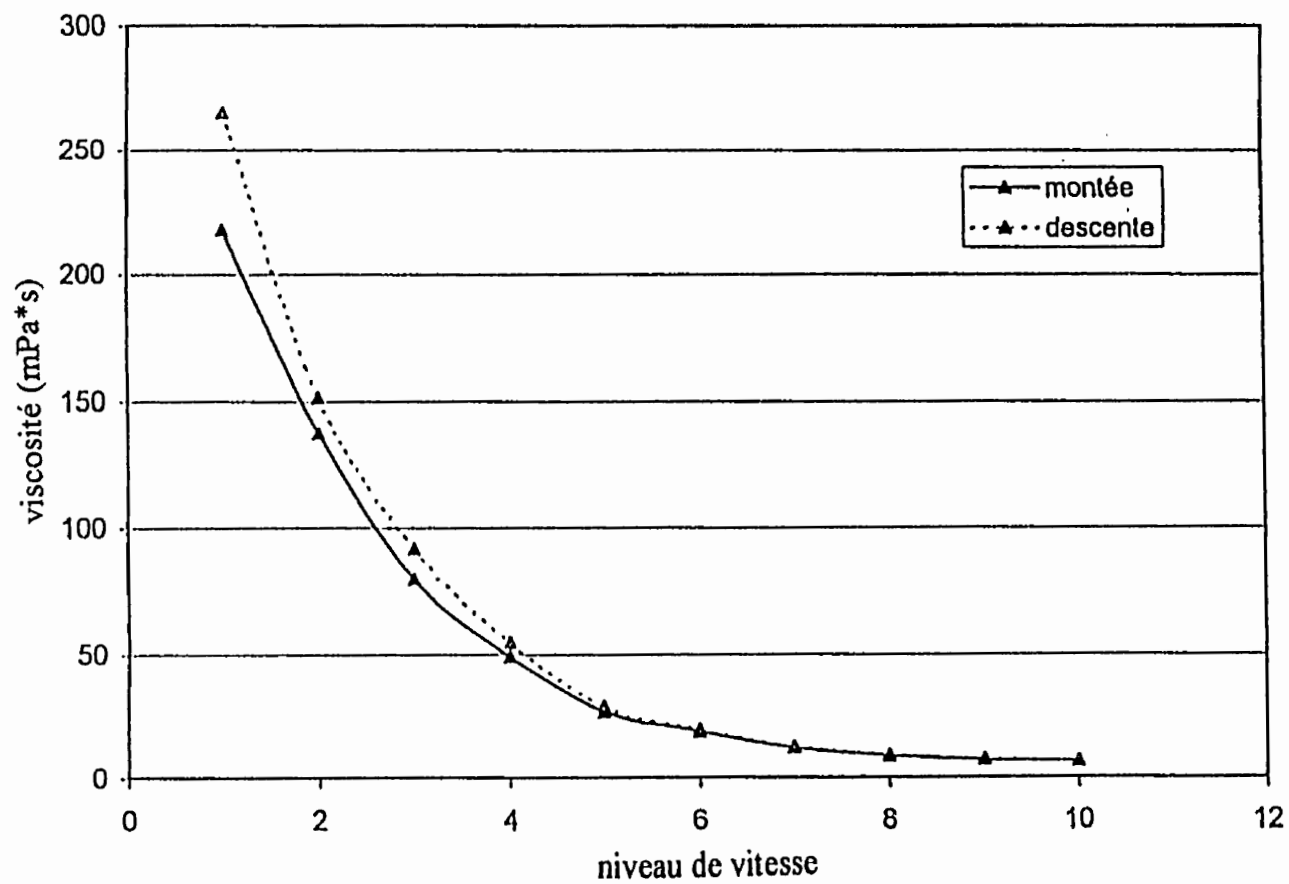


**Figure C29: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 0,7 % d'hexamétaphosphate de sodium
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

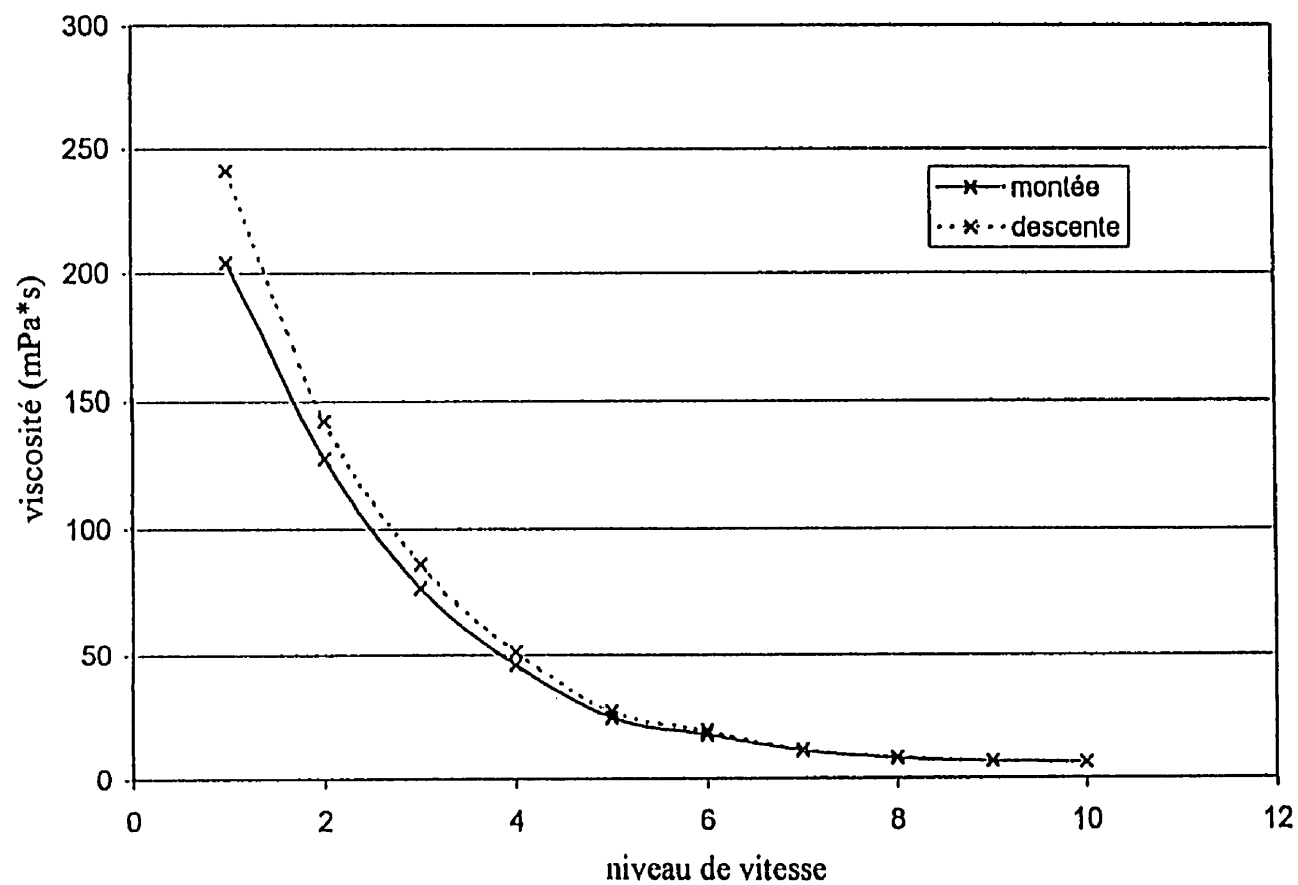


**Figure C30: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
d'une barbotine de fines de magnésie (BMF)
avec 1 % d'hexamétaphosphate de sodium
(fraction massique par rapport au poids total de solide)**

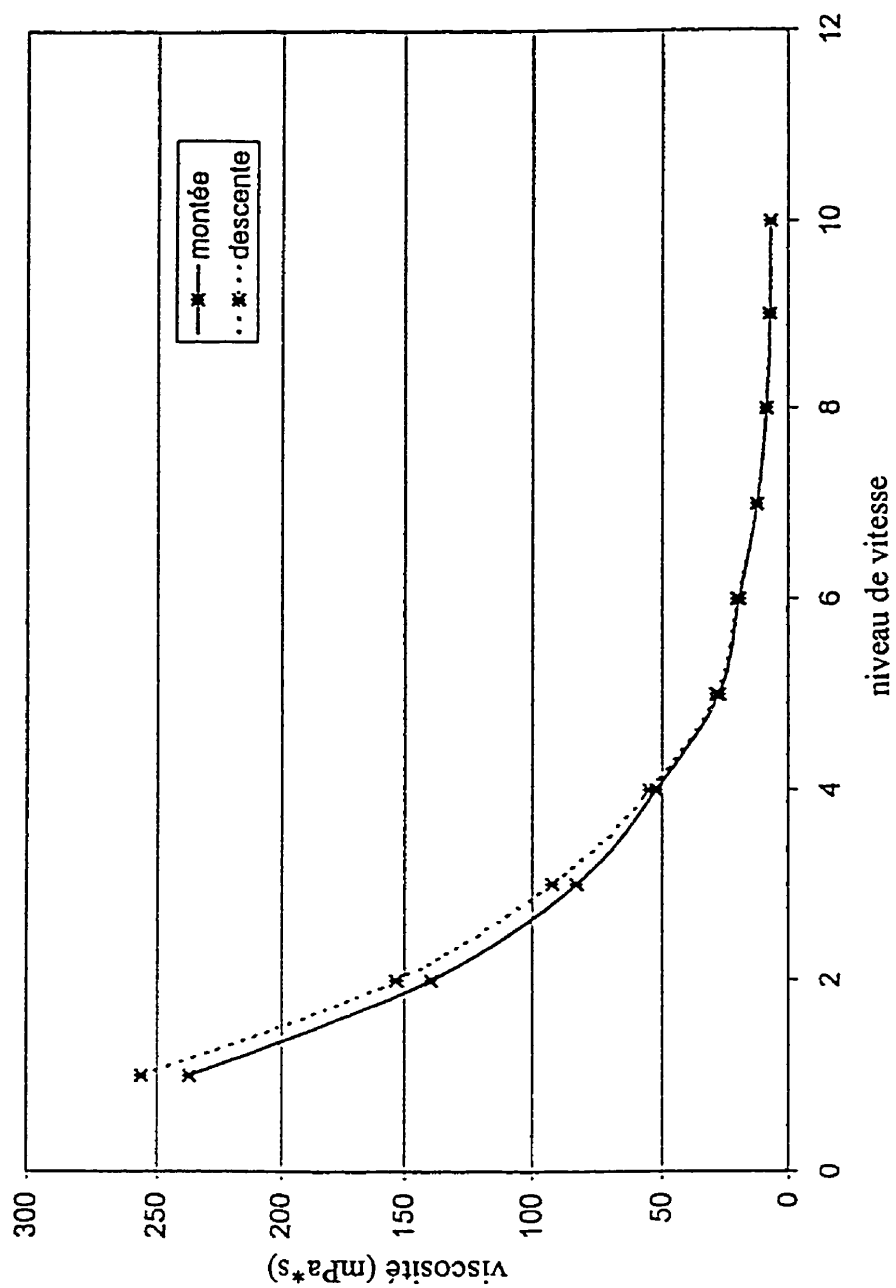


Figure C31: Viscosité en fonction du niveau de vitesse d'une barbotine de fines de magnésie (BMF) avec 1,3 % d'hexamétaphosphate de sodium (fraction massique par rapport au poids total de solide)

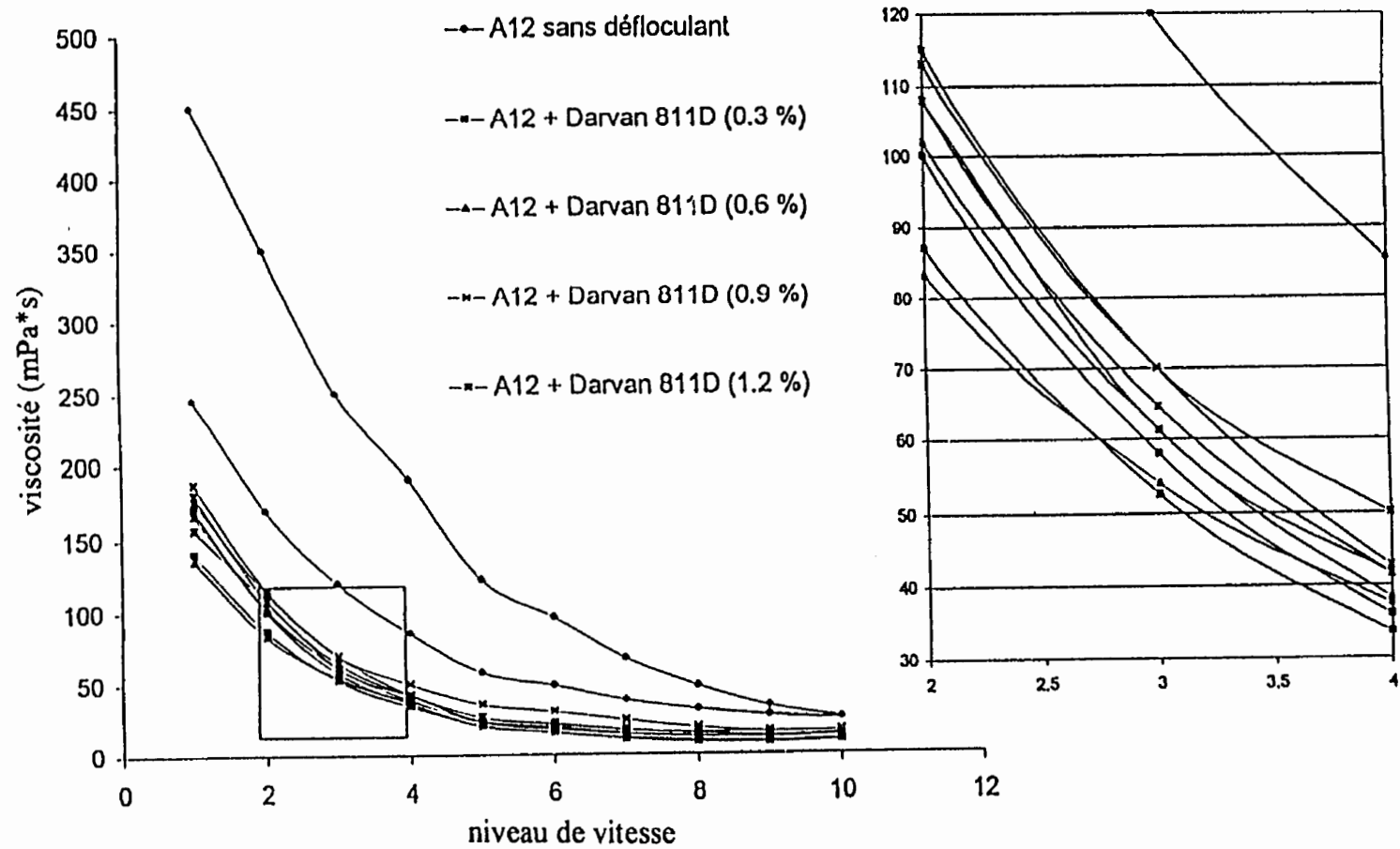


**Figure C32: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
 de plusieurs barbotines d'alumine calcinée (A 12)
 de concentration différente en défloculant
 (darvan 811D)**

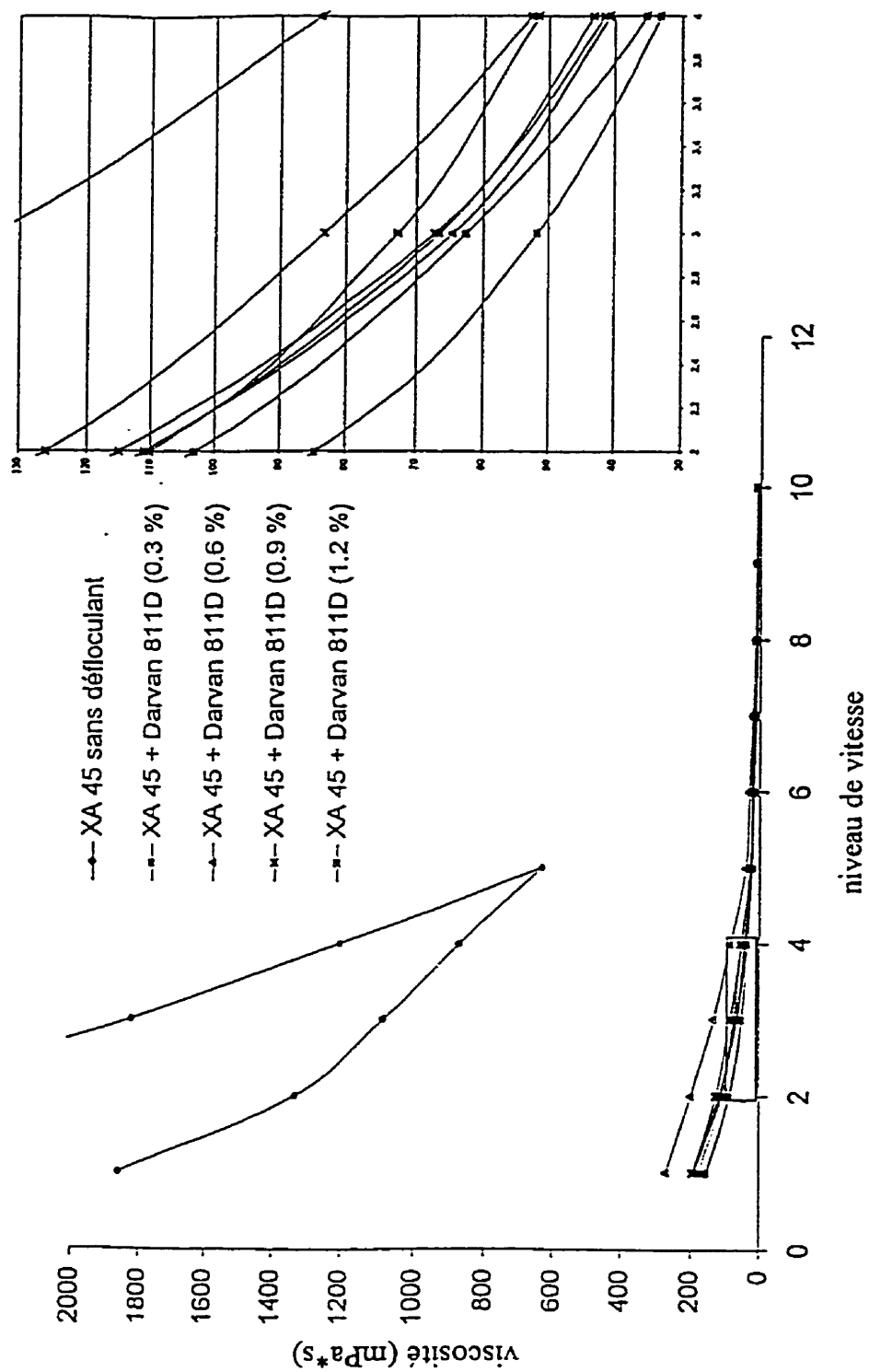


Figure C33: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines d'alumine calcinée (XA 45) de concentration différente en défloculant (darvan 811D)

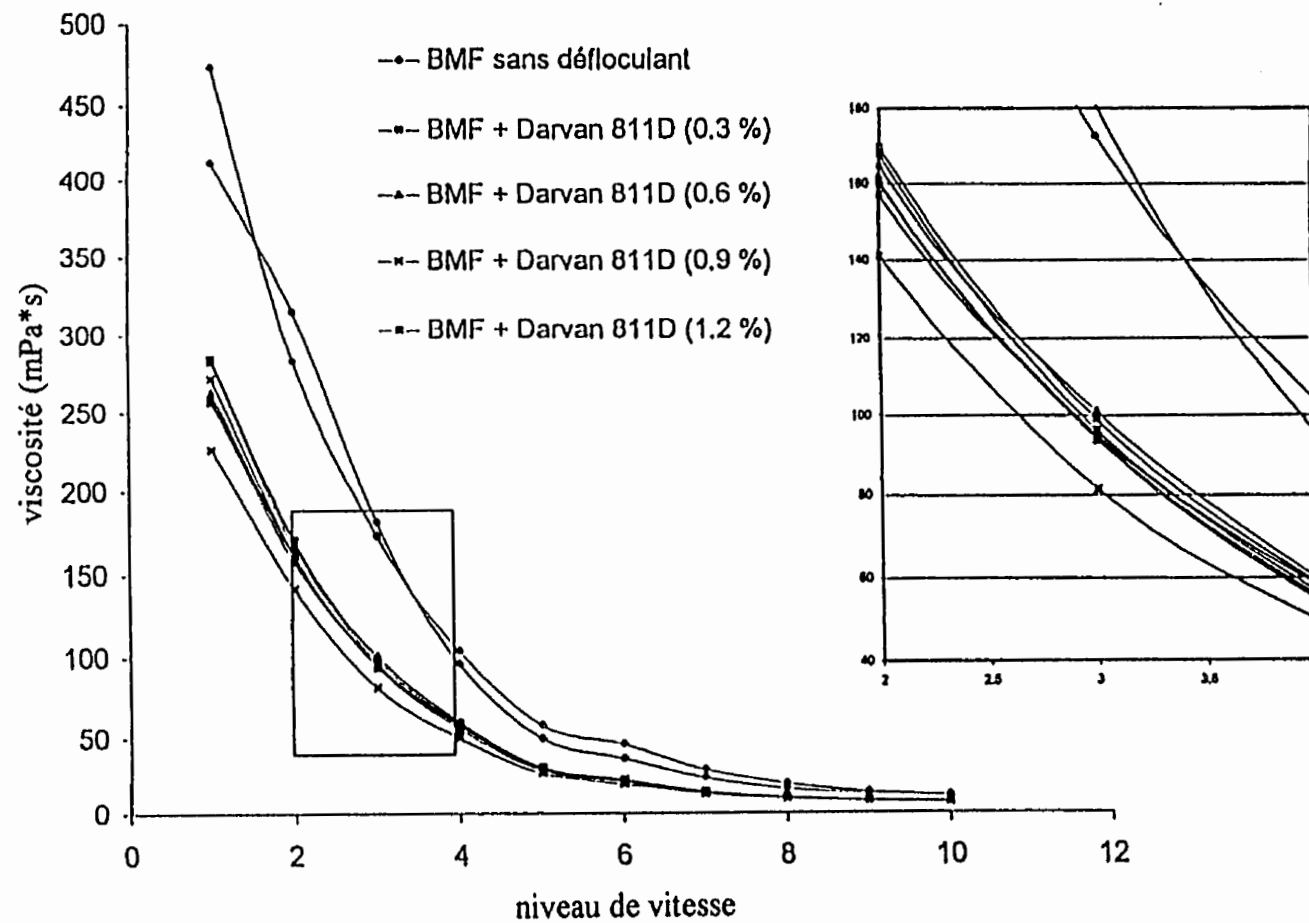


Figure C34: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (darvan 811D)

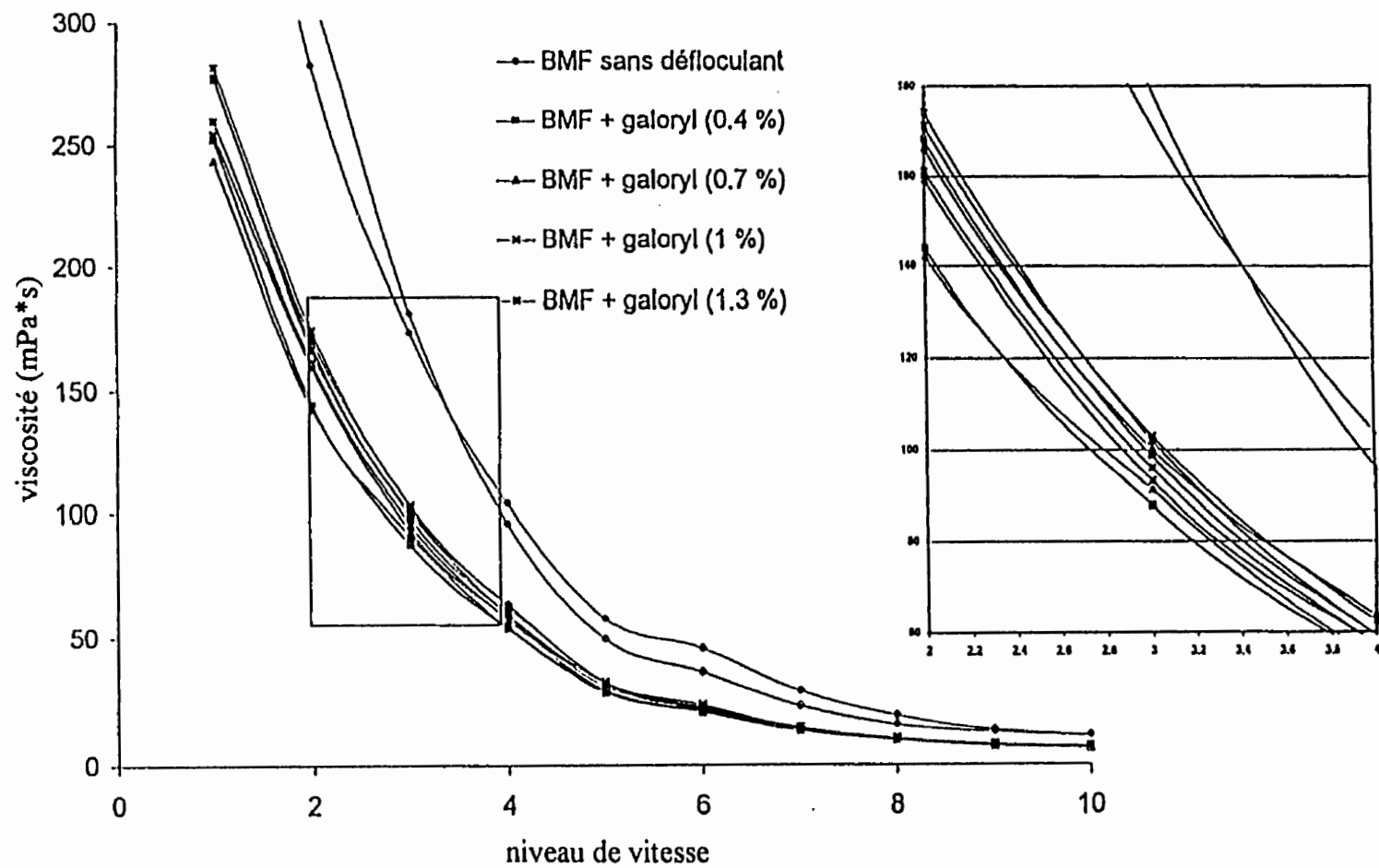


Figure C35: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (galoryl)

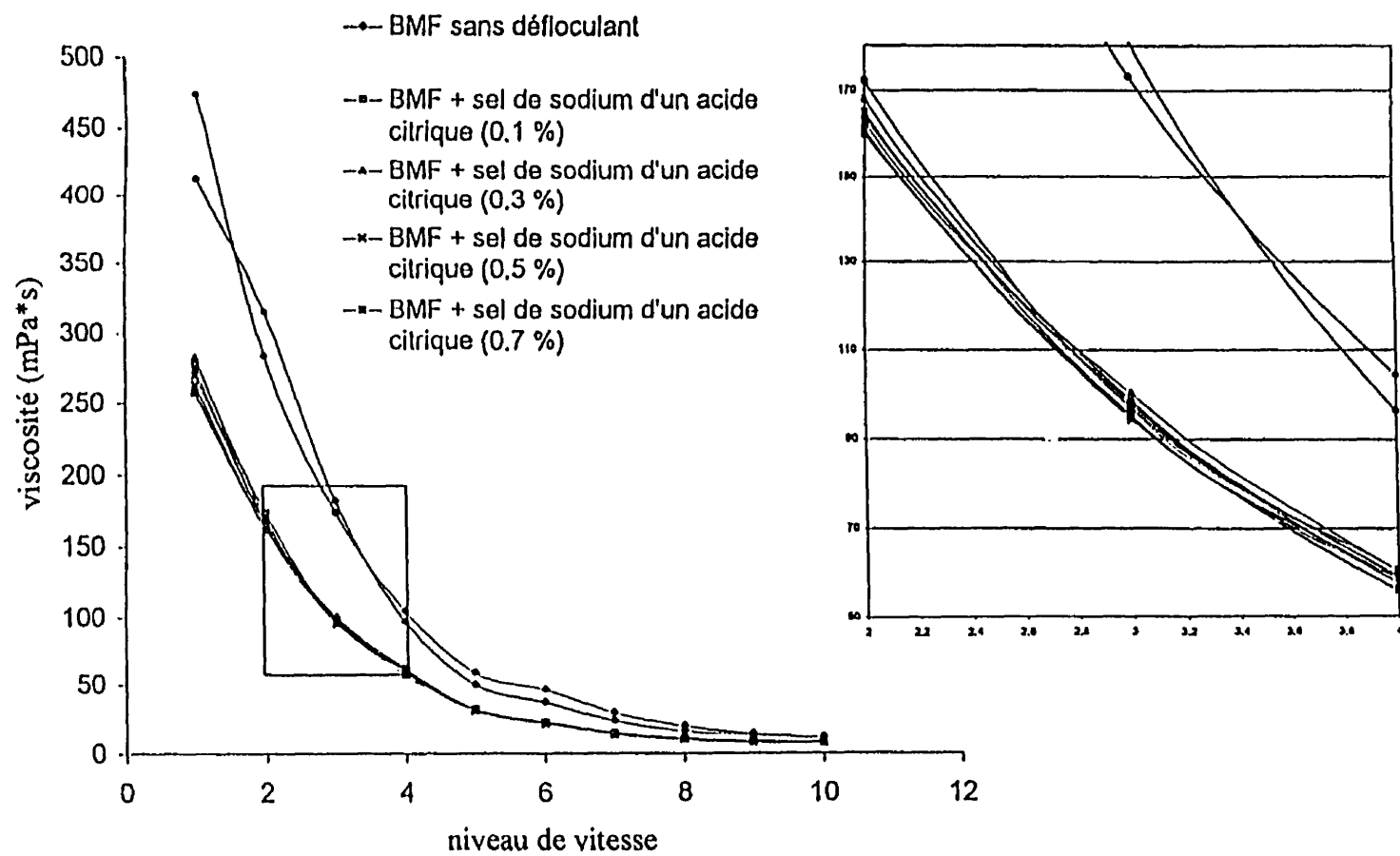


Figure C36: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (sel de sodium d'un acide citrique)

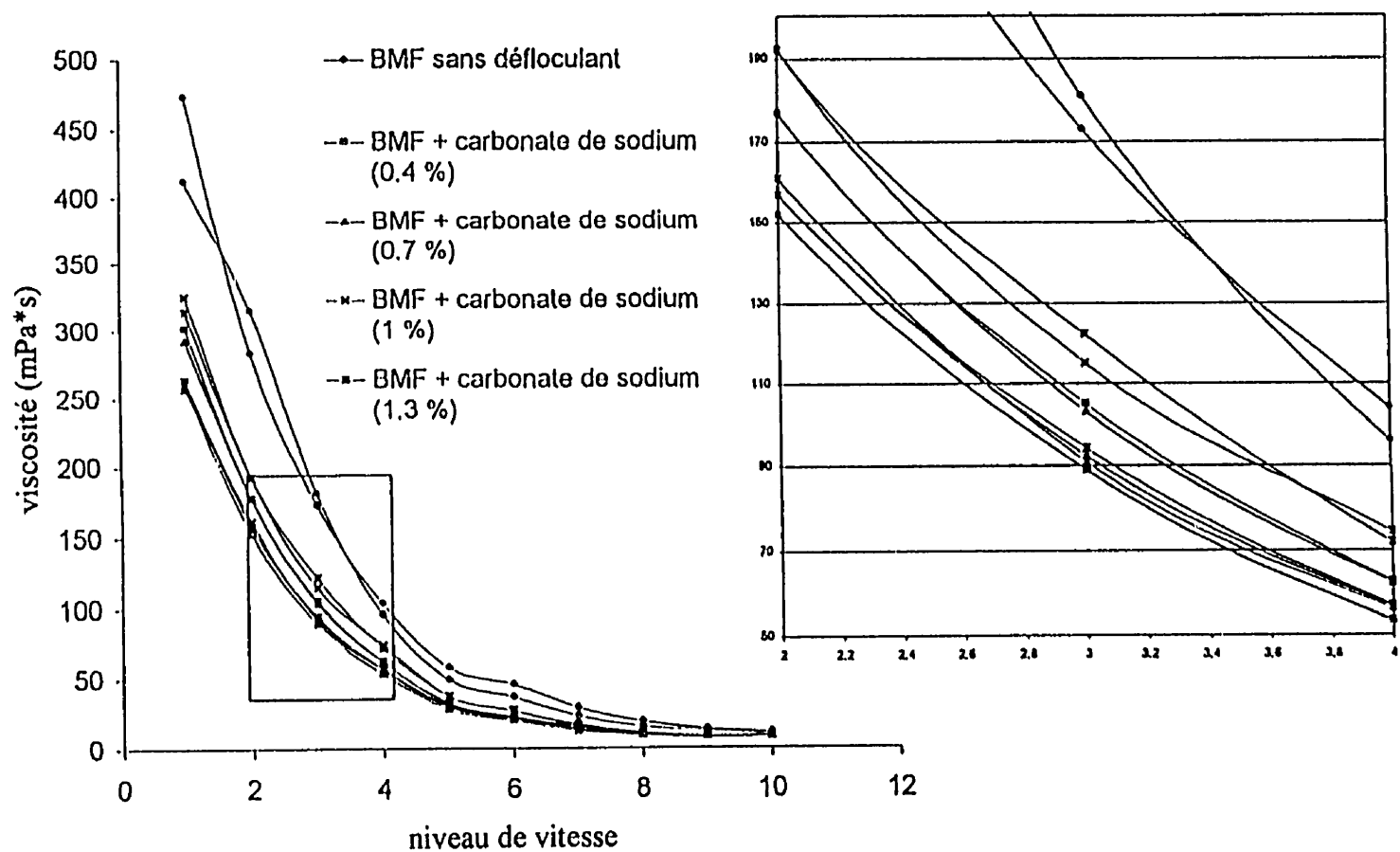


Figure C37: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en déflocculant (carbonate de sodium)

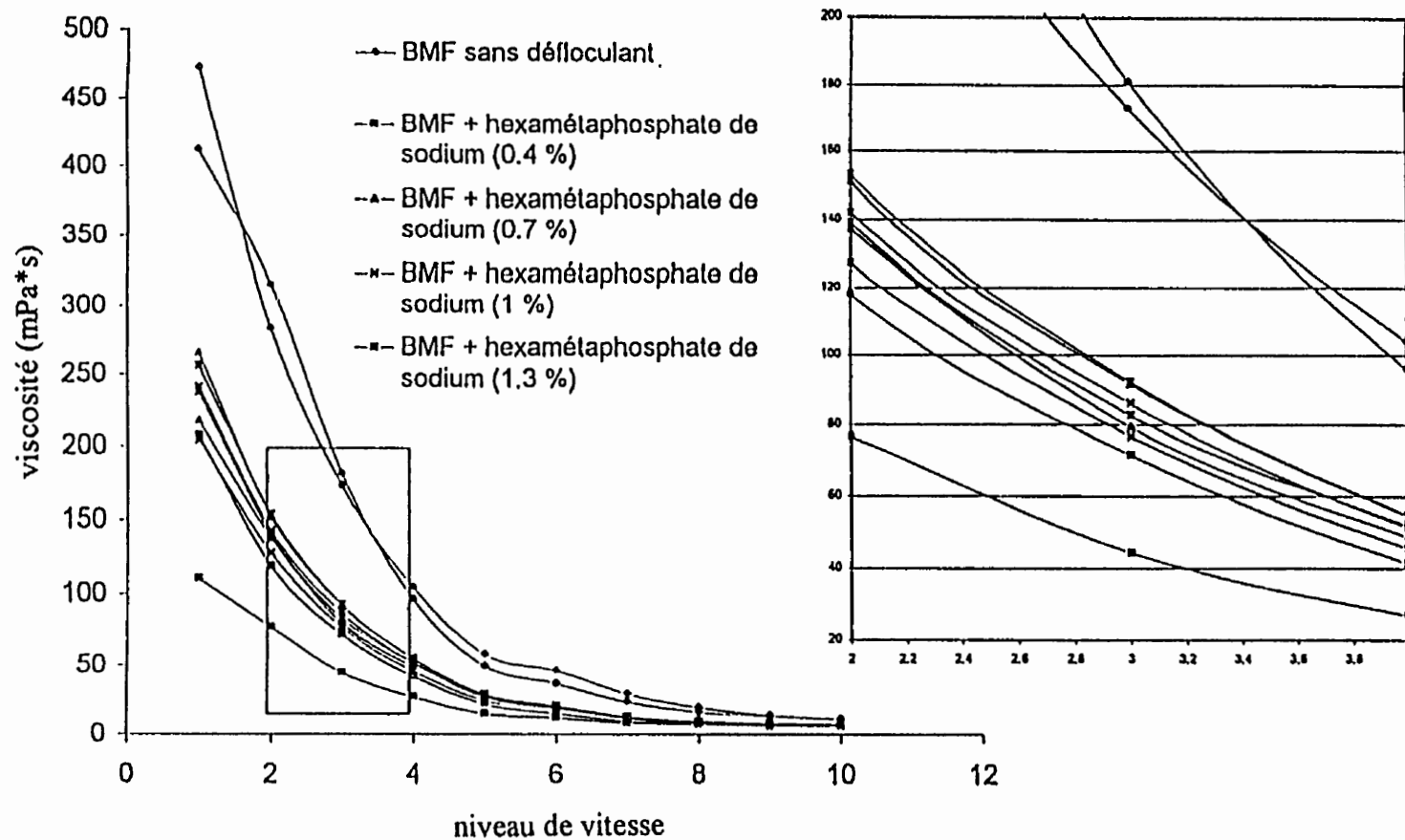


Figure C38: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (hexamétaphosphate de sodium)

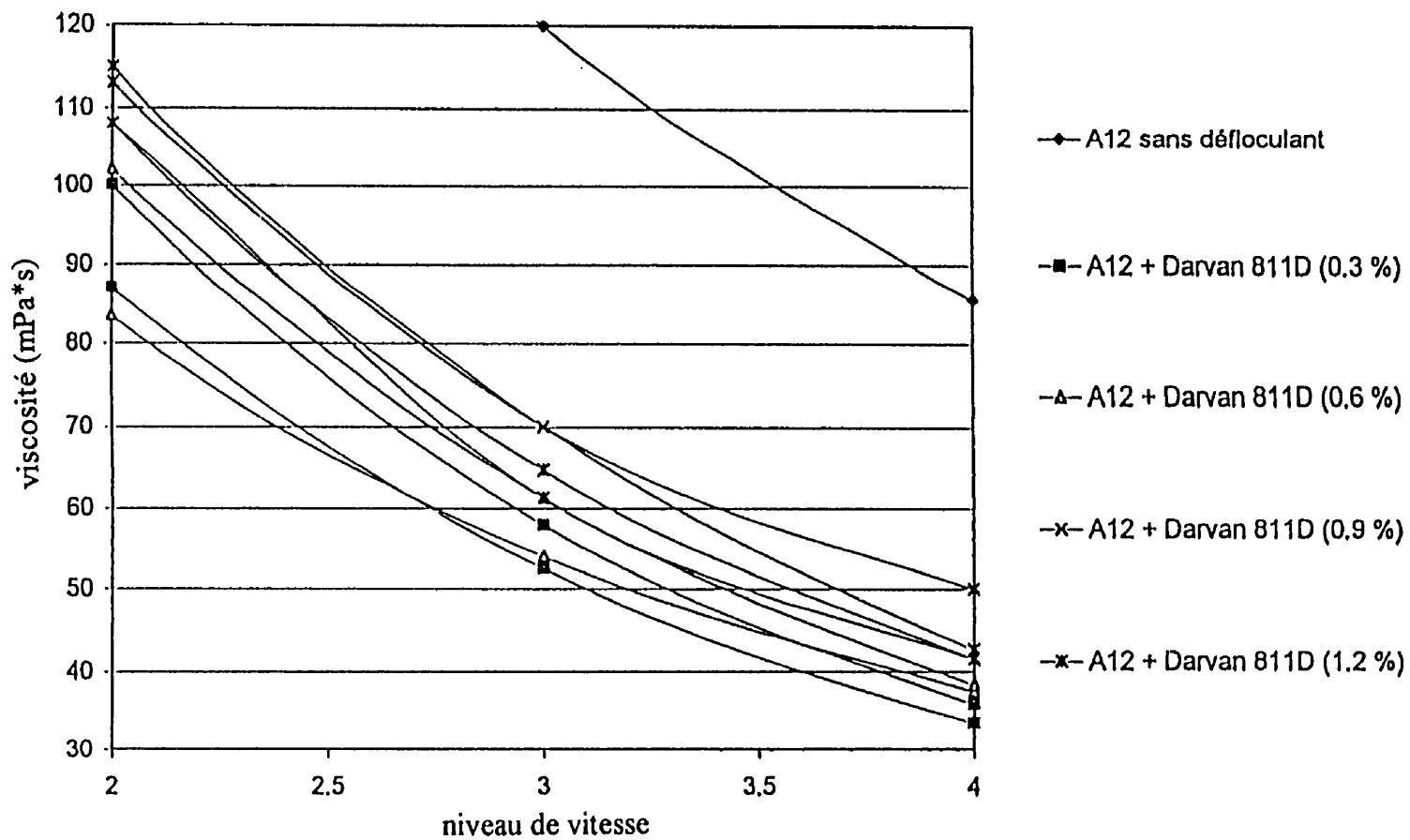


**Figure C39: Viscosité en fonction du niveau de vitesse
 de plusieurs barbotines d'alumine calcinée (A 12)
 de concentration différente en défloculant
 (darvan 811D) [agrandissement]**

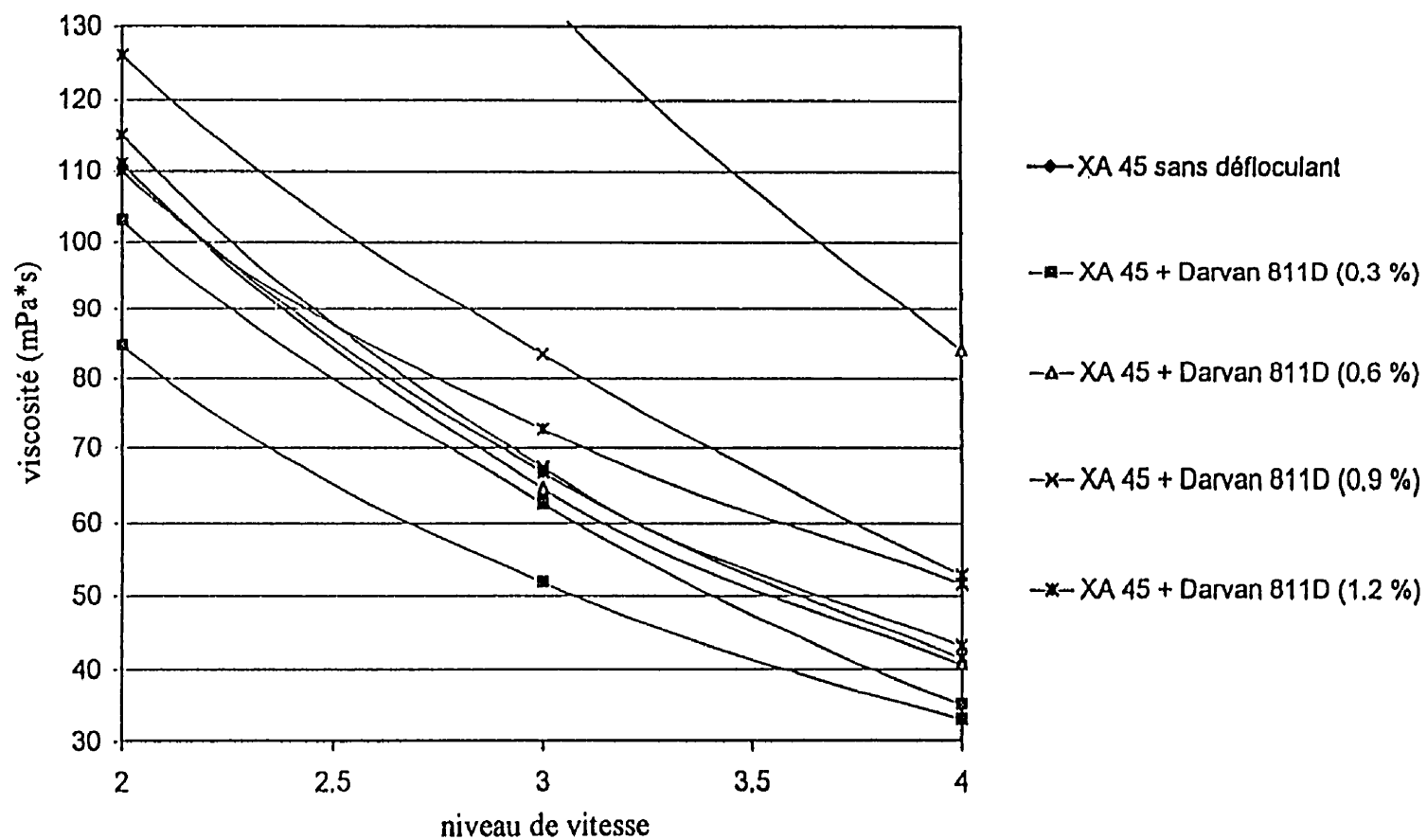


Figure C40: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines d'alumine calcinée (XA 45) de concentration différente en défloculant (darvan 811D) [agrandissement]

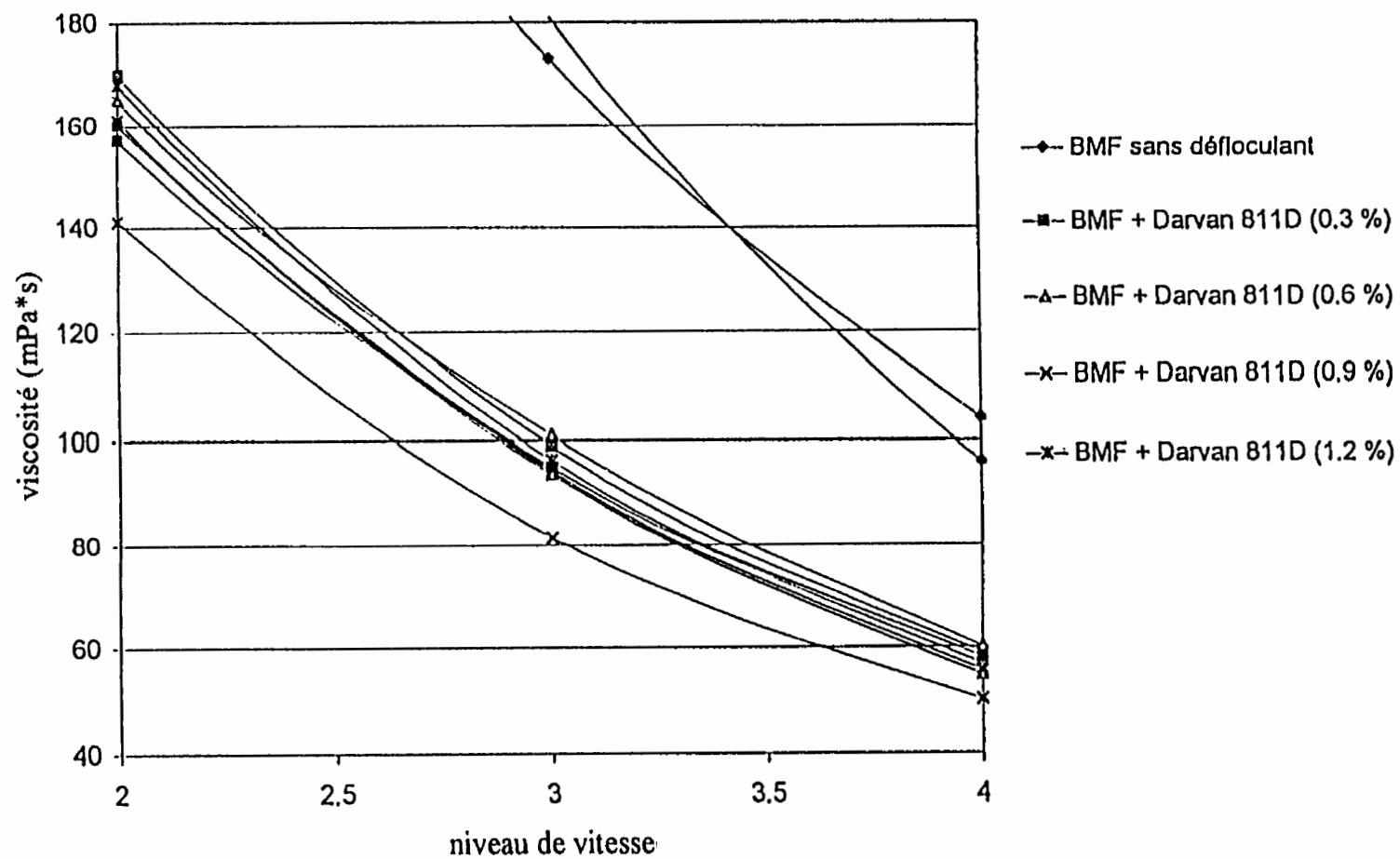


Figure C41: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en déflocculant (darvan 811D) [agrandissement]

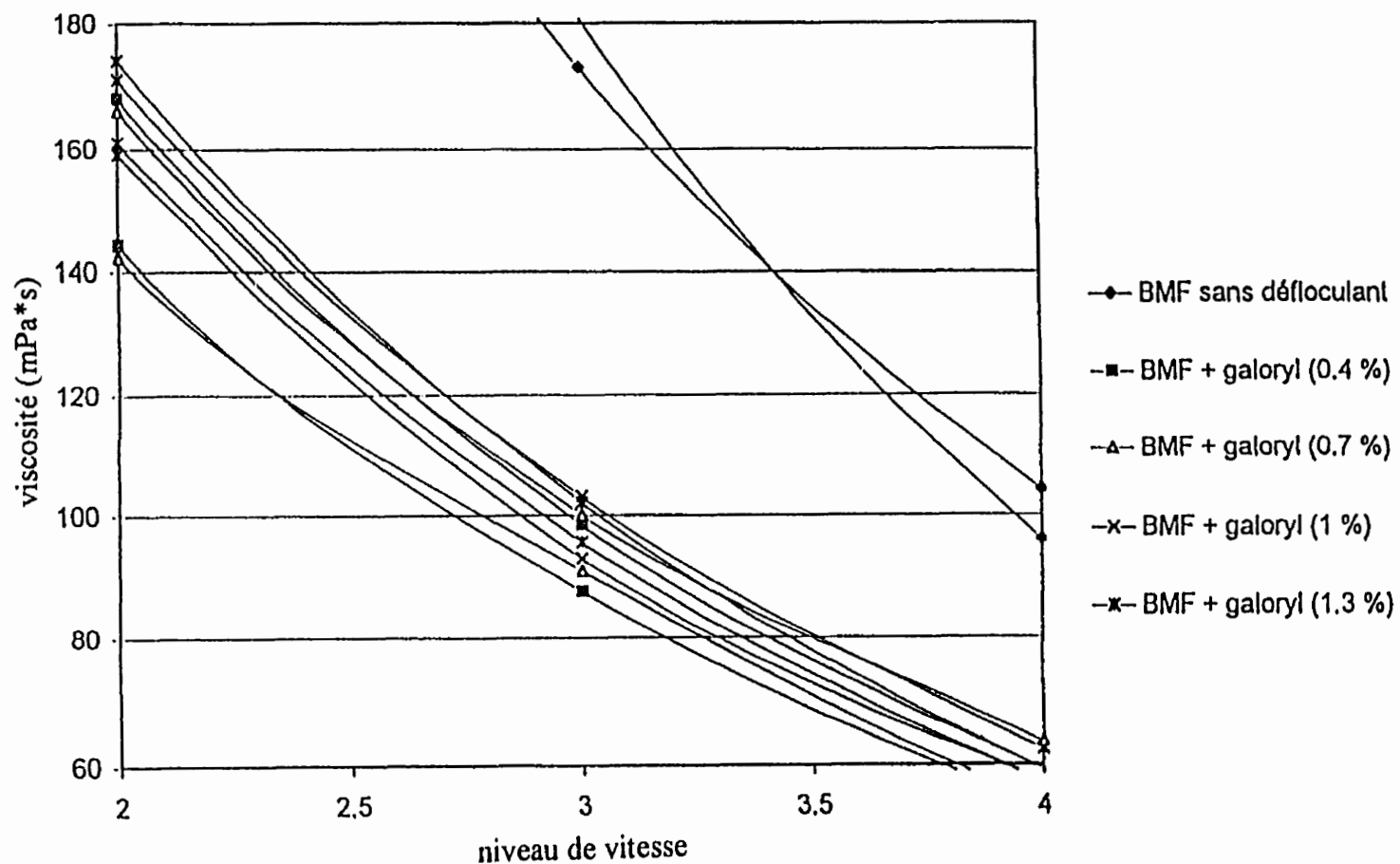


Figure C42: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (galoryl) [agrandissement]

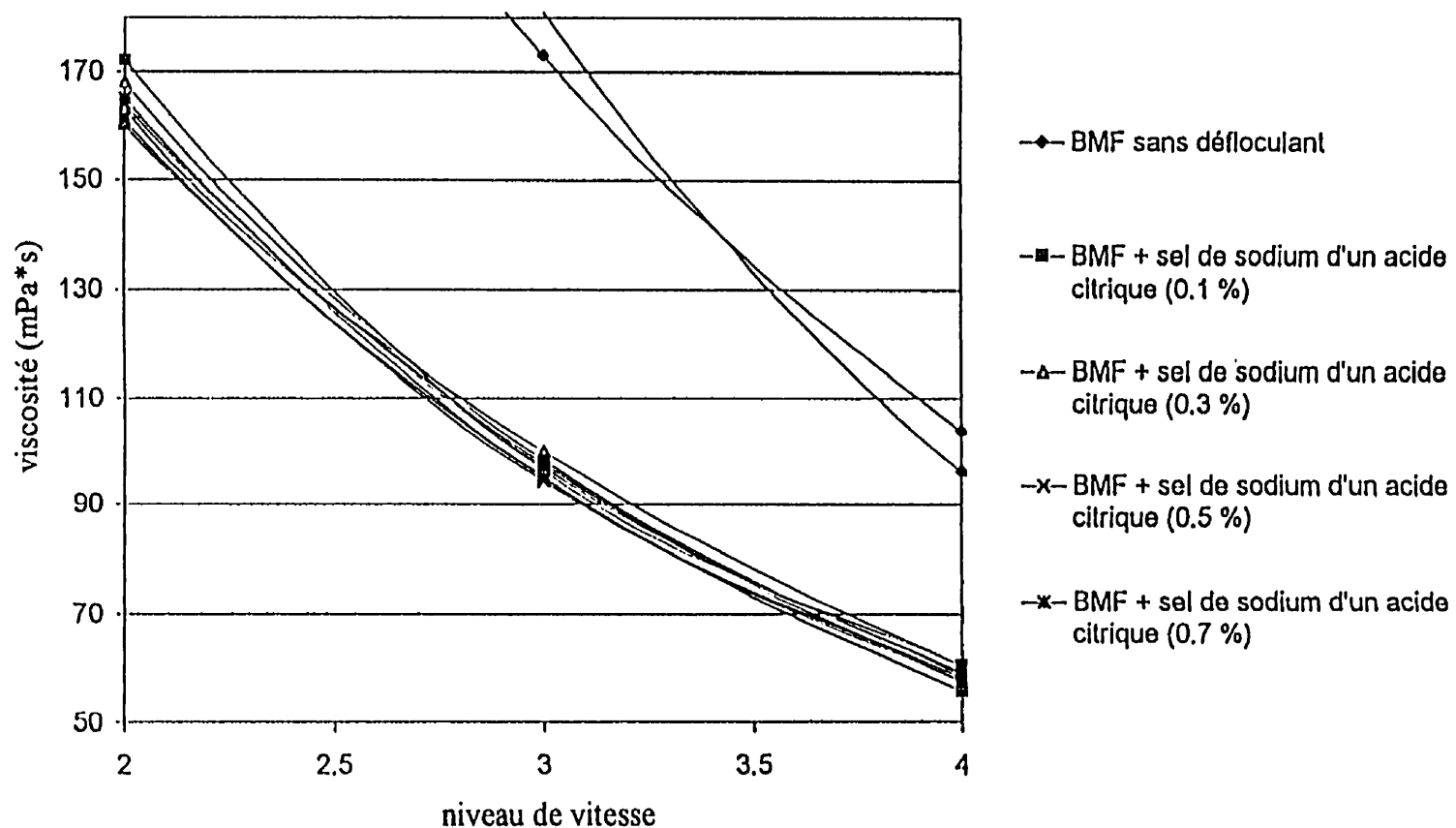


Figure C43: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (sel de sodium d'un acide citrique) [agrandissement]

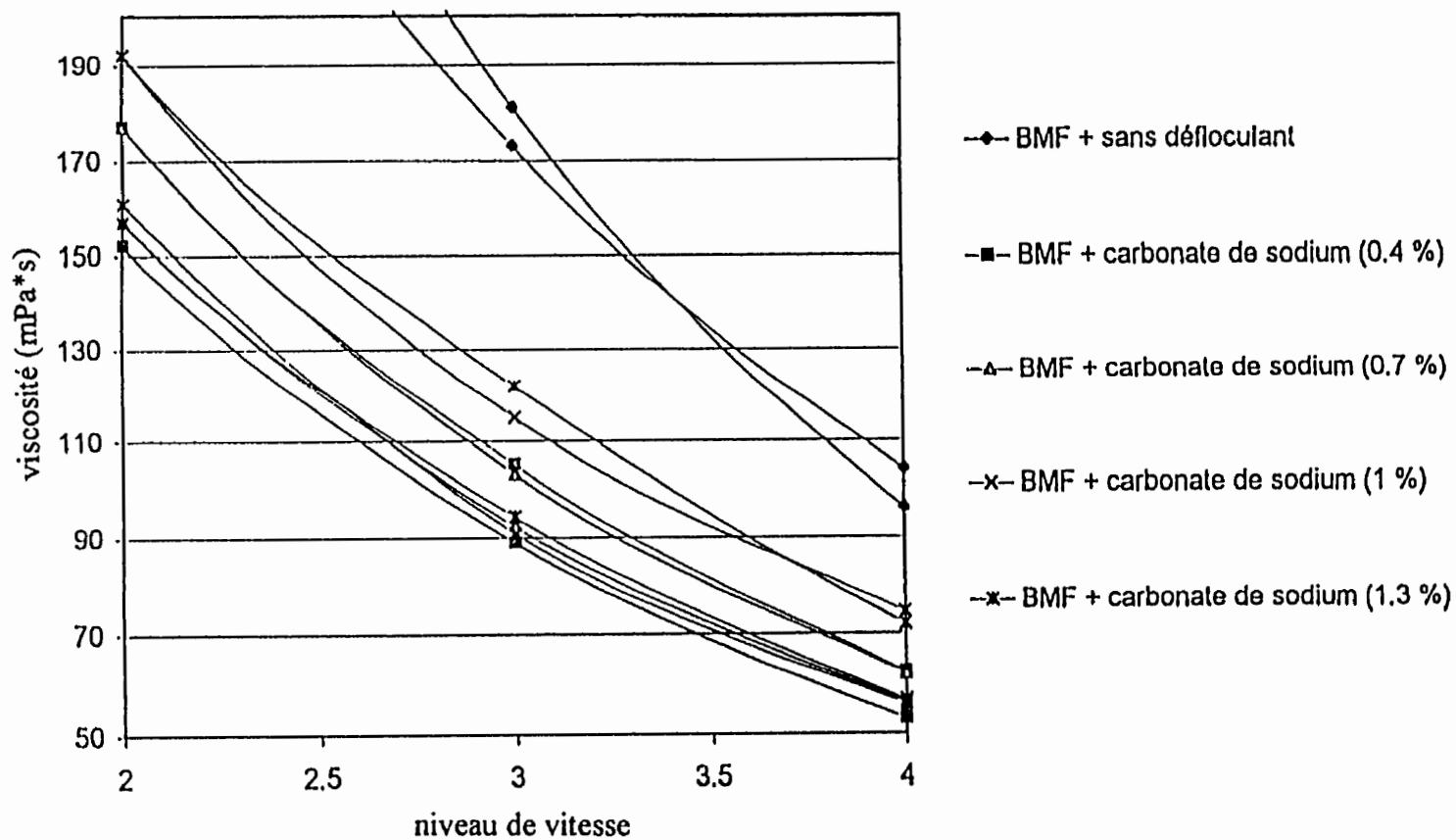


Figure C44: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (carbonate de sodium) [agrandissement]

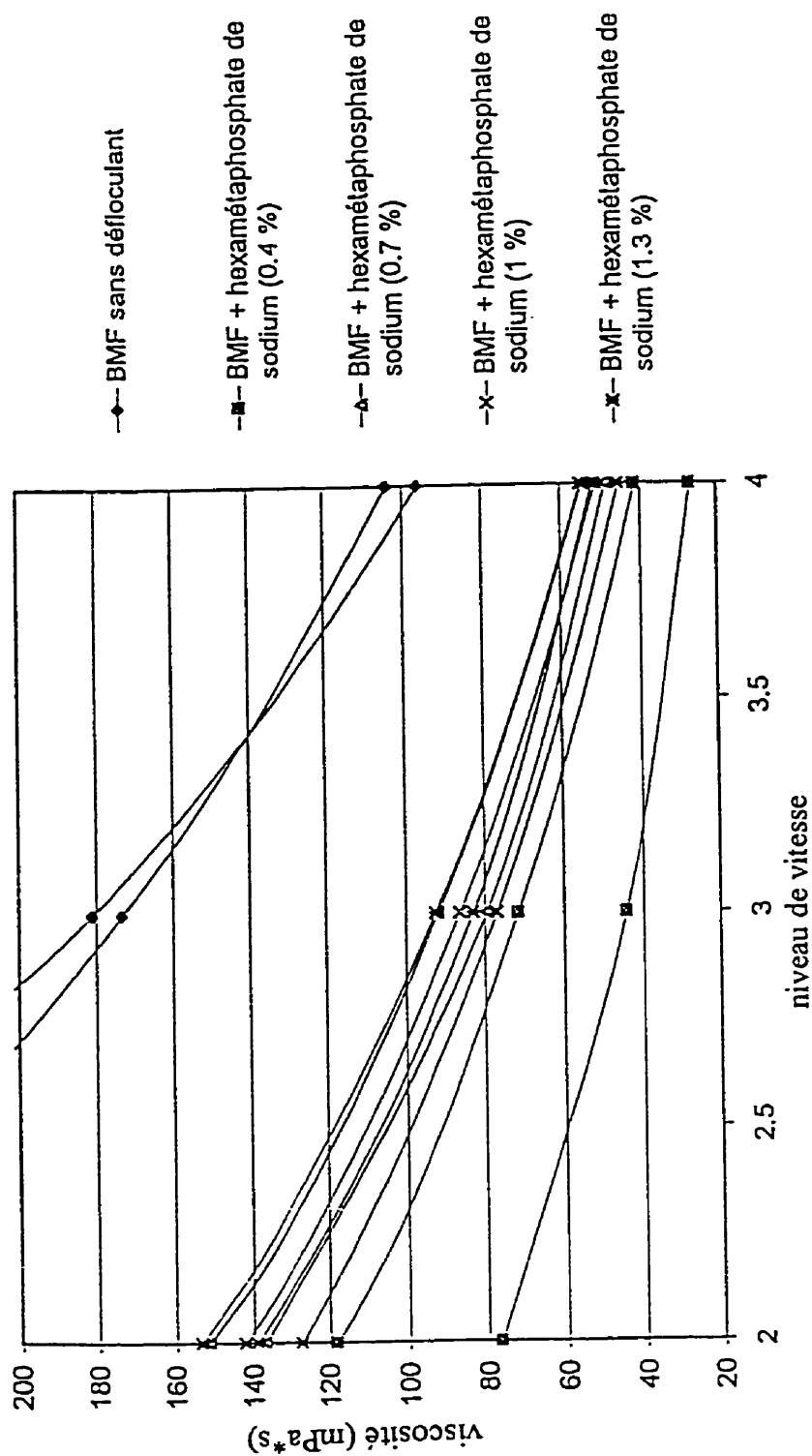


Figure C45: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) de concentration différente en défloculant (hexamétaphosphate de sodium) [agrandissement]

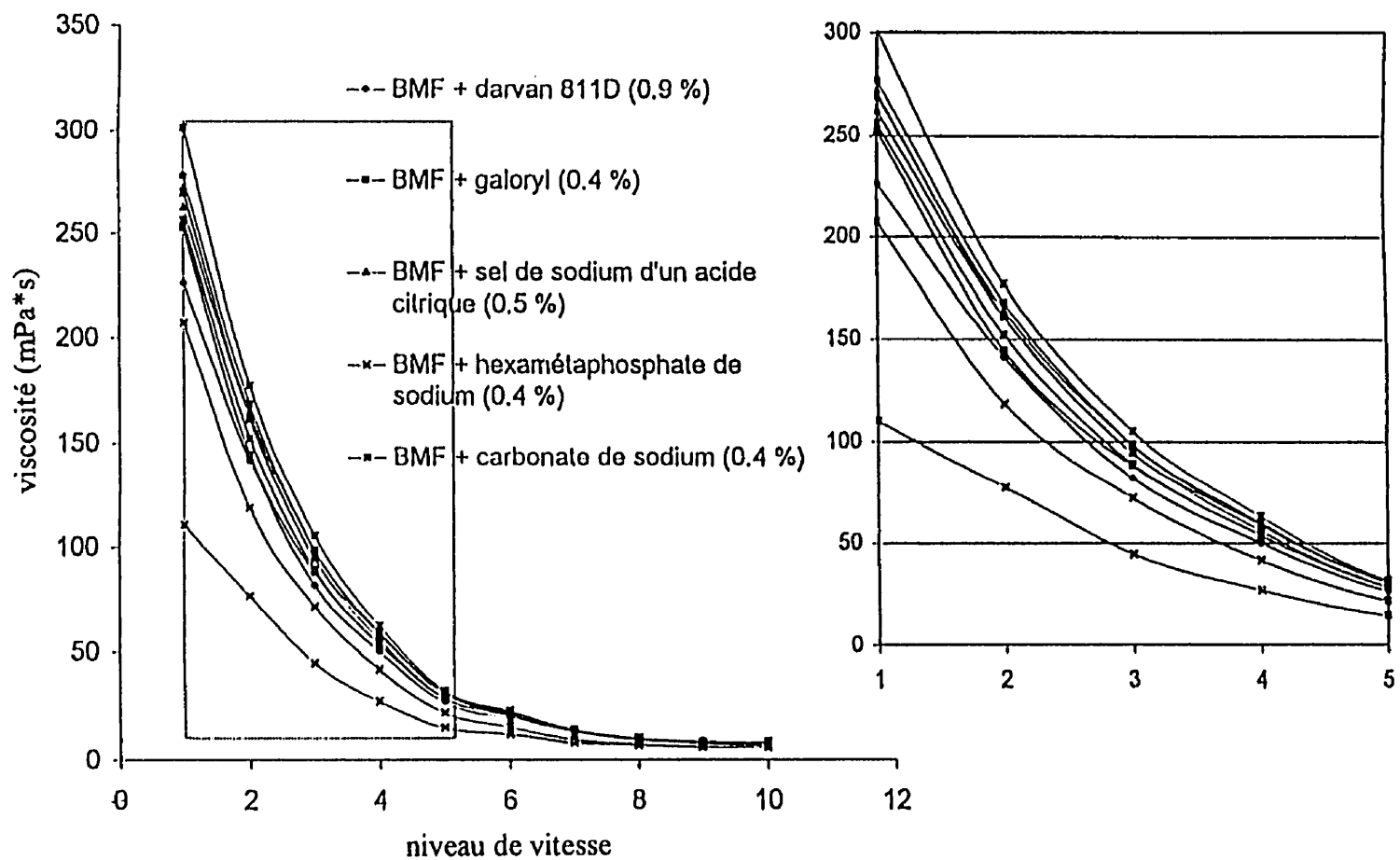


Figure C46: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) avec différents défloculants de concentration optimale

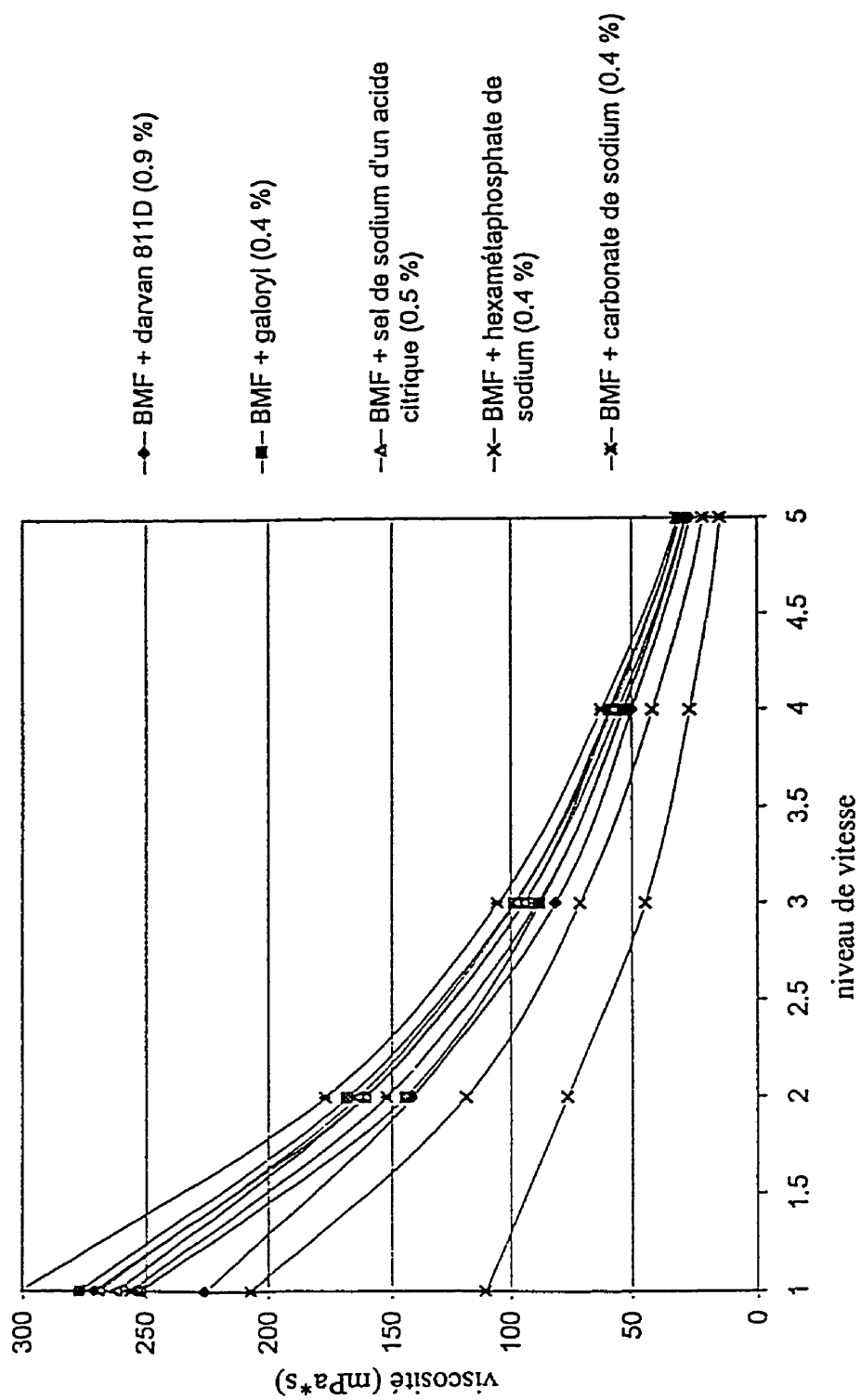


Figure C47: Viscosité en fonction du niveau de vitesse de plusieurs barbotines de fines de magnésie (BMF) avec différents défloculants de concentration optimale [agrandissement]

ANNEXE D

Résultats expérimentaux du premier plan d'expérience

Tableau D1: Design et résultats expérimentaux du premier plan d'expérience

ESSAIS	A	B	-- -AB -DG	D	-- -AD -BG	-- -AG -BD -HN	G	H	-- -AH -GN	-- -BH -DN	-- -BN -DH	N	-- -AN -GH	IDENTITÉ	Ø (mm) ± 2,5
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	135
2	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	165
3	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	203,5
4	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	207,5
5	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	163,5
6	-	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	187,5
7	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	217,5
8	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	+	192,5
9	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	180
10	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	209,5
11	+	+	-	+	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	197
12	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-	+	+	238,5
13	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	196
14	+	-	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	226
15	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	185
16	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+	207,5
C	167,5	60,5	39,5	127,5	-23,5	153,5	186,5	70,5	79,5	-3,5	53,5	-90,5	156,5	3111,5	
E	20,94	7,56	4,94	15,94	-2,94	19,2	23,3	8,8	9,94	-0,44	6,68	-11,3	19,56	194,47	
B	10,47	3,78	2,47	7,97	-1,47	9,6	11,65	4,4	4,97	-0,22	3,34	-5,65	9,78		

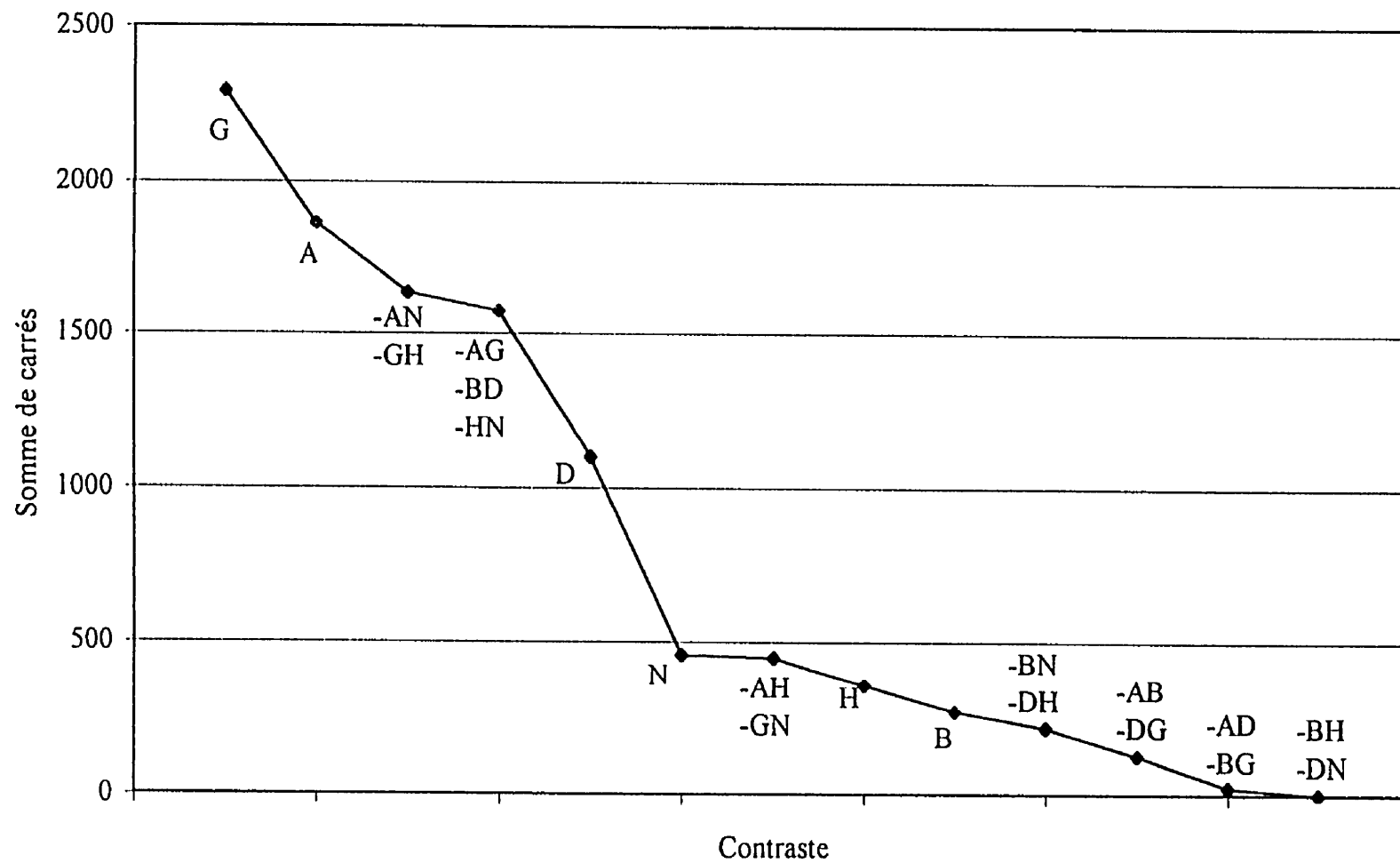


Figure D1: Diagramme d'éboulement du premier plan d'expérience

ANNEXE E

*Quantité d'eau de gâchage et fluidité
en fonction de la valeur de l'exposant pour les 2 approches
(Andreasen et Dinger & Funk)*

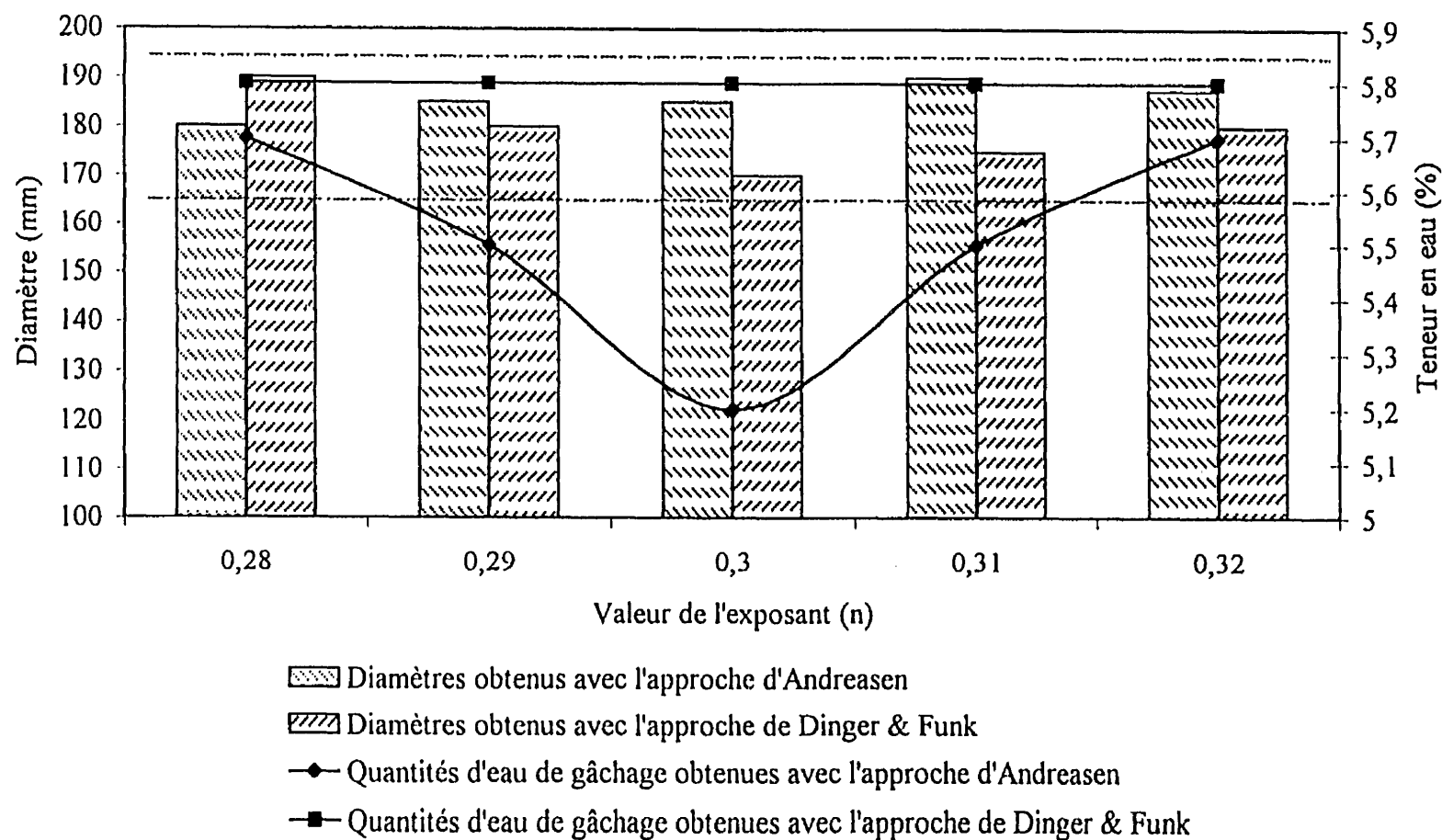


Figure E1: Quantité d'eau de gâchage et fluidité en fonction de la valeur de l'exposant pour les 2 approches (Andreasen et Dinger & Funk)

ANNEXE F

Étude de la viscosité d'une pâte de graphite

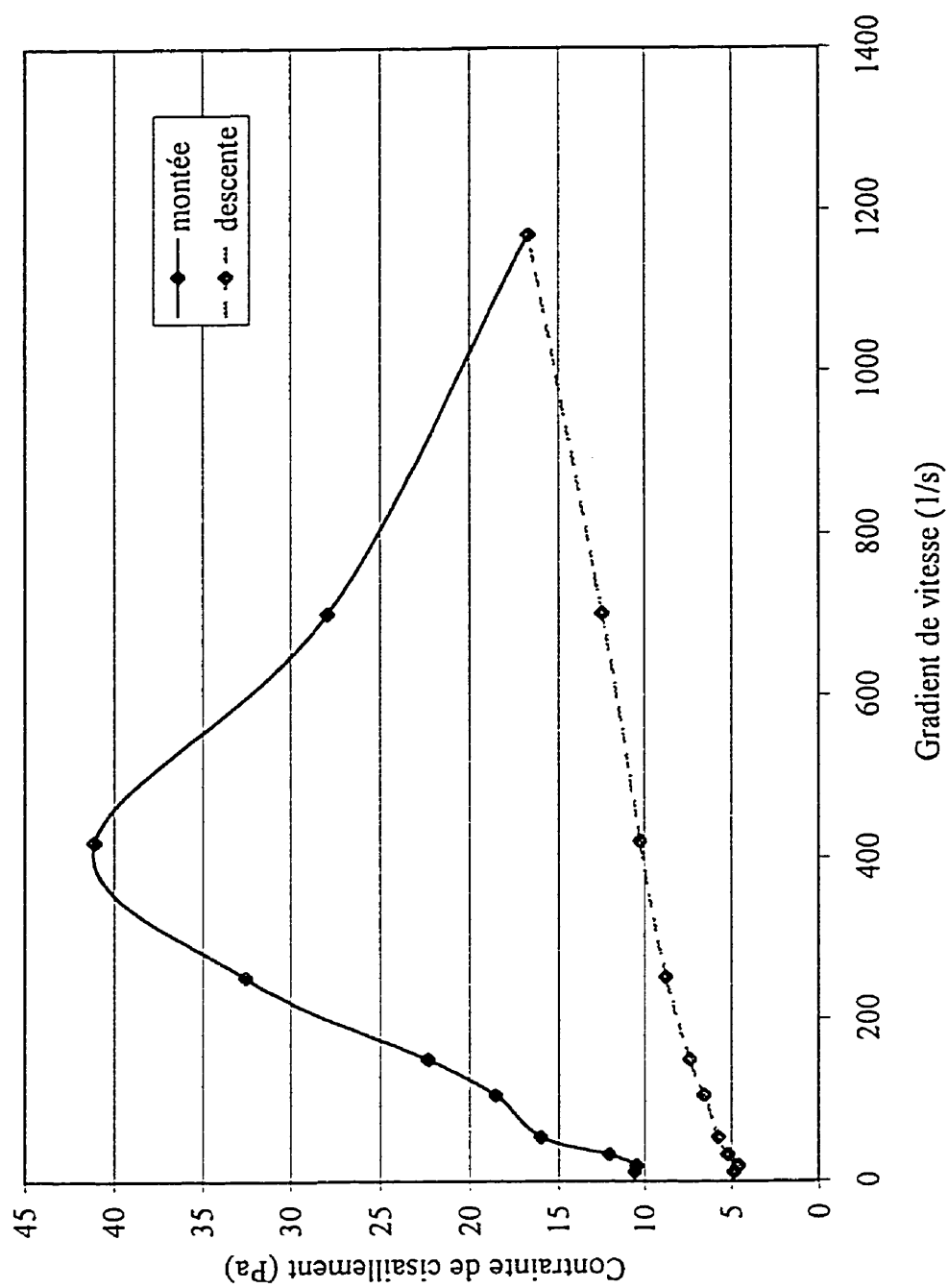


Figure F1: Contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse d'un mélange d'eau et de graphite avec un rapport massique eau/graphite de 65/35

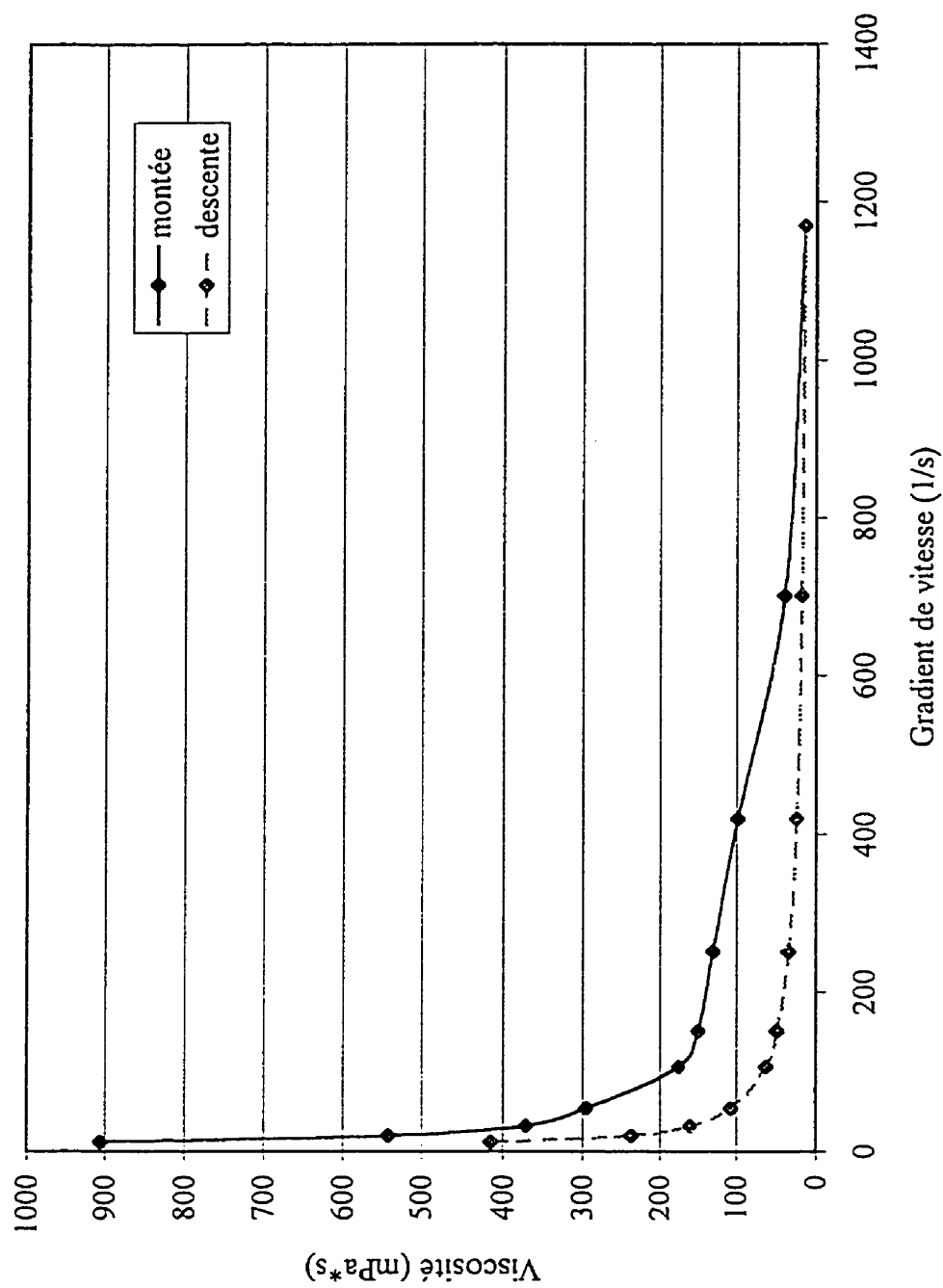


Figure F2: Viscosité en fonction du gradient de vitesse d'un mélange d'eau et de graphite avec un rapport massique eau/graphite de 65/35

ANNEXE G

*Influence de la teneur en graphite
sur la coulabilité
et les propriétés physiques et mécaniques
des bétons basiques graphités*

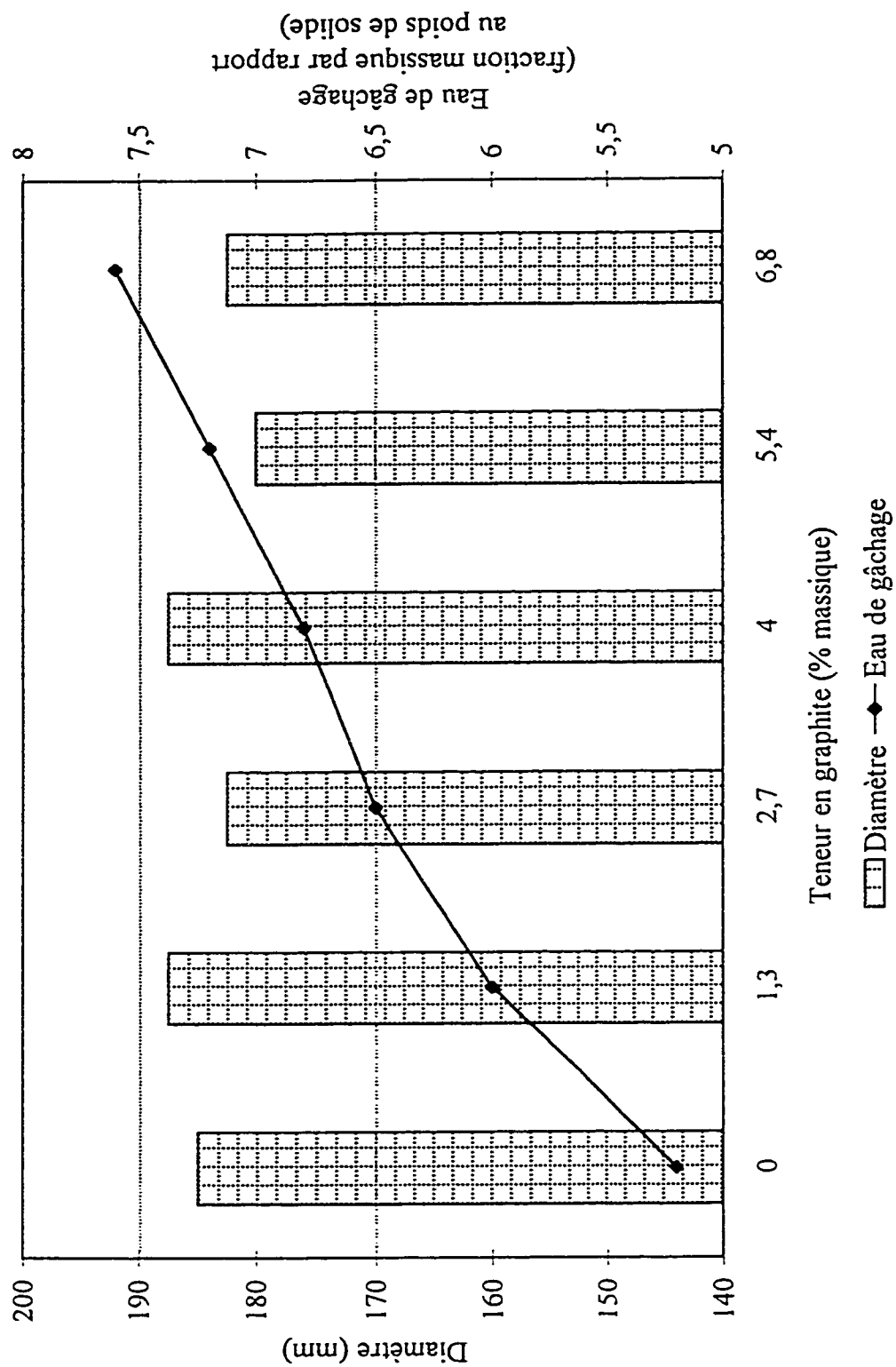


Figure G1: Quantité d'eau de gâchage en fonction de la teneur en graphite

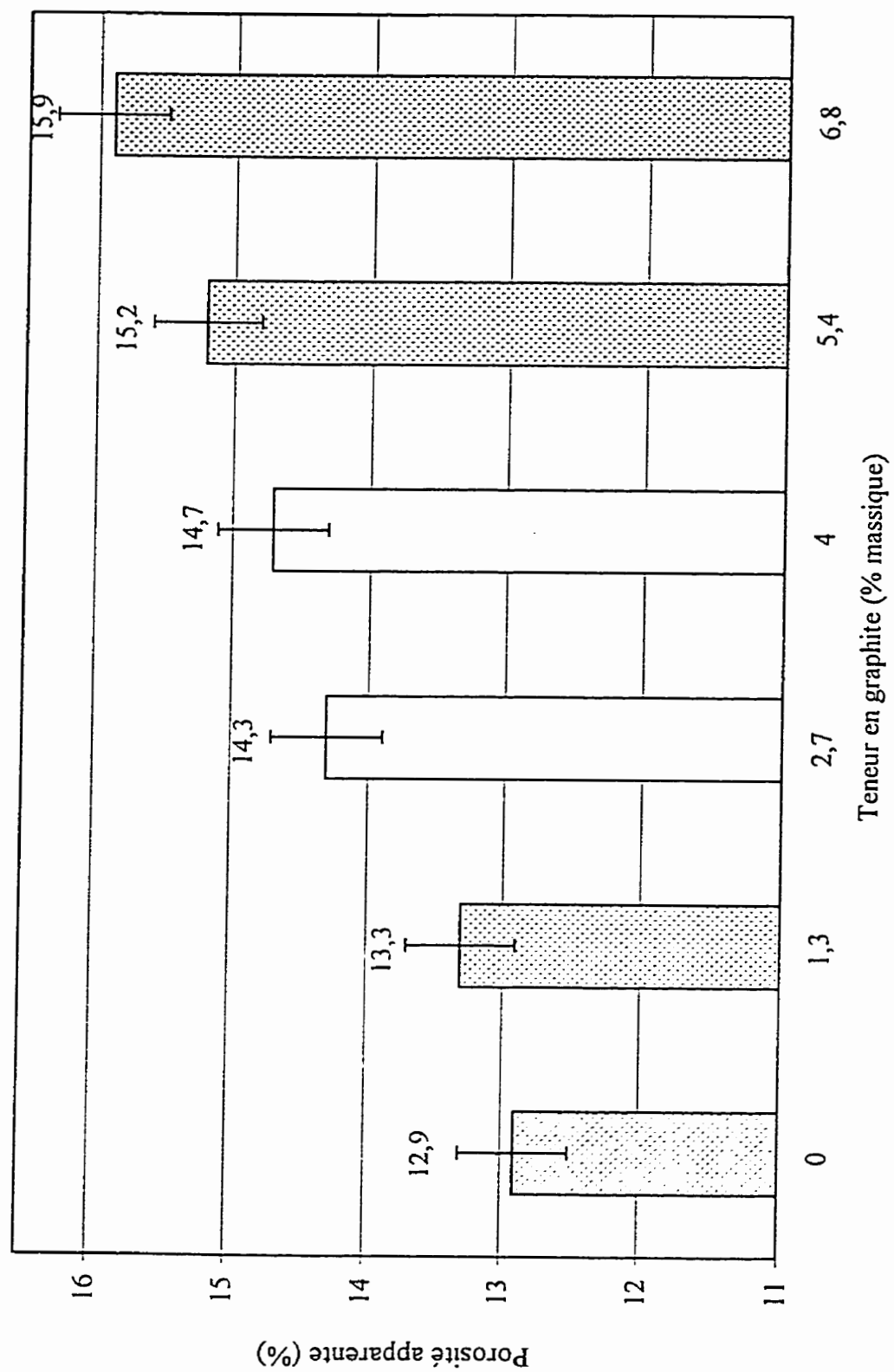


Figure G2: Porosité apparente en fonction de la teneur en graphite

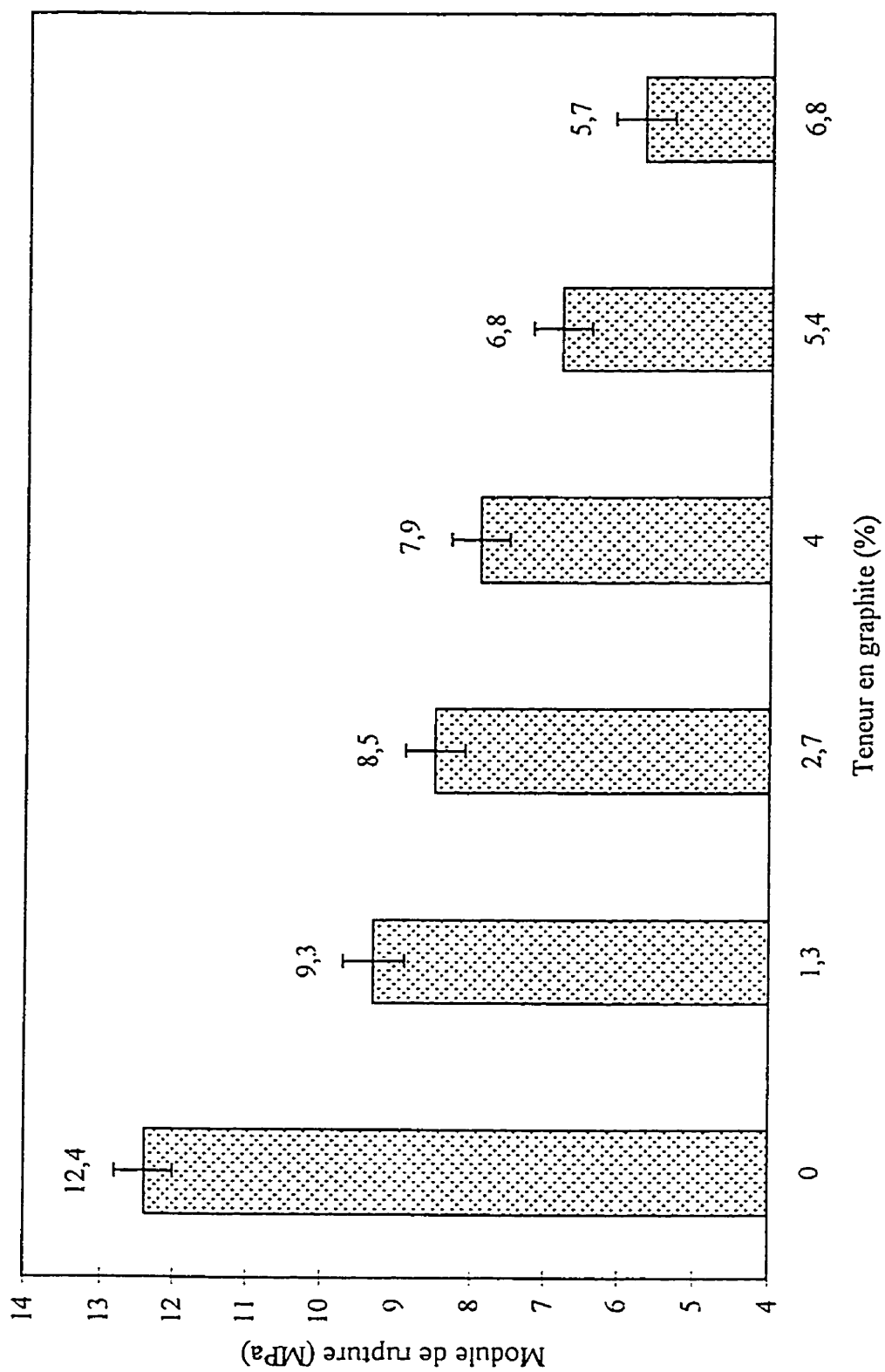


Figure G3: Module de rupture en fonction de le teneur en graphite

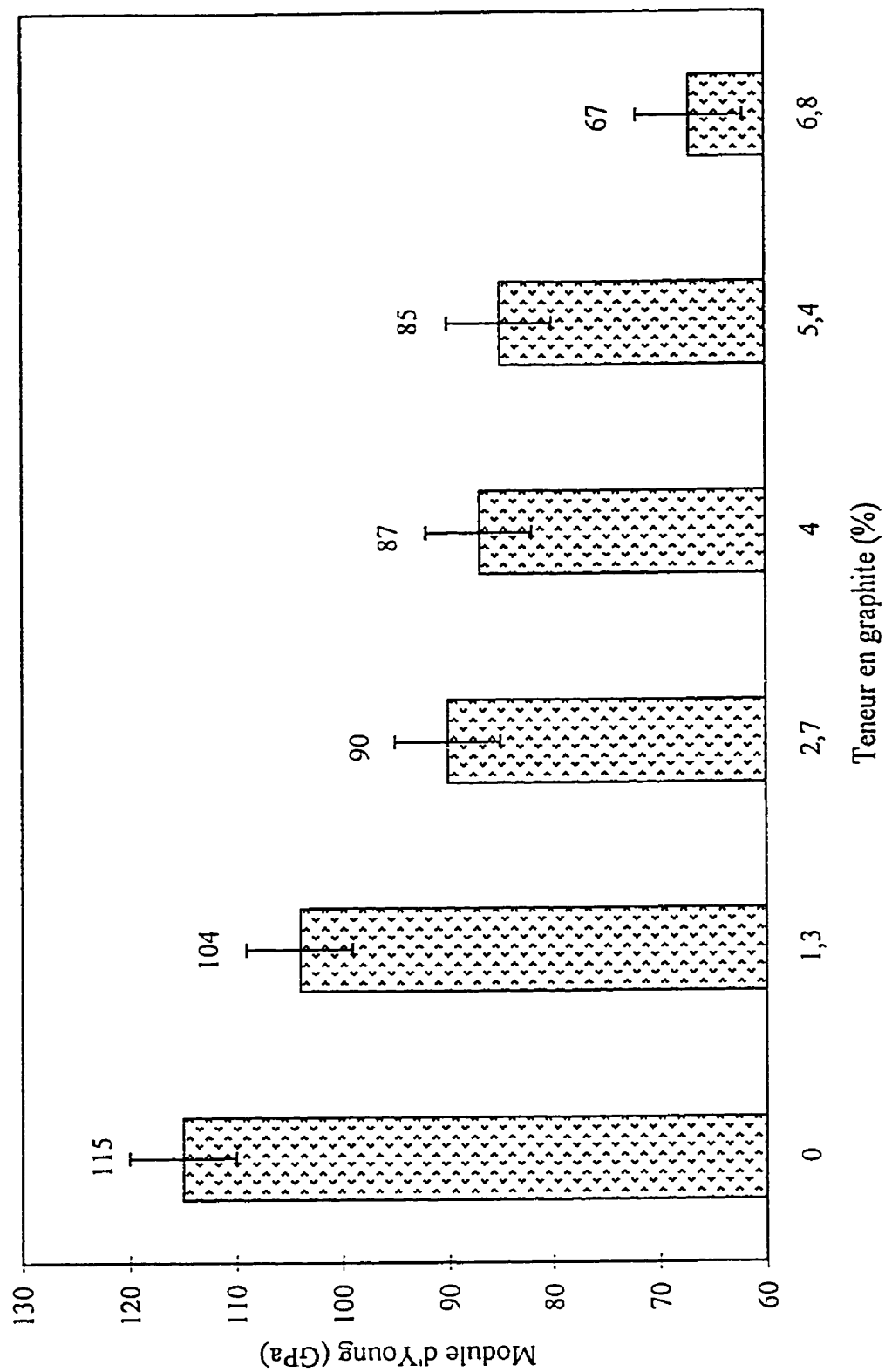


Figure G4: Module d'Young en fonction de la teneur en graphite

ANNEXE H

Résultats expérimentaux du deuxième plan d'expérience

Tableau H1: Design et résultats expérimentaux du deuxième plan d'expérience

ESSAIS	A	B	-- -AB -DG	D	-- -AD -BG	-- -AG -BD -HN	G	H	-- -AH -GN	-- -BH -DN	-- -BN -DH	N	-- -AN -GH	IDENTITÉ	Ø (mm) ± 2,5
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	112,5
2	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	205
3	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	230
4	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	215
5	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	220
6	-	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	+	215
7	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	232,5
8	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	+	227,5
9	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	225
10	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	225
11	+	+	-	+	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	217,5
12	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-	+	+	237,5
13	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	170
14	+	-	+	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	234
15	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	229
16	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	+	+	237,5
C	118	167	98	45	160	85	220	143	72	183	35	-25	160	3433	
E	14,75	20,87	12,25	5,62	20	10,62	27,5	17,87	9	22,87	4,37	-3,12	20	214,6	
B	7,37	10,44	6,12	2,81	10	5,31	13,75	8,94	4,5	11,44	2,19	-1,56	10		

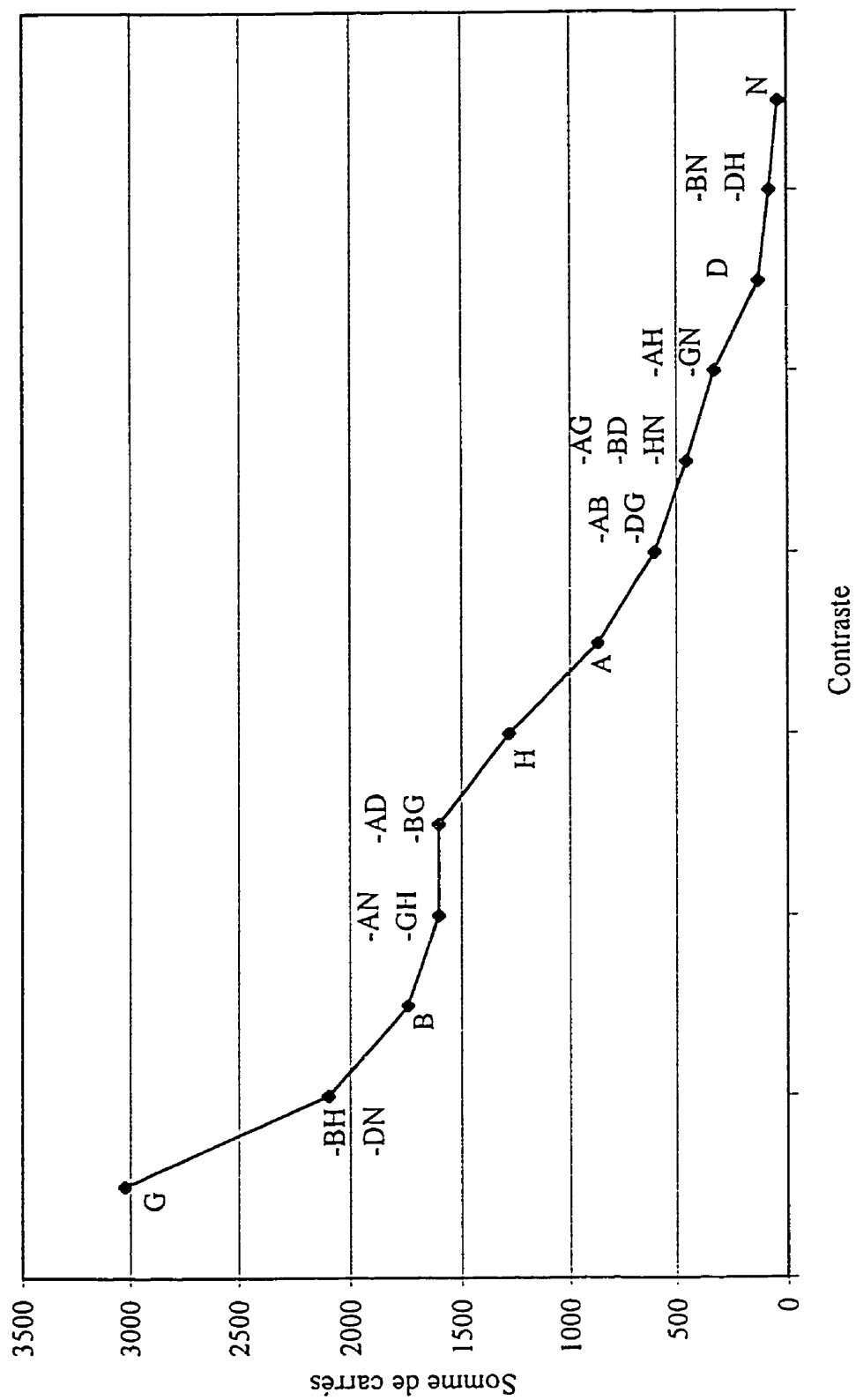


Figure H1: Diagramme d'éboulement du deuxième plan d'expérience

ANNEXE I

*Influence du temps de malaxage
sur la coulabilité
et les propriétés physiques et mécaniques
des bétons basiques graphités*

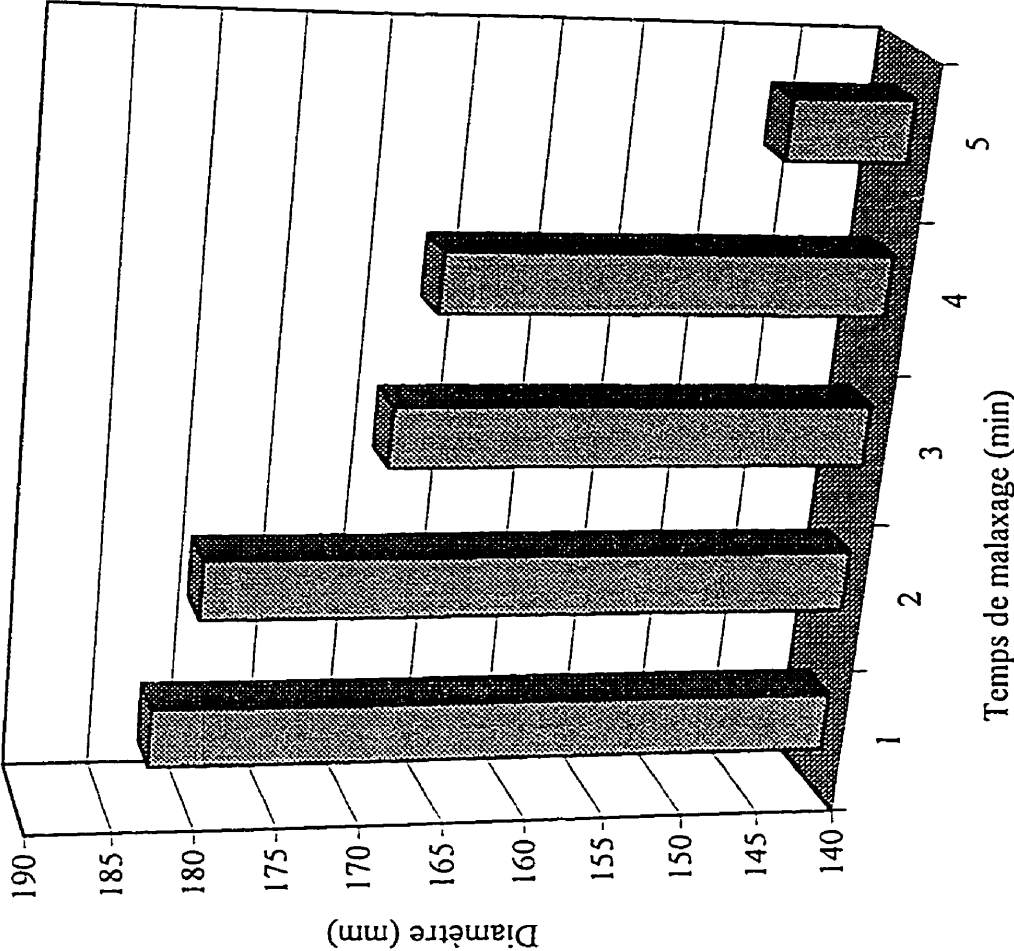


Figure 11: Fluidité en fonction du temps de malaxage

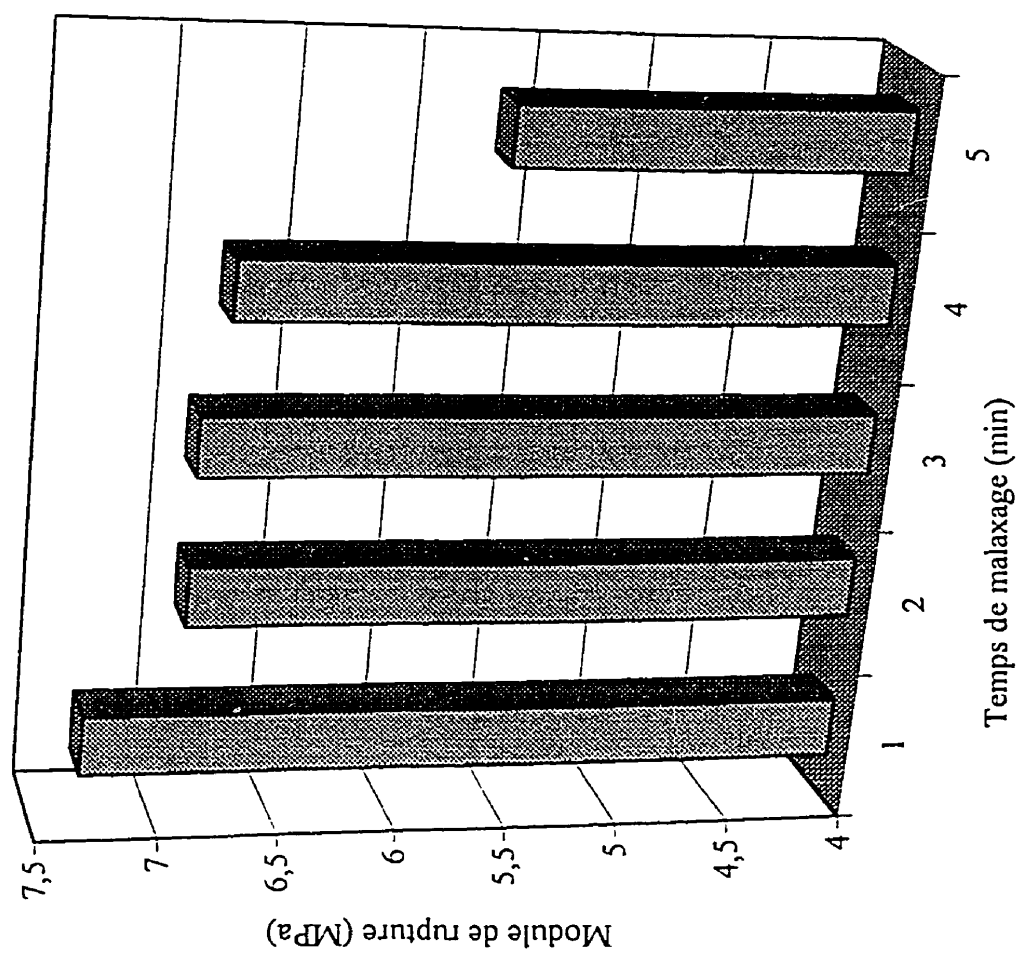


Figure I2: Module de rupture en fonction du temps de malaxage

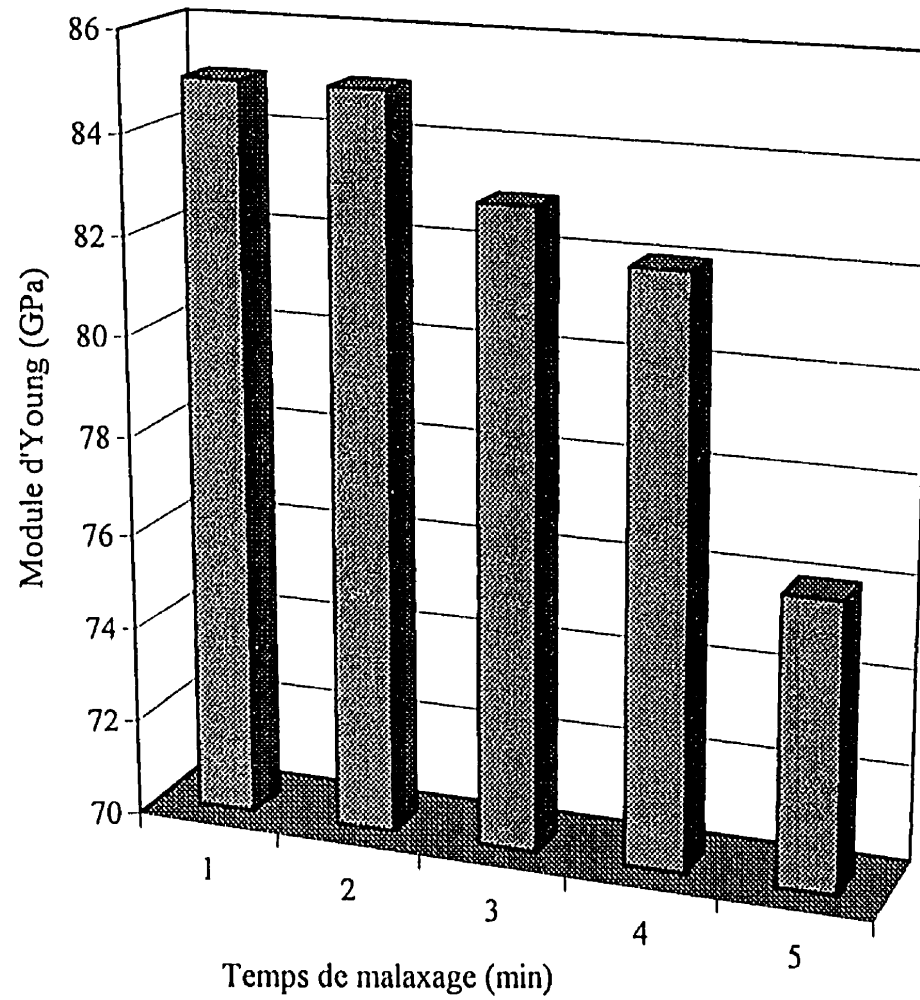


Figure I4: Module d'Young en fonction du temps de malaxage

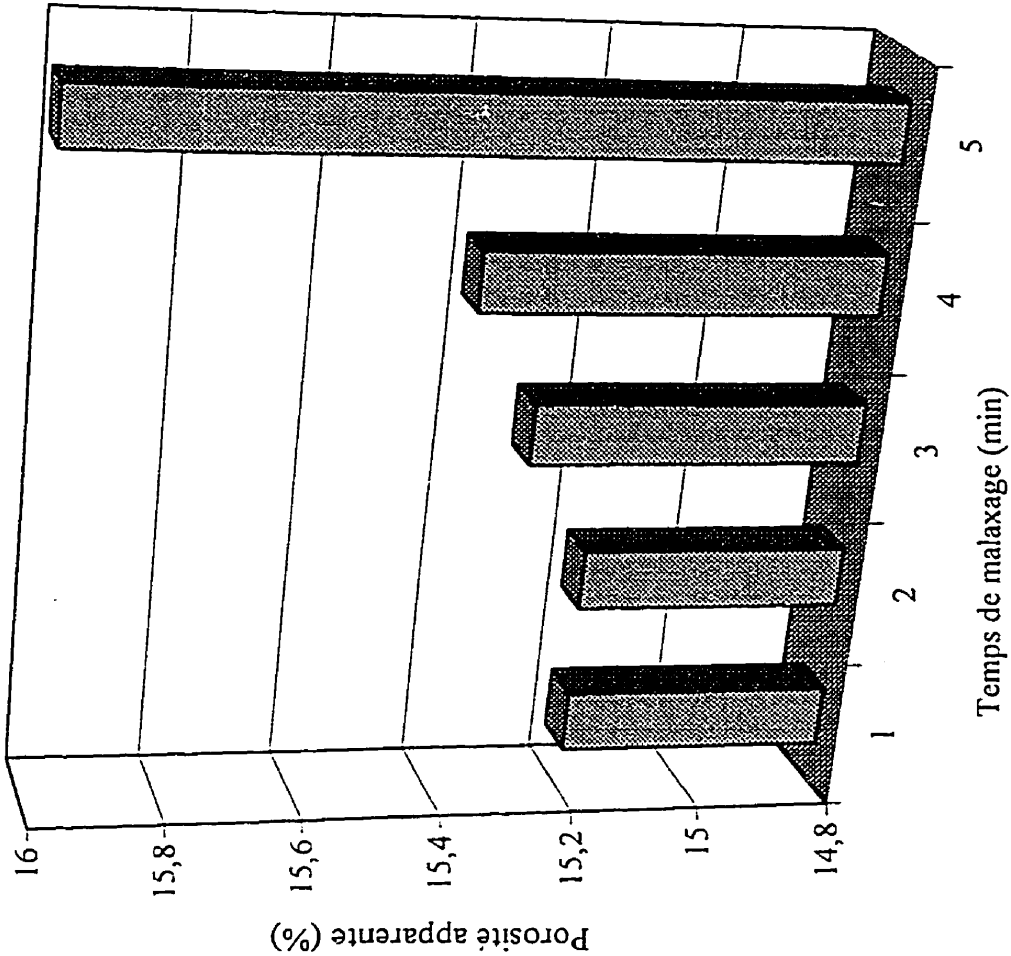


Figure I3: Porosité apparente en fonction du temps de malaxage

ANNEXE J

*Les conséquences d'un ajout trop important d'eau de gâchage
sur les propriétés physiques et mécaniques
des bétons basiques graphités*

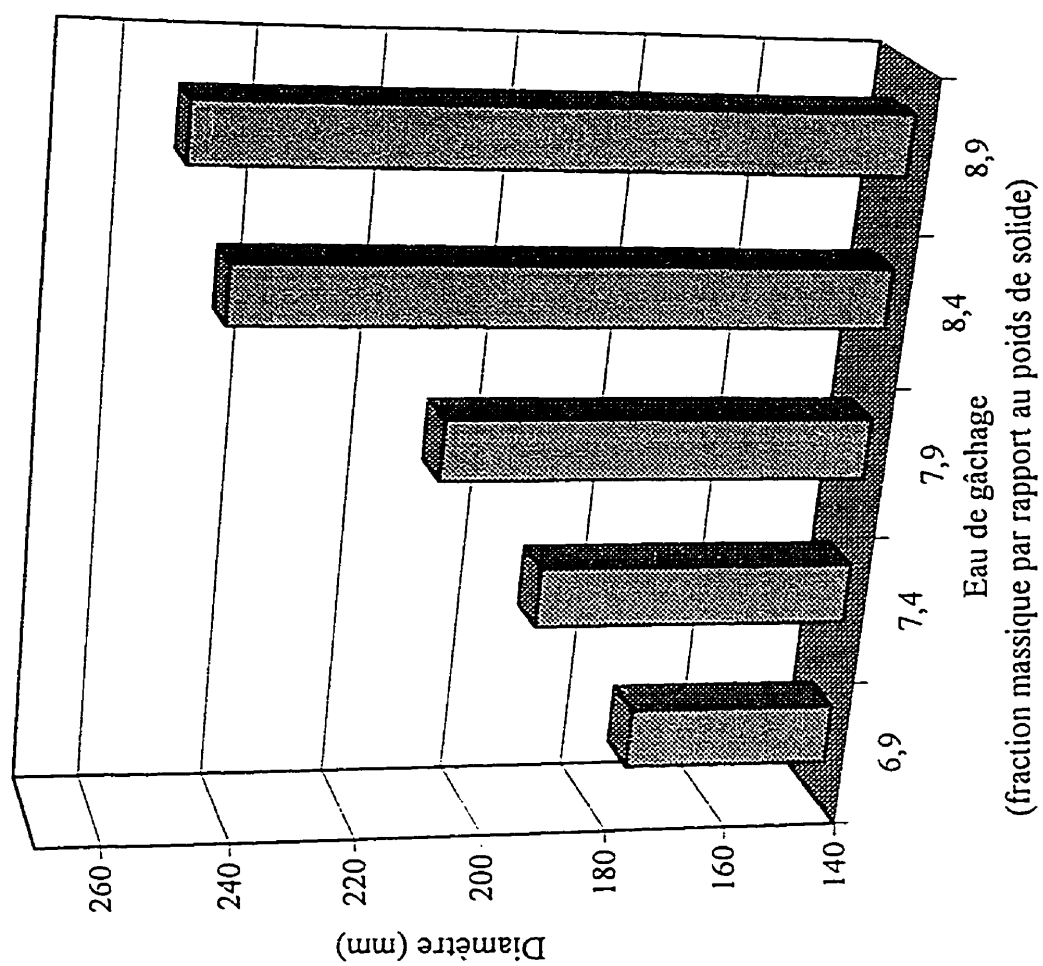


Figure J1: Fluidité en fonction de la quantité d'eau de gâchage

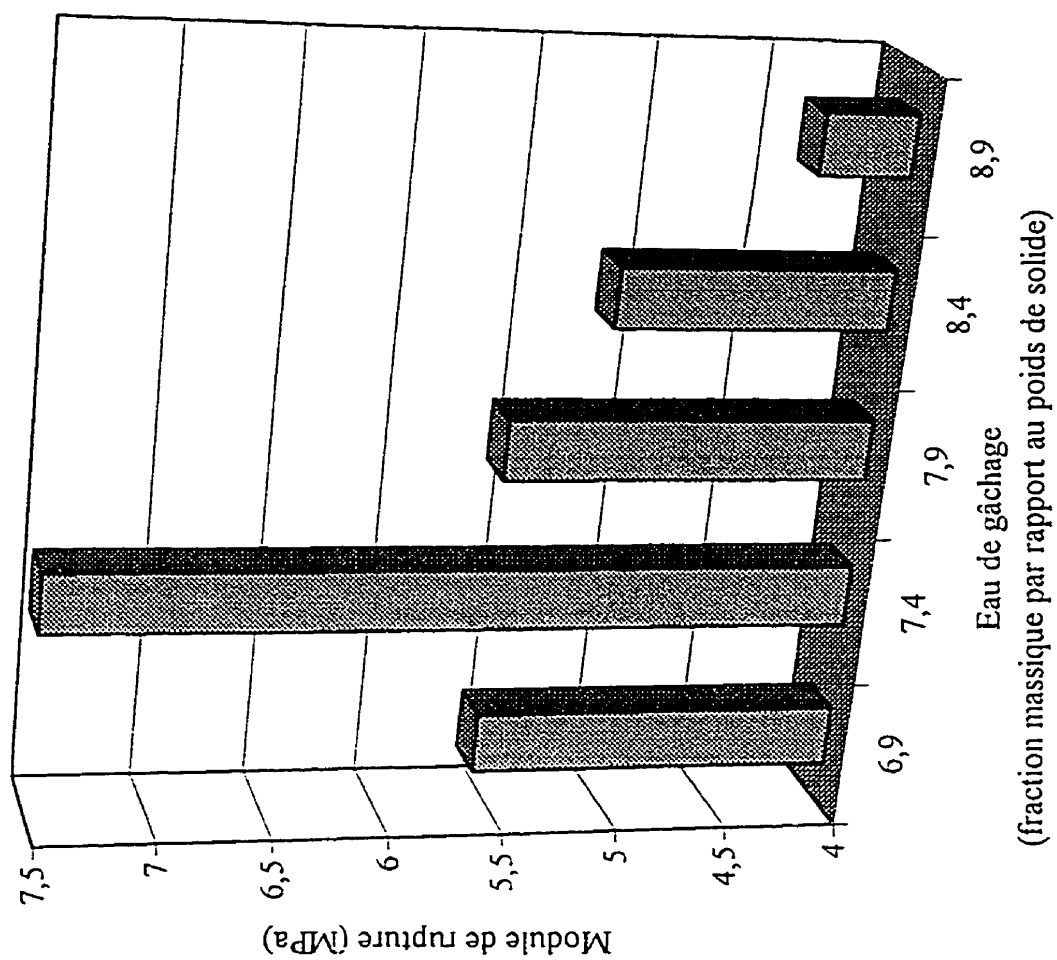


Figure J2: Module de rupture en fonction de la quantité d'eau de gâchage

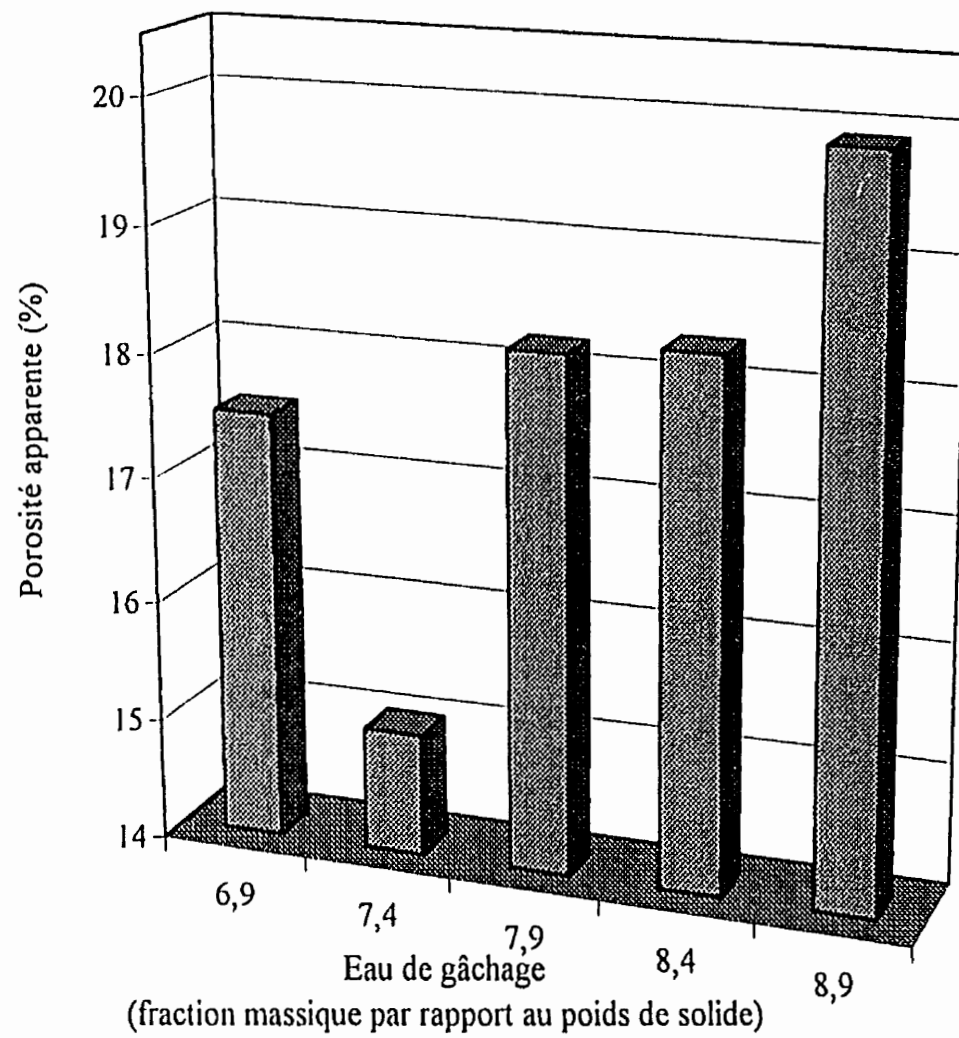


Figure J3: Porosité apparente en fonction de la quantité d'eau de gâchage

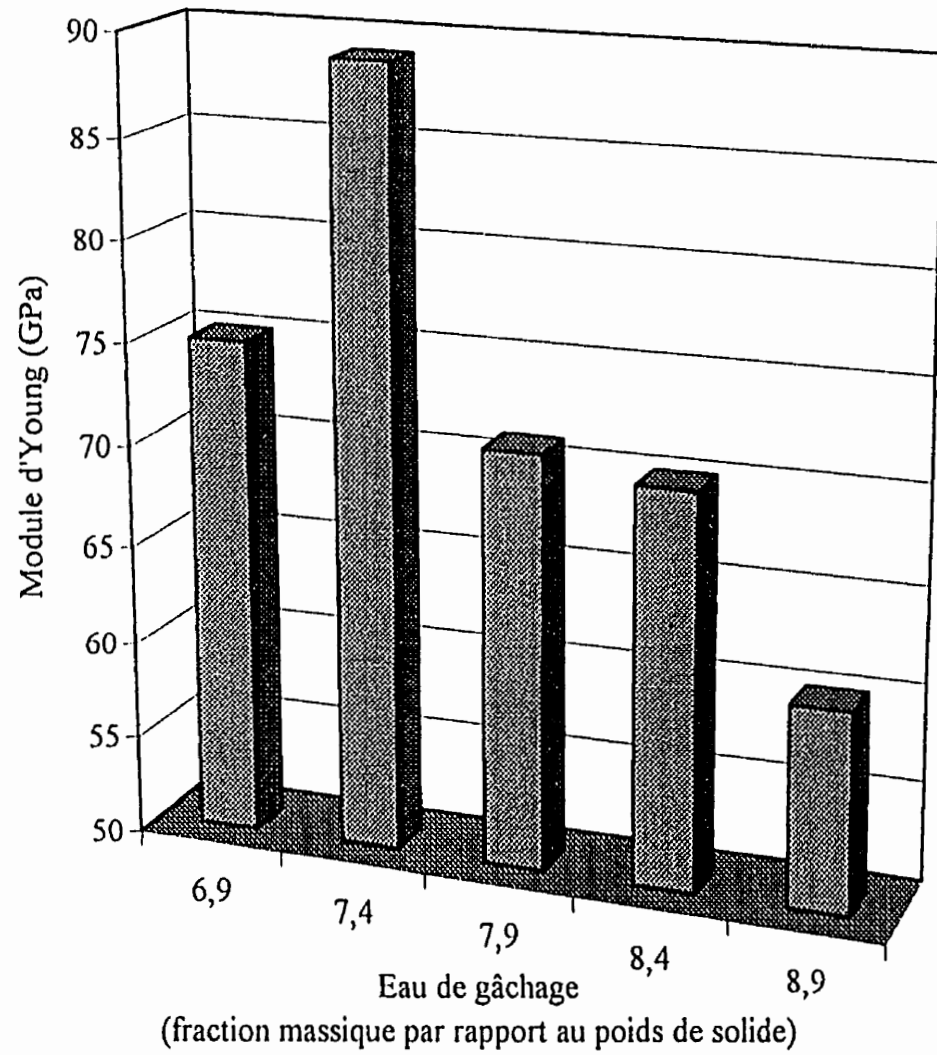


Figure J4: Module d'Young en fonction de la quantité d'eau de gâchage

ANNEXE K

Profils de corrosion

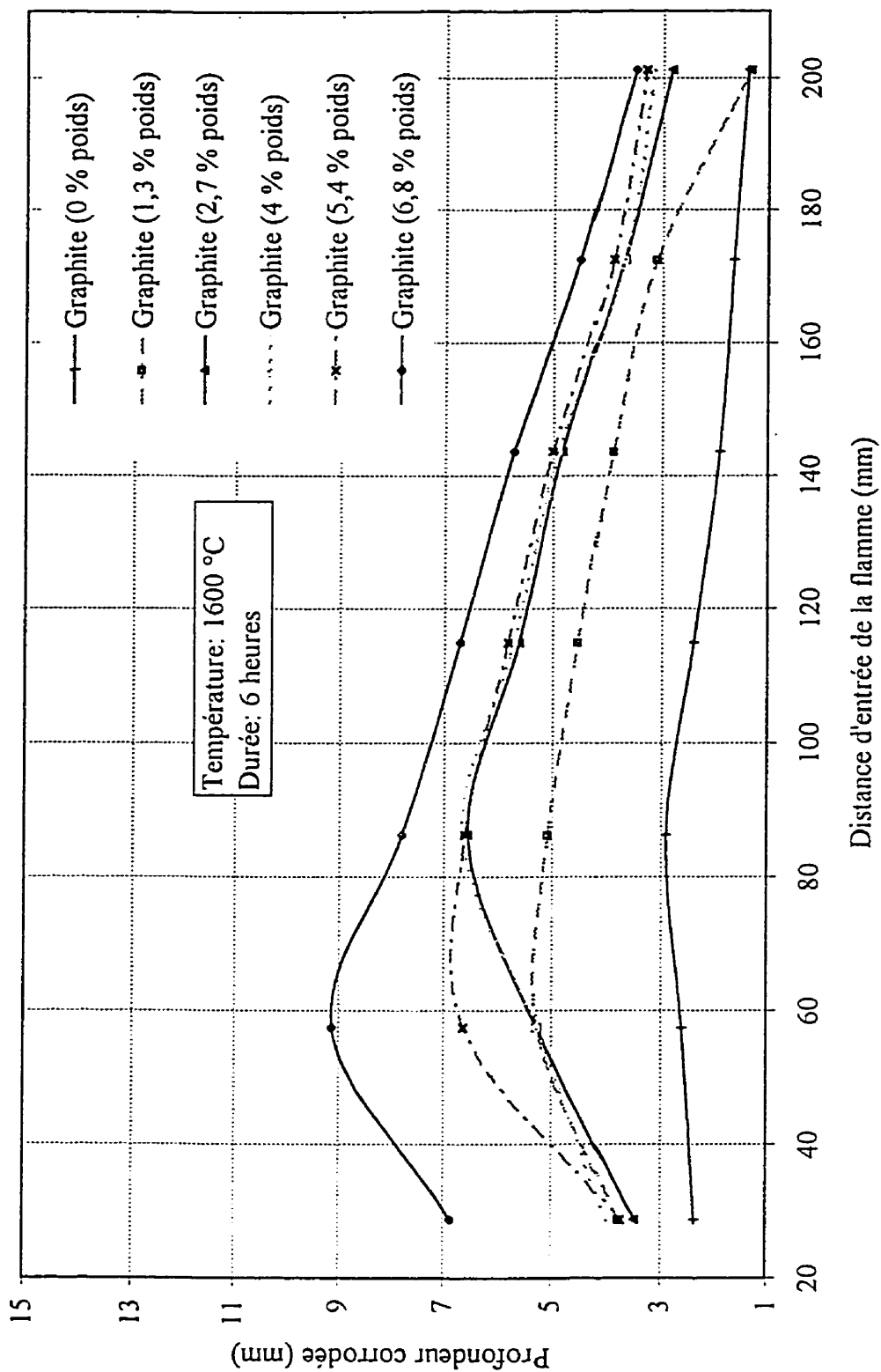


Figure K1: Profil de corrosion du premier test de corrosion

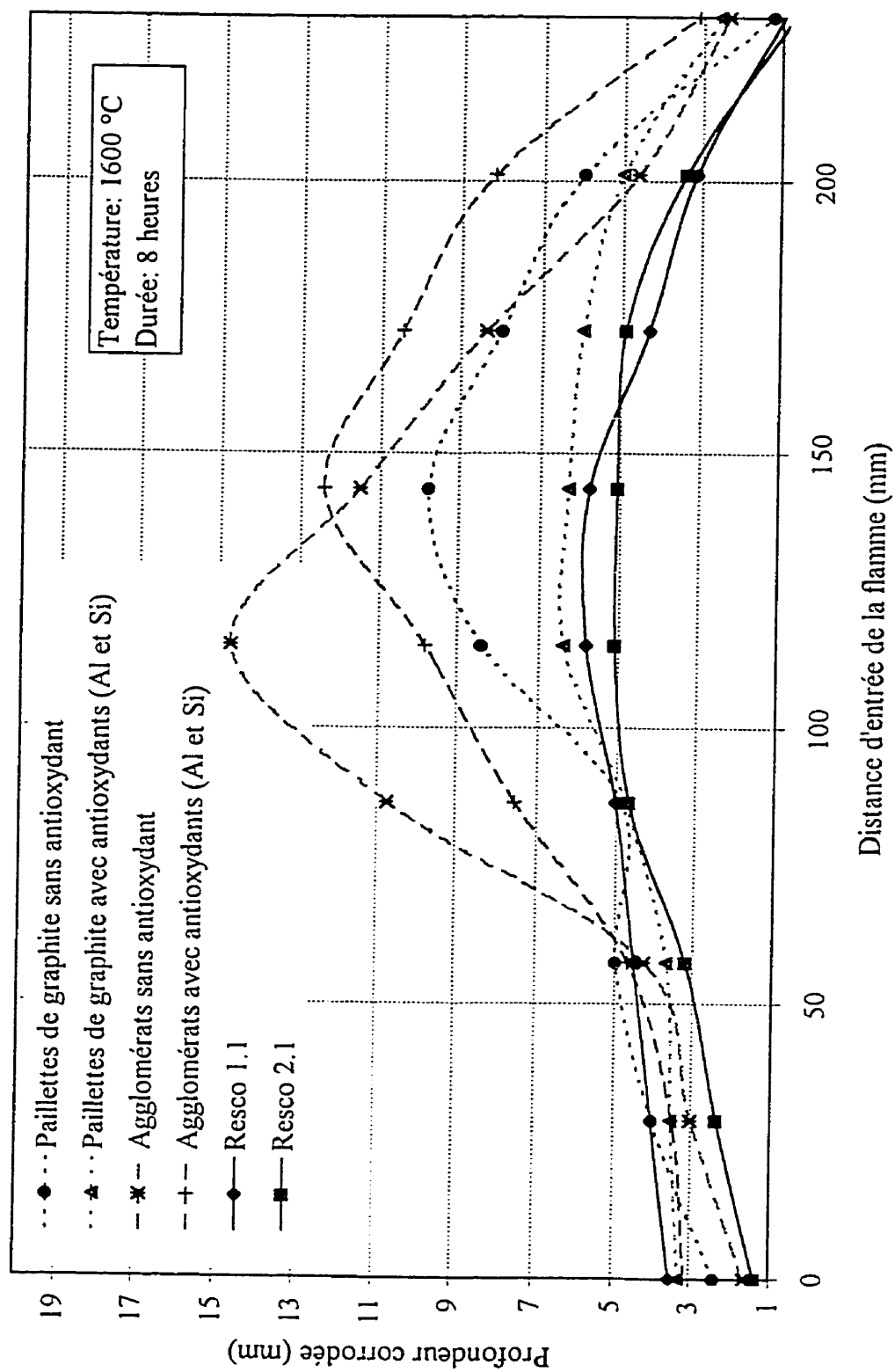


Figure K2: Profil de corrosion du deuxième test de corrosion

ANNEXE L

Photos des bétons corrodés

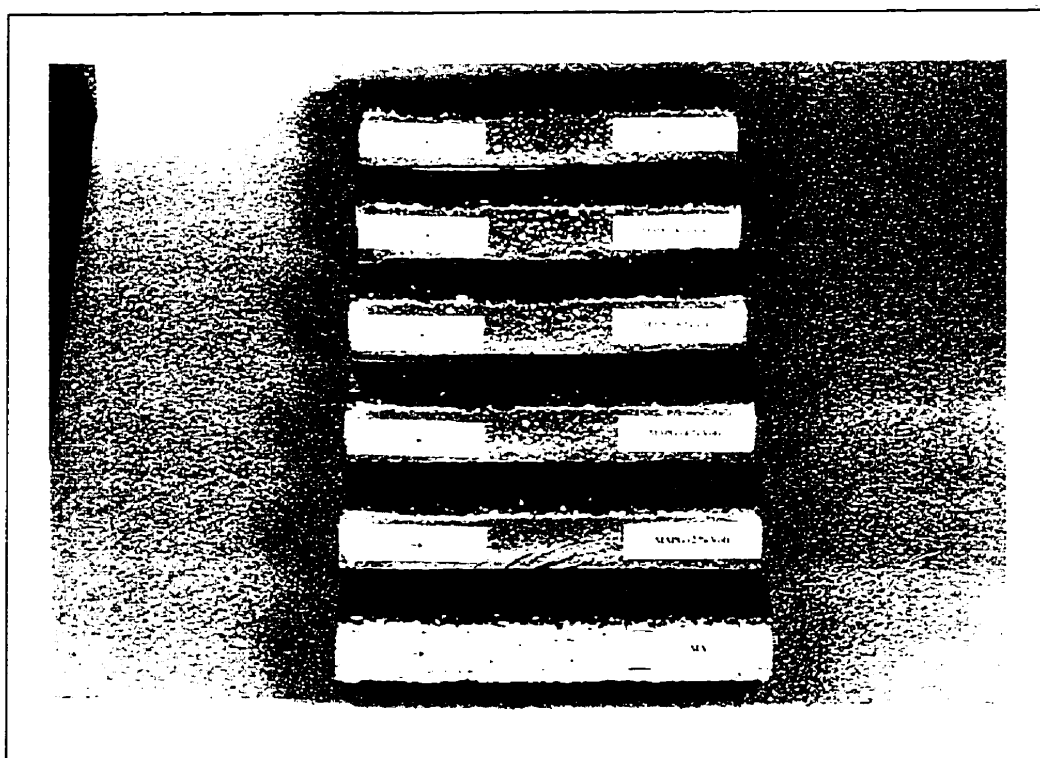


Figure L1: Ensemble des bétons corrodés du 1^{er} test de corrosion

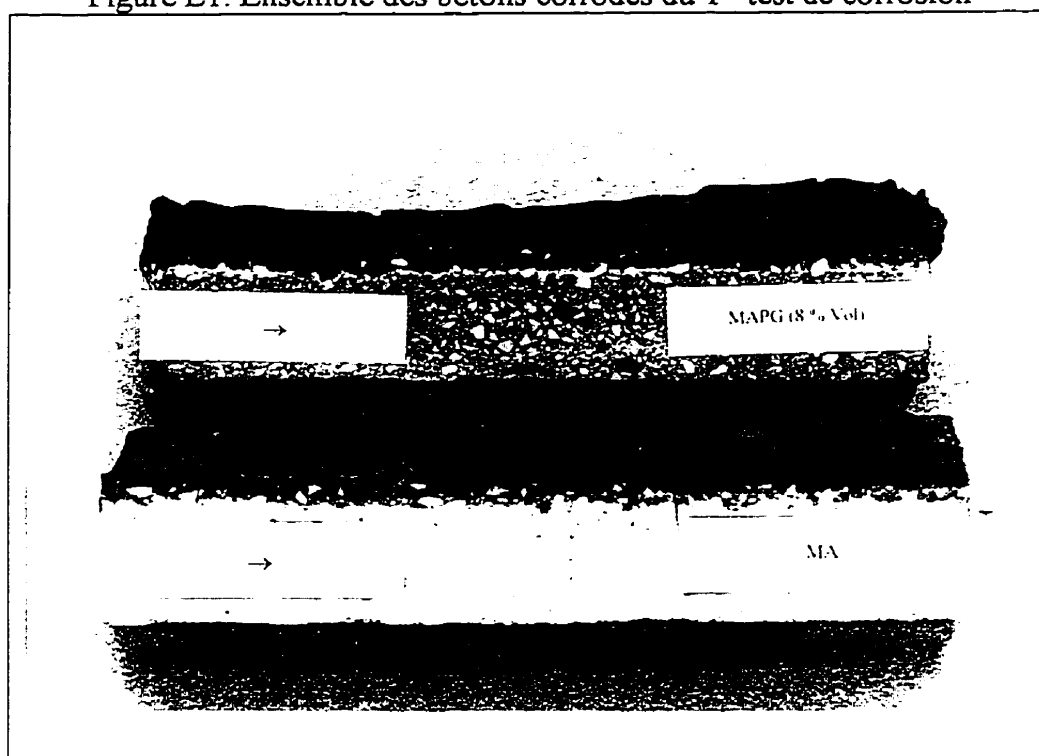


Figure L2: Béton sans graphite et béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du 1^{er} test de corrosion

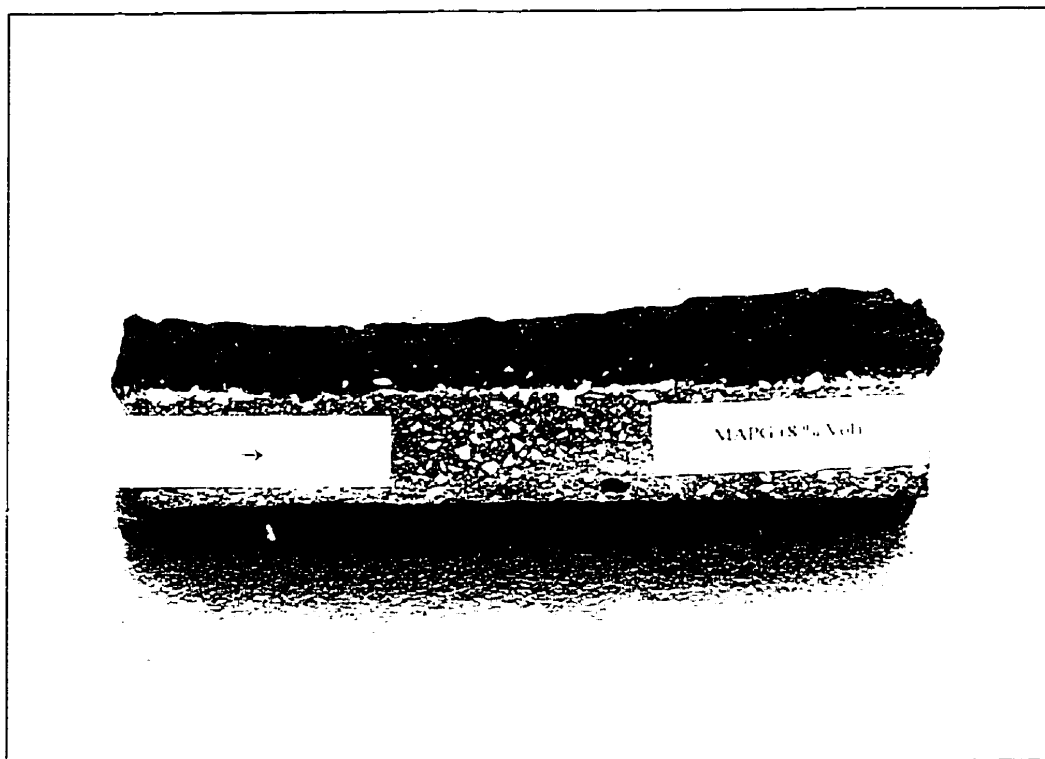


Figure L3: Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du 1^{er} test de corrosion

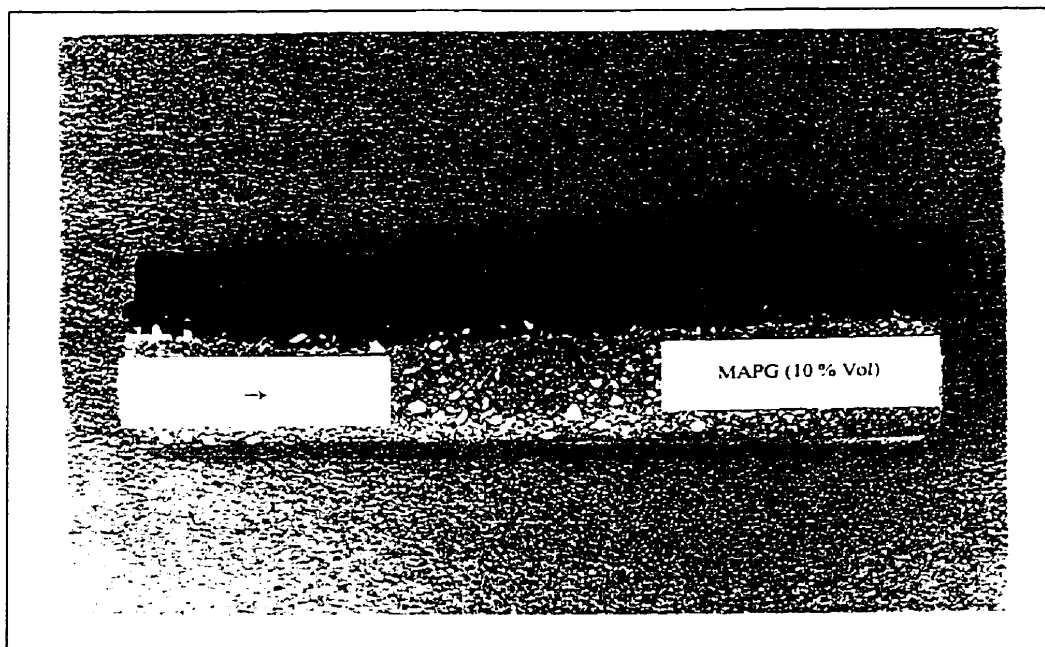


Figure L4: Béton avec 6,8 % en poids de paillettes de graphite du 1^{er} test de corrosion

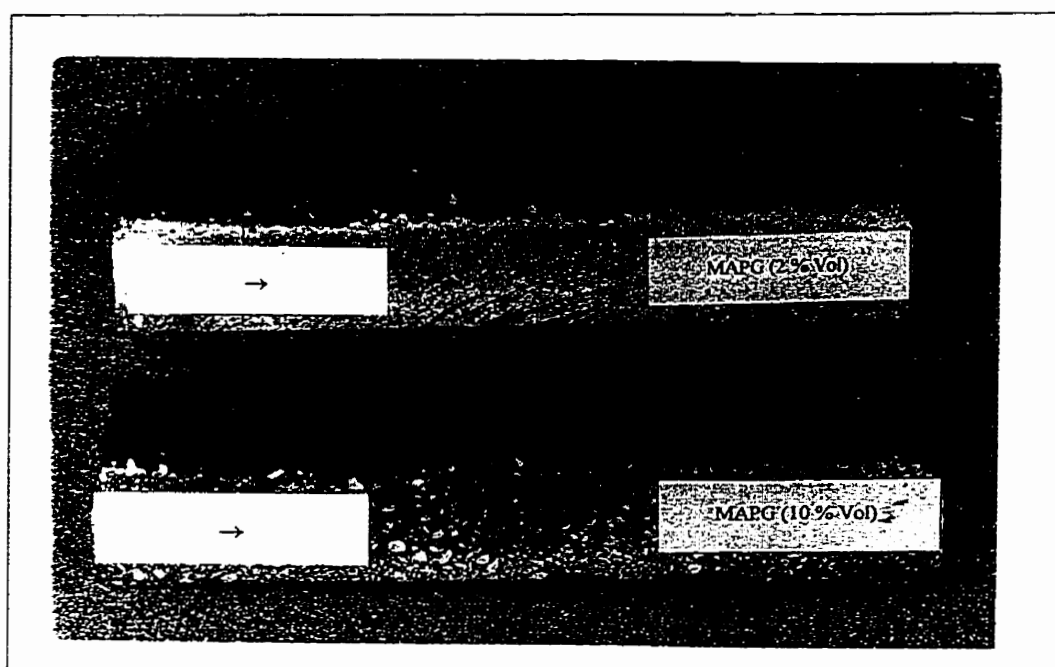


Figure L5: Béton avec 1,3 % en poids de paillettes de graphite et béton avec 6,8 % en poids de paillettes de graphite du 1^{er} test de corrosion

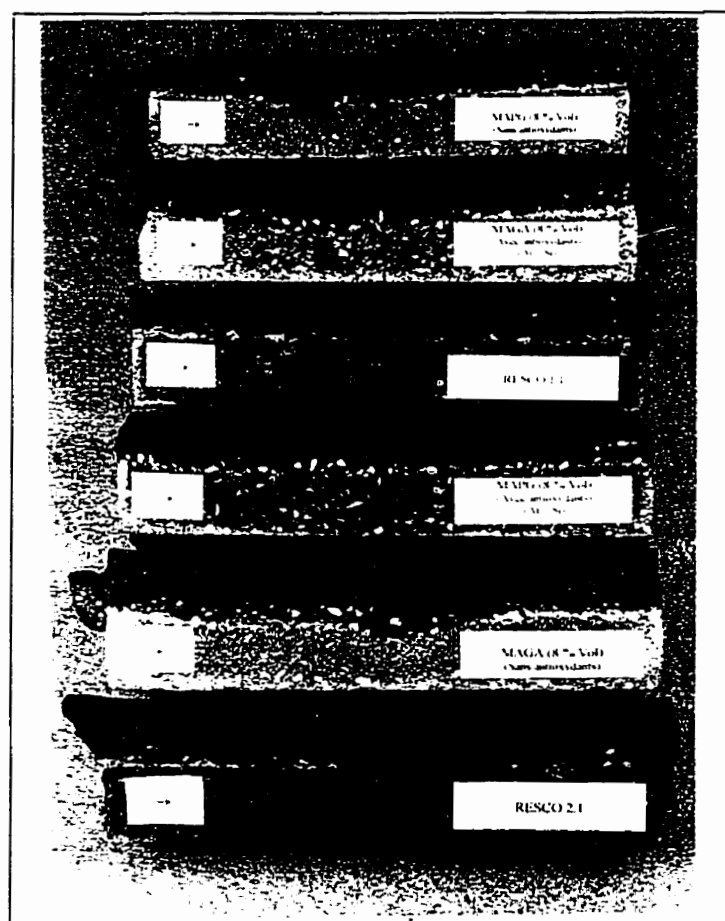


Figure L6: Ensemble des bétons corrodés du 2^{ème} test de corrosion

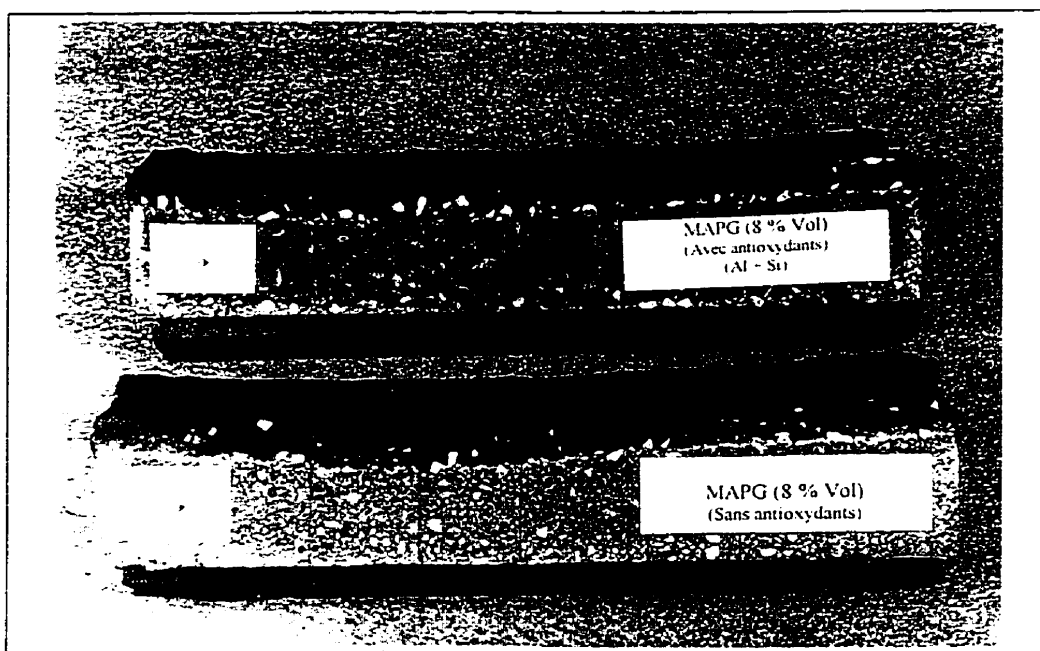


Figure L7: Bétons avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du 2^{ème} test de corrosion (avec et sans antioxydant)

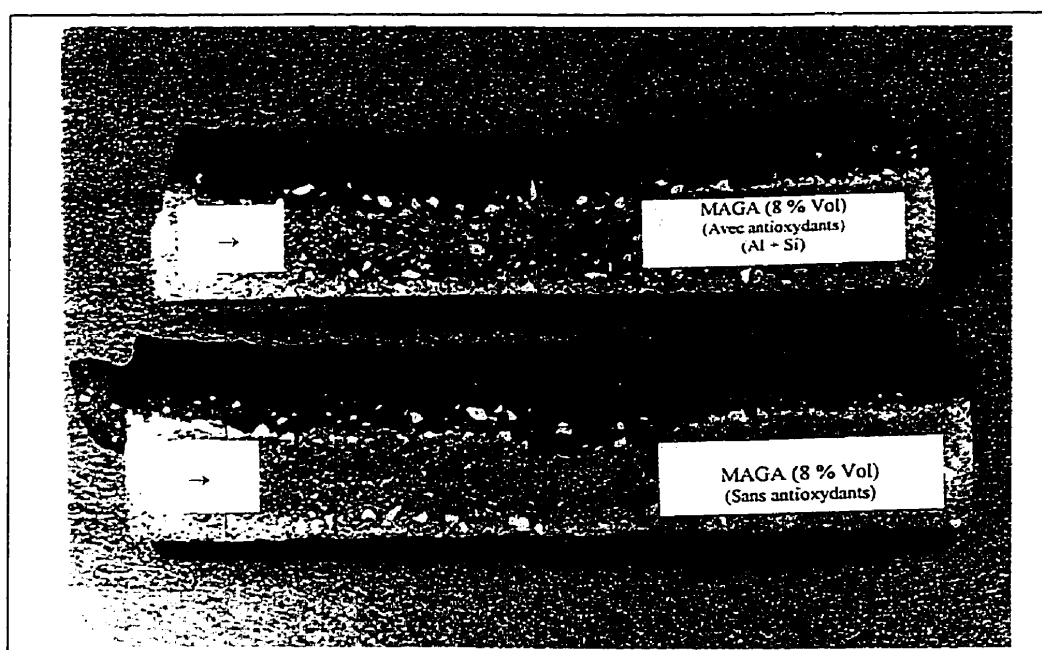


Figure L8: Bétons avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite du 2^{ème} test de corrosion (avec et sans antioxydant)

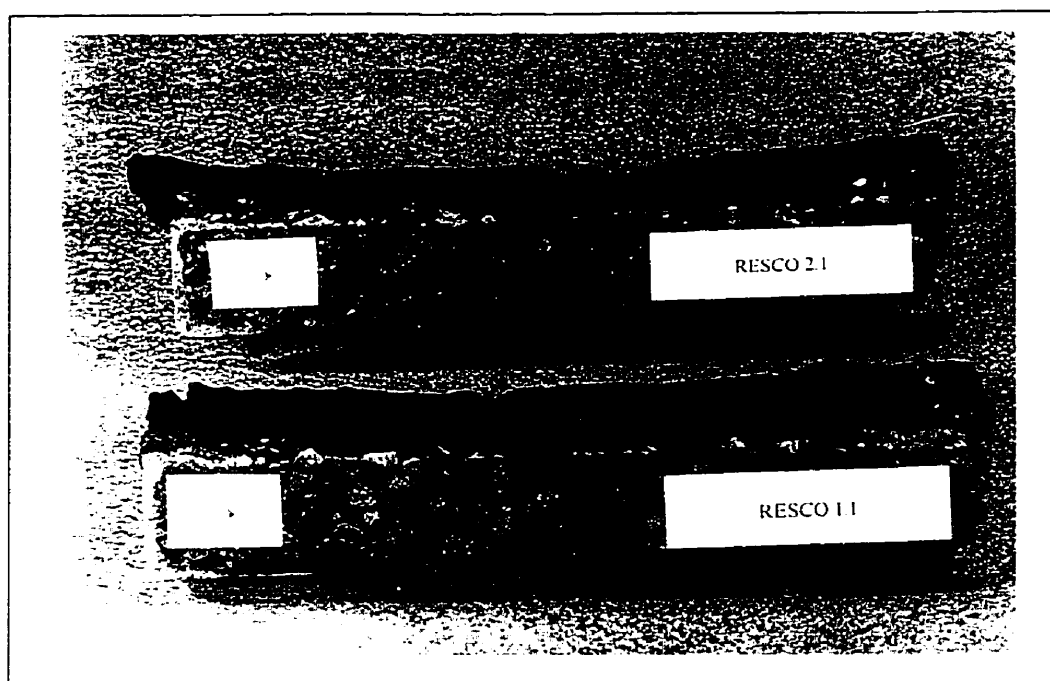


Figure L9: Bétons Resco 1.1 et 2.1

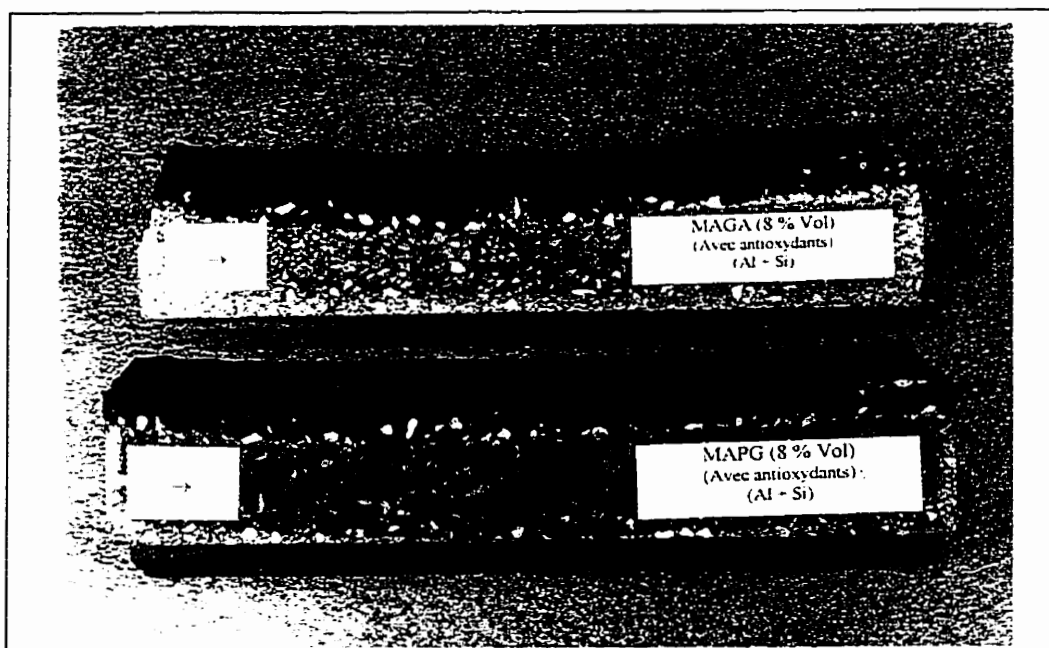


Figure L10: Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite (avec antioxydants)
et béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite (avec antioxydants)
du 2^{ème} test de corrosion

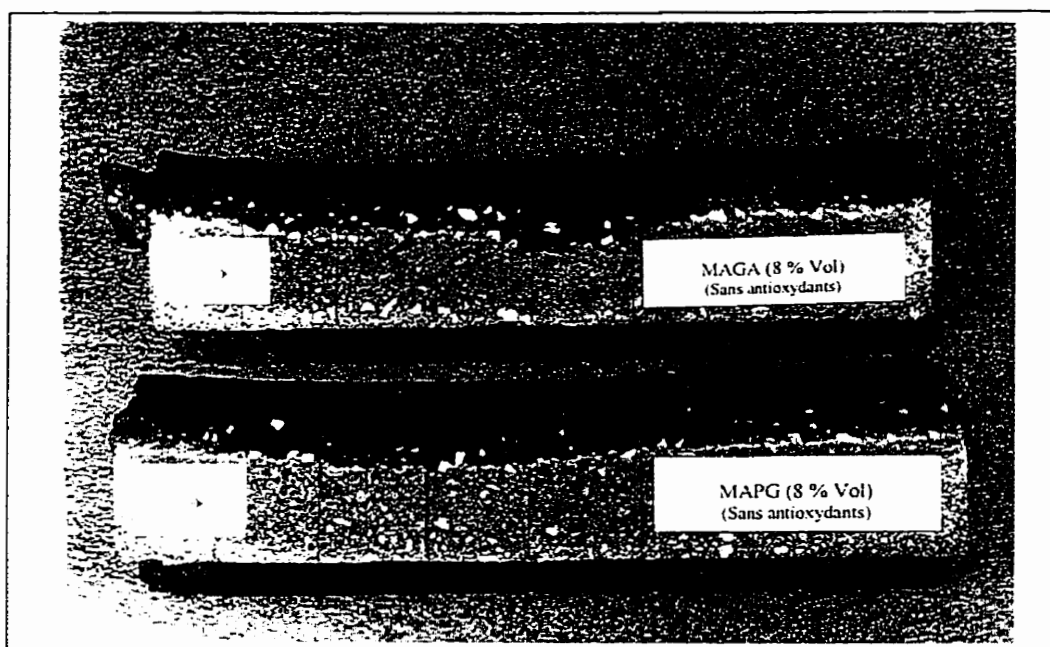


Figure L11: Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite (sans antioxydant)
et béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite (sans antioxydant)
du 2^{ème} test de corrosion

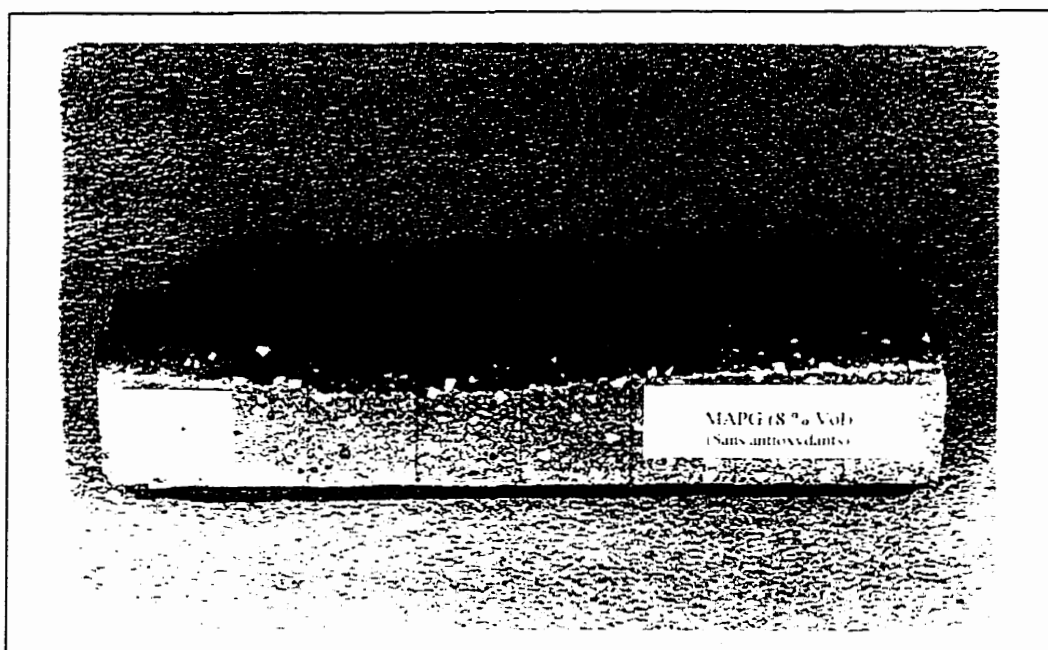


Figure L12: Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du 2^{ème} test de corrosion (sans antioxydant)

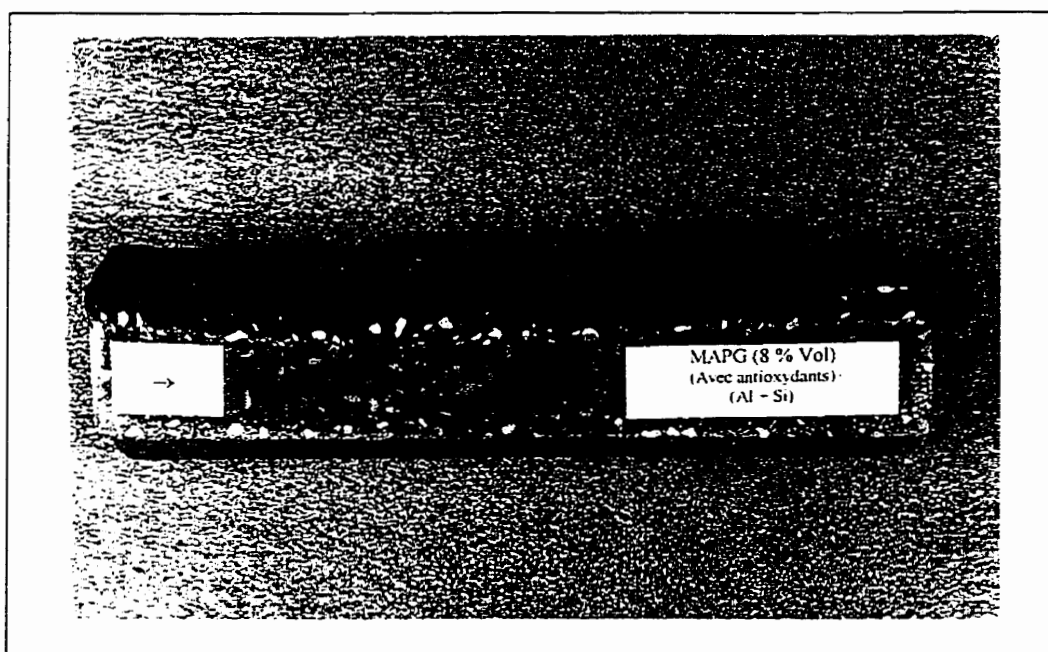


Figure L13: Béton avec 5,4 % en poids de paillettes de graphite du 2^{ème} test de corrosion (avec antioxydants)

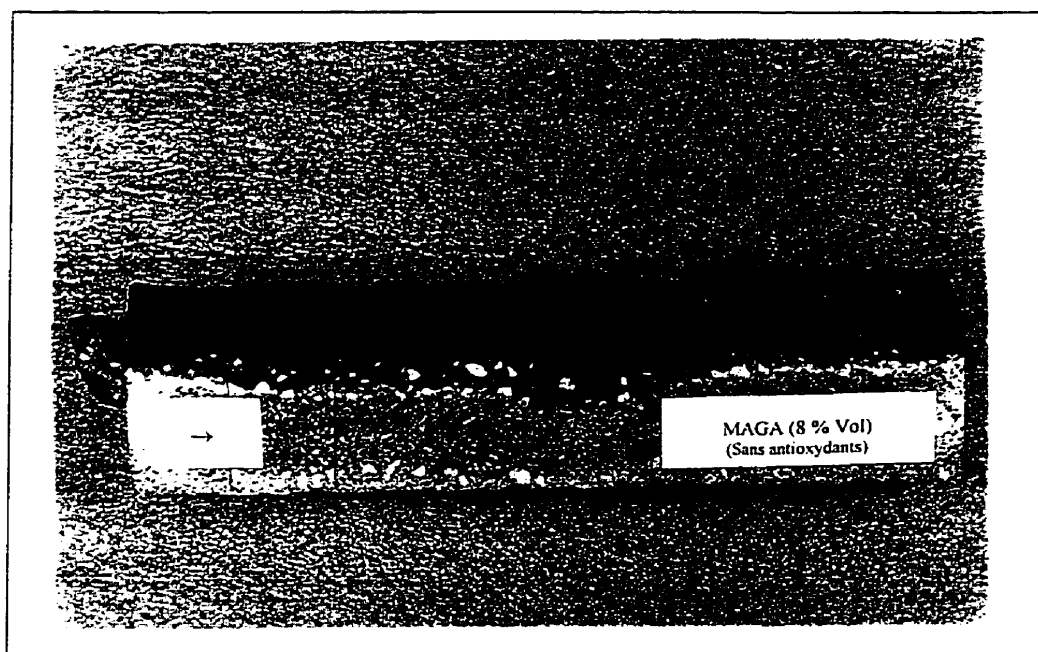


Figure L14: Béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite du 2^{ème} test de corrosion (sans antioxydant)

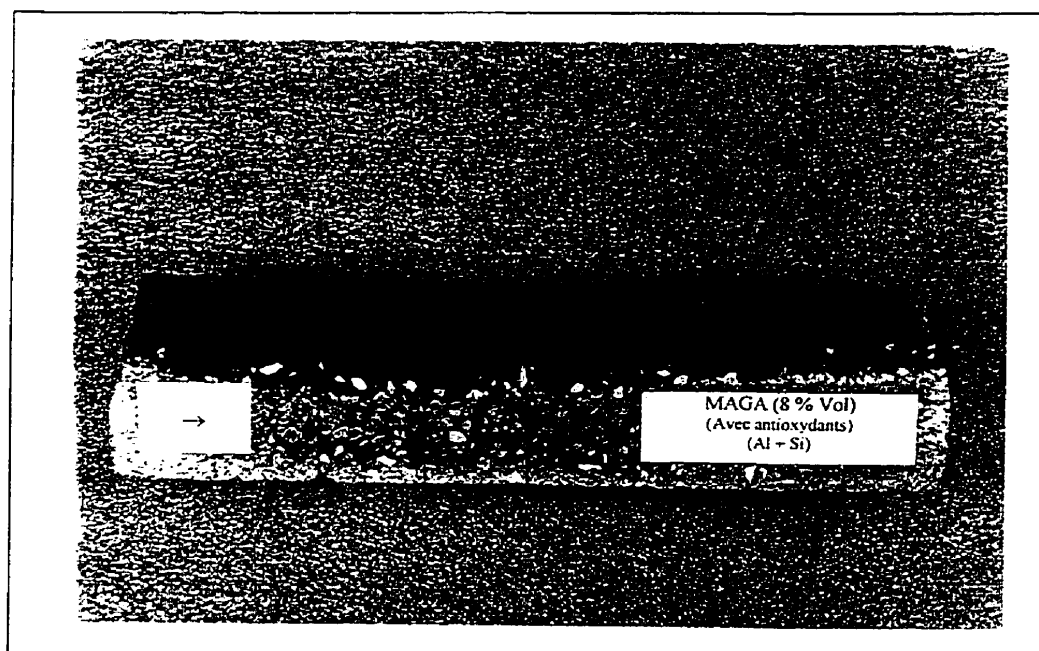


Figure L15: Béton avec 5,4 % en poids d'agglomérats de graphite du 2^{ème} test de corrosion (avec antioxydants)

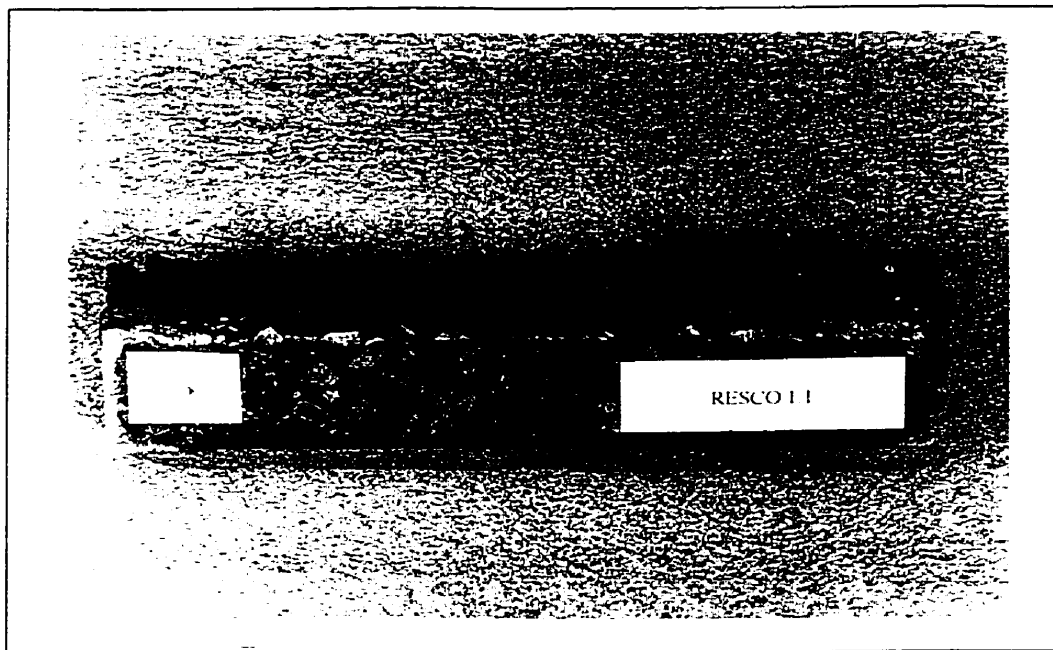


Figure L16: Béton Resco 1.1

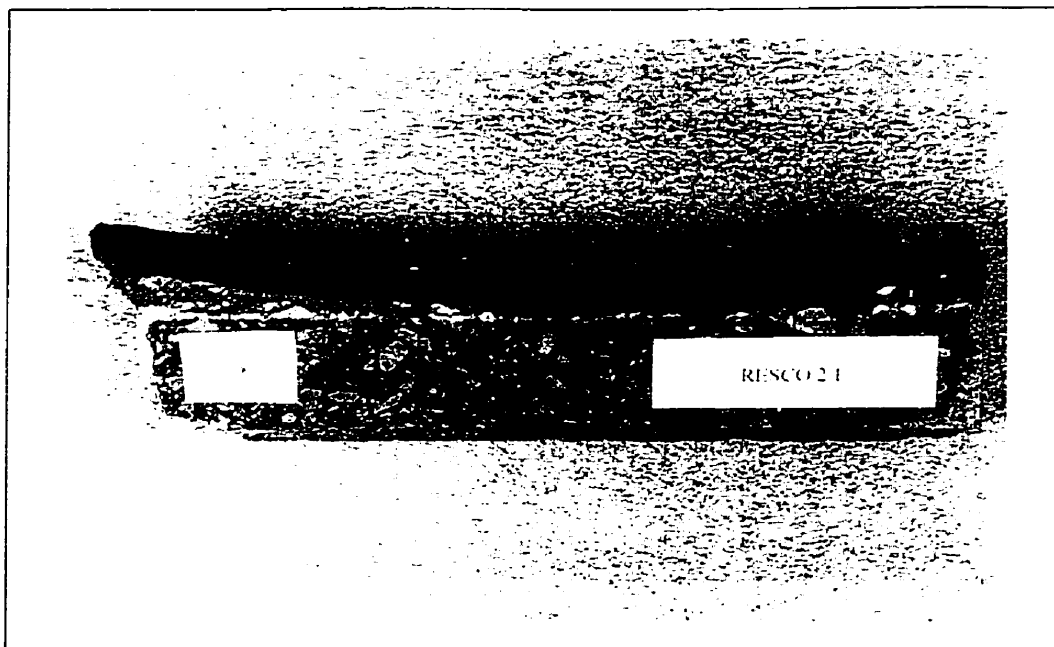
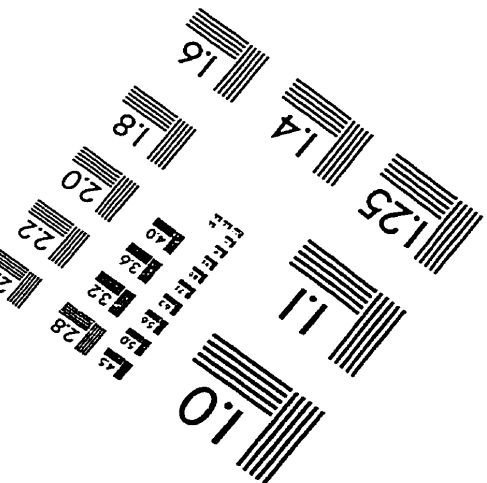
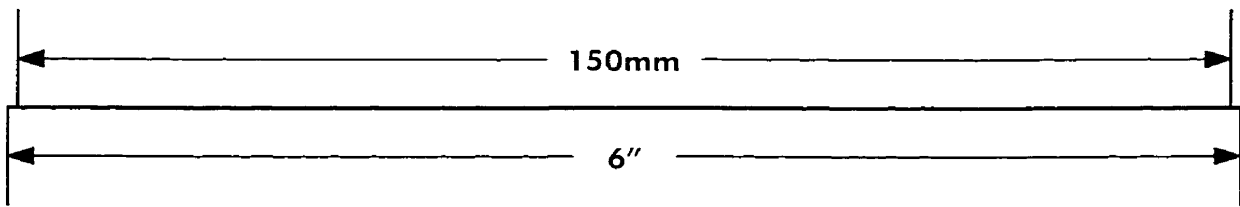
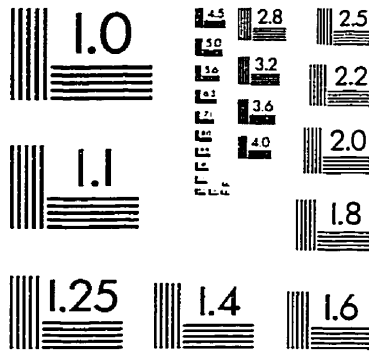
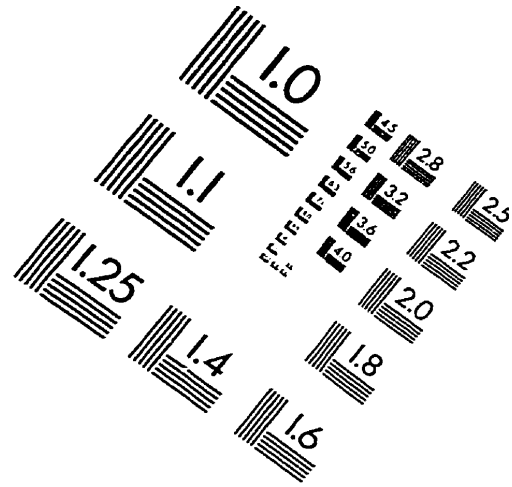
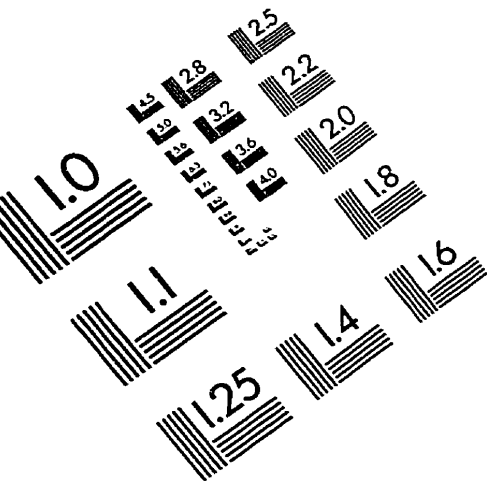


Figure L17: Béton Resco 2.1

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

