

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA

جامعة باجي مختار- عنابة



Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Synthèse et Caractérisation d'une Poudre

Thermo protectrice à 1600 °C.

Option: Métallurgie des poudres

Par

*Mr. MERADI Hazem*

DIRECTEUR DE MEMOIRE : *Mr. ATOUI L'Hadi* Prof. U.ANNABA

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : *Mr. BOUDEBANE Saïd* M.C U.ANNABA

EXAMINATEURS : *Mr. CHADLI Hacene* M.C U.ANNABA

*Mr. HADJI Ali* Prof U.ANNABA

INVITE : *Mr. BOUHOUCHE Salah* M.R Urasm/CSC-Annaba

*Année 2009*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# REMERCIEMENTS

*Une thèse n'est pas seulement un mémoire de plus de quatre vingt pages mais avant tout un travail qui n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes. Celles-ci n'apparaissent pas forcément toutes dans le manuscrit. Je vais donc essayer ici de les remercier. Avant de commencer, je tiens à préciser que je vais sans doute involontairement en oublier certaines. D'avance, je leur prie de bien vouloir m'en excuser.*

*Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de mémoire le Professeur L'Hadi ATOUI du département de Métallurgie et Génie des Matériaux de l'Université de Annaba, qui par sa collaboration et sa motivation a permis l'existence de ce projet de mémoire. Ses compétences ont constitué un atout majeur pour cette étude et je lui suis gré de la confiance et de la liberté d'action qu'il m'a accordé.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail :*

- Dr. Boudebane Said, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury,*
- Prof. Hadji Ali et Dr. Chadli Hacene, qui ont accepté de rapporter ce mémoire et ainsi apporté leur contribution à ce travail.*

*Et qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*Ce mémoire n'aurait certainement pas trouvé son aboutissement sans l'aide du personnel technique du laboratoire de céramique de l'université technique de Freiberg (Allemagne). Je veux donc témoigner ma gratitude à Mr. Le Professeur Jürgen Bast et Dr Müller.*

*J'aimerais remercier d'une manière toute spéciale Dr. Salah Bouhouche, directeur de l'URASM/CSC Annaba ainsi que Dr Malek Lahreche (ex directeur de DRA), qui ont toujours manifesté un grand intérêt pour mon travail. Vos conseils avisés et le soutien continu que vous m'avez apporté par vos encouragements et précieux conseils ont concouru fortement à l'atteinte de nos objectifs.*

*J'exprime mes sincères remerciements au personnel de la filiale Codessid (Sider) en particulier: Mrs Boutchicha, Lesdlej et Mme Akroun, pour leur conseils et précieuse collaboration.*

*Un remerciement assez spécial à tout le personnel de l'URASM et en particulier Yazid Layeb, Adel Balaska, Hocine Bendjama, Toufik Chouchene pour leurs conseils et précieuses discussions. Que Adel soit vivement remercié pour son aide à la préparation de certains essais en laboratoire.*

*Que ma femme, mes fils et mes beaux frères soient fortement remercier pour leur soutien et encouragement, mais surtout d'avoir supporté mes humeurs.*

*Merci spécial, à mon père et mes frères qui m'ont toujours encouragé au cours de mes études et qui se sont toujours intéressés à ma carrière professionnelle.*

*A la mémoire de ma mère et mon frère Faïze, toujours vivants dans nos cœurs. Que leurs âmes reposent en paix*

*Je tiens particulièrement à remercier tous les élus de l'APC de Ben M'hidi dont je fais partie en tant que premier vice président, et que Nabil Dendani notre Président de l'APC soit fortement*

*remercier de m'avoir laissé le temps de préparer ce mémoire ainsi que Mosbah Nessaifia le second vice président par son expérience dans la gestion des affaires de l'APC.*

*Que mon Ami Ahcene Tami, soit fortement remercié pour ses précieux conseils et surtout ses encouragements constants envers la science et bien sûr la politique.*

*Que tous les enseignants qui nous ont assuré les cours de la première année théorique soient vivement remerciés pour leur compétence approuvée dans chacun en ce qui le concerne dans sa spécialité.*

*Que Salim Serai et toute notre promotion de Métallurgie Des Poudres (MDP), trouvent ici mes sincères salutations. Je leur souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans leur vie.*

*Que Dr Said Boudebane initiateur de la promotion MDP trouve ici mes sincères remerciements pour ses compétences avérée et de m'avoir donné goût à la métallurgie des poudres.*

*Enfin, je tiens à offrir ma reconnaissance à toute ma famille, tous les amis de l'URASM et de Mittal Steel Annaba qui m'ont soutenu durant les périodes difficiles.*

## RESUME

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire rentrent dans le cadre d'un projet global de synthèse et caractérisation d'une poudre thermo protectrice à base de matière première assez abondante en Algérie et dénommée « Diatomite ou kieselguhr ».

Cette poudre entre dans l'isolation thermique des poches et tundish d'aciers. Elle est fabriquée à partir de diatomite et sable.

L'analyse granulométrique réalisée sur une tamiseuse à dépression d'air, a montré que pour la diatomite environ 93 % des grains ont une taille moyenne de 125 microns, tandis que pour le sable, environ 44 % des grains ont une taille comprise entre 125 et 200 microns.

L'analyse minéralogique réalisée sur un diffractomètre SIEMENS D500, a montré une structure amorphe pour la diatomite et cristalline pour le sable.

Lors de l'observation sur MEB, il apparait clairement une microstructure poreuse en forme de nid d'abeille pour la diatomite et de densité apparente de  $400 \text{ kg/m}^3$  contre  $1613 \text{ kg/m}^3$  pour le sable.

La porosité de la diatomite est assez importante. Elle est de 80 contre 35 pour le sable.

L'analyse thermique réalisée sur un NETSCH 409 avec DSC et ATG couplées (Analyse enthalpique différentielle et thermogravimétrie) a montré une perte de masse importante pour la diatomite de l'ordre de 21.6 % contre 6.24 % pour le sable.

Les différents pics de transformation ont été mis en évidence par DSC.

Pour juger du comportement thermique de la poudre de diatomite en aciérie, un essai en vraie grandeur a été réalisé en l'aciérie pour la couverture du bain d'acier liquide en tundish. L'essai a porté sur un échantillon de diatomite et de poudre Prosid d'importation.

Les pertes de température pour les deux types de poudres sont négligeables, soit un écart type de  $3.1 \text{ }^\circ\text{C}$  pour la diatomite et  $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$  pour la poudre Prosid.

Des investigations complémentaires sont nécessaires pour la caractérisation du produit, tels que la mesure de conductibilité thermique, les différentes températures de transformation (ramollissement, fusion), aptitude à l'étalement et la viscosité, feront l'objet d'une étude ultérieure.

**MOTS CLES :** diatomite, caractérisation, DSC, ATG, isolation thermique.

## ABSTRACT

The present basis of this work is a synthesis and characterization of powder for thermal protection of bath. This powder is manufactured from diatomite and sand.

In Algeria, the reserves of diatomite are very important and may be used in various domains. In this study, diatomite (sometimes named kieselguhr) is used for thermal protection of steel bath in ladle and tundish.

The size analysis showed that diatomite have an average size of 125 microns for 93% of the grains, but for sand, this value is between 125 and 200 microns for about 44% of the grains. The mineralogical analysis has been achieved by Diffractometer SIEMENS D500, showed an amorphous structure for diatomite and crystalline for sand.

In SEM observation, it appears clearly a porous microstructure for diatomite and the density is  $400 \text{ kg/m}^3$  against  $1613 \text{ kg / m}^3$  for sand. The porosity of diatomite is very large. Its value is 80 against 35 for the sand. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (ATG) are coupled and realized from a Netsch DSC 409 type. The results obtained show that mass loss for diatomite is about 21.6% against 6.24% for the sand. The different peaks of transformation were identified by DSC. To see the thermal behaviour of diatomite powder in steelwork, a test has been achieved for the thermal protection of bath steel in tundish. The test has been achieved with the powder of diatomite and powder imported named Prosid. The loss temperature for both types of powders is very low. The standard deviation is  $3.1^\circ\text{C}$  for diatomite and  $0.2^\circ\text{C}$  for powder Prosid.

Some complementary investigations are necessary to complete the characterization, such as measurement of thermal conductivity, different processing temperatures (softening, out-flow and melting), capability of spread and viscosity. These points will be the subject of a later study.

**KEYWORDS:** diatomite, characterization, DSC, ATG, thermal insulation.

## الملخص

هذه الدراسة تدخل في أطار مشروع شامل يحتوي على انجاز, وصف وتحليل مسحوق حاوي الحرارة أي يقوم بالحفاظ على درجة الحرارة وعدم انخفاضها بكثير . هذا المسحوق مكون من مادة أساسية تدعى دياتوميت « Diatomite » وهي متوفرة جيدا في الجزائر وتستغل في ميادين مختلفة.

في مشروعنا الحالي , هذا المسحوق يدخل في انجاز مسحوق للمحافظة على درجة حرارة الفولاذ السائل في التنديش « Tundish » وجوف الصهارة « Poche à aciers » .  
الفحص الذي أجري على قطر قبضة الرمل والدياتوميت أسفرت على النتائج التالية:

- 93 % ضات الدياتوميت لهم قامة بمعدل 125 ميكرومتر

- 44 % بضات الرمل لهم قامة م بين 125 و 200 ميكرومتر

التحليل العلمي للمعدن الذي أجري على جهاز "Diffractomètre D500"

أفرز على مشاهدة بنية غير متبلر بالنسبة للدياتوميت وبلوري بالنسبة للرمل .

أما الرؤية على جهاز MEB فكانت واضحة حيث أن الدياتوميت أظهرت مسام كبيرة

التحليل أكدت على خفة هذه المادة حيث هي 400 كلغ/م<sup>3</sup> بالنسبة للدياتوميت و 1613 كلغ/م<sup>3</sup> للرمل مع 80 نسبة المسامية للدياتوميت مقابل 35 للرمل.

أما النتائج التي تحصلنا عليها فيما يخص التحولات الحرارية وفقدان الوزن على الجهاز المزدوج DSC/ATG , حيث أظهرت نسبة 21.6 بالمائة من فقدان الوزن حتى درجة حرارة 1100 للدياتوميت مقابل 6.24 للرمل.

ولرؤية فعالية هذا المسحوق في الميدان, أجريت تجارب في مصنع الفولاذ وذلك بوضع هذا المسحوق على سطح الفولاذ السائل في التنديش. وقد أجريت التجارب على نوعين من المسحوق: دياتوميت و بروسيد المستورد. فالنتيجة كانت مشجعة للغاية, حيث لم يظهر فقدان كثير في درجة الحرارة في أستعمل المسحوقين.

ولاكتمال هذه الدراسة, فإنه من الضروري إجراء تحليل إضافية لقياس الدخالة لسيلان وذوبان الفولاذ, قابلية النقل للحرارة, السرعة في الانتشار على التنديش ودرجة السيلان (viscosité)

الكلمات الرئيسية: Diatomite ,DSC/ATG , الوصف الحراري, حاوي الحرارة.





<b>CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION</b>	
III.1 Analyse composition chimique.....	31
III.2 Analyse granulométrique.....	32
III.3 Analyse minéralogique	
III.3.1 Principe de la diffraction.....	32
III.3.2 Affinement par la méthode Rietveld.....	33
III.4 Analyse microstructurale.....	34
III.5 Densité de la diatomite	
III.5.1 Densité apparente.....	36
III.5.2 Densité absolue.....	38
III.6 pH de la diatomite.....	39
III.7 Analyse thermique	
III.7.1 Analyse thermogravimétrique.....	40
III.7.2 Analyse enthalpique différentielle.....	41
III.8 Transfert thermique	
III.8.1 Conduction.....	44
III.8.2 Convection.....	46
III.8.3 Rayonnement.....	47
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
IV.1 Analyse physicochimique	
IV.1.1 Analyse composition chimique.....	51
IV.1.2 Analyse granulométrique.....	51
IV.1.3 Analyse minéralogique.....	55
IV.1.4 Densité et porosité.....	57
IV.1.5 Surface spécifique.....	60
IV.1.6 pH.....	60
IV.1.7 Analyse structurale.....	61
IV.2 Analyse thermique	
IV.2.1 Analyse thermogravimétrique.....	64
IV.2.2 Analyse enthalpique différentielle.....	66
IV.2.3 Essais expérimentales en aciérie.....	68
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>74</b>

<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	78
<b>ANNEXE</b> .....	81

***INTRODUCTION GENERALE***

## INTRODUCTION GENERALE:

Le développement des matériaux poreux nécessite une connaissance approfondie de leurs propriétés physiques. Lorsqu'ils sont utilisés comme isolant thermique, la propriété qui gouverne leur pouvoir d'isolation est la conductivité thermique. Cette propriété s'étend sur plusieurs ordres de grandeur, de quelques dixièmes de  $\text{w.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$  pour les polymères, à quelques centaines de  $\text{w.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$  pour les métaux. La présence de pores dans les matériaux contribue à diminuer la conductivité thermique augmentant ainsi ses facultés d'isolation.

En aciérie les poudres sont destinées à assurer cinq fonctions<sup>[1,2,3]</sup> :

- L'isolation thermique de l'acier
- La protection de l'acier contre la réoxydation
- L'absorption des inclusions non métalliques de l'acier
- La lubrification du brin d'acier
- Contrôle du transfert de chaleur de l'acier vers le moule.

Les trois premières fonctions concernent les poudres utilisées dans les poches à aciers et les tundish, tandis que les deux dernières sont spécifiques à la poudre de lubrification utilisée en coulée continue.

La poudre de lubrification doit jouir d'un très grand nombre de propriétés contradictoires qui nécessitent un compromis judicieux, souvent très étroit pour donner des résultats satisfaisants<sup>[4à15]</sup>. Le laitier ne doit ni se former trop rapidement à l'échauffement pour constituer une poudre calorifuge pulvérulente persistante, ni se solidifier trop facilement au refroidissement pour s'écouler liquide à l'interface entre lingotière et acier. Une fois formé, il doit être assez fusible et cependant assez visqueux<sup>[16]</sup>.

Pour répondre aux exigences du cahier des charges, il faudrait élaborer une poudre ayant :

- une bonne aptitude à l'étalement,
- moins d'impuretés,
- une température de fusion optimale et compatible avec la température de l'acier dans les réacteurs sidérurgiques,
- un cœur poreux pour optimiser l'isolation thermique.

Le comportement des poudres affecte de façon importante la qualité des produits, une mauvaise protection thermique engendre une chute de température de l'acier qui n'est pas compatible avec la température optimale de coulée<sup>[17]</sup>. Dans ces conditions l'aciériste est dans l'obligation de retourner la poche au four de fusion et une opération de réchauffage s'impose, dont les conséquences sont très coûteuses pour l'aciériste (perte de temps et donc de production ainsi qu'une aggravation du prix de revient).

Plusieurs brevets d'invention ont porté principalement sur la poudre de lubrification<sup>[18,19]</sup>. En Algérie, des brevets<sup>[20,21,22,23]</sup> ont été déposés par la Direction Recherche Appliquée (DRA) en 1986, malheureusement ces recettes ne sont plus d'actualité et le client potentiel Mittal Steel refuse d'utiliser les poudres de couverture tundish et lubrification pour cause de qualité.

L'évaluation de la performance d'une poudre consiste à prévoir, à partir de propriétés physico-chimiques, le comportement et la manière dont elle va assurer ces différentes fonctions<sup>[24]</sup>. Le

choix d'une propriété particulière ou d'un facteur particulier se fait en fonction de l'analyse que l'on fait des phénomènes qui se déroulent pendant la coulée d'aciers<sup>[25,26]</sup>.

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire rentrent dans un projet global de réalisation et caractérisation d'une poudre thermo protectrice, initié par l'unité de recherche appliquée en sidérurgie métallurgie (URASM/CSC Annaba) en collaboration avec le laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux de l'Université de Annaba et la filiale Codesid du groupe Sider.

La finalité de ce projet est la recherche et la valorisation de matière première disponible en abondance en Algérie, pouvant constituer un substituant à des matériaux d'importation utilisés dans divers domaines tel que la sidérurgie pour l'isolation thermique des bains d'aciers.

Dans ce présent travail de mémoire, on s'intéresse à la synthèse et la caractérisation de poudre de couverture des poches à aciers et tundish. La poudre de lubrification en coulée continue fera l'objet d'une phase ultérieure.

Deux matières premières vont constituer la base de produit d'isolation thermique: sable (silice cristalline) et diatomite (amorphe).

Ce manuscrit est divisé en quatre principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'identification et le rôle du matériau. On présente l'origine, la situation géographique, le domaine d'utilisation, les propriétés physico-chimique et microstructurale de la matière de base (diatomite) ainsi que le rôle attendu par la poudre de protection thermique en aciérie.

Dans le deuxième chapitre, on présente la synthèse de la poudre préparée à base de diatomite et sable. Ce produit est utilisé pour l'isolation thermo protectrice.

Dans le troisième chapitre, on aborde les méthodes expérimentales de caractérisation thermiques et physico-chimique.

Le quatrième chapitre concerne les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation et leur interprétation. Dans ce chapitre, une partie est consacrée aux essais industriels réalisés en aciérie avec une poudre locale et une poudre d'importation pour l'isolation thermique du bain d'aciers en tundish.

Enfin, les résultats obtenus ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail seront présentés dans une conclusion générale.

Les résultats obtenus ont été valorisés par 03 communications dans des congrès internationaux, dont copies des attestations en annexe du manuscrit.

# CHAPITRE I : IDENTIFICATION ET ROLE MATERIAU ETUDIE

## CHAPITRE I : IDENTIFICATION ET ROLE MATERIAU ETUDIE

### I.1 Introduction :

La diatomite est une roche sédimentaire siliceuse d'origine biogénique car formée par l'accumulation de squelettes de diatomées (algues brunes unicellulaires). De taille comprise généralement entre 10 et 50 microns<sup>[27]</sup>, les squelettes (ou frustules) sont constitués de silice hydratée amorphe (opale). D'autres constituants sont présents en proportions variables, tels la matière organique, des éléments classiques, voire des minéraux argileux. La diatomite est aussi appelée « kieselguhr », ou « terre à diatomées » dans le monde anglo-saxon ; au Danemark, « molar » désigne une argile à diatomées contenant jusqu'à 30 % de smectites.

Il existe une grande variété de diatomées, les unes sont de type éponge à petits élément plus au moins fragmentés, d'autres sont au contraire de type plus au moins allongé et constitué de petits éléments en forme de bâtonnets. Actuellement les géologues identifient plus de 12000 espèces de diatomites<sup>[28]</sup>.

La silice se trouve dans la nature sous forme cristalline (quartz, cristobalite et tridymite), cryptocristalline (calcédoine) et amorphe (opale); sa densité et son point de fusion varient selon la forme cristalline.

La silice cristalline est la plus commune de tous les minéraux.

Elle est présente dans la plupart des roches. Le sable que l'on trouve sur les plages du monde entier constitue sa forme la plus répandue. Le grès, roche sédimentaire, est formé de grains de quartz agglomérés avec diverses argiles. La silice constitue une matière première pour la fabrication du verre usuel et de la plupart des briques réfractaires. Elle est aussi largement

utilisée dans l'industrie céramique. On emploie communément des roches silicifères comme matériaux de construction.

La silice est dite libre lorsqu'elle n'entre en combinaison avec aucun autre élément ou composé. Le terme libre sert à la distinguer de la silice combinée. Le quartz est un exemple de silice libre. L'expression silice combinée vient de l'analyse chimique de roches, d'argiles et de terres telles qu'on les trouve dans la nature. Les constituants inorganiques mis en évidence sont presque toujours des oxydes chimiquement liés, très souvent le dioxyde de silicium. Ainsi associée à un ou plusieurs autres oxydes, la silice est dite combinée. Dans le mica, par exemple, la silice est présente à l'état combiné.

Dans la silice cristalline, les atomes de silicium et d'oxygène sont ordonnés en un système régulier dans tout le cristal. Les faces caractéristiques des cristaux de la forme cristalline de la silice sont l'expression extérieure de cette ordonnance régulière des atomes<sup>[29]</sup>.

Les formes cristallines de la silice libre sont le quartz, la cristobalite et la tridymite. Le quartz cristallise dans le système hexagonal, la cristobalite dans le système cubique ou tétragonal et la tridymite dans le système orthorhombique. Dans sa forme pure, le quartz est incolore et transparent. Les couleurs que présente parfois le quartz naturel sont dues à des impuretés minérales.

Dans la silice amorphe, les molécules occupent, dans l'espace, des positions quelconques les unes par rapport aux autres, d'où une absence d'ordonnement régulier des molécules voisines. L'absence de disposition régulière, répétée à l'infini, caractérise les matières amorphes. La silice crypto cristalline se situe à mi-chemin entre la silice cristalline et la silice amorphe, étant composée de minuscules cristaux ou cristallites de silice, eux-mêmes disposés sans orientation régulière les uns par rapport aux autres.

L'opale est une silice amorphe contenant une quantité d'eau variable. La terre à diatomées, autre silice amorphe, et la terre à diatomées calcinée (kieselguhr) occupent une place importante dans l'industrie. La calcédoine est une forme crypto cristalline de silice que l'on trouve dans les cavités des roches volcaniques ou associée au silex. Il s'en forme aussi au moment de la cuisson des céramiques quand, dans certaines conditions de température, le quartz contenu dans les silicates cristallise en minuscules cristaux dans le corps de la pièce.

L'inhalation de poussières de silice en suspension dans l'air provoque la silicose, maladie fibrotique des poumons, grave et potentiellement mortelle. Les formes chronique, accélérée et aiguë de la silicose correspondent à différentes intensités d'exposition et de périodes de latence et à divers vécus.

La silicose chronique peut évoluer jusqu'à une fibrose massive progressive, même après cessation de l'exposition aux poussières.

## **I.2 Origine et situation géographique :**

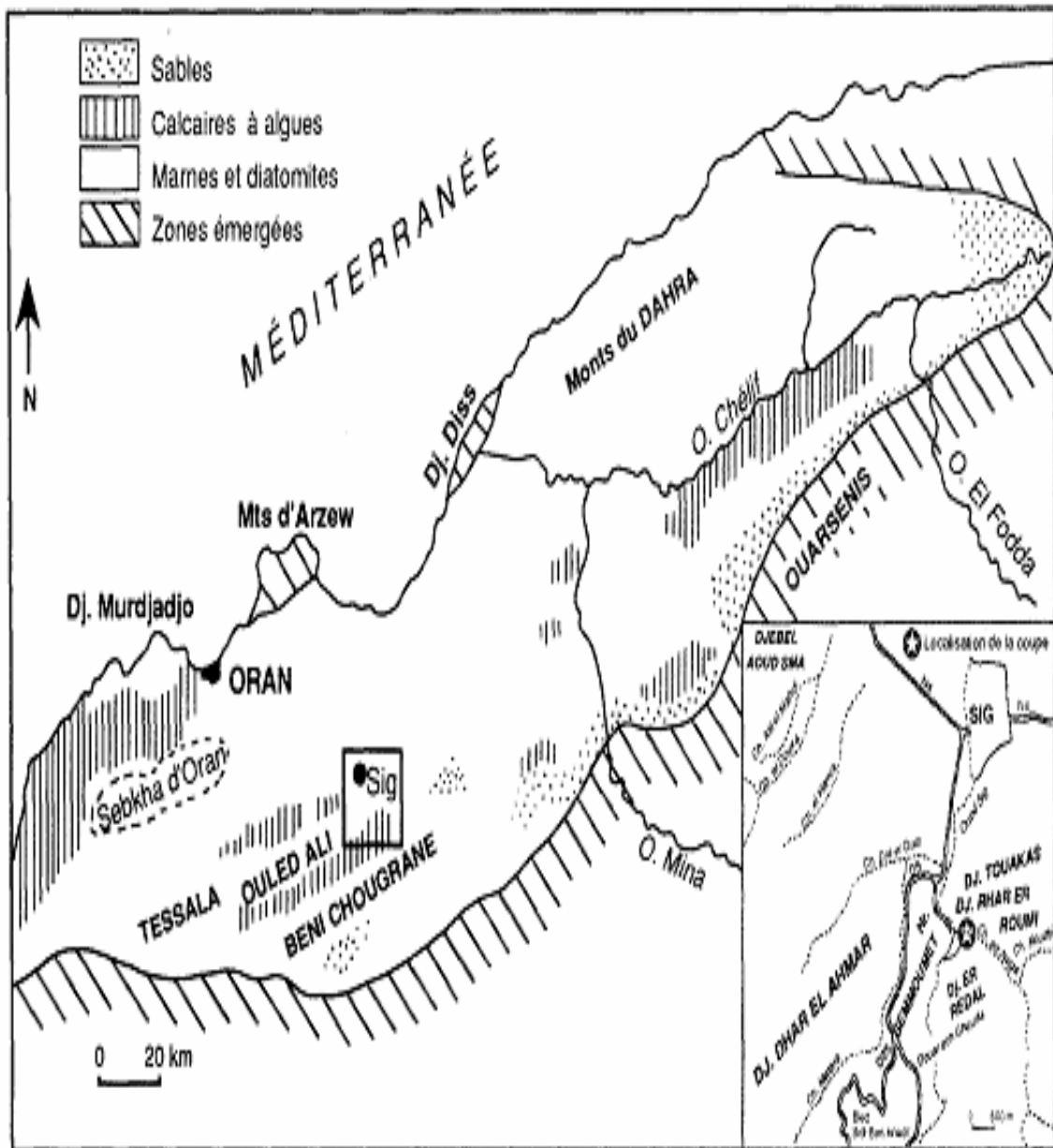
Les gisements sont rencontrés dans deux contextes différents, soit des gisements lacustres en contexte volcanique (exemple des dépôts miocènes du Massif Central), soit des gisements marins dans les zones de remontée des courants froids (exemple de la Californie).

Les matériaux extraits subissent différentes phases de traitement : séchage, broyage, sélection, calcination avec ou sans ajout de fondant. A une granulométrie fine, la diatomite broyée allie une faible densité, une grande porosité et une surface spécifique élevée. Elle est utilisée à la filtration des liquides (45 %, sous forme calcinée), notamment le vin, comme charge dans les peintures et les plastiques (25-30 %), à l'isolation (15-20 %), enfin comme absorbant (moins de 5 %)<sup>[30]</sup>.

Le kieselguhr se forme dans des conditions exogènes, il est issu des roches sédimentaires chimiques ou biochimiques qui se sont formées dans les lacs et les milieux marins par

accumulation de produits organiques, surtout les carapaces siliceuses de diatomées. Les diatomées sont des algues unicellulaires, présentes dans tous les milieux aquatiques et les sables des déserts les plus chauds.

Le gisement de kieselguhr de Talahait comme présenté sur la figure 1, est situé à 5 km au Sud-Est de la ville de Sig, à 50 km de la ville d'Oran et à 40 km de la ville de Mascara.



**Figure 1:** Carte géologique de la région ouest avec les principaux gisements.

La capacité de production est d'environ 10000 tonnes par an, dont 2000 tonnes exportées et le reste servira au besoin du marché national.

Les réserves géologiques sont estimées à 6 500 000 tonnes.

Les principaux gisements de diatomite d'Algérie - région Ouest sont présentés dans le tableau 1.

<b>Gisement (wilaya)</b>	<b>Accès desserte</b>	<b>Géologie</b>	<b>Composition, qualité</b>	<b>Utilisations (Production)</b>	<b>Réserves, Conditions de gisement</b>
<b>Noumène (Tlemcen)</b>	W108: 4km  Port: Ghazaouet 40km	diatomite avec marnes (Miocène)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6,0% SiO <sub>2</sub> 57,5%  Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,3%  CaO 13,34% MgO 2,3% K <sub>2</sub> O 0,87%	Charge et  adsorbants	Très importantes,  faible recouvrement
<b>Grimez- secteurs chadlia  et Tahalait- (Mascara)</b>	Prox. RN4-  RN6  Usine: 16km  Port: Ghazaouet 50km	Miocène  terminal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,32%  SiO <sub>2</sub> 59,86%  Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,5%  CaO 12,8%  MgO 4,73%	Filtration,  Charge et  adsorbants (production DIATAL)	1 Mt exploitables réserves géologiques: 6Mt (5 à 7 couches de 0,5 à 4 m d'épaisseur)
<b>Cadeau (mascara)</b>	Prox. RN13	Miocène terminal	Qualité moyenne	Charge, ciment	8 couches de 0,4 à 4,5m d'épaisseur, gisement à réévaluer
<b>AbdelMalek  Ramdane (ex Ouillis) Mostaganem</b>	Prox, RN11 Port:  Mostaganem  35km	Miocène  supérieur	SiO <sub>2</sub> >80% Peu carbonatée	Charge, adsorbant, ciment. Exploitation  arrêtée	Environ 15 couches de 0,2 à 1m  sur 20m d'épaisseur (surface 3 ha, peu de recouvrement) Gisement à réévaluer.
<b>Beni zagouani (Mostaganem)</b>	Prox. RN11	Miocène terminal		Charge, adsorbant, ciment	Réserves 0,36 Mt
<b>Djebel Meni (Mostaganem)</b>	Prox. RN11	Miocène	Peu carbonatée	Charge, adsorbant, ciment	Couche de 1,5m d'épaisseur
<b>Guellal (Mostaganem et Relizane)</b>	Prox. W8A	Miocène terminal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5% SiO <sub>2</sub> 61,6%  Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2% CaO 13,3% MgO 0,96% K <sub>2</sub> O 0,6%	Charge, adsorbant, ciment	Couches de 0,5 m à 2 m d'épaisseur

**Tableau 1:** Principaux gisements de diatomite d'Algérie.



### I.3 Domaine d'utilisation :

Le kieselguhr est utilisé dans les domaines suivants (exprimé en % de la production mondiale) :

- 60 % pour la filtration des huiles végétales et minérale, les jus de fruits et les eaux industrielles.
- 25 % pour la fabrication de peintures, pesticides et comme charge dans de nombreux autres produits.
- 15 % pour l'industrie d'isolation (très faible conductibilité thermique).

La structure alvéolaire de la diatomite est utilisée pour filtrer diverses boissons alcoolisées, le sucre, l'huile, des produits chimiques organiques/inorganiques et de l'eau. On s'en est déjà servi également pour éliminer les bactéries et les virus de l'eau des réseaux publics de distribution. Son inertie chimique, sa surface spécifique élevée et sa capacité d'absorber jusqu'à trois fois son poids de liquide sont des propriétés qui, lorsqu'elles sont réunies, rendent ce minéral utile comme support pour pesticides, comme absorbant dans les litières pour animaux domestiques et comme matière permettant d'absorber du pétrole déversé.

### I.4 Propriétés physico chimique :

Le kieselguhr est constitué principalement de silice et d'impuretés (composés organiques, sable, argile, carbonate de calcium et magnésium, sels,.....)

La composition chimique moyenne du kieselguhr de différentes régions est présentée dans le tableau 2<sup>[31]</sup> :

Constituant %	Californie	Nevada	France	Allemagne	Algérie
SiO <sub>2</sub>	88.9	83.13	86	89.5	86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	4.6	2.8	4.1	0.36
CaO	0.53	2.5	0.6	0.5	9.4
MgO	0.56	0.64	-	-	1.67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.69	2	4.7	1.6	-
Na <sub>2</sub> O	1.44	1.6	0.7	3.6	0.99
K <sub>2</sub> O	1.44	1.6	0.7	3.6	0.99
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.05	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	3.60	5.3	-	-	0.01
Perte au Feu	0.14	0.18	0.3	0.2	1

**Tableau 2:** Composition chimique du kieselguhr de différentes régions du monde.

La couleur du kieselguhr dépend de sa pureté. La couleur blanche correspond à un kieselguhr pur. La présence d'impureté rend sa couleur plus au moins grise.

La densité apparente varie de 112 à 320 kg/m<sup>3</sup>, mais dans certain cas, elle peut aller jusqu'à 960 kg/m<sup>3</sup>. La température de fusion est généralement aux environs de 1590 °C.

Le tableau 3 présente quelques propriétés physiques de différentes variétés de kieselguhr<sup>[32]</sup>.

Propriétés	Kieselghur Américain séché	Kieselg. Danois calciné	Kieselg. Américain calciné	Kieselg. Français calciné	Kieselg. Allemand calciné	Kieselg. USA activé

Couleur	Blanche Grise	Jaune Marron	Rose	Jaune Marron	Marron	Blanche
pH	7	5.2	7.5	6.9	7	9.7
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	19.2	25.4	15.2	13	16.1	1.6
Diamètre moyen (µm)	14.2	19.3	15.9	14.1	13.9	30.1
Perméabilité	0.06	0.09	0.28	0.09	0.08	1.6
Quantité cristalline %	2	2.2	7.6	9.2	9.8	59.7
Densité g/l	288	280	271	255	209	290

**Tableau 3:** Propriétés physico-chimique de différents types de kieselguhr.

Les caractéristiques physicochimiques du kieselguhr produit par l'entreprise national « Diatal de l'ENOF » sont illustrées dans le tableau 4<sup>[33]</sup> :

Composition Chimique %		Propriétés Physiques	
SiO <sub>2</sub>	86	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	Humidité (%)	0,2
CaO	9,4	Perte au feu à 1000 °C (%)	1
F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	Surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)	7035
TiO <sub>2</sub>	0,012	Perméabilité (cm/s)	2,03.10 <sup>-3</sup>
MgO	1,67	Solubilité dans l'eau (%)	1,9
Autres oxydes	0,08	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,43

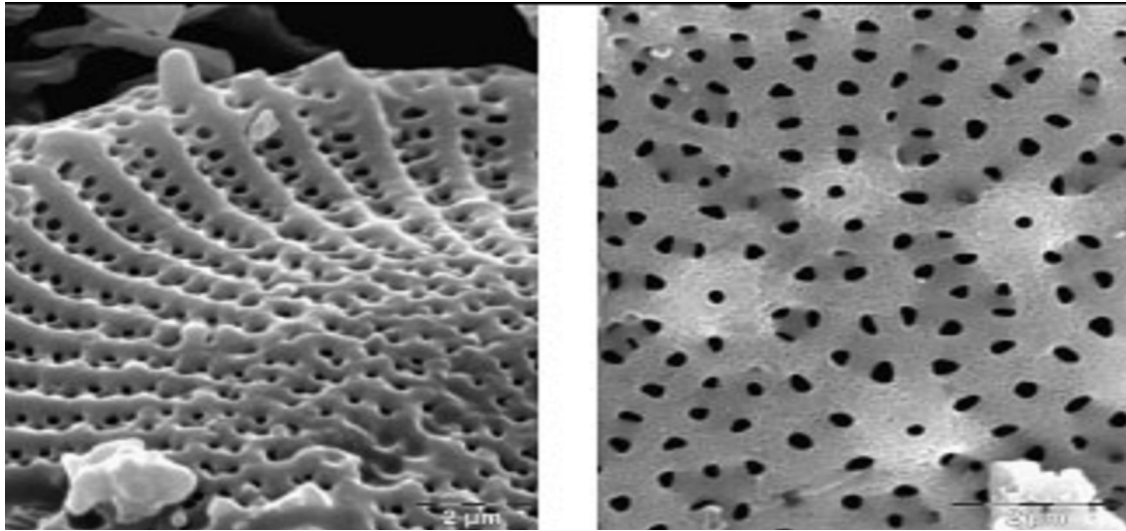
**Tableau 4:** Caractéristiques physico-chimiques du kieselguhr produit par Diatal.

## I.5 Analyse microstructurale

Les propriétés importantes des diatomites sont liées à leur structure physique qui forme un agrégat de fines particules perforées suivant un motif régulier de petits pores (Figure 2). En raison de cette porosité qui lui octroie une forte perméabilité<sup>[34]</sup>, la diatomite est intensivement utilisée dans les industries alimentaires comme agent de filtration d'eau, des jus d'extraction des sucreries, du vin et de l'huile, dans le but d'enlever les bactéries et les protozoaires.

Elle constitue également des supports chromatographiques. D'autre part, par la présence de la silice opaline ultra fine et amorphe, elle est utilisée comme source de silice réactive.

Suivant les conclusions précédentes, la nature amorphe de la diatomite et sa structure fortement poreuse vont induire une forte diffusion des phonons et une faible conductivité thermique. C'est ces caractéristiques qui définissent son application dans l'isolation thermique.

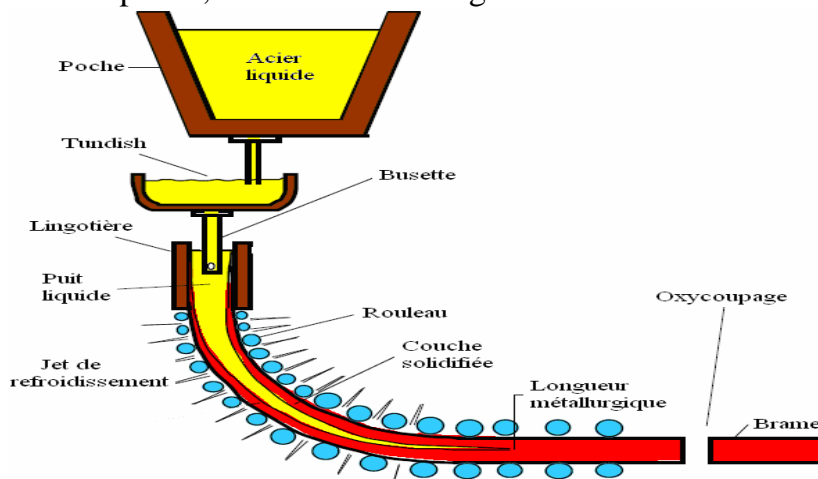


**Figure 2:** Microstructure de la diatomite

## I.6 ROLE DE LA POUDRE THERMOPROTECTRICE DANS LES ACIERIES

### I.6.1- Isolation thermique

Le rôle de la poudre de couverture est de remplacer la surface nue du métal à 1500 – 1600 °C par une surface à plus basse température. Les pertes thermiques sont ainsi diminuées. Si le point de fusion de la poudre est suffisamment bas, une couche de laitier liquide se forme à l'interface métal-laitier. Quand l'épaisseur de poudre est grande, on peut observer des couches hétérogènes liquides plus solides, et au dessus des couches pulvérulentes. La protection est alors plus efficace, car la température de surface est plus basse. Malheureusement, les propriétés des poudres ne sont pas suffisamment bien connues pour prévoir les épaisseurs relatives de ces couches. Comme représenté sur la figure 3, les différentes zones d'utilisation de la poudre de couverture sont: La poche, le tundish et la lingotière.



**Figure 3:** Zones d'utilisation de la poudre de couverture en aciérie.

Le processus de fabrication de l'acier et la gestion des pertes thermiques en aciérie sont illustrés dans la figure 4.

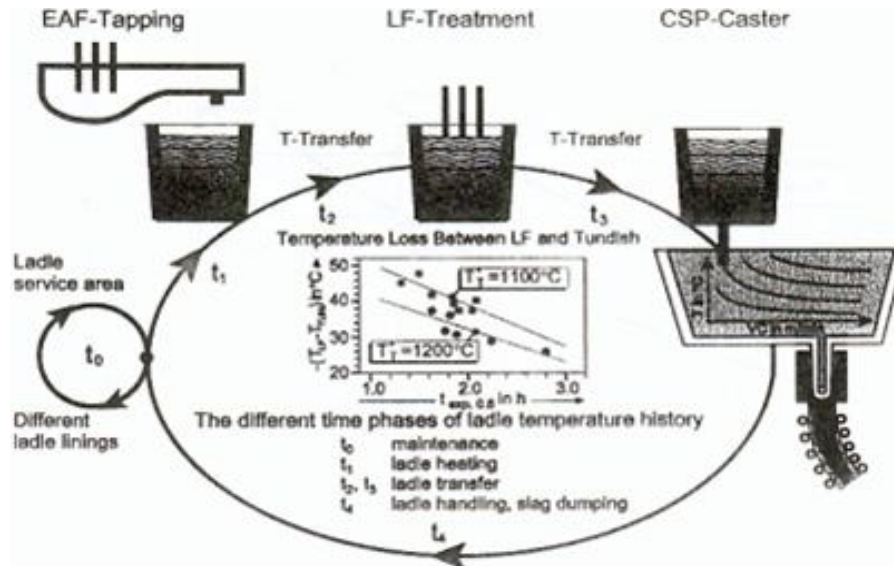


Figure 4: Gestion des pertes thermiques en aciérie<sup>[35]</sup>.

### I.6.2- Protection contre l'oxydation

Pour éviter la réoxydation du métal, une poudre de couverture est particulièrement efficace, si elle remplit les deux conditions suivantes:

- Former une couche liquide complète à la surface du métal
- Ne pas contenir trop d'oxydes de fer.

La diffusion de l'oxygène est en effet très lente dans un laitier liquide ne contenant pas d'oxydes de fer.

### I.6.3- Elimination des inclusions

Pendant le séjour en lingotière, une partie des inclusions formées avant la coulée ou in situ, ont tendance à décanter. Certaines se laissent emprisonner au voisinage de la peau solidifiée. Un nombre et une orientation convenable des orifices de la busette diminuent l'importance de ce phénomène (lavage des faces de la croûte solidifiée) et favorisent l'entraînement des inclusions vers l'interface métal liquide – laitier liquide<sup>[36]</sup>.

### I.6.4- Pouvoir lubrifiant

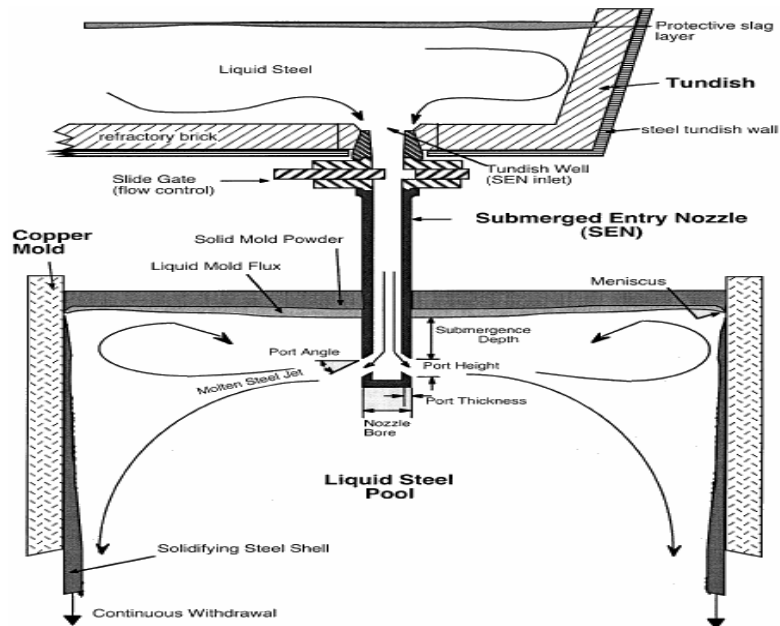
Il s'agit de diminuer les contraintes exercées sur le métal lors de l'extraction. Des adhérences en certains points de la lingotière peuvent entraîner la formation de criques et même parfois de percées. Quand l'interface métal lingotière est dépourvue de laitier, ces risques sont alors très grands, surtout si des inclusions sont incrustées à la surface de la peau du métal<sup>[37,38]</sup>.

Le déplacement du métal dans la lingotière (figure 5) peut s'effectuer :

- Soit sur une couche de laitier solide adhérente, à condition que cette couche présente une surface lisse n'épousant pas les irrégularités de la surface du cuivre.
- Soit sur un film de laitier, avec ou sans entraînement d'une couche de laitier solide au contact de la lingotière.

Dans la pratique, la lingotière est toujours animée d'oscillation. Quand le métal ou le laitier ont tendance à accrocher sur la paroi de cuivre, les mouvements d'oscillation assurent le décollement et évitent ainsi les percées.

Les rides, qu'on observe sur les produits de coulée continue, et qui sont plus au moins marquées suivant la qualité de la lubrification, sont en général attribuées à ces oscillations<sup>[39]</sup>.



**Figure 5:** Processus de coulée continue d'aciers en lingotière avec poudre de Couverture pour la protection thermique et la lubrification<sup>[40]</sup>.

## CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE LA POUDRE THERMOPROTECTRICE

## **II. SYNTHÈSE DE LA POUDRE THERMOPROTECTRICE:**

### **II.1 CLASSIFICATION DE LA POUDRE :**

#### **II.1.1 CLASSIFICATION SUIVANT LA TEMPÉRATURE**

Par référence à leurs températures d'utilisation, les isolants thermiques peuvent être classés de la manière suivante<sup>[53,54,55,56,57]</sup>.

- Isolants pour les températures d'utilisation limitées à 800°C; ceux-ci ne sont pas des réfractaires.
- Isolants pour les températures d'utilisation inférieures à 1100°C: le silicate de calcium, les produits à base de terre siliceuse, la perlite ou la vermiculite, les fibres aluminosilicates.
- Les matériaux réfractaires et isolants thermiques pour des températures d'application pouvant atteindre 1400°C: il s'agit des briques légères de kaolin et les fibres d'alumine.
- Les isolants thermiques très réfractaires pour des températures d'application pouvant atteindre 1700°C: les briques légères de mullite et d'alumine, les briques de corindon et les fibres spéciales, très réfractaires.
- L'isolant thermique ultra réfractaire pour des températures d'application pouvant atteindre 2000°C: les briques légères et les fibres de zircon, le carbone.

#### **II.1.2 CLASSIFICATION SUIVANT LA FORME :**

En classifiant suivant leurs formes, on distingue les isolants fibreux, cellulaires et granulaires.

##### **II.1.2.1 ISOLANTS FIBREUX:**

Ils sont regroupés en deux classes: les isolants fibreux minéraux et les isolants fibreux organiques.

Ce sont des matériaux constitués d'un réseau serré de fibres de verre ou de roche disposées en matelas ou feutre, dont la cohésion est assurée par une très faible quantité de liant organique thermosensible. Les isolants fibreux minéraux se regroupent en deux grandes familles qui sont les laines minérales (de roche volcanique, de laitier ou de verre) et les isolants en fibres céramiques. Ce sont des produits très légers, de très faibles compacités et leurs conductivités thermiques peuvent atteindre 0,03W/m.K<sup>[58]</sup>. Ils sont beaucoup utilisés en tant qu'isolants thermiques et éléments d'étanchéité dans le bâtiment.

Les isolants fibreux organiques sont quant à eux fabriqués à partir de pétrole. Les isolants organiques tels que les mousses de polyuréthane et le polystyrène sont gazéifiés à l'aide de CFC ou de substituts, jusqu'à obtention d'une mousse rigide. Ces matériaux sont potentiellement dangereux pour la santé et en cas d'incendie, ils rejettent des produits particulièrement toxiques.

##### **II.1.2.2 ISOLANTS CELLULAIRES :**

Les isolants cellulaires sont des matériaux poreux ayant une matrice consolidée contenant des cellules ouvertes, partiellement ouvertes ou fermées contenant de l'air ou le gaz qui a servi à l'expansion du matériau originel. Dans ce groupe, il y a le béton cellulaire, le verre cellulaire, les matériaux plastiques alvéolaires et les mousses à base de produits carbonés (mousses de polyuréthane ou polyisocyanate, polystyrène, mousses de PVC réticulé).

### **II.1.2.3 ISOLANTS GRANULAIRES :**

Ils se présentent généralement sous une forme pulvérulente ou en nodules, emballé dans les sacs.

La perlite et la vermiculite respectivement sous forme de grains et de paillettes, obtenus par l'exfoliation des variétés de mica forment la classe de matériaux d'origine minérale. Parmi les isolants d'origine organique, il y a les grains de polystyrène, de liège et de PVC.

### **II.1.3 MATERIAUX SUPER ISOLANTS:**

Ce sont des matériaux connus pour leurs propriétés d'isolation thermique exceptionnelles. Ils ont en général une texture micro poreuse, la porosité pouvant atteindre 95%. Les particules qui les constituent sont généralement de trois types<sup>[59]</sup>:

- Des nano et micro particules principalement constitués de silice finement dispersée appelée fumée de silice ou silice pyrogénique conduisant à la formation des pores de très petites tailles.
- Des composants spéciaux ayant des propriétés d'absorption et de dispersion de chaleur. Il s'agit des opacifiants qui peuvent être  $ZrSiO_4$ ,  $SiC$  ou  $MgO$ , dont le rôle est d'inhiber la transmission de la chaleur par rayonnement.
- Des fibres organiques ou minérales selon leurs températures d'utilisation, qui servent de renfort.

Ces matériaux ont des densités et des tenues mécaniques très faibles. En revanche, leurs conductivités thermiques peuvent atteindre des valeurs inférieures à celle de l'air.

## **II.2 CARACTERISTIQUES DES ISOLANTS THERMIQUES:**

Les matériaux isolants thermiques pour des applications à haute température sont des réfractaires céramiques polycristallins très poreux et quelques fois constitués de fibres. Ils sont utilisés dans l'isolation des fours de cuisson ou de fusion de verre. La fraction volumique des pores est supérieure à 0,45 et peut même atteindre 0,7 ou 0,9. Ils sont classés en trois catégories:

- les matériaux légers, ayant entre 45 et 75% de porosité;
- les matériaux supers légers avec 75-85% de porosité,
- les matériaux ultra légers dont la porosité est supérieure à 85%.

Comme décrits par les précédents modèles, ces matériaux sont constitués soit d'un squelette solide continu et d'une phase gazeuse discontinue, soit d'une phase gazeuse continue dans laquelle il y a de la matière solide non interconnectée. Ce dernier cas est surtout rencontré dans les isolants à base de fibres céramiques. A travers deux types de classification, nous allons citer quelques produits isolants couramment utilisés.

## **II.3 Matières premières et leurs structures :**

### **II.3.1 Silice :**

La silice est une matière première qui trouve son importance et son application dans plusieurs secteurs. Elle constitue une matière première dans l'industrie céramique et la plupart des briques réfractaires. La silice se trouve dans la nature sous forme cristalline (quartz,

cristobalite et tridymite), cryptocristalline (calcédoine) et amorphe (opale); sa densité et son point de fusion varient selon la forme cristalline<sup>[41]</sup>.

La silice est présente dans la plupart des roches. Le sable que l'on trouve sur les plages du monde entier constitue sa forme la plus répandue. Le grès, roche sédimentaire, est formé de grains de quartz agglomérés avec diverses argiles

La silice est dite libre lorsqu'elle n'entre en combinaison avec aucun autre élément ou composé. Le terme libre sert à la distinguer de la silice combinée. Le quartz est un exemple de silice libre. L'expression silice combinée vient de l'analyse chimique de roches, d'argiles et de terres telles qu'on les trouve dans la nature. Les constituants inorganiques mis en évidence sont presque toujours des oxydes chimiquement liés, très souvent le dioxyde de silicium. Ainsi associée à un ou plusieurs autres oxydes, la silice est dite combinée. Dans le mica, par exemple, la silice est présente à l'état combiné.

Dans la silice cristalline, les atomes de silicium et d'oxygène sont ordonnés en un système régulier dans tout le cristal. Les faces caractéristiques des cristaux de la forme cristalline de la silice sont l'expression extérieure de cette ordonnance régulière des atomes.

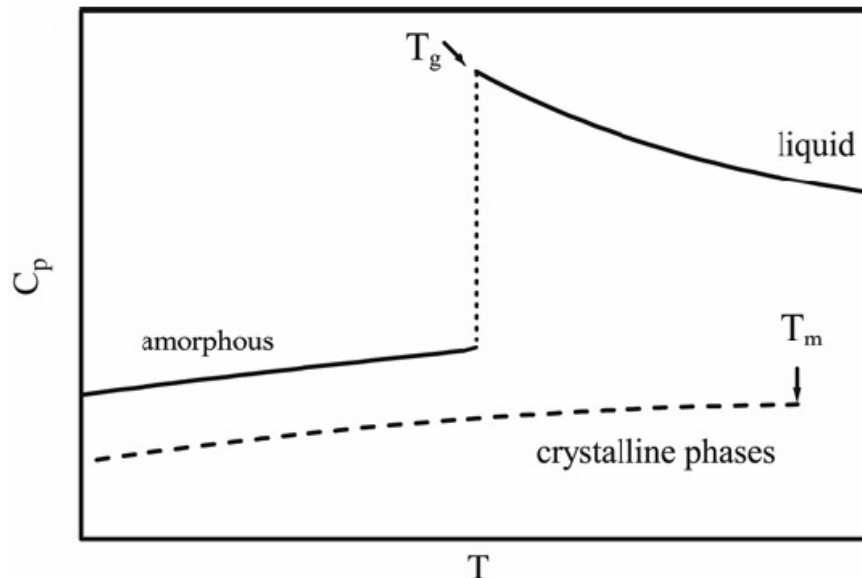
Les formes cristallines de la silice libre sont le quartz, la cristobalite et la tridymite. Le quartz cristallise dans le système hexagonal, la cristobalite dans le système cubique ou tétragonal et la tridymite dans le système orthorhombique. Dans sa forme pure, le quartz est incolore et transparent. Les couleurs que présente parfois le quartz naturel sont dues à des impuretés minérales.

Dans la silice amorphe, les molécules occupent, dans l'espace, des positions quelconques les unes par rapport aux autres, d'où une absence d'ordonnement régulier des molécules voisines. L'absence de disposition régulière, répétée à l'infini, caractérise les matières amorphes. La silice cryptocristalline se situe à mi-chemin entre la silice cristalline et la silice amorphe, étant composée de minuscules cristaux ou cristallites de silice, eux-mêmes disposés sans orientation régulière les uns par rapport aux autres.

L'opale est une silice amorphe contenant une quantité d'eau variable. La terre à diatomées, autre silice amorphe, et la terre à diatomées calcinée (kieselguhr) occupent une place importante dans l'industrie. La calcédoine est une forme cryptocristalline de silice que l'on trouve dans les cavités des roches volcaniques ou associée au silex. Il s'en forme aussi au moment de la cuisson des céramiques quand, dans certaines conditions de température, le quartz contenu dans les silicates cristallise en minuscules cristaux dans le corps de la pièce.

Les transformations de silice amorphe et cristalline sont schématisées dans la figure 6:





**Figure 6:** Variation de la capacité calorifique pour la silice amorphe et cristalline<sup>[42]</sup>.

### II.3.2 Diatomite :

Nous observons régulièrement dans notre environnement de nombreux solides amorphes sans compter ceux dont la structure complexe est intermédiaire entre le cristal et l'amorphe.

L'exemple le plus commun est ce que l'on appelle en langage courant le verre. On sait qu'un morceau de verre est dur, qu'il est indéformable : même par une forte pression ou traction, on ne peut pas sensiblement en changer la forme à moins de le briser, ce qui est par contre assez facile ; on dit que le verre est fragile.

La silice cristallisée est faite de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , liés entre eux par des liaisons covalentes fortes O-Si-O. Dans le liquide, certaines de ces liaisons sont coupées et d'autres distordues ; l'ensemble garde néanmoins de la rigidité. Donc les embryons cristallins ont beaucoup de difficultés à grossir, et ainsi la silice, au cours de son refroidissement, traverse sans qu'il n'y ait apparition de germes l'intervalle de température en dessous de la température de fusion où les germes ont une probabilité appréciable d'apparaître. Mais la viscosité augmente à mesure que la température décroît et atteint une telle valeur que la matière se comporte comme un solide, puisque pratiquement elle ne peut plus couler : c'est le verre de silice qui est un exemple typique de solide amorphe.

Pour obtenir un solide amorphe, il faut franchir l'intervalle critique de température de quelques dizaines de degrés au dessous de la température de fusion du cristal, sans que des germes cristallins se forment. Pour la silice, c'est ce qui est réalisé par refroidissement du liquide, même assez lent. C'est aussi ce qui se produit à la fabrication des verres de composition plus usuelle que le verre de silice pure : l'introduction d'oxyde de sodium, de calcium, de plomb, etc. diminue en effet la viscosité du liquide, ce qui permet de couler le verre à une température moins élevée que la silice pure.

La diatomite a une porosité élevée (>50%) et une basse perméabilité<sup>[43]</sup>.

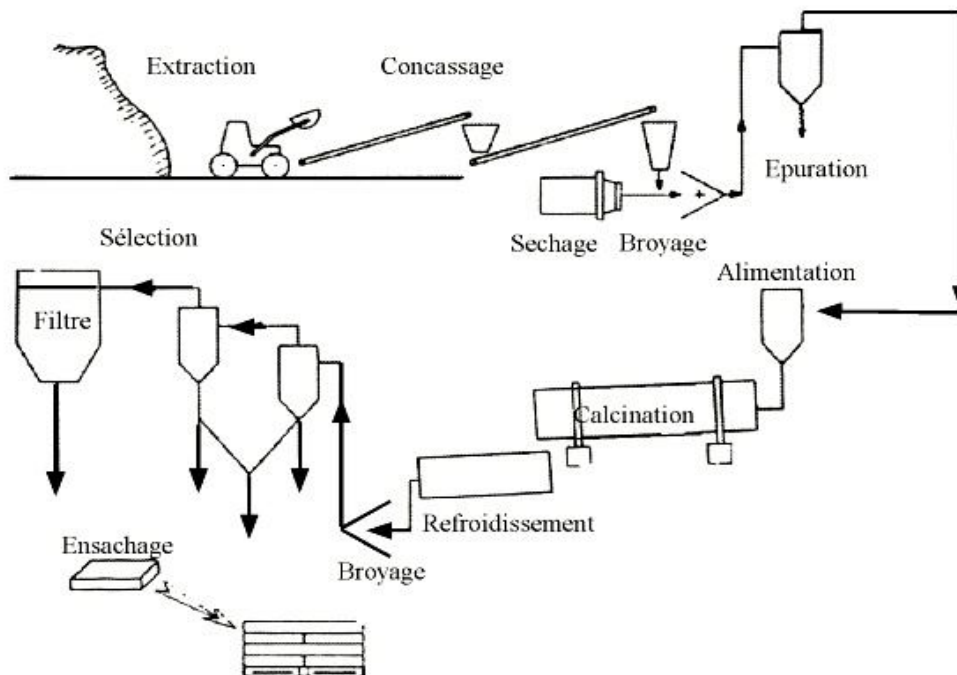
### II.4 Préparation produit :

Les étapes de traitement de la diatomite sont:

- l'extraction
- Concassage
- Broyage
- Epuration

- Calcination

Le processus de traitement est illustré dans la figure 7.



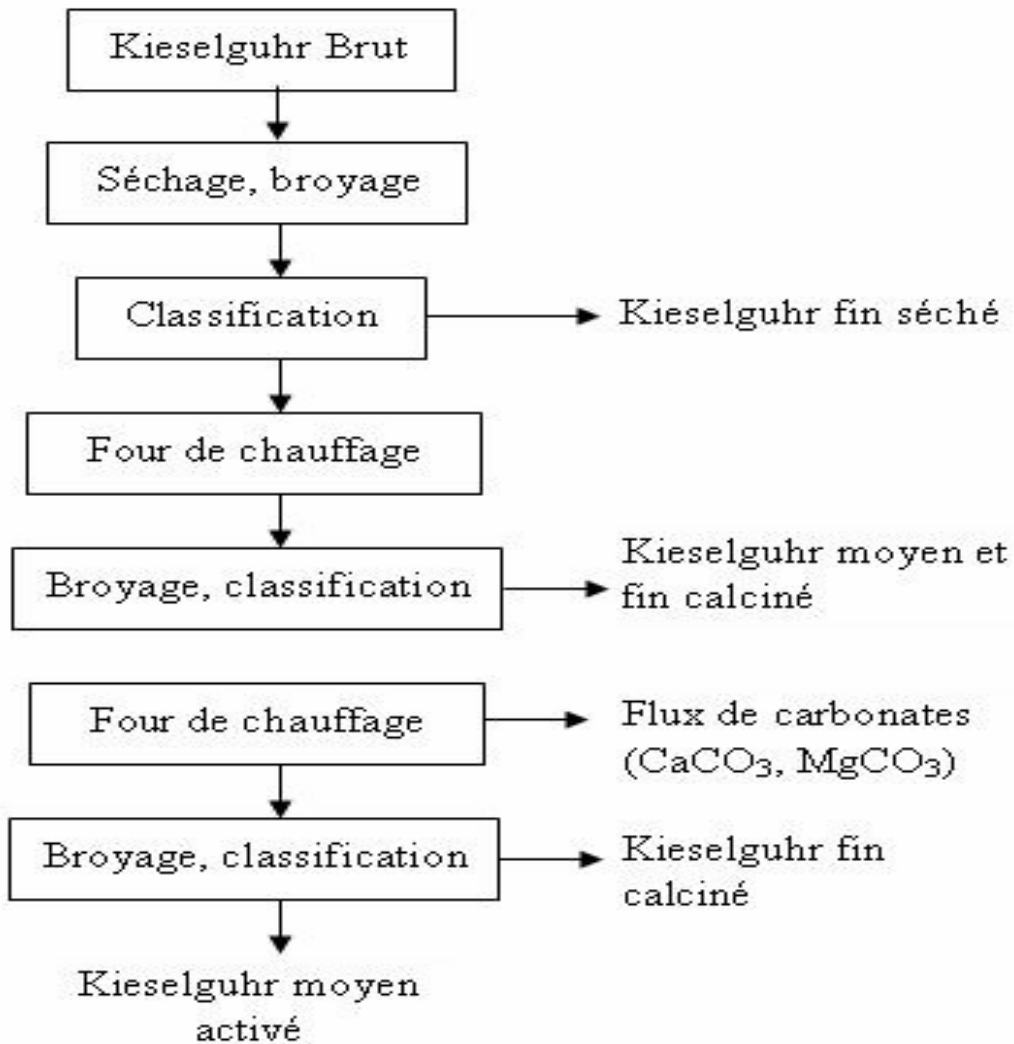
**Figure 7** : Schéma des différentes phases du traitement de diatomite.

Suivant le type de traitement, on peut classer le kieselguhr en trois classes :

- Kieselguhr sec :  
Suivant les conditions climatiques où se trouve le gisement, les conditions de transport et de stockage du matériau, l'humidité peut varier de 30 à 65 %. Cette humidité peut être éliminée par séchage dans des fours.
- Kieselguhr calciné :  
Pour changer la taille des grains, on procède à un chauffage à des températures comprises entre 800 et 1000 °C. Le degré de consolidation des particules est fonction de cette température et le temps de traitement.
- Kieselguhr activé :  
Le kieselguhr est calciné avec ajout d'alcalin tel que du carbonate de sodium (1 à 6%). Les deux composés seront bien mélangés puis traités à des températures de 1000 à 1200 °C.

L'ajout de carbonate conduit à la formation de silicate de sodium, fondant nécessaire à l'agglomération des grains.

Les étapes de traitement pour différent type de kieselguhr sont présentées dans la figure 8 :



**Figure 8:** Etapes de traitement de différent type de kieselguhr.

La connaissance des caractéristiques physiques des matières premières revêt une importance capitale pour tout procédé de mise en forme parce qu'elles contrôlent l'élaboration, la microstructure et les propriétés du produit final. Il est également nécessaire de connaître qualitativement et quantitativement la composition chimique de la matière première et les phases en présence, dans le but de comprendre les transformations ou réactions physico-chimiques susceptibles de se produire au sein du matériau sous l'effet de la température ou d'un agent extérieur.

L'influence des éléments constituant le produit d'isolation thermique est représenté dans le tableau 5<sup>[44]</sup> :

Élément	Viscosité	Température solidification	Température Fusion
CaO	↓	↑	↑
SiO <sub>2</sub>	↑	↓	↓
CaO/SiO <sub>2</sub>	↓	↑	↑
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↑	↓	↑
Na <sub>2</sub> O	↓	↓	↓
K <sub>2</sub> O	↓	↓	↓
F	↓	↑	↓
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↓	↓	↓
MnO	↓	↓	↓
MgO	↓	↓	↓
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	↓	↓	↓
BaO	↓	↓	↓
Li <sub>2</sub> O	↓	↓	↓
TiO <sub>2</sub>	-	↑	↑

**Tableau 5:** Influence des éléments constituant la poudre d'isolation thermique.

### III. METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION

#### III.1 Analyse composition chimique

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour *X-ray fluorescence*) est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

- par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry)
- par analyse dispersive en énergie (ED-XRF, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry)

Selon la nature du matériau, l'échantillon mesuré peut être :

- le matériau tel quel, sans préparation : cas d'un échantillon solide ayant une tenue mécanique suffisante et les bonnes dimensions (par exemple métal, verre ou polymère découpé aux bonnes dimensions)
- une poudre obtenue par broyage :
  - mis dans une coupe dont le fond est un film polymère, l'analyse se faisant sous hélium (pour éviter que la poudre ne vole sous l'effet du pompage)
  - pressée sur une pastille d'acide borique qui assure sa tenue mécanique (lorsque l'on dispose de peu de poudre)
  - pressée sous la forme d'une pastille, avec ou sans liant ; les principaux liant utilisés sont la cire et la cellulose microcristalline ; certains utilisent des cachet d'aspirine non pelliculés achetés en pharmacie, en effet, c'est en général de la cellulose qui est utilisée pour lier les cachets, et l'acide acétylsalicylique sert de lubrifiant, il faut toutefois s'assurer que le cachet ne contient pas de composé pouvant perturber la mesure, comme du dioxyde de titane, du stéarate de magnésium ou du talc (silicate de magnésium)
- un verre obtenu par dissolution du matériau préalablement réduit en poudre : technique de la perle fondue ; c'est la technique la plus complexe, mais celle donnant les meilleurs résultats pour des solides hétérogènes ;

un liquide (eau, huile, carburant...) mis dans une coupe dont le fond est un film polymère (dans le cas d'une optique inversée), l'analyse se faisant sous hélium (pour éviter l'ébullition sous l'effet de la chaleur et du vide).

Dans le cas d'une optique inversée, le tube et l'analyseur se trouvent sous l'échantillon. Si le film rompt durant l'analyse du liquide, cela peut endommager ces parties ; il convient donc d'adopter un film suffisamment résistant, il faut faire un compromis avec l'absorption des rayons X (puisque plus un film est épais et plus il est résistant) et la présence d'éléments perturbateurs dans le film (qui permettent au film de mieux résister à certains produits). Ce problème ne se pose pas dans le cas des optiques directes, mais le problème est alors de mettre un volume défini de liquide afin que la surface soit au niveau de référence.

Le tableau 6 présente l'influence des divers constituants de la poudre sur la température de fusion<sup>[45]</sup>.

Ces relations sont également valables pour les températures de liquidus. Il faut bien noter que ces relations témoignent que l'on observe généralement. La température de fusion dépend en fait de la nature des phases qui constituent la poudre.

L'augmentation de la teneur en un élément particulier peut donc avoir une influence différente d'une poudre à l'autre suivant la façon dont il va en affecter la nature minéralogique. Il est néanmoins possible, à l'aide de ces relations, de prévoir de façon qualitative l'évolution de la température de fusion en fonction de la composition de la composition chimique.

D'un point de vue quantitatif, des diagrammes de phases ont été établis, en regroupant les constituants en catégories (oxydes formateurs, oxydes modificateurs, fluorures), ou encore en limitant le nombre de constituants variables à trois (toutes les autres teneurs sont fixées). Ces diagrammes ne sont cependant valables que pour des domaines de composition restreints, ce qui limite leur utilisation pratique.

Formateurs de réseau			Modificateurs de réseau							Fluor	
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BeO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F
↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓

**Tableau 6:** Influence de la composition chimique sur la température de fusion.

Le sens des flèches désigne l'augmentation ou la diminution de la température de Fusion résultant de l'augmentation de la teneur en élément considéré.

### III.2 Analyse granulométrique :

L'analyse granulométrique est l'opération consistant à étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (poids, taille, etc.). Par métonymie, c'est aussi le nom donné au résultat de cette analyse. Habituellement, l'analyse granulométrique fournit les proportions de grains de différents diamètres ; cette analyse peut se faire aussi bien par tamisage que par sédimentation dans l'eau en application de la loi de Stokes.

En fonction de la dimension et du nombre des grains composant un granulat, on dénomme les granulats, fines, sables, gravillons ou caillou. Cependant, pour un granulat donné, tous les grains qui le constituent n'ont pas tous la même dimension.

Pour cela, on procède au classement des grains sur une série de tamis emboîtés les uns dans les autres. Les dimensions des mailles des tamis sont décroissantes du haut vers le bas. Le granulat est placé sur le tamis le plus haut et par vibrations, on répartit les grains sur les différents tamis selon leur grosseur.

Matériel utilisé : On utilise des tamis à mailles carrées par leur ouverture ; la dimension nominale d'un tamis correspond à la longueur du côté de la maille (en mm) (Norme NF X 11-501). Le module d'un tamis est un nombre caractéristique.

Quelques définitions :

- Granularité :

Distribution dimensionnelle des grains (état).

- Granulométrie :

Étude de la granularité.

- Tamisat :

Partie de l'échantillon passé à travers les mailles du tamis.

- Refus:

Partie de l'échantillon qui n'est pas passée à travers les mailles du tamis.

- Refus cumulé :

C'est la somme de tous les refus, celui du tamis lui même plus tous les refus des tamis de maille plus grande. Il peut être exprimé en gramme ou en % de refus cumulés.

### III.3 Analyse minéralogique

#### III.3.1 Principe de la diffraction

La diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglo-saxon XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie.

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg schématisée dans la figure 9:

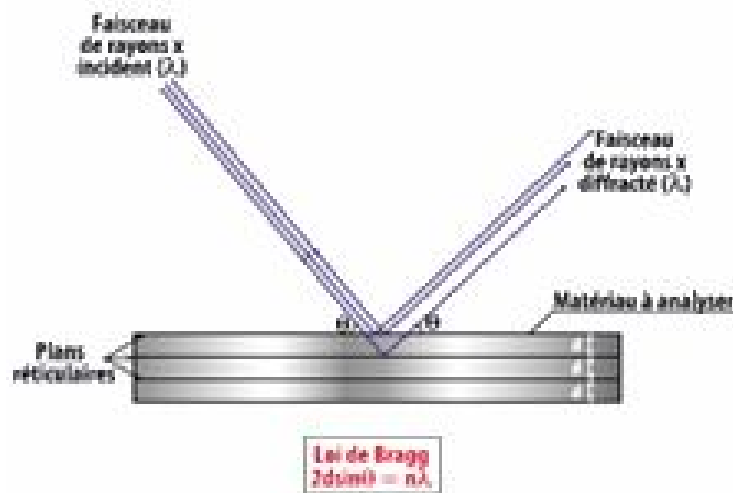
$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Avec

- $d$  = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- $\theta$  = demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- $n$  = ordre de réflexion (nombre entier) ;
- $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

Comme un réseau cristallin est constitué d'un ensemble d'atomes, rangés en plans réticulaires équidistants, les cristaux vont se comporter comme un réseau optique et donner des figures de diffraction, à condition que la longueur d'onde utilisée  $\lambda$  soit du même ordre de grandeur que la distance entre les plans, qui est d'environ 0.1 nm, ce qui est le cas pour les rayons X.

Pour pouvoir utiliser les rayons X pour donner la structure de la molécule, il est indispensable d'avoir des cristaux de taille suffisante (quelques nanomètres). Or pour les corps amorphes les cristaux sont trop petits ou inexistant et on obtient un diffractogramme des rayons X plat, on ne peut donc pas déterminer la structure. En fait, dans le cas de matière non cristalline, l'intensité diffractée varie de façon continue avec l'angle de diffraction, et on n'a pas de véritable pic.



**Figure 9:** Principe de diffraction selon la loi de Bragg.

### III.3.2 Affinement par la méthode Rietveld :

La méthode Rietveld est une méthode de raffinement des spectres de rayons X . Elle a été dans le but d'une quantification.

Le principe d'affinement basé sur la méthode Rietveld consiste à minimiser la fonction M encore appelée résidu<sup>[46]</sup>.

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

où

$w_i$  désigne le poids associé à l'intensité  $y_i$ ; au  $i^{\text{ème}}$  pas de mesure,

$y_i$  et  $y_{ci}$ , les intensités mesurée et calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme.

Les intensités  $y_{ci}$ ; calculées sont préalablement déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\theta=1}^{\text{phases}} S_{\theta} \sum_{k=1}^k j_{\theta k} \cdot L_{p_{\theta k}} \cdot O_{\theta k} \cdot M \cdot |F_{\theta k}|^2 \cdot \Omega_{i_{\theta k}} \quad (3)$$

Où

$y_{bi}$  : Intensité du fond continu à la position  $2\theta_i$ ,

$S$  : Facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase  $\Phi$

$j_k$  : Facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion,

$L_{p_k}$  : Facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation pour les rayons X,

$O_k$  : Facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle,

$M$  : Fonction empirique de correction angulaire de la micro absorption,

$F_k$  : Facteur de structure incluant les paramètres de déplacement atomique,

$\Omega_{ik}$  : décrit la fonction de profil des pics.

La qualité de l'agrément entre le modèle structural et les données expérimentales est déterminée par des tests d'adéquation ou par l'analyse des résidus normalisés. On s'attachera aux valeurs de R profil ( $R_p$ ), R profil pondéré ( $R_{wp}$ ),  $R_{exp}$ , de  $\chi^2$  et de  $R_{bragg}$ . Ces différents facteurs de reliabilité se définissent comme suit :

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (4)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{M}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$R_{exp} = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}} \quad (6)$$

$R_{wp}$  est principalement influencé par l'agrément entre la fonction de profil de raie et la forme de raie expérimentale, et peut être insensible à la qualité des paramètres structuraux.

$R_{exp}$  donne une indication sur la qualité de la statistique. Ces trois valeurs doivent être les plus faible possible. Pour les affinements structuraux par la méthode de Rietveld, on définit des facteurs  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  conventionnels. Leur calcul est corrigé du fond continu.

$$\chi^2 = \frac{M}{(N - P + C)} \quad (7)$$

où  $N$  et  $P$  sont respectivement le nombre d'informations (points expérimentaux) et de paramètres affinés, et  $C$  le nombre de paramètres contraints .

Plus la qualité de l'affinement augmente, plus  $\chi^2$  tend vers 1.

Le facteur  $R_{Bragg}$  est probablement le meilleur critère pour juger de la qualité d'un affinement. Il se définit par :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k} \quad (8)$$



Où  $I_k$  est l'intensité intégrée "observée" de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion, intensité déterminée à la fin de l'affinement, quand chaque intensité observée  $y_i$  a été déconvoluée selon les contributions aux pics de Bragg et au fond continu, conformément aux intensités calculées  $I_k^{\text{calc}}$ ,  $I_k$  se calcule selon la relation :

$$I_k = \sum_i I_k^{\text{calc}} \cdot \Omega_{ik} \cdot \frac{(y_i - y_{bi})}{(y_{ci} - y_{bi})} \quad (9)$$

Le lissage basé sur la méthode Rietveld a été réalisé par le programme MAUD<sup>[47]</sup>, dont le but est de minimiser l'erreur dans la quantification des phases. Les étapes d'affinement par la méthode Rietveld basées sur le programme MAUD se résument :

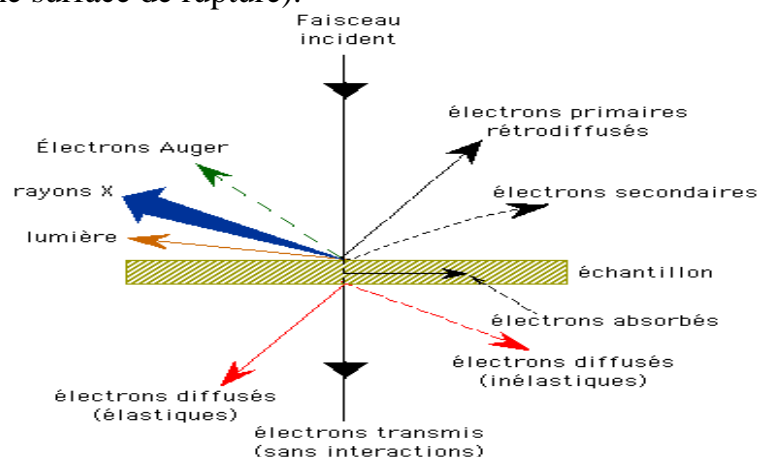
- 1- création et définition de l'instrument
- 2- chargement du fichier de donnée
- 3- chargement et modification des phases
- 4- définition de l'échantillon
- 5- configurer les paramètres de base tel que les paramètres cristallins
- 6- définir le nombre d'itération et lisser le spectre.

### III.4 Analyse microstructurale :

La microscopie électronique est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. En microscopie électronique à balayage (MEB), ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Le MEB du laboratoire de céramique de l'université technique de Freiberg (Allemagne) utilisé dans notre étude est de marque PHILIPS XL 30, couplé à un système d'analyse d'images EDAX.

La figure 10 ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi (par ex. des inclusions sur une surface de rupture).



**Figure 10:** Ensemble de radiations

Le microscope utilisé (Philips XL30), possède 3 détecteurs :

- Electrons secondaires
- Electrons rétro diffusés
- Electrons de photons "X".

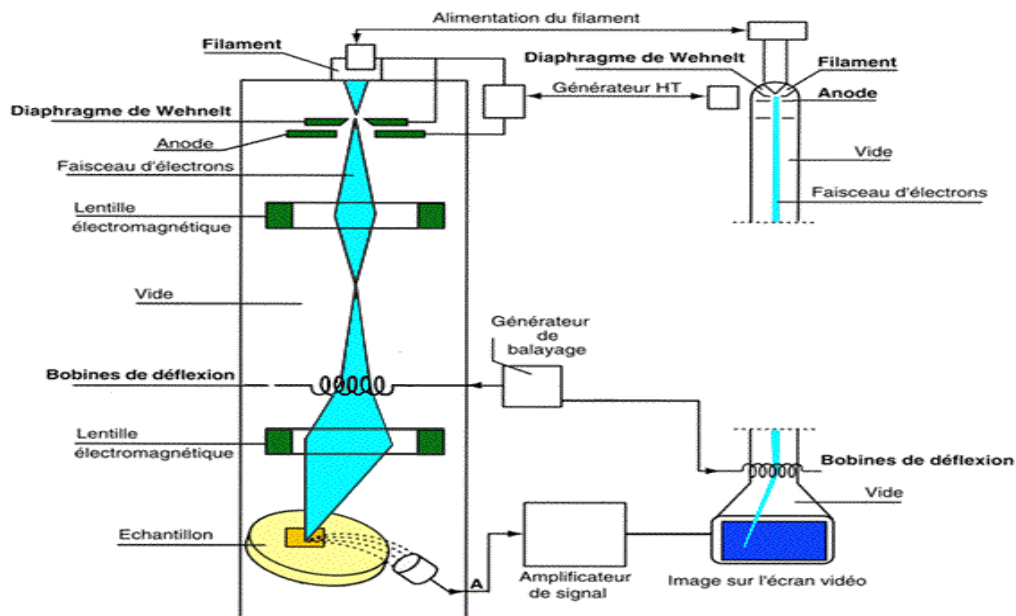
Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

Les électrons rétro diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie.

Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (figure 11). Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.



**Figure 11** : Principe de fonctionnement d'un MEB

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en

dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension (pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10KV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière.

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

### **III.5 DENSITES DE LA POUDRE:**

#### **III.5.1 : MASSE VOLUMIQUE APPARENTE (OU EN VRAC)**

C'est la masse de l'unité de volume apparent du corps, c'est à dire celle du volume constitué par la matière du corps et les vides qu'elle contient.

Le mode opératoire est le suivant :

- Peser un récipient vide de masse  $M_1$  et de volume connu ( $V_T$ ),
- Verser à l'intérieur le matériau par couches successives, en le répartissant sur toute la surface et sans tassement,
- Araser avec soin à l'aide d'une réglette plate,
- Peser le récipient rempli :  $M_2$ ,
- Calculer :

$$\rho_{app} = \frac{M_2 - M_1}{V_T} \quad (10)$$

- Effectuer au moins 3 mesures et faire une moyenne.

#### **III.5.2 : MASSE VOLUMIQUE ABSOLUE**

La masse volumique absolue est la masse de l'unité de volume absolu du corps, c'est à dire de la matière qui constitue le corps, sans tenir compte du volume des vides.

Il existe 3 façons généralement employées pour déterminer ces masses volumiques. Le volume absolu d'une masse connue de matériaux est mesuré par déplacement d'un volume de liquide. Dans les cas courants, ce liquide sera de l'eau, le degré de précision étant suffisant. Mais pour des matériaux sensibles (ciment, etc...) un autre liquide devra être choisi. En fonction de la précision recherchée et de la nature du granulat, trois processus sont applicables :

- méthode dite de l'éprouvette,
- méthode au pycnomètre,
- méthode par pesée hydrostatique.

En fonction des moyens disponibles, la méthode qui a été utilisée dans nos essais est celle dite de l'éprouvette, dont le principe consiste à :

- Mettre dans une éprouvette graduée un volume d'eau :  $V_1$ ,
- Peser une masse sèche de l'échantillon :  $M_s$ ,
- Verser l'échantillon dans l'éprouvette remplie d'eau, éliminer aussi bien que possible les bulles d'air,
- Relever le nouveau volume :  $V_2$ ,

$$\rho_{abs} = \frac{M_s}{V_2 - V_1} \quad (11)$$

- Répéter 3 fois la manipulation et calculer la moyenne.

### III.6 pH de la poudre

Le pH est la mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Il est défini comme le logarithme négatif de la concentration en ions hydronium et varie de 0 à 14 dans l'eau.

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une électrode de verre permettant la mesure. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions  $H_3O^+$  (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans l'électrode de verre. En réalité cette dernière est constituée de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu, l'autre à potentiel variable (fonction du pH). À pH 7 (neutre ni acide ni basique) le potentiel entre les deux électrodes est nul. Une fois l'appareil étalonné à l'aide de solutions tampon (souvent de pH 4, 7 et 10), on peut déterminer la valeur du pH par simple corrélation, la différence de potentiel évoluant proportionnellement à la valeur du pH selon cette formule :

$$\Delta E = a(pH_a - pH_b) + b \quad (12)$$

dont,

$\Delta E$  est la différence de potentiel entre les deux électrodes.

$pH_a$  est le pH de la solution à mesurer

$pH_b$  est le pH de la solution de référence

a et b dépendent de l'appareil, ils sont révélés lors de l'étalonnage du pH-mètre

L'étalonnage du pH-mètre est réalisé avec des solutions tampon. Selon les mesures que l'on va effectuer, on étalonne soit par une solution de pH=7 puis par une solution de pH=4 pour faire des mesures en milieu acide, soit par une solution de pH=7 puis une solution de pH=10 pour des mesures en milieu basique.

### III.7 ANALYSE THERMIQUE :

En analyse thermique, plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées. Le choix de la technique est fonction des résultats recherchés. Le tableau 7 illustre les différentes techniques de caractérisation thermique en fonction des résultats attendus<sup>[48]</sup>.

	DTA (T)	DSC (T, H)	TGA ( $\Delta m$ )	TMA ( $\Delta l$ )
Transition vitreuse	+	++		+
Fusion <sup>a</sup>	++	++		+
Pureté		++		
Evaporation <sup>a</sup>	+	++	+	
Sublimation <sup>a</sup>	+	+	+	
Changement de phase <sup>a</sup>	++	++		
Cristallisation <sup>b</sup>	+	++		
Pyrolyse <sup>b</sup>	+	+	++	
Point de Curie	+	+		

**Tableau 7** : Différentes techniques de caractérisation thermique

Avec :

T : pour la mesure de la température,

H : pour l'enthalpie,

$\Delta m$  : pour la variation de la masse,

$\Delta l$  : pour la variation de longueur,

+: signifie l'importance de cette technique de mesure dont ++ signifie que cette technique est la mieux adaptée pour mesurer cette propriété,

a : correspond au domaine endothermique

b : correspond au domaine exothermique.

Dans notre étude, la caractérisation thermique a été faite par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) ou en anglais Differential Scanning Calorimetry (DSC), et par Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou en anglais Thermogravimetry Analysis (TGA).

### III.7.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et /ou du temps.

L'ATG est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. La thermogravimétrie est le fait de quatre acteurs :

- l'échantillon ;
- la masse ;
- le temps ;
- l'environnement.

Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément.

Les techniques complémentaires les plus souvent utilisées sont :

- la calorimétrie (DSC) ;
- l'analyse thermique différentielle (ATD) ;

— des techniques dites de séparation : spectrométrie de masse (MS), chromatographie. Utilisée par des chimistes depuis le XVIII<sup>e</sup> siècle, la balance se mue en un instrument d'analyse, au début du XX<sup>e</sup> siècle, en permettant l'enregistrement de la masse en fonction du temps.

Les premiers instruments fonctionnent à la pression atmosphérique, d'abord en mode isotherme, puis en mode de température programmé. Ensuite, l'instrument évolue pour fonctionner en atmosphère contrôlée à pression et composition définies. En dehors des couplages avec des techniques d'analyses complémentaires, les dernières évolutions proviennent de l'utilisation du signal thermogravimétrique (ou de sa variation) pour piloter les conditions expérimentales. Ces techniques sont appelées « Control Rate Thermal Analysis » (CRTA) ou analyse thermique à vitesse contrôlée.

Parallèlement, les capteurs de mesure de masses ont fortement évolué pour aboutir aux dernières générations présentes sur le marché.

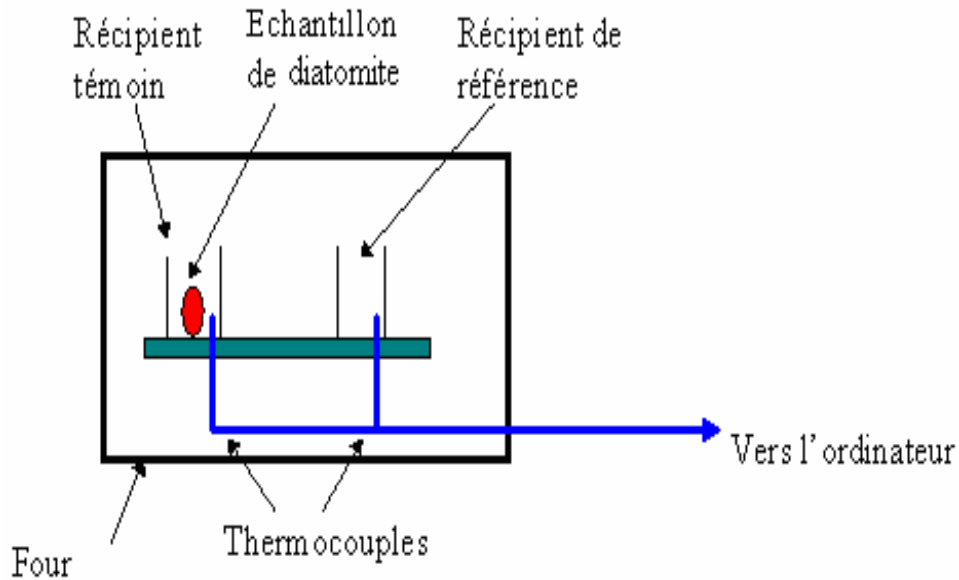
### **III.7.2 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)**

Le calorimètre à balayage différentiel (DSC) détermine la température et le flux de chaleur associés aux transitions survenant dans le matériau par rapport au temps ou à la température.

Les données obtenues peuvent être de nature qualitative ou quantitative sur des processus endothermiques (absorption de chaleur) ou exothermiques (dégagement de chaleur) durant les transitions physiques diverses telles que :

- Transition vitreuse pour les matériaux amorphes et semi-cristallins
- Points de fusion et d'ébullition
- Temps et température de cristallisation ; pourcentage de cristallinité
- Chaleurs de fusion et de réaction
- Stabilité à l'oxydation
- Pureté
- Taux et degré de polymérisation
- Cinétiques de réaction
- Chaleur spécifique et capacité calorifique
- Stabilité thermique

Cette technique est utilisée pour étudier ce qui arrive aux matériaux lorsqu'ils sont chauffés. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un matériau quand on le chauffe. Le principe de la DSC est illustré dans la figure 12.



**Figure 12** : Principe de l'analyse thermique par DSC.

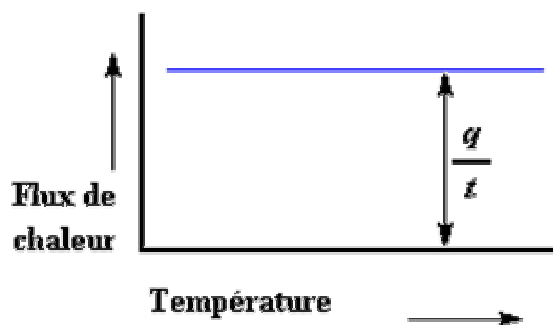
On dispose de deux récipients, l'un constitue le récipient témoin dont on met l'échantillon de poudre et l'autre qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme 10°C/minute. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

Pourquoi les deux récipients n'auraient-ils pas la même température? C'est simple : ils sont différents! L'un contient le matériau et l'autre pas.

L'échantillon de notre produit représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud!) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

Nous pouvons apprendre beaucoup de cette courbe. Imaginons que nous voulions chauffer un matériau. Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le matériau en fonction de la température.

La courbe ressemblera à ceci :



### Figure 13 : Mesure du flux de chaleur

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur  $q$  par unité de temps  $t$ . La vitesse de chauffage est l'augmentation  $T$  de la température par unité de temps  $t$ .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur} \quad (13)$$

$$\frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage} \quad (14)$$

Divisons maintenant le flux de chaleur  $q/t$  par la cadence de chauffage  $T/t$ . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur} \quad (15)$$

La courbe est un tracé d'écoulement de chaleur par gramme de matière, en fonction de la température.

Le flux de chaleur est un flux dégagé par seconde, ainsi, l'aire du creux est donnée en :

$$\text{Aire} = \frac{\text{Chaleur} \cdot \text{Température}}{\text{Temps} \cdot \text{Masse}} = \frac{\text{Joule} \cdot \text{Kelvin}}{\text{Second} \cdot \text{Grammes}} = \frac{JK}{sg} \quad (16)$$

En règle générale, on divise l'aire par la vitesse de chauffage de la machine DSC. L'unité de la vitesse de chauffage est le K/s. Ainsi, l'expression devient :

$$\frac{\text{Aire}}{\text{Vitesse de chauffage}} = \frac{\frac{JK}{sg}}{\frac{K}{s}} = \frac{J}{g} \quad (17)$$

L'expression est maintenant en Joules par gramme. Mais comme nous connaissons la masse de l'échantillon, nous pouvons la rendre plus simple encore, il suffit de la multiplier par la masse de l'échantillon.

$$\left(\frac{J}{g}\right) \cdot g = J \quad (18)$$

## III.8 Transfert thermique:

### III.8.1 Conduction:



La conductivité thermique est une propriété de première importance dans ce travail parce qu'elle va déterminer le choix du substrat. Elle varie en fonction de plusieurs paramètres, tels que la porosité qui constitue un des principaux facteurs contribuant à la résistance thermique.

C'est une transmission directe de la chaleur qui a lieu dans les solides, les liquides et les gaz par interaction entre atomes, ions, molécules ou électrons. Dans le cas des matériaux isolants poreux qui possèdent des cavités remplies d'un fluide qui peut être soit de l'air, soit un gaz, la conduction peut se produire dans la phase solide et dans la phase gazeuse.

Dans la phase gazeuse, ce sont les collisions des molécules de gaz provoquées par l'agitation thermique qui sont responsables de la conduction. Elle dépend de la pression du gaz, de la température et de la dimension des pores.

Dans la phase cristalline, la conduction thermique est contrôlée par les vibrations de réseau correspondant à un déplacement collectif des atomes sous forme d'ondes élastiques (phonons). La notion de vibrations de réseau explique les phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique lors du transfert thermique dans un matériau. En réalité, la phase solide d'un isolant peut être de nature cristalline ou amorphe. Elle est cristalline quand les atomes sont arrangés dans un réseau suivant une structure périodique, et amorphe quand ils sont répartis de façon aléatoire, dans un arrangement désordonné.

	Porosité	Densité	Résistance Mécanique	Résistance à l'abrasion	Conductivité thermique	résistance aux chocs thermiques	résistance à la corrosion	Modules d'élasticité
Porosité	↕	↘	↘	↘	↘	↗	↘	↘
Densité	↗	—	↗	↗	↗	↘	↗	↗
Résistance	↘	↗	—	↗	↘	↘	↗	↘
Résistance à l'abrasion	↘	↗	↗	—	↘	↘	↗	↘
Conductivité thermique	↘	↗	↘	↘	—	↘	↗	↘
résistance aux chocs thermiques	↗	↘	↘	↘	↘	—	↗	↘
résistance à la corrosion	↘	↗	↘	↘	↘	↘	—	↘
Modules d'élasticité	↘	↗	↘	↘	↘	↘	↗	—

**Tableau 8** : Evolution des propriétés physico chimiques de poudre thermo protectrice<sup>[49]</sup>

Il existe plusieurs techniques de mesure de la conductivité thermique des solides, classées suivant les critères relatifs au mode de chauffage ou au régime d'échauffement.

En ce qui concerne le mode de chauffage, on distingue les méthodes électrothermiques où les résistances électriques permettent de créer un gradient thermique dans le matériau et les méthodes photo thermiques où l'échantillon est chauffé par un rayonnement électromagnétique. L'échauffement quant à lui peut être soit dans un régime stationnaire soit dans un régime transitoire.

Le régime stationnaire implique que la température d'un échantillon, dont les deux extrémités sont soumises à un gradient thermique, tend à s'homogénéiser par l'apparition d'un

flux. La détermination de la conductivité thermique repose sur la connaissance de cette différence de température et du flux traversant l'échantillon. Elle est déduite de la relation de Fourier (Eq 19).

$$\lambda = \frac{\Phi_e}{\Delta T} \quad (19)$$

Dans le cas des matériaux isolants, le régime stationnaire est long à s'établir et les méthodes en régime transitoire sont le plus souvent utilisées. Elles consistent à mesurer en un point accessible d'un solide, l'évolution de la température au cours du temps et à utiliser les modèles théoriques pour analyser les résultats. Elles utilisent la deuxième équation de la chaleur :

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} \quad (20)$$

dont :

$\rho$  : la masse volumique

$c$  : la capacité calorifique

$\lambda$  : la conductivité thermique

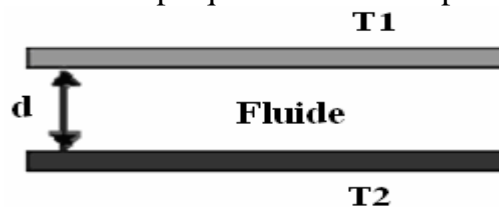
Les chaleurs spécifiques sont calculées à différentes températures à partir des données bibliographiques sur les capacités calorifiques des différents oxydes et minéraux composant les échantillons, des analyses chimiques et minéralogiques indiquant leurs taux et de la loi des mélanges.

$$C_p = \sum m_i C_{pi} \quad (21)$$

Où  $m_i$  est la fraction massique de chaque constituant.

### III.8.2 CONVECTION :

C'est l'écoulement de la chaleur entre une surface solide et un fluide, impliquant le mouvement du fluide. Pour comprendre ce phénomène, considérons le problème de Rayleigh concernant la mise en circulation par convection naturelle (force d'Archimède) d'un fluide emprisonné entre deux plaques horizontales séparées d'une distance  $d$  (Figure 19). La plaque chaude de température  $T_2$  se trouve en dessous de la plaque froide de température  $T_1$ .



**Figure 14** : Mise en évidence de la convection par Rayleigh

Les mouvements de convection prennent naissance entre les deux plaques si le nombre de Rayleigh  $R_a$  défini par :

$$R_a = \frac{g * \beta(T_2 - T_1) * d^3}{a * \eta} \quad (22)$$

est supérieur à 1700.

Dans cette équation,  $g$  est l'accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ ),  $\beta$  le coefficient d'expansion thermique,  $a$  la diffusivité thermique ( $m^2.s^{-1}$ ) et  $\eta$  la viscosité cinématique ( $m^2.s^{-1}$ ).

Quand les pores sont de faible dimension ( $d$  petit), le gradient thermique imposé à ses extrémités est faible et les mouvements convectifs négligeables. Ce mécanisme est inexistant dans les solides denses, mais dans les matériaux ayant des tailles de pores supérieures à 5mm<sup>[50]</sup>

### III.8.3 RAYONNEMENT:

Tous les corps quelle que soit leur température, au dessus de zéro absolu émettent des radiations.

Le transfert de chaleur implique l'émission d'ondes électromagnétiques en une position de la surface d'un corps et leur absorption en une autre position. Selon la loi de Stefan Boltzmann, la densité de flux d'énergie rayonnée  $\varphi$  est proportionnelle à la puissance quatrième de la température absolue  $T$ .

$$\varphi = \varepsilon.\delta.T^4 \quad (23)$$

où  $\varepsilon$  est l'émissivité de la surface et  $\delta$  la constante de Stefan Boltzmann ( $\delta = 5,67 \times 10^{-8} W/m^2.K^4$ )

Ce phénomène dépend surtout de la nature et de l'émissivité de la phase solide. Par exemple, beaucoup de solides polycristallins sont opaques et imperméables à la chaleur rayonnée alors que certains solides transparents tels que les verres et les monocristaux permettent une forte transmission de la chaleur rayonnée. Lee et son collaborateur expriment la conductivité thermique par rayonnement d'un solide sans pores par l'expression suivante<sup>[51]</sup>:

$$\lambda_{rs} = \frac{16}{3} * \sigma * n^2 * T^3 * l_p \quad (24)$$

où

- $n$  est l'indice de réfraction,
- $l_p$  le libre parcours moyen des photons.
- $\sigma$  est la conductibilité électrique

Le libre parcours moyen est équivalent à la réciproque du coefficient d'extinction donné par la loi de Beer-Lambert ; l'extinction étant due à l'absorption ou la dispersion des photons.

Dans le cas des matériaux poreux, en absence de convection, la chaleur peut être transmise à travers un pore suivant deux processus: la conduction et le rayonnement. Ces deux phénomènes sont additifs dans l'estimation de la conductivité effective. La conductivité thermique apparente due au rayonnement est<sup>[52]</sup>:

$$\lambda_{rs} = 4 * \sigma * A * T_m^3 * X \quad (25)$$

où  $A$  est une constante dépendant de l'émissivité et de la géométrie de la surface entourant l'air,  $T_m$  la température absolue et  $x$  la taille du pore. Ces différentes expressions stipulent que le

rayonnement trouve son importance à haute température. Pour de très faible taille de pores (inférieure au millimètre), le rayonnement en phase gazeuse est négligeable.

## **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION**

### **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION**

#### **IV.1 Analyse physicochimique :**

##### **IV.1.1 Analyse composition chimique :**

L'analyse de la composition chimique par Fluorescence X réalisée à l'Urasm/Csc Annaba (ex.DRA) sur des échantillons de diatomite et sable comme matières premières constituant la

poudre de couverture élaborée par la filiale du groupe Sider Codesid, est représentée dans les tableaux 10 et 11:

MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PF	Na <sub>2</sub> O
2,15	1,29	0,027	13,578	0,786	73,4	3,156	5	0,51

**Tableau 10:** Analyse de composition chimique de poudre de diatomite

MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
0,28	0,74	1,877	0,592	93,57	2,124	0.48

**Tableau 11 :** analyse de composition chimique de sable.

D'après ces analyses, on constate que les deux échantillons (diatomite et sable) sont constitués principalement de silice.

L'échantillon de diatomite est plus chargé en chaux et magnésie, ce qui donne un indice de basicité plus élevé pour la diatomite que le sable.

#### **IV.1.2 Analyse granulométrique :**

La figure 3 montre les résultats de mesure granulométrique par tamisage (moyenne de trois prises par tamis). Les essais ont été réalisés dans une tamiseuse à dépression d'air en conformité avec la norme NF X 11-640. Nous constatons que plus de 80 % de la masse du produit est formé de grains de 90 à 200 microns.

La tamiseuse à dépression d'air (figure 20), comporte un tamis circulaire (7) dans un boîtier étanche (1) à l'intérieur duquel débouchent deux canalisations, l'une d'arrivée d'air, l'autre d'aspiration (3). Le boîtier est muni d'un couvercle transparent (6), ce qui permet de surveiller l'opération de tamisage.

La canalisation d'arrivée d'air aboutit à une buse tournante (4) munie d'une fente longitudinale disposée radialement sous le tamis et à une très faible distance de celui-ci. La buse est entraînée mécaniquement en un mouvement de rotation de manière à balayer sans cesse la surface inférieure du tamis d'un jet d'air destiné à maintenir les particules en suspension.

L'air aspiré entraîne les particules fines à travers le tamis, son débit peut être réglé par contrôle de la pression, mesurée au niveau de l'ajustage (8). Ceci peut être obtenu par une ouverture latérale ajustable sur le système d'aspiration.

#### **MODE OPERATION**

Le tamisage se fait tamis par tamis, avec une prise d'essai pour chaque tamis. La procédure d'essai est la suivante :

- Fixation du tamis sur la tamiseuse
- Pesage du produit à tamiser et on le met sur le tamis monté sur l'appareil de tamisage
- Mettre le couvercle transparent sur le tamis
- Réglage de la quantité d'air aspiré de façon à obtenir une dépression optimale

- Mise en marche de l'appareil de tamisage et le système d'aspiration pendant une durée déterminée.
- Après avoir arrêté l'appareil, peser la masse restée sur le tamis
- Installer le tamis suivant, et ainsi de suite jusqu'à la fin

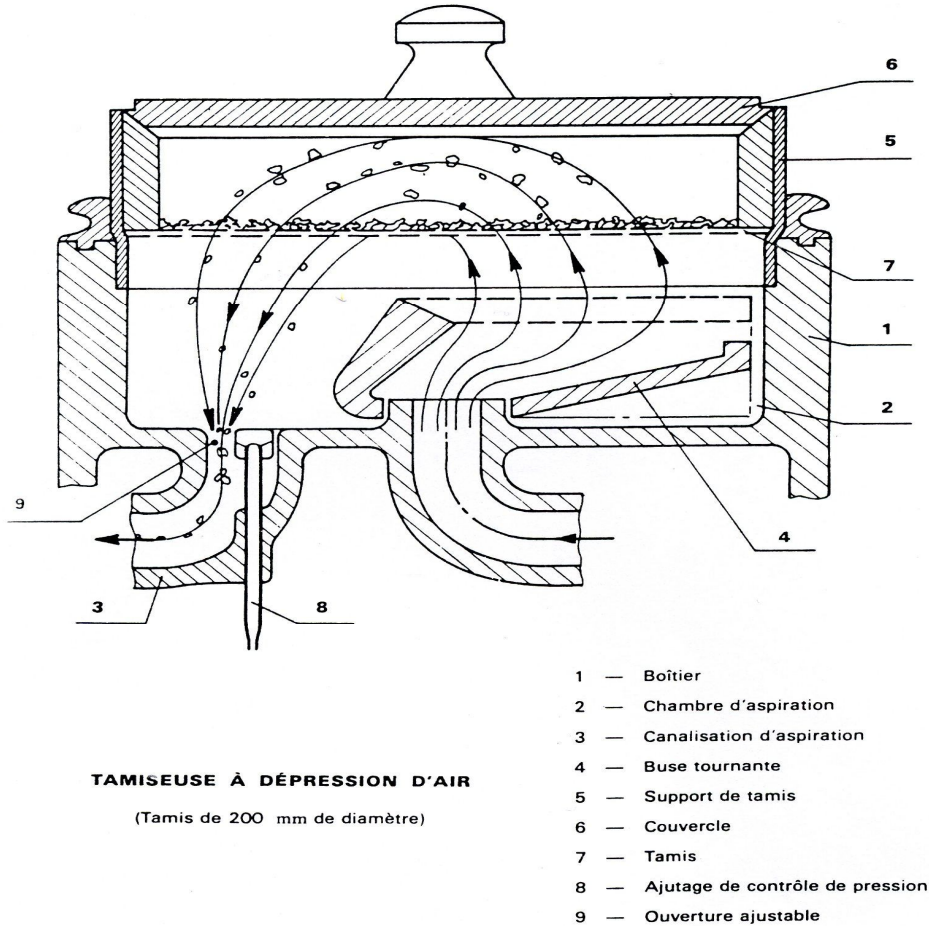
Le refus sur chaque tamis est calculé par la formule :

$$R = \frac{m_1}{m_0} * 100 \quad (26)$$

où:

$m_0$  = masse de la prise d'essai utilisée, en g

$m_1$  = masse du refus, en g



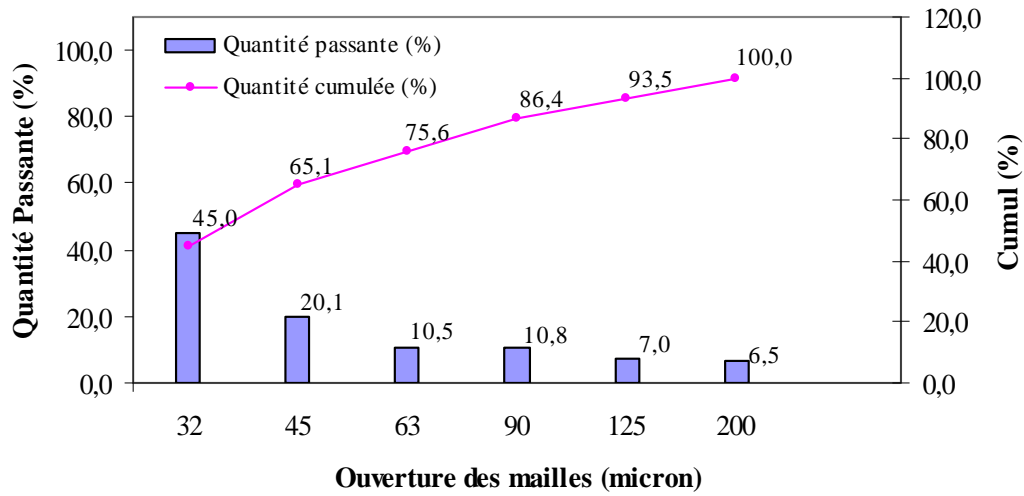
**Figure 15** : Tamiseuse à dépression d'air

Les résultats obtenus sur trois échantillons de poudre de diatomite de masse 10, 10.003 et 10.003 sont reportés dans le tableau 12 et l'histogramme 16 ainsi que deux échantillons de sable de masse 10 et 10.002 mg sont reportés dans le tableau 13 et l'histogramme 17.

Echantillon Diatomite									
Diamètre	10 mg			10,003 mg			10,003 mg		
	Retenue	Passé	%	Retenue	Passé	%	Retenue	Passé	%
< 32	5,855	4,145	49,117	7,319	2,684	31,666	5,41	4,593	54,252
45	4,481	1,374	16,282	4,766	2,553	30,120	4,232	1,178	13,914
63	3,538	0,943	11,174	3,918	0,848	10,005	3,362	0,87	10,276

90	2,743	0,795	9,421	2,727	1,191	14,051	2,599	0,763	9,013
125	2,138	0,605	7,169	2,098	0,629	7,421	2,045	0,554	6,544
> 200	1,561	0,577	6,837	1,527	0,571	6,737	1,537	0,508	6,000

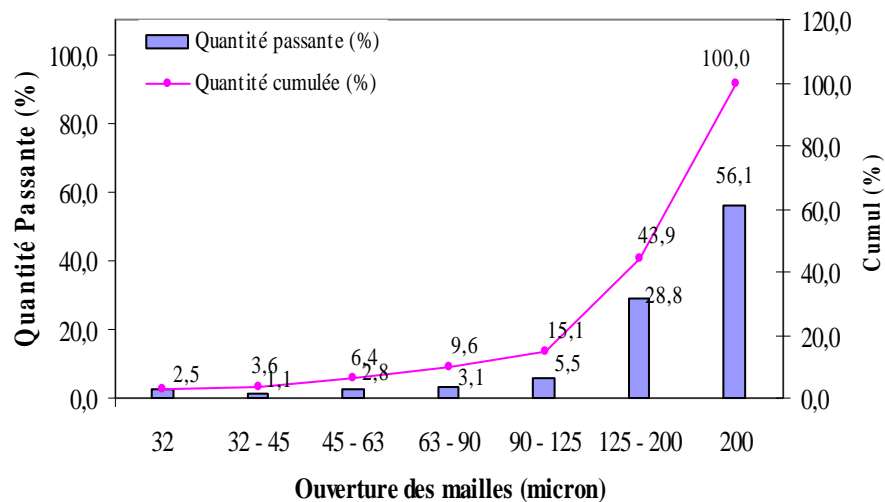
**Tableau 12** : Résultat de l'analyse granulométrique



**Figure 16** : Histogramme de répartition granulométrique de la diatomite.

Echantillon Sable						
Diamètre	10 mg			10,002 mg		
	Retenue	Passé	%	Retenue	Passé	%
< 32	9,692	0,308	3,08	9,811	0,191	1,9
32 - 45	9,558	0,134	1,34	9,715	0,096	1,0
45 - 63	9,288	0,27	2,7	9,425	0,29	2,9
63 - 90	8,979	0,309	3,09	9,11	0,315	3,1
90 - 125	8,415	0,564	5,64	8,57	0,54	5,4
125 - 200	5,455	2,96	29,6	5,764	2,806	28,1

**Tableau 13** : Résultat de l'analyse granulométrique



**Figure 17** : Histogramme de répartition granulométrique du sable.

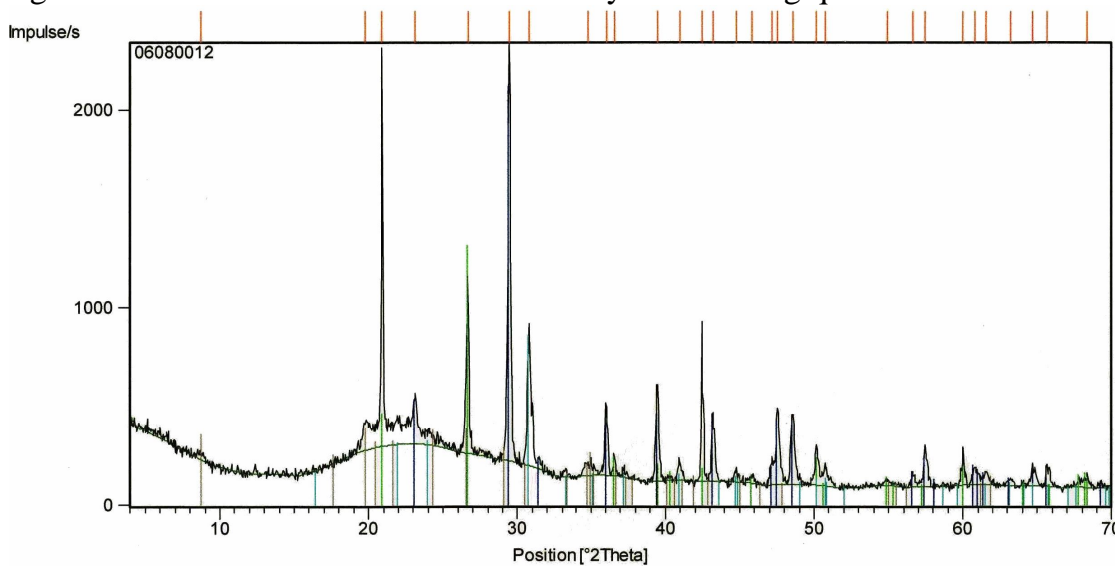
### IV.1.3 Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique a été réalisée par un diffractomètre de type SIEMENS D500, gérée par le logiciel Diffract-AT, avec les paramètres suivants :

- $2\theta = 4 - 70^\circ$
- Pas =  $0.05^\circ$
- Temps de comptage = 1 5 sec/pas
- Puissance = 40 kv/45 mA
- Lamda Cu = 1.540

Les analyses ont été faites sur un échantillon de diatomite et un échantillon de sable.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) d'échantillon de diatomite est présentée dans la figure 18 avec les différentes raies et l'analyse minéralogique dans les tableaux 14 et 15.



**Figure 18** : Analyse par DRX d'échantillon de diatomite

Nom	Formule Chimique
Amorphe	-
Ankérite	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
Calcite	$\text{CaCO}_3$
Quartz	$\text{SiO}_2$

**Tableau 14** : Analyse minéralogique d'échantillon de diatomite.

La quantification des phases a été réalisée par le programme MAUD comme présenté au chapitre III partie 3, et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

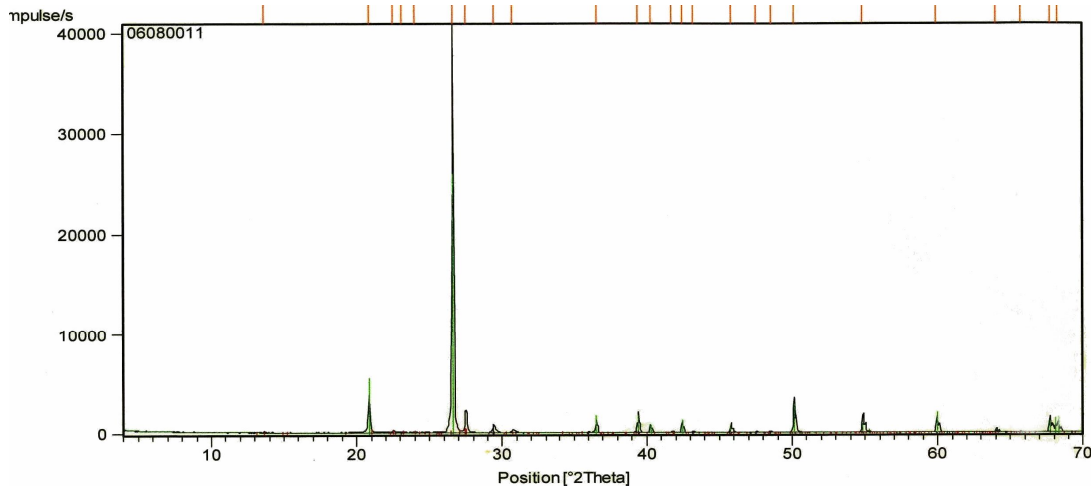
Nom	Composition Phase (%)
Amorphe	84
Ankérite	5



Calcite	6
Quartz	5

**Tableau 15** : Quantification des phases d'échantillon de diatomite.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) d'échantillon de sable est présentée dans la figure 19 avec les différentes raies et l'analyse minéralogique dans les tableaux 16 et 17.



**Figure 19** : Analyse par DRX d'échantillon de poudre de sable.

Identification Phase	Formule
Cristobalite	SiO <sub>2</sub>
Calcite	CaCO <sub>3</sub>
Microcline	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Quartz	SiO <sub>2</sub>

**Tableau 16** : Analyse minéralogique d'échantillon de sable.

Identification Phase	Concentration %
Cristobalite	3
Calcite	2
Microcline	7
Quartz	88

**Tableau 17** : Quantification des phases d'échantillon de sable.

La diatomite est constituée principalement de silice amorphe, très peu de quartz, calcite et cristobalite. Sur le spectre des rayons X de la diatomite, les raies sont caractéristiques d'un matériau amorphe caractérisé par une épaisse ligne de base, des dômes ainsi que des pics caractérisant la présence de matériau cristallisé comme présenté sur la figure 18.

Pour la poudre de sable (figure 19), on remarque sur le spectre des rayons X de ce matériau que toutes les raies sont représentées, preuve qu'il est parfaitement cristallisé.

#### IV.1.4 Densité et porosité :

Ils existent plusieurs méthodes de mesure de la densité relative ( $\alpha$ ), nous avons utilisé dans notre cas un cylindre de verre de 50 ml de volume et de diamètre intérieur  $d = 2,5$  cm. La méthode est basée sur le calcul du rapport de la masse de poudre sèche ( $m_s$ ) et la masse de l'eau déplacée ( $m_{ed}$ ) par la formule suivante<sup>[60]</sup> :

$$\alpha = \frac{m_s}{m_{ed}} = \frac{m_s}{\rho_{eau} \cdot V_s} \quad (27)$$

$V_s$  : volume de la poudre qui correspond au volume d'eau déplacé après l'ajout de la poudre

$\rho_{eau}$  : la masse volumique de l'eau en  $\text{Kg/m}^3$ .

La densité apparente ( $\rho_{app}$ ) est un paramètre de caractérisation du solide qui est définie par le rapport entre la masse du solide et le volume  $V_{app}$  qu'il occupe :

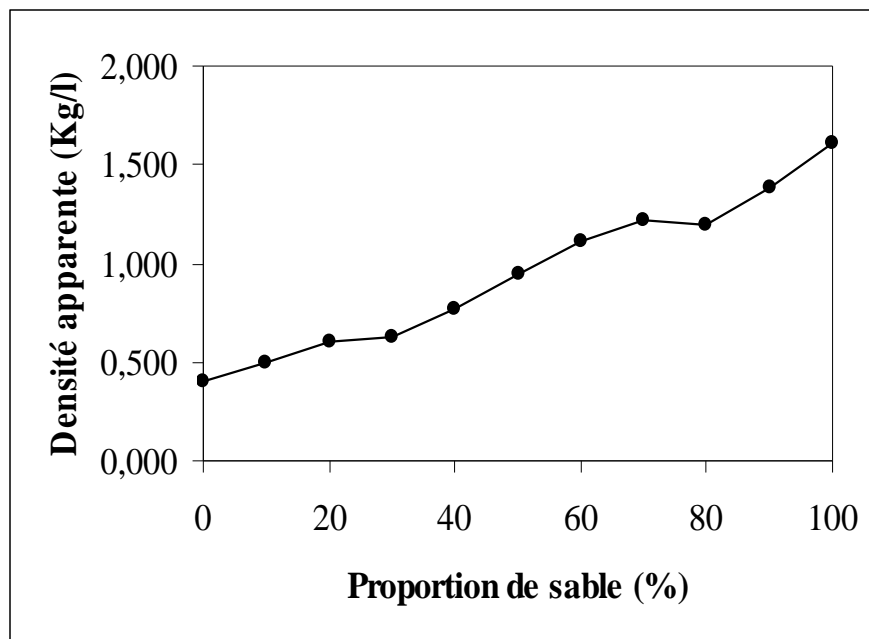
$$\rho_{app} = \frac{m_s}{V_{app}} \quad (28)$$

D'autre part, la densité du solide, porte aussi le nom de la densité spécifique, est définie par le rapport entre la masse du solide et son volume  $V_s$  par la relation suivante :

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad (29)$$

Un calcul de la densité apparente pour différente concentration de sable a été réalisé et présenté sur la figure 20.

On constate qu'une poudre avec 0 % de sable c'est-à-dire 100 % de diatomite possède une densité apparente de 0.4 kg/l, alors qu'une poudre à 100 % sable présente une densité apparente de 1.613 kg/l.



**Figure 20:** Evolution de la densité apparente en fonction de la concentration de sable.

La porosité ( $\theta$ ) d'un milieu est la fraction du volume vide ( $V_V$ ) sur le volume total du milieu, aussi appelé volume apparent. Elle dépend en général de la forme et la taille des particules.

$$D'o\grave{u} : \theta = \frac{V_V}{V_{app}} = \frac{V_{app} - V_S}{V_{app}} = 1 - \frac{V_S}{V_{app}} \quad (30)$$

$$D'apr\grave{e}s \text{ l'\'equation (27) : } V_S = \frac{m_s}{\rho_{eau} \cdot \alpha} \quad (31)$$

$$Donc : \theta = \frac{V_S}{V_{app}} = 1 - \frac{m_s}{\rho_{eau} \cdot V_{App} \cdot \alpha} \quad (32)$$

Tous les r\'esultats de calcul sont report\'es dans le tableau 18.

Les calculs ont port\'es sur :

- Deux \'echantillons de diatomite (2 et 5 g)
- Deux \'echantillons de produit fini (5 et 10 g), qui est le m\'elange de diatomite et sable
- Deux \'echantillons de sable (10 et 30 g).

Les r\'esultats obtenus montre des valeurs constantes de la densit\'e relative qui est de 2,004,  $\rho_s = 2000 \text{ Kg/m}^3$ ,  $\rho_{app} = 400 \text{ Kg/m}^3$  et les  $V_{app}$  pour chaque masse sont \'egales \`a 5 et 12,5ml respectivement avec  $\rho_{eau} = 997,77 \text{ Kg/m}^3$ .

A partir de l'\'equation (32), on d\'eduit que la porosit\'e est en moyenne de :

- 80% pour la diatomite
- 47 % pour le m\'elange Diatomite et sable
- 33 % pour le sable

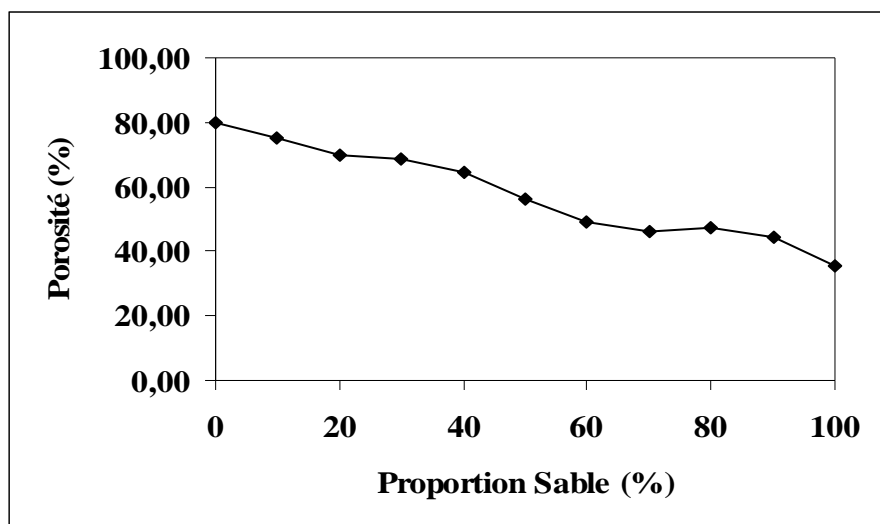
Poudres	Param\`etres mesur\'es				
	$m_s$	$\alpha$	$\rho_{app}$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_s$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\theta$
Diatomite	2	2,004	400	2000	80
	5	2,004	400	2000	80
Produit fini	5	2,281	1190	2272	47,62
	10	2,227	1176	2222	47,06
Sable	10	2,505	1613	2500	35,48
	30	2,405	1670	2400	30,55

**Tableau 18 :** Densit\'e et porosit\'e pour diatomite, sable et produit fini.

L'ajout du sable augmente la densit\'e de la poudre et diminue la porosit\'e, d'o\grave{u} on remarque que la porosit\'e du produit fini a \'et\'e diminue car le sable est moins poreux.

Un calcul de la porosit\'e pour diff\'erente concentration de sable a \'et\'e r\'ealis\'e et pr\'esent\'e sur la figure 21.

On constate qu'une poudre avec 0 % de sable c'est-\`a-dire 100 % de diatomite poss\`ede une porosit\'e de 80 %, alors qu'une poudre \`a 100 % de sable pr\'esente une porosit\'e de 35.48 %.



**Figure 21:** Evolution de la porosité en fonction de la concentration de sable

#### IV.1.5 Surface spécifique :

La surface spécifique de la diatomite (lavée et séchée à  $T=100^{\circ}\text{C}$ ) était estimée, selon la méthode de Sears<sup>[61,62]</sup>, dont en fait l'acidification de 1,5g de diatomite par l'acide chlorhydrique (HCl) dilué jusqu'à un  $\text{pH}= 3 -3,5$ . Chlorure de sodium (30 g) ont été alors additionnés et le volume total de la solution sera égal à 150 ml. La solution a été titrée par l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,10 M et le  $\text{pH}$  doit être contrôlé. Le volume du NaOH (V) requis pour augmenter le  $\text{pH}$  de 4 à 9 a été enregistré. La surface spécifique (S) est estimée par l'équation de Sears comme suit :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 32 V - 25 \quad (33)$$

Les résultats de la méthode de Sears utilisée montrent que le  $\text{pH}$  naturel de la diatomite est un  $\text{pH}$  basique, variant entre 9 et 10. La surface spécifique mesurée pour deux échantillons a été obtenue est de l'ordre de 349 et 487  $\text{m}^2\text{/g}$  pour des  $\text{pH}$  initiales des solutions de diatomite égales à 8,88 et 9,40 respectivement.

L'application de la méthode de Sears sur la poudre d'isolation a donné une valeur de la surface spécifique de l'ordre de 74,2  $\text{m}^2\text{/g}$ .

On remarque une chute brusque de la surface de la diatomite brute par l'ajout du sable, donc on peut constater que la surface spécifique du sable est faible et la poudre d'isolation contient une grande proportion en ce dernier.

#### IV.1.6 Mesure du $\text{pH}$ :

Pour connaître le  $\text{pH}$ , on a utilisé le mode opératoire suivant :

Dans un récipient de 250 ml, on pèse environ 10 g de diatomite puis on verse lentement 100 ml d'eau, qu'on agit manuellement pour mouiller le produit et réaliser une suspension homogène.

On agit de temps en temps manuellement ou à l'aide d'un agitateur magnétique. Après 10 minutes, on laisse reposer la suspension puis on mesure le  $\text{pH}$ .

Les résultats de mesure sont représentés dans le tableau 19:

Proportion : Diatomite / Sable	$\text{pH}$
100/0	9.25

80/20	9.55
60/40	9.54
40/60	9.56
20/80	9.53
0/100	9.7

**Tableau 19** : Résultats de mesure de pH avec différentes proportion diatomite/sable

Les proportions Diatomite / sable, signifient les quantités de diatomite et sable dans le mélange.

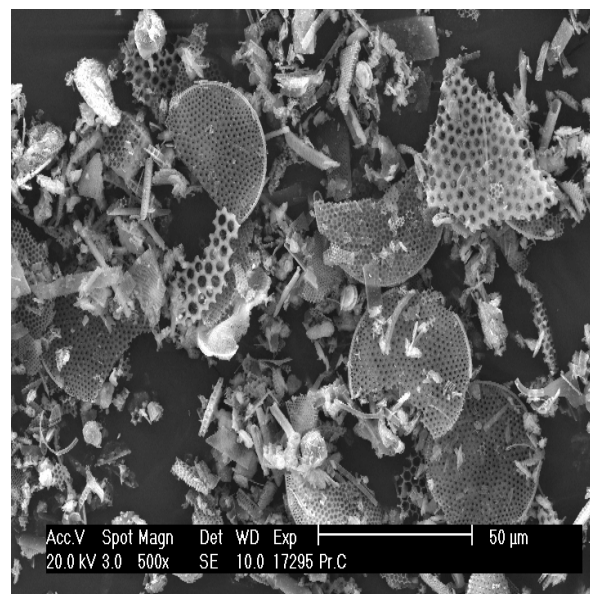
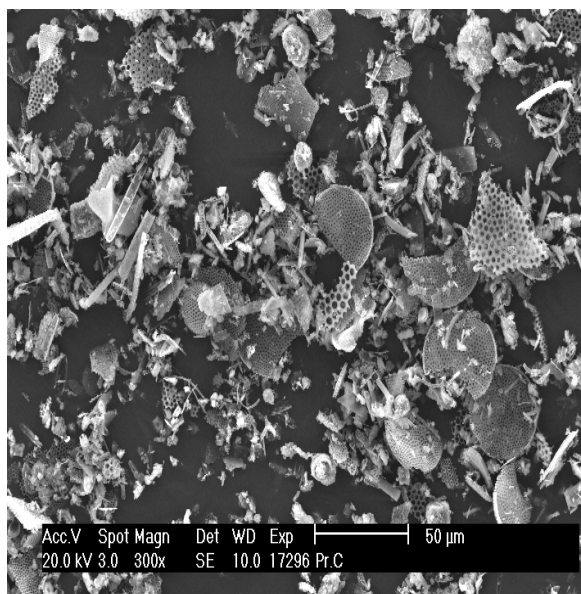
Exemple :

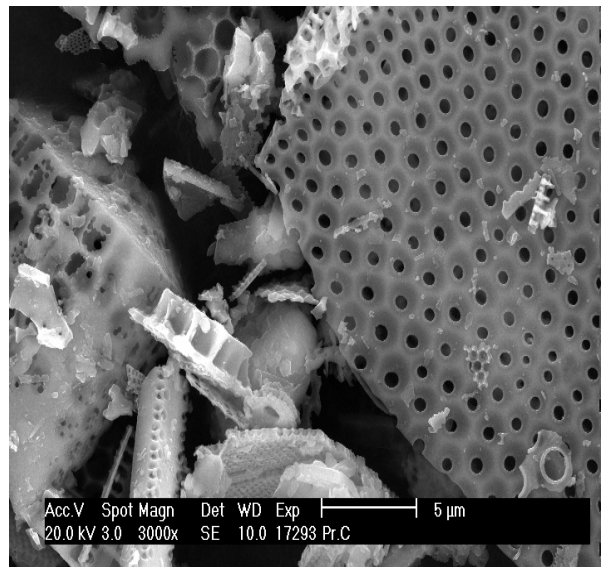
- mélange constitué de diatomite / sable = 100 / 0, (soit 100 % de diatomite et 0 % de sable) donne un pH de 9.25
- mélange constitué de diatomite / sable = 0 / 100 (soit 0 % de diatomite et 100 % de sable), donne un pH de 9.7

#### IV.1.7 Analyse structurale :

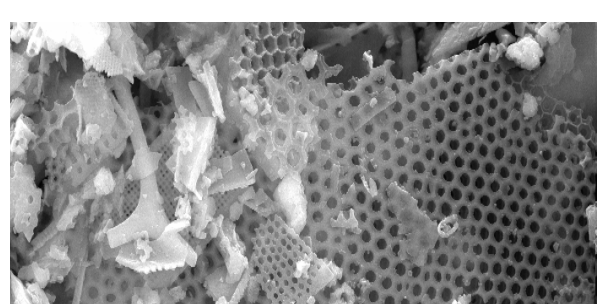
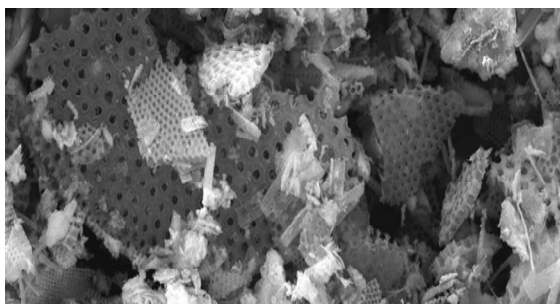
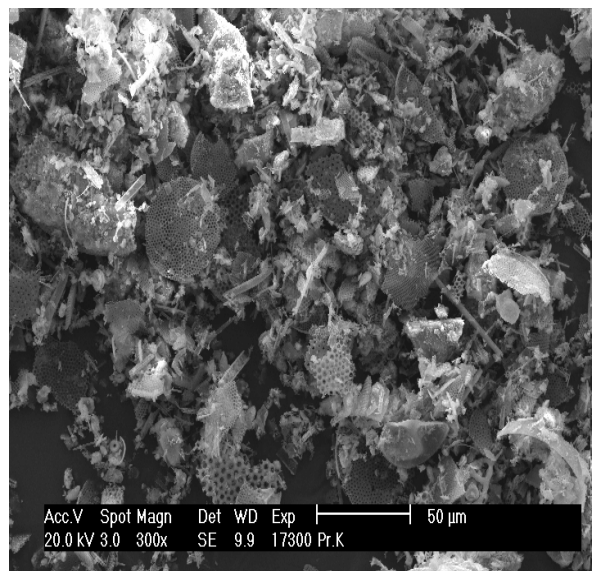
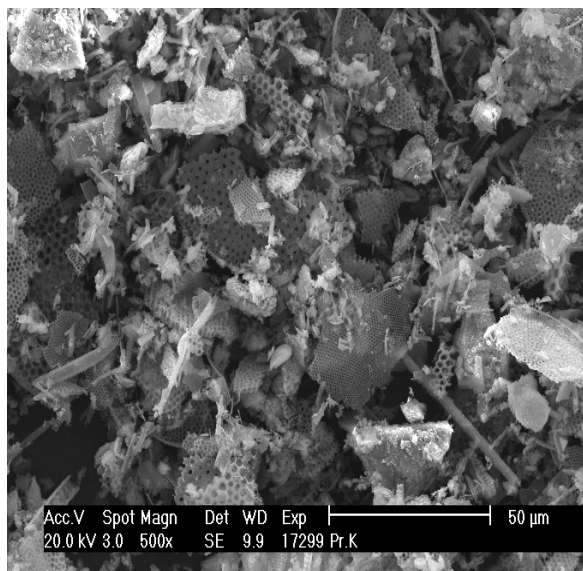
L'analyse microstructurale a été réalisée sur MEB de type Philips XL 30 couplé à un système d'analyse d'image EDAX.

Les observations ont été réalisées avec différents grossissement sur deux échantillons : Diatomite et produit fini (mélange de diatomite et sable). Les résultats sont présentés dans figures 22 pour la diatomite et 23 pour le produit fini.





**Figure 22 :** Observation microstructurale de diatomite avec différent grossissement



**Figure 23 :** Observation microstructurale de produit fini (diatomite et sable) avec différent grossissement.

D'après ces résultats, on observe clairement que la diatomite présente une structure poreuse en forme de nid d'abeille et un produit fini à prédominance de diatomite.

## **IV.2 Analyse thermique :**

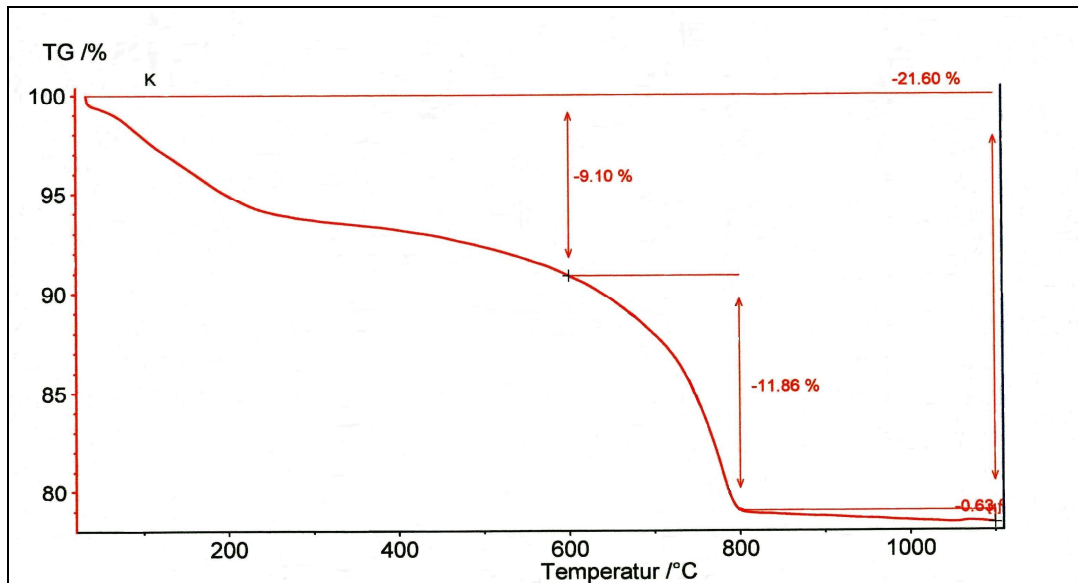
L'analyse enthalpique différentielle et thermogravimétrique ont été réalisées sur un appareil couplé de type STA 409 PC Lux dont les caractéristiques sont:

- Modèle; STA 409 PC Lux (DSC et TG couplés)
- Intervalle de mesure : -120°C à 1400°C
- Vitesse de chauffage : 10 °C/mn
- Résolution : DSC < 1  $\mu$ w  
TG = 2 $\mu$ g
- Atmosphère: inerte et oxydée
- Masse échantillon : 1g à 100 mg
- Creuset : Al

### **IV.2.1 Analyse thermogravimétrique :**

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur deux échantillons : Diatomite (k) et sable (C). D'après les résultats obtenus sur l'échantillon K (diatomite) et présentés dans la figure 24, on observe à différentes températures les pertes de masse suivantes :

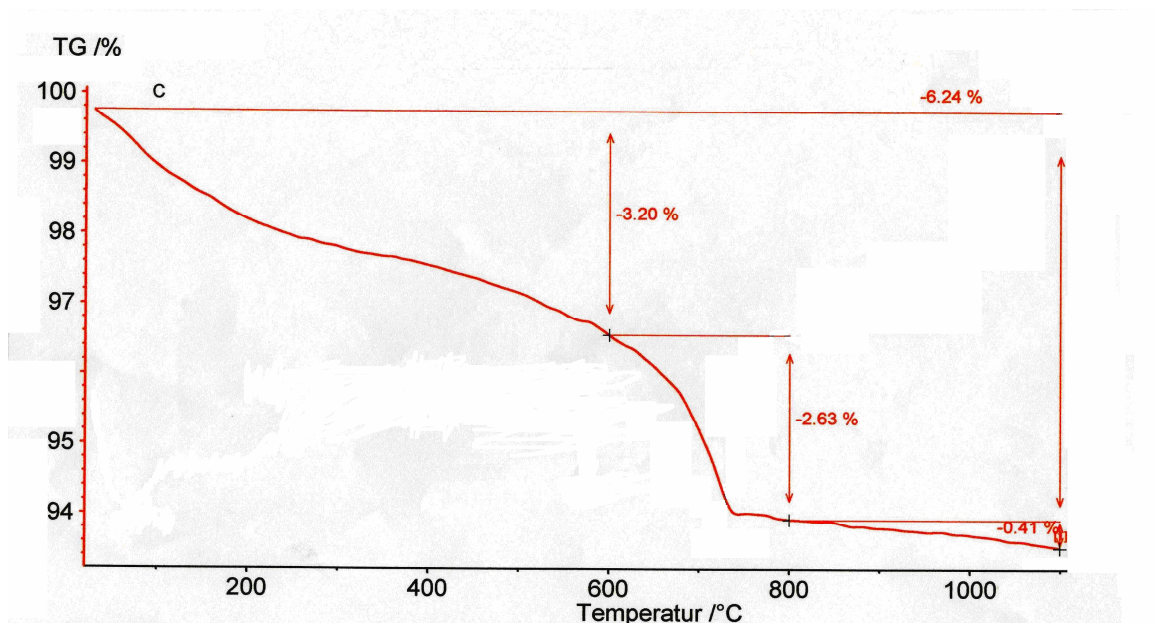
- 9.10 % à 600°C
- 11.86 % à 900°C
- 21.60 % à 1100°C



**Figure 24** : Suivi perte de masse par thermogravimétrie d'échantillon de diatomite.

Pour l'échantillon de sable (C), les pertes de masse sont moindres. Comme présenté dans la figure 25, on observe à différentes températures les pertes de masse suivantes :

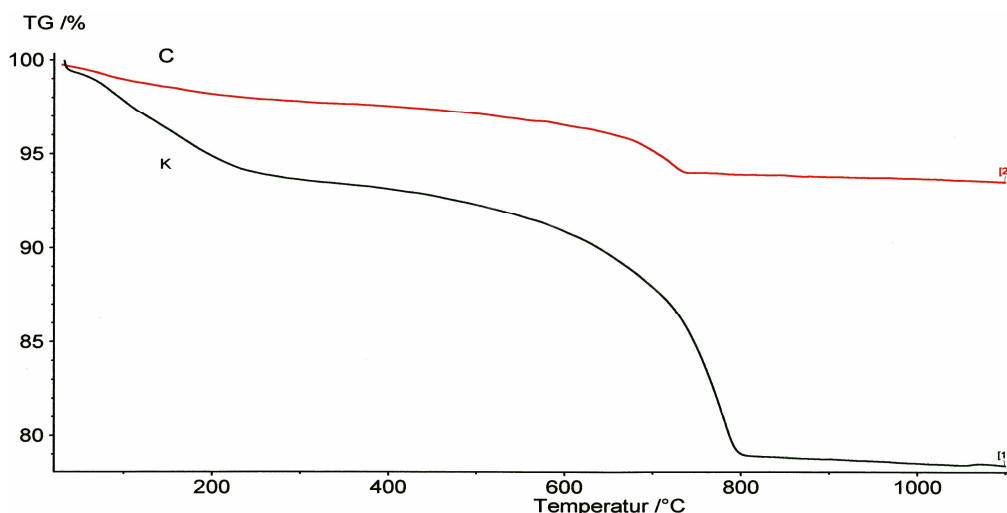
- 3.20 % à 600°C
- 2.63 % à 800°C
- 6.24 % à 1100°C



**Figure 25**: Suivi perte de masse par thermogravimétrie d'échantillon de sable.

Comme présenté sur la figure 26, on voit clairement que la diatomite présente une perte de masse beaucoup plus importante que le sable quartzueux à cause de sa structure poreuse et l'humidité qu'elle contient.





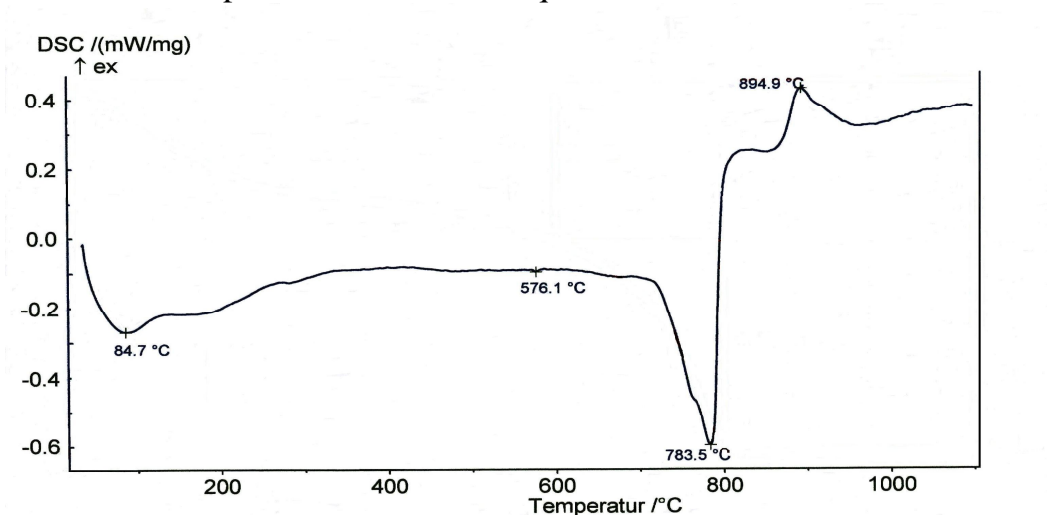
**Figure 26** : Pertes de masse d'échantillon de diatomite et sable à différentes températures

#### IV.2.2 Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) a été réalisée sur deux échantillons : Diatomite (k) et Sable (C).

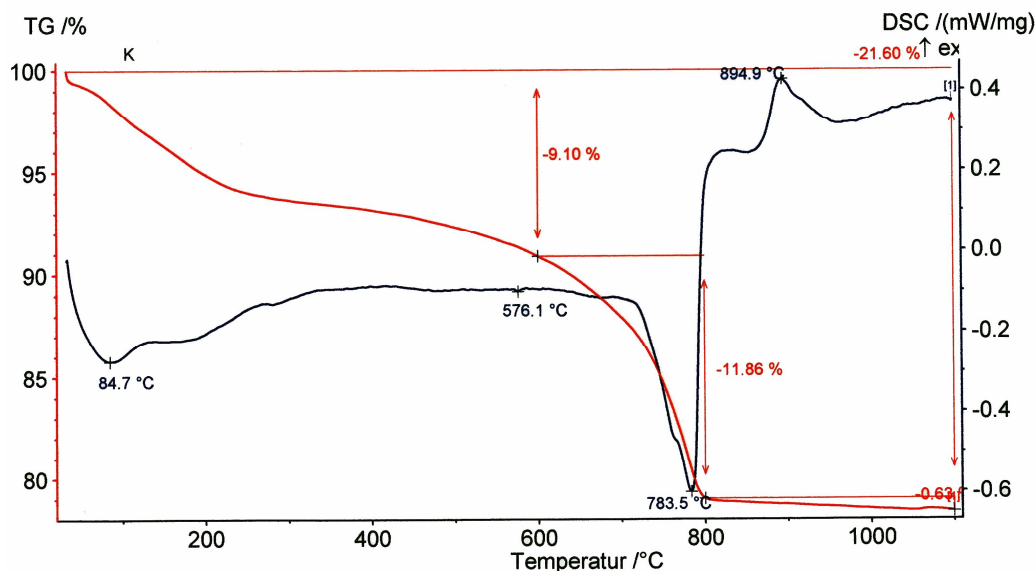
D'après les résultats obtenus sur l'échantillon K (diatomite) et présentés dans la figure 27, on observe à différentes températures, divers pics de transformation:

- A 84.7°C, un pic endothermique, dû principalement au départ de l'eau d'humidité et interfoliaire
- A 783.5°C, un pic endothermique, dû à la déshydroxylation de l'ankérite
- A 850°C, décomposition de la calcite
- A 894.9°C, phénomène exothermique dû à la cristallisation



**Figure 27** : Analyse enthalpique différentielle d'échantillon de diatomite.

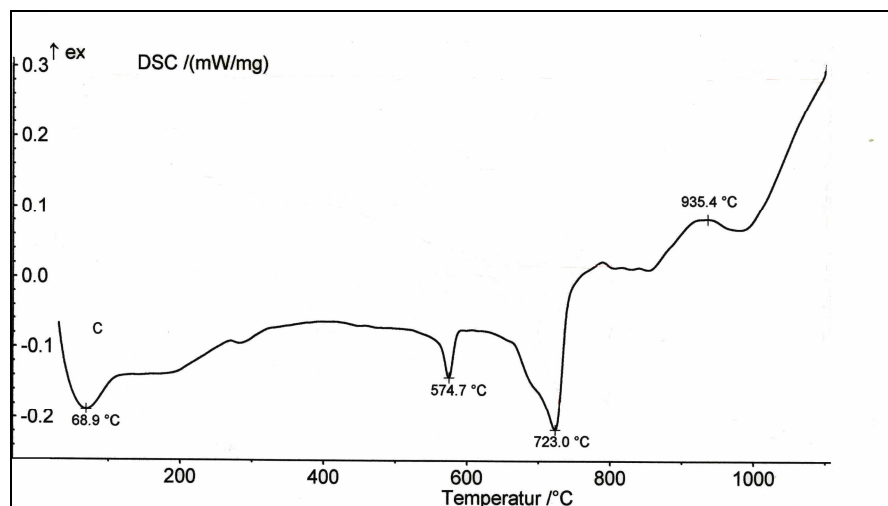
L'analyse DSC couplé avec ATG est présentée sur la figure 28.



**Figure 28** : Analyse couplée DSC / ATG d'échantillon de diatomite.

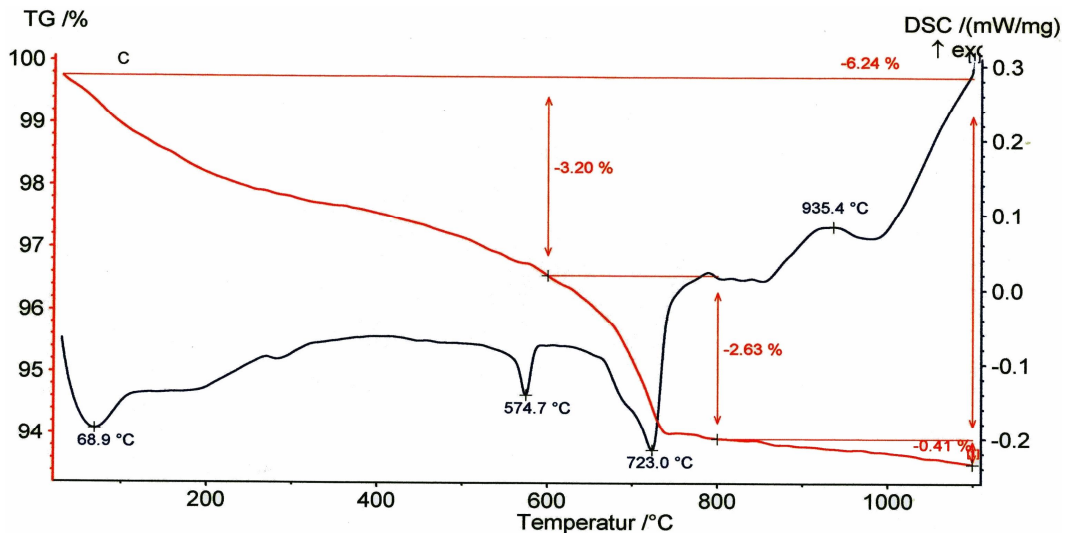
D'après les résultats obtenus sur l'échantillon C (sable) et présentés dans la figure 29, on observe à différentes températures, divers pics de transformation:

- A 68.9°C, un pic endothermique, dû au départ de l'eau d'humidité et interfoliaire
- A 574.7°C, on assiste à une transformation du quartz
- A 723°C, un pic endothermique, dû à la déshydroxylation de l'ankérite
- A 800°C, décomposition de la calcite
- A 935.4°C, phénomène exothermique dû à la cristallisation



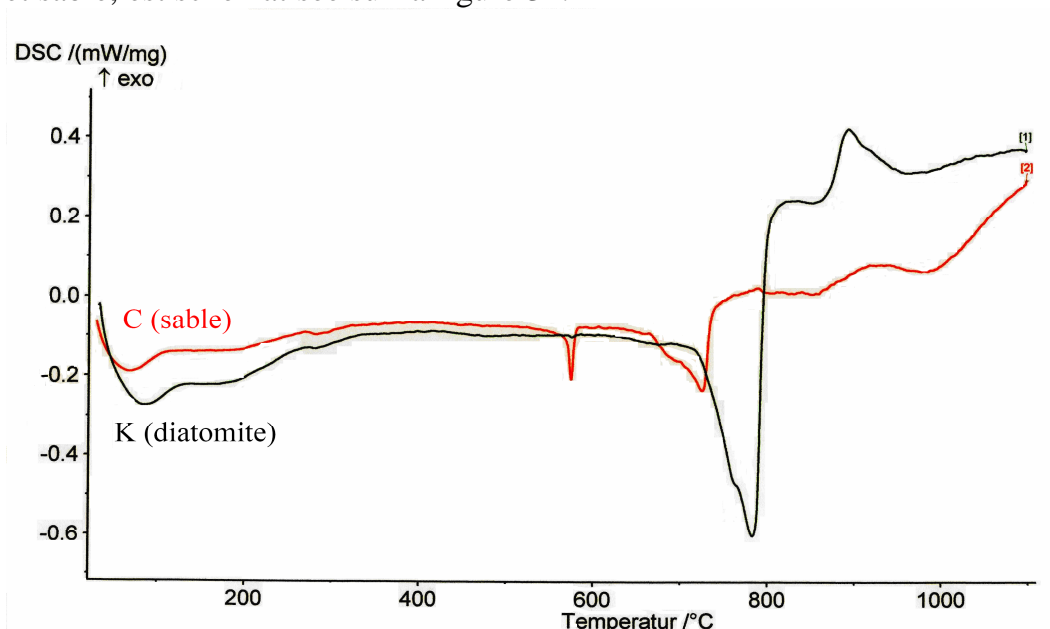
**Figure 29** : Analyse enthalpique différentielle d'échantillon de sable.

L'analyse couplée DSC / ATG est présentée sur la figure 30, et mis en évidence le point de transformation à température 723°C où la perte de masse est la plus importante.



**Figure 30** : Analyse couplée DSC / ATG d'échantillon de sable.

La comparaison du comportement thermique à différentes températures d'échantillon de diatomite et sable, est schématisée sur la figure 31.



**Figure 31** : Comportement thermique de diatomite et sable par analyse DSC.

On constate que le comportement est presque identique à différentes températures mais bien sûr avec un écart assez important lors de la décomposition de la calcite. En plus, il apparaît clairement un pic à 574°C lors du chauffage d'échantillon de sable, chose qui n'apparaît pas dans l'échantillon de diatomite à cause de son caractère amorphe.

#### IV.2.3 Essais expérimentales en aciérie :

Afin de mesurer l'effet d'une addition de poudre thermo protectrice sur la chute de température, des essais ont été réalisés en vraie grandeur à l'aciérie électrique du complexe Mittal Steel Annaba.

Ces essais ont portés sur deux types de poudre :

- Poudre de couverture à base de diatomite
- Poudre d'importation fabriquée par PROSID

Il est à rappeler qu'en aciérie trois types de poudre de couverture sont utilisées :

- Poudre de couverture poche
- Poudre de couverture tundisch
- Poudre de lubrification lingotière

Dans nos essais, on a opté pour la poudre de couverture tundisch dont le rôle attendu est la protection du bain contre l'oxydation et les pertes thermiques.

Le tundisch qui constitue un réservoir pour alimenter continuellement la lingotière en métal liquide, est desservie par les poches à aciers (figure 32).

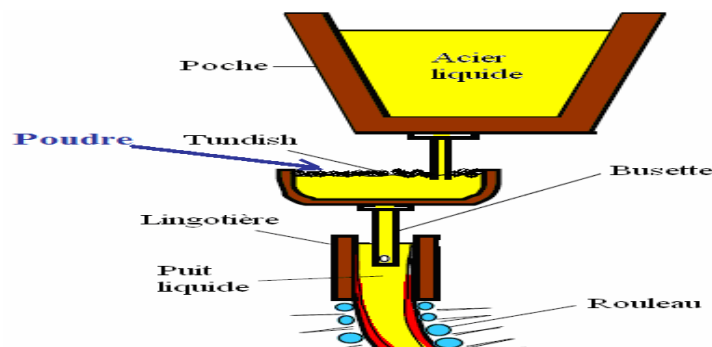


Figure 32 : Principe de coulée continue d'aciers avec additions de poudres de couverture

Comme il a été signalé ci-avant, les essais ont été réalisés avec deux qualités de poudres (poudre à base de diatomite et poudre d'importation).

Le principe consiste à faire une mesure de température du bain durant toute la séquence de coulée dans le tundisch.

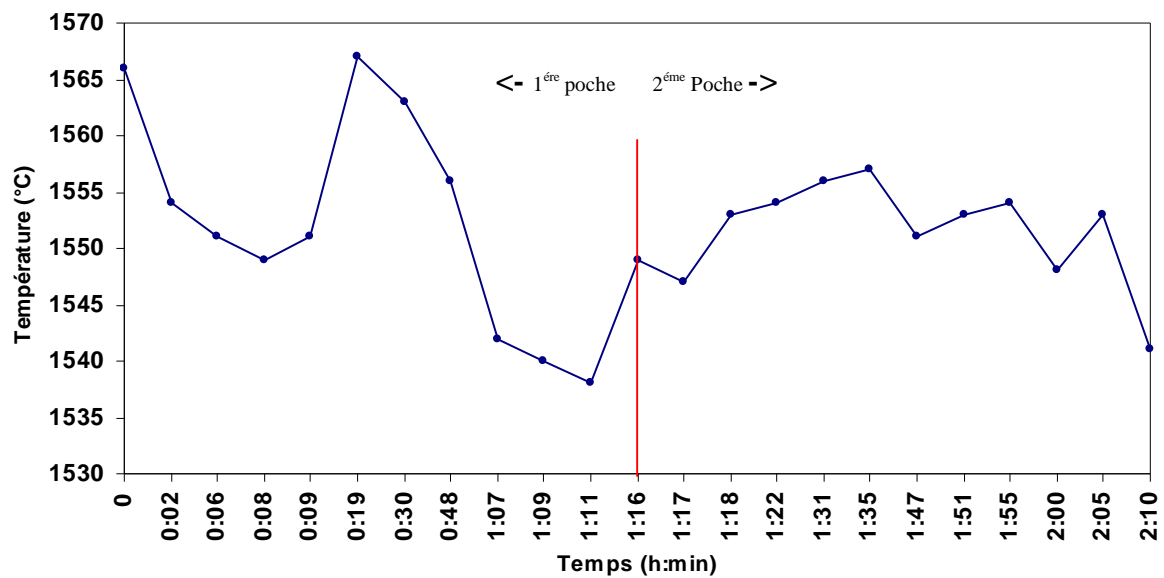
Les résultats obtenus avec la poudre locale (diatomite) sont reportés dans le tableau 20.

T°C(Diatomite)	Séquence	Temps (h : mn)
1566	1 <sup>ère</sup> poche	0
1554	“	00:02
1551	“	00:06
1549	“	00:08
1551	“	00:09
1567	“	00:19
1563	“	00:30
1556	“	00:48
1542	“	01:07
1540	“	01:09
1538	“	01:11
1549	2 <sup>ème</sup> poche	01:16
1547	“	01:17
1553	“	01:18
1554	“	01:22

1556	“	01:31
1557	“	01:35
1551	“	01:47
1553	“	01:51
1554	“	01:55
1548	“	02:00
1553	“	02:05
1541	“	02:10

**Tableau 20** : Résultats de mesure de température dans le tundisch lors de l'utilisation de la diatomite.

L'évolution de la température du bain en fonction du temps de séjour de l'acier en tundisch est reportée dans la figure 33. La ligne rouge indique le début de l'ouverture de la deuxième poche.



**Figure 33** : Evolution de la température d'acier en tundisch avec la diatomite.

Un traitement statistique dont les résultats sont reportés dans le tableau 21, a été réalisé. Ce résultat montre qu'un écart type de 10.1 et 4.5 °C a été obtenu. Cet écart est dans la fourchette d'acceptation, et donc la poudre joue bien son rôle de protection contre les chutes de température.

	1 <sup>ère</sup> poche	2 <sup>ème</sup> poche
<b>Min (°C)</b>	1538	1541
<b>Max (°C)</b>	1567	1557
<b>Moyenne (°C)</b>	1552	1551
<b>Ecart Type</b>	10,1	4,5

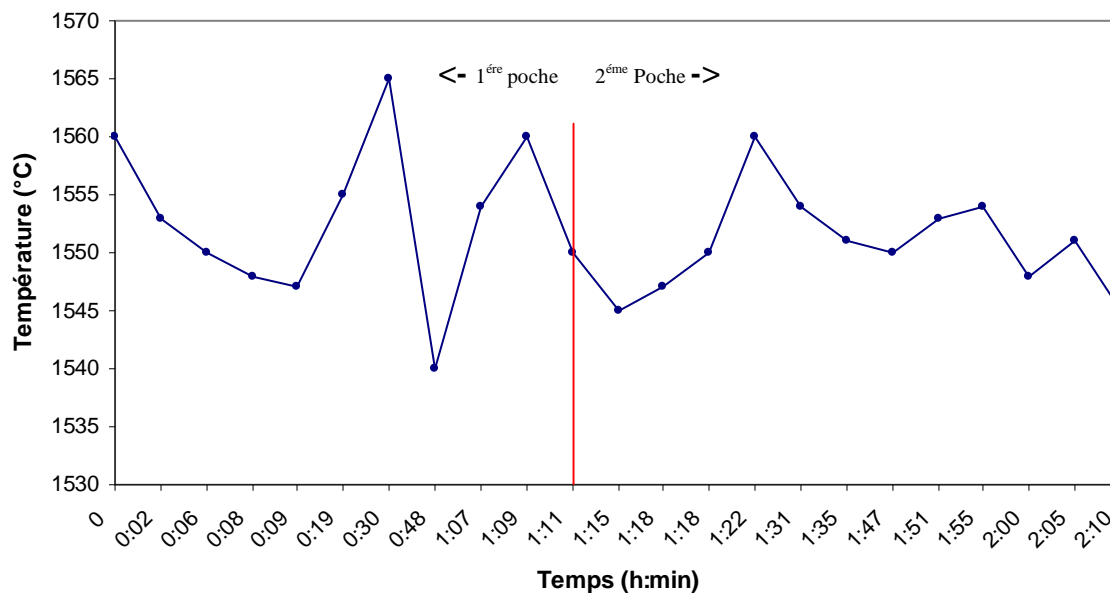
**Tableau 21** : Traitement statistique des résultats de l'essai avec la diatomite

Les résultats obtenus avec la poudre d'importation (Prosid) sont reportés dans le tableau 22.

<b>T°C (Prosid)</b>	<b>Séquence</b>	<b>Temps (h : mn)</b>
1560	<b>1<sup>ère</sup> poche</b>	0
1553		00:02
1550		00:06
1548		00:08
1547		00:09
1555		00:19
1565		00:30
1540		00:48
1554		01:07
1560		01:09
1550		01:11
1545	<b>2<sup>ème</sup> poche</b>	01:15
1547		01:18
1550		01:18
1560		01:22
1554		01:31
1551		01:35
1550		01:47
1553		01:51
1554		01:55
1548		02:00
1551		02:05
1545		02:10

**Tableau 22** : Résultats de mesure de température dans le tundisch lors de l'utilisation de la poudre Prosid (importation).

L'évolution de la température du bain en fonction du temps de séjour de l'acier en tundisch est reportée dans la figure 34. La ligne rouge indique le début de l'ouverture de la deuxième poche.



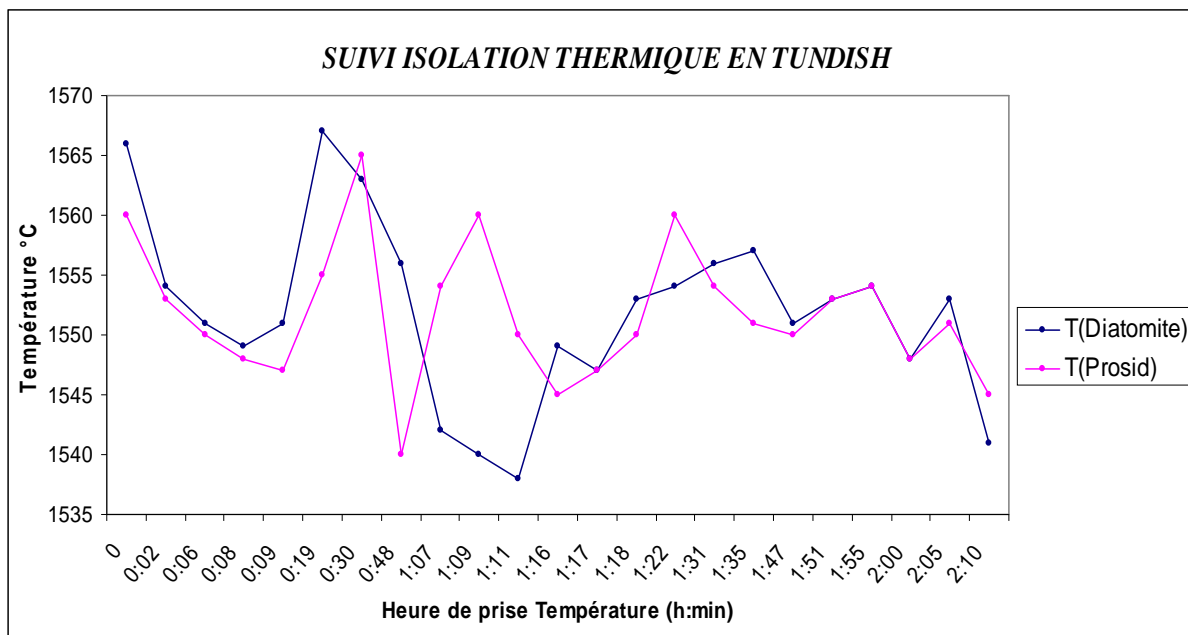
**Figure 34 :** Evolution de la température d’acier en tundisch avec la poudre Prosid.

Un traitement statistique dont les résultats sont reportés dans le tableau 23, a été réalisé. Ce résultat montre qu’un écart type de 7 et 4.3 °C a été obtenu. Cet écart est dans la fourchette d’acceptation, et donc la poudre joue bien son rôle de protection contre les chutes de température. L’erreur obtenue lors de l’essai avec la poudre Prosid est légèrement inférieur à celle de la poudre locale.

	1ère poche	2ème poche
<b>Min (°C)</b>	1540	1545
<b>Max (°C)</b>	1565	1560
<b>Moyenne (°C)</b>	1553	1551
<b>Ecart Type</b>	7	4,3

**Tableau 23 :** Traitement statistique des résultats de l’essai avec la poudre Prosid

L’évolution simultanée de la température lors de l’utilisation de poudre locale et d’importation, est mise en évidence dans le graphique 35.



**Figure 35 :** Evolution de la température dans le tundish lors de l'utilisation de la poudre locale et d'importation.

Comme illustré dans le tableau 24, l'erreur obtenue dans l'utilisation de poudre locale et d'importation est relativement basse. Une erreur de 3.1 et 0.2 °C entre poudre locale et d'importation est négligeable, ce qui prouve que la poudre de diatomite joue pleinement son rôle dans l'isolation thermique des bains d'aciers.

	Diatomite	Prosid	Différence
<b>1<sup>ère</sup> poche / 2<sup>ème</sup> poche</b>			
Min (°C)	1538 / 1541	1540 / 1545	2 / 4
Max (°C)	1567 / 1557	1565 / 1560	2 / 3
Moyenne (°C)	1552 / 1551	1553 / 1551	1 / 0
Ecart Type	10,1 / 4,5	7,0 / 4,3	3,1 / 0,2

**Tableau 24 :** Comparaison des résultats de mesure température obtenus par la poudre locale (diatomite) et importée (Prosid).



**CONCLUSION GENERALE  
ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE :

L'objectif de cette étude consiste à la synthétisation et la caractérisation d'une poudre thermo protectrice à base de matière première assez abondante en Algérie, dénommée « Diatomite ou kieselguhr ».

Cette poudre est utilisée dans divers domaines, particulièrement le filtrage et l'isolation thermique.

Dans notre, on s'intéresse à l'isolation thermique des poches et tundish dans les aciéries. Cette poudre est fabriquée à partir de diatomite et sable, elle est utilisée par les aciéristes pour éviter la chute de température de l'acier.

En aciérie, cette chute de température coûte très chère, parce qu'un retour de l'acier au four pour réchauffage s'impose, ce qui contribue fortement à l'aggravation du prix de revient et la perte de production.

Généralement le maintien de la température de l'acier en poche et tundish est assuré par ajout d'une poudre d'isolation thermique dénommée « poudre de couverture ».

Au niveau du complexe sidérurgique d'El Hadjar, on ignore le comportement thermique de cette poudre. La maîtrise de ce comportement ouvrera les portes à d'autres domaines d'utilisation donc valoriser la matière première locale et la substituer à certains produits d'importation.

Des considérations thermiques indiquent que la conduction est élevée dans les matériaux cristallisés à forte compacité, que l'absence d'une organisation structurale et la présence des inclusions gazeuses sont favorables à l'isolation. Deux matières premières ont constitué la base de ce travail :

- Le sable ayant comme minéraux de base la cristobalite, la calcite, le quartz et la microcline, mais présentant la caractéristique d'une structure ordonnée: Cristallin
- Un matériau amorphe présentant des pores intragranulaires et une nature siliceuse: la diatomite.

La présence de pores dans un matériau céramique entraîne une diminution de sa conductivité thermique. Le matériau s'oppose alors davantage au passage de la chaleur, ces propriétés isolantes sont améliorées.

Les résultats de caractérisation obtenus ont montré que :

- Le spectre d'analyse qualitative et quantitative, obtenu par fluorescence X montre la prédominance de la silice (73,4% pour la diatomite et 93.57% pour le sable) ainsi que les oxydes de Fe, d'Al et de Ca.

- les résultats de mesures de granulométrie par tamisage montrent que plus de 80 % de la masse du produit est formée de grains de 90 à 200 microns

- La diffraction des rayons X réalisée sur la poudre de diatomite a montré un matériau assez amorphe à cause de la présence de l'opale qui est une forme de silice hydratée. On y distingue néanmoins les raies principales de quartz ainsi que celles de la calcite. Par contre pour le sable, on a constaté une structure cristalline.

- Lors de l'observation sur MEB, il apparaît clairement une microstructure poreuse en forme de nid d'abeille pour la diatomite et de densité apparente de  $400 \text{ kg/m}^3$  contre  $1613 \text{ kg/m}^3$  pour le sable.

- Les résultats obtenus sur la porosité montrent que la diatomite présente une porosité importante. Elle est de 80 contre 35 pour le sable.

- l'analyse couplée thermogravimétrique / calorimétrie différentielle (DSC/ATG) réalisée sur un équipement de type NETSCH 409 sur échantillons de diatomite et sable, nous ont donné une bonne approche de l'évolution thermique et massique de l'échantillon en fonction de la température.

Les résultats montrent une perte de masse importante pour la diatomite de l'ordre de 21.6 % contre 6.24 % pour le sable, et les pics de transformation Suivants :

- une perte de masse significative jusqu'à 800 °C
- vers 780 °C, il y a déshydroxylation (départ de l'eau de constitution) de l'ankérite et de la calcite, traduit par un large pic sur le graphe
- vers 850 °C on assiste à un phénomène de décomposition de la calcite
- vers 894.9 °C, on observe un phénomène de cristallisation.

Pour juger du comportement thermique de la poudre de diatomite en aciérie, un essai en vraie grandeur a été réalisé en l'aciérie pour la couverture du bain d'acier liquide en tundish. L'essai a porté sur un échantillon de diatomite et de poudre d'importation (Prosid).

Les pertes de température pour les deux types de poudres sont négligeables, soit un écart type de 3.1 °C pour la diatomite et 0.2 °C pour la poudre Prosid.

Ce résultat confirme bien que la poudre locale à base de diatomite joue bien son rôle dans la protection thermique et

Ce qui confirme bien que la diatomite est un matériau amorphe (constitué principalement de silice amorphe) présentant un cœur poreux, ce qui contribue à diminuer la conductivité thermique augmentant ainsi ses facultés d'isolation thermique. Cette poudre peut être substituée facilement à la poudre d'importation, et ouvre un champ d'action assez large pour d'autres domaines d'utilisation.

Dans cet ensemble, nous espérons avoir apporté une contribution utile pour ce qui est de la caractérisation de la diatomite donc la connaissance de son comportement thermique.

## **PERSPECTIVES :**

En perspective, nous projetons dans un proche avenir équiper une poche à acier d'un enregistreur embarqué pour mesurer la vitesse de refroidissement du bain, et par là interpoler les résultats pour la prédiction de la conductibilité thermique.

Des essais de mesure de l'aptitude à l'étalement de la poudre sont nécessaires.

Les résultats obtenus constituent une plate forme scientifique très intéressante pour entamer l'étude sur la mise au point d'une poudre de lubrification en coulée continue d'aciers qui est très délicate à mettre en oeuvre.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 01./ S. McKay et al.; Continuous casting mould powder evaluation; Ironmaking and Steelmaking, 2002, vol. 29, n°3, pp. 185-190
- 02./ A. W. Cramb and I. Jimbo; Calculation of the interfacial properties of liquid steel –slag systems; Steel research, 60, 1989, n°3-4, pp. 157-165
- 03./ G. A. Bezuidenhout and P. C. Pistorius; Ironmaking and Steelmaking, 2000, vol. 27, N°5, pp. 387-391
- 04./ J. Mancini et al ; Suppression des percées par collage à la coulée continue d'Unimétal-Rehon ; Revue de Métallurgie, N° 8-9, 1986, pp. 623-627
- 05./ T. Nakano et al.; Mold powder technology for continuous casting of aluminium killed Steel ; Transactions ISIJ, vol. 24, 1984, pp. 950-956
- 06./ R. Sato; Powder fluxes for ingot making and continuous casting; Steelmaking Proc., AIME USA, vol. 62, 1979, pp. 48-67
- 07./ K. C. Mills; Mold powders for continuous casting; AISE Steel Foundation, Pittsburg, PA, 2003
- 08./ K. C. Mills; Performance and properties of mould fluxes; Ironmaking and Steelmaking, 2005, vol. 32, N°1, pp. 26-34
- 09./ R. J. Phillips and S. K. Das; Improved a fax mould fluxes for high speed casting with emphasis on special requirements for thin slab casting; 51st ATM - 35<sup>th</sup> NMD of the Indian Institute of Metals at Jamshedpur - 14-17th November, 1997
- 10./ A. J. Moore et al.; An overview for the requirements of continuous casting mould fluxes; Steelmaking Conference Proceedings, 1991, Foseco
- 11./ M. Kawamoto et al.; Design principles of mold powder for high speed continuous casting; ISIJ International, vol. 34, 1994, N° 7, pp. 593-598
- 12./ W. W. Huh and W. G. Jung; Effect of slag composition on reoxidation of aluminium killed steel; ISIJ International, vol. 36, 1996, Supplement, pp. 136-139
- 13./ A. Kiyose et al.; Mathematical modelling of change in composition of mold flux in continuous casting of steels; ISIJ International, vol. 36, 1996, Supplement, pp. 136-139
- 14./ J. A. Kromhout et al.; Physical properties of mould powders for slab casting ; Ironmaking and Steelmaking, 2002, vol. 29, N°3, pp. 191-193
- 15./ A. Chilov; Mass spectrometric study of volatile components in mould powders; Thèse de doctorat, Espoo 2005, TTK-MK-163
- 16./ F. Z. Ji and S. Seetharaman; Experimental studies of viscosities in FeO-MgO-SiO<sub>2</sub> slags; Ironmaking and Steelmaking, 1998, vol. 25, N°4, pp. 309-316
- 17./ B. H. Yoon et al. ; Improvement of steel cleanliness by controlling slag composition; Ironmaking and Steelmaking, 2002, vol. 29, n°3, pp. 215-218
- 18./ S. Akroun et al. ; Brevet Codessid poudre de lingotière ; N°07889 ; 1987
- 19./ S. Akroun et al. ; Brevet Codessid fabrication fondant en remplacement du spath fluor ; N°07887 ; 1986
- 20./ S. Akroun ; Brevet Codessid poudre de lingotière exempte de fluor ; N°07888 ; 1987
- 21./ R. Ferhani et al. ; Brevet Codessid poudre de poche isolation thermique ;

N°07886 ; 1986

- 22./ Royston J. Philips, Mould fluxes and their use in the continuous casting of steel; United States Patent, number 5538070, 23 July 1996
- 23./ Royston J. Philips, Mould fluxes and their use in the continuous casting of steel; United States patent, number 5577549, 26 November 1996.
- 24./ D. Janke et al., Casting flux; United States Patent, number 5782956, 21 July 1998
- 25./ A. Yamauchi et al.; Effect of solidus temperature and crystalline phase of mould flux on heat transfer in continuous casting mould; *Ironmaking and Steelmaking*, 2002, vol. 29, N°3, pp. 203-207
- 26./ S. Sridhar et al.; Powder consumption and melting rates of continuous casting fluxes; *Ironmaking and Steelmaking*, 2002, vol. 29, N°3, pp. 194-198
- 27./ M. Kawamoto et al.; Mould powder consumption of continuous casting operations; *Ironmaking and Steelmaking*, 2002, vol. 29, N°3, pp. 199-202
- 28./ R. Nakkad et al.; Contribution à l'étude morphologique et thermique des diatomites utilisées dans l'isolation; 12<sup>ème</sup> journée internationale de thermique, 15-17 nov. 2005, Tanger Maroc.
- 29./ E. T. Turkdogan; Slags and fluxes for ferrous ladle metallurgy; *Ironmaking and Steelmaking*, 1985, vol. 12, N°2, pp. 64-78
- 30./ Z. I. Morita; Basic studies for steelmaking by physical methods; *ISIJ International* ; Vol. 36, 1996, pp.6-9
- 31./ R. Amri; Influence du temps de traitement thermique sur les différentes propriétés du kieselguhr utilisé dans la filtration; Mémoire de magister, département de métallurgie et génie des matériaux, université de Annaba, 2004
- 32./ Y. Taibi; Influence de la température de traitement sur les propriétés Physico-chimiques du système kieselguhr kaolin; Mémoire de magister, département de Métallurgie et génie des matériaux, université de Annaba, 2001
- 33./ [www.enof-mines.com](http://www.enof-mines.com)
- 34./ Vasconcelos et al ; Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques; *J. of the Eur. Ceram. Soc.* 20, pp201-207, (2000)
- 35./ V. N. N. et al.; Mathematical model to simulate the temperature and composition distribution inside the flux layer of a continuous casting mould; *Scandinavian*
- 36./ M. D. Lanyi and C. J. Rosa; Casting fluxes:Physical properties affecting strand lubrication; *Ironmaking and Steelmaking*, 1982, N°1, pp. 25-31
- 37./ J. A. Kromhout et al.; Melting speed of mould powders:determination and application in casting practice; *Ironmaking and Steelmaking*, 2002, vol. 29, N°4, pp. 303-307
- 38./ K. C. Mills; Mold powders for continuous casting; AISE steel foundation, Pittsburgh, PA, 2003
- 39./ F. Haers ; Application of mould thermal monitoring on the two strand slab cast at Sidmar ; *Ironmaking and Steelmaking*, 1994, Vol. 21, N° 5, pp. 390-397
- 40./ K. C. Mills and S. Sridhar; Viscosities of Ironmaking and Steelmaking slags; *Ironmaking and steelmaking*, 1999, vol. 26, N°4, pp. 262-268
- 41./ M. Palumbo, L. Battezzati ; Thermodynamics and kinetics of metallic amorphous phases in the framework of the CALPHAD approach; *Computer Coupling of phase Diagrams and Thermochemistry* 32 (2008) 295–314.
- 42./ E. Schelgel et al; Microporosity and its use in Highly Efficient Thermal Insulating Materials”, in *Forum of technology*, 76 (8), pp7-10 (1999).
- 43./ A.M.K. Majeda et all; Remediation of wastewater containing heavy metals using

- raw and modified diatomite; Chem-Eng-Journal, 2004.
- 44./ J. M. AUVRAY ; élaboration et caractérisation à haute température de bétons réfractaires à base d'alumine spinelle; thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003
- 45./ S. K. KANDOLO; Elaboration d'éléments de support dans des dispositifs thermoélectrique multicouches, thèse de doctorat à l'université de Limoges, 2005
- 46./ Emmanuel DIVRY ; Contribution à l'étude de la cristallisation des poudres de coulée pour la coulée continue des aciers ; Thèse Université Montréal, département de mathématiques, 2003
- 47./ B. G. Thomas; Study of CC narrow face tapper design-influence of the casting speed and Steel composition; 14<sup>th</sup> IAS steelmaking conference, 2003, Scan Nicolas, Argentina, pp. 87-95
- 48./ S. Peakman; Basics of Rietveld Refinement; MIT, 2007
- 49./ [ww.ing.unitn.it/~maud/](http://ww.ing.unitn.it/~maud/)
- 50./ METTLER TOLEDO ; Informations pour les utilisateurs des systèmes d'analyse thermique ; N° 1, 2005
- 51./ W. Shulle, E. Schlegel; Fundamentals and properties of refractory thermal insulating materials (high-temperature insulating materials), supplement to Inter-ceram vol 40, (7), N° 2.6.3 pp1-12 (1991).
- 52./ S. Akin et al. ; Combination of well log and pore-scale data to predict petrophysical properties of diatomite ; Journal of Petroleum Science and Engineering 60 (2008), pp. 133–149
- 53./ J. W. Cho et al.; Heat transfer across mold flux film in continuous casting of steel; ISIJ International, vol. 38, 1998, N°8
- 54./ N. Pradhan et al; Prediction of slag pool thickness in continuous casting mould; ISIJ International, vol. 39, 1999, N° 8, pp. 804-808
- 55./ V. Seshadri and K. Schwerdtfeger; Rate of oxidation of liquid iron covered with a slag layer; Ironmaking and Steelmaking (Quarterly), 1975, N°1, pp. 560-60
- 56./ Lee, W.D. Kingery; Radiation energy transfer and thermal conductivity of ceramic oxides; J. of the Am. Cer. Soc., 43, (11), pp. 594-607 (1960).
- 57./ D. T. Stone and G. T. Brian, Measurement and modelling of heat transfer across interfacial mold flux layers; Canadian Metallurgical Quarterly, 1999, vol. 38, N° 5, pp. 363-375
- 58./ O. Anton, V. Krasselt; Avantages spécifiques des nouveaux matériaux Microporeux; L'industrie céramique et verrière N°965 pp773-778 (2001).
- 59./ A. Yamauchi; Heat transfer between mold and strand through mol flux film in continuous casting of steel; ISIJ International, vol. 33, 1993, N° 1, pp. 140-147
- 60./ H. Russel; Principles of heat flow; Am. Cer. Soc., 18, 1934, pp1-5.
- 61./ F. Gabryslak; Matériaux; Les Granulats, Chap. 2, 2004
- 62./ G.W.,Sears; Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide; Anal. Chem. 28, 1983.

**ANNEXE**



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE METALLURGIE & GENIE DES MATERIAUX  
LABORATOIRE LMGM



*Conférence Internationale sur la Métallurgie et son impact sur l'Environnement  
Annaba 23-25 Avril 2007*

**ATTESTATION DE PARTICIPATION**

Le président de la conférence cime \_07, atteste que Mr: **Hazem MERADI**  
a présenté une communication en Orale intitulée :

**« CARACTERISATION D'UNE DIATOMITE NATURELLE PAR DSC, ATG ET  
MEB UTILISEE DANS L'ISOLATION THERMIQUE. »**

Avec les co- Auteurs: **L.ATOUI ; M. LAHRECHE.**

**Le Président de la conférence Cime\_07  
Pr. H. Essom**

Conférence Internationale sur  
la métallurgie  
et l'Environnement  
Cime 07 - Université de Annaba  
— 2007 —



TUNISIAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY Tu-MRS  
SOCIETE TUNISIENNE DE PHYSIQUE STP



## ATTESTATION DE PARTICIPATION

Je soussigné Prof. Abdelwaheb CHEIKHROUHOU, Président de l'Association Tunisienne Tu-MRS, atteste par la présente que **Meradi Hazem** a participé aux travaux des XI Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux « JMSM 2008 » organisées par l'Association « Tunisian Materials Research Society: Tu-MRS » du 04 au 08 Novembre 2008 à Mahdia et a présenté une communication par affiche.

Mahdia, le 08 Novembre 2008.



Prof. A. CHEIKHROUHOU  
Président de Tu-MRS

XI Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux JMSM 2008

Monastir, 28/02/2009 \*

## Certification of attendance ICTCIP'09

This is to certify that M. **HAZEM. MERADI** has participated at the INTERNATIONAL CONFERENCE ON THERMOPHYSICAL CHARACTERISATION AND INVERSE PROBLEMS (ICTCIP' 09) from 25 to 27<sup>th</sup> April 2009 and presented a paper entitled:

Caractérisation thermo- physique d'une poudre de diatomite pour une Application pratique

AUTHORS: **HAZEM. MERADI, L. ATOUI, A. BALASKA, S. BOUHOUCHE**

