

RESISTANCE CHIMIQUE DU BASALTE FONDU

Introduction

La résistance chimique (RCH par la suite) du basalte fondu constitue, de même que sa résistance à l'abrasion, sa dureté ou encore sa résistance à la compression, une propriété majeure de ce matériau. Cependant, elle n'a pas été jusqu'alors exploitée pleinement. En effet, les liants utilisés ne présentaient pas une RCH aussi élevée que le basalte, ce qui a restreint l'exploitation du basalte en milieux chimiquement agressifs. Il existe cependant aujourd'hui des matériaux (joints et mortiers) ayant des qualités de résistance similaires à celles du basalte fondu.

Evolution de la RCH en fonction de facteurs non chimiques :

Composition chimique du basalte. La RCH diminue lorsque la proportion des oxydes alcalins, des métaux des terres alcalines (Na_2O , K_2O , CaO) et des oxydes de fer augmente. La RCH augmente en présence d'oxyde de silicium.

Degré et type de cristallisation. La phase vitreuse du basalte présente une RCH moins forte que la phase cristalline. De même, plus la taille des cristaux est élevée, plus la RCH du basalte diminue. Il est donc préférable d'obtenir des cristaux de petite taille.

Composition chimique et cristallisation sont en outre interconnectés. Une quantité trop importante de silice (SiO_2) provoque une faible cristallisation. La proportion de phase vitreuse est alors plus grande. La présence de cristaux de grande taille, comme c'est le cas par exemple de la néphéline ou de la leucite, et une proportion trop petite de la phase vitreuse provoquent une diminution de la RCH et fragilisent les moulages, la tension inter-cristalline étant en effet plus élevée. La RCH est également plus faible en présence d'une proportion élevée d'oxydes facilement solubles.

Par ailleurs, la taille des cristaux et la quantité de la phase vitreuse dépendent également du procédé technologique utilisé. On ne peut obtenir des cristaux de petite taille dans le cas d'une cristallisation primaire de la coulée du basalte. C'est en revanche le cas lors de la deuxième cristallisation du basalte solidifié en phase vitreuse par changement de température.

Traitement de surface utilisé. Le polissage des échantillons donne des valeurs de RCH deux fois plus élevées que celles des échantillons non traités. Ainsi, la RCH devrait croître avec le temps, notamment lors de l'utilisation de tuyaux en basalte : la surface interne des tuyaux sera en effet lissée par le flux du médium agressif, notamment si ce médium a un caractère abrasif.

Il existe, en outre, une différence majeure entre le basalte naturel et le basalte fondu, recristallisé : dans un milieu alcalin (tel que NaOH à 1 %), la perte, à une température de 100 °C, est 1,5 fois plus forte que dans un milieu de d'acide chlorhydrique (HCl à 20.2 %) à une température de 109°C. Dans un milieu de H_2SO_4 à 70%, à une température de 170°C, le basalte naturel se dilue 2,7 fois plus rapidement que le basalte fondu.

Action du temps. Dans la durée, sur environ 7 jours, la dégradation du basalte est due à la dissolution préférentielle des oxydes, éléments étant les plus faciles à dissoudre. Dans le cas d'un test sur des échantillons de basalte fondu, mis en contact avec de l'acide chlorhydrique à 20.2 %, pendant 35 heures et à une température de 109°C, les échantillons testés (petits prismes de 25 x 25 x 10 mm) sont devenus blancs, après dissolution complète des oxydes de fer.

Température. Plus la température augmente, plus la RCH du basalte fondu diminue. La relation est inversement exponentielle. Le basalte fondu, présentant un comportement stable à une température normale, ne résiste plus à partir de 100°C.

Méthodologie des essais et résultats

La plupart des essais réalisés sur la RCH du basalte fondu ont été effectués selon la norme ON 701807, décrivant les méthodes de mesure des propriétés physiques et chimiques du basalte fondu. Cette norme n'est plus en vigueur aujourd'hui. Les échantillons testés présentaient des dimensions de 25 x 25 x 10 mm. La RCH est testée en mesurant la perte de masse de basalte en fonction du milieu (HCl, H₂SO₄, NaOH+Na₂CO₃), en conditions déterminées. Elle est exprimée en g/m².jour. A cette norme était également associée la norme ON 711010 – Basalte fondu, permettant de déterminer les pertes massiques en fonction des facteurs cités précédemment. Cette norme n'est également plus en vigueur à l'heure actuelle.

A l'heure actuelle, les deux normes en vigueur sont la norme CSN EN 993-16 – Détermination de la résistance aux effets de l'acide sulfurique – et la norme CSN 725122 – Détermination de la résistance aux effets de l'hydroxyde de sodium. Aussi, tous les essais ont été effectués selon ces nouvelles normes selon la méthodologie suivante.

Des échantillons de 20 g de débris de basalte, de dimension comprise entre 0.63 mm et 0.8 mm, sont utilisés. Ces débris sont plongés dans de l'acide sulfurique à 70 % et soumis à une température de 170°C pendant une durée de 6 heures. Il s'agit ensuite de laisser refroidir l'échantillon et l'acide, puis de laver l'échantillon à l'eau jusqu'à disparition complète des ions sulfates. Une fois sec, l'échantillon est pesé. Le résultat est exprimé en pourcentage de masse perdue par rapport à l'échantillon d'origine.

La même méthodologie est suivie pour les autres agents au contact desquels la RCH du basalte est testée. Les résultats obtenus sont donc comparables. La comparaison entre les résultats obtenus selon la norme EN 993-16 et ceux obtenus selon la norme ON 701807 n'est en revanche possible que d'un point de vue qualitatif. La surface retenue selon la méthode actuelle étant beaucoup plus grande, les pertes sont également plus fortes.

Le tableau suivant fournit les valeurs obtenues en fonction des principaux agents. A l'exception du chlorure de sodium, du permanganate de potassium et du carbonate de sodium, les autres solutions chlorhydriques n'ont pas été testées. De même, sont absents de ce tableau les solvants polaires et semi-polaires (alcools aliphatiques et cétones, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, hydrocarbures aliphatiques bas, esters etc.), au contact desquels le basalte fondu reste inerte. Cela est également valable pour les produits issus du pétrole, les huiles, ainsi que pour les différents produits d'alimentation et pour les produits transformés comme les jus de fruits, les moûts, la bière, le vin etc. Concernant les produits

alimentaires acides, contenant essentiellement des acides hydriques, on peut noter que malgré la faible solubilité du basalte fondu, le contact peut provoquer, à long terme, des effets néfastes sur les propriétés organo-liantes de ces produits stockés. Cependant, une utilisation de ce type est, en pratique, peu probable.

Agent	Concentration en %	Température en °C	Perte en % de masse
Eau distillée	-	100	0.18
Eau de mer	-	100	0.2
Chlorure de sodium	25 ¹	104.5	0.07
Permanganate de potassium	1 ²	100	0.11
Carbure de sodium	10	101	0.39
Hydroxyde de sodium	1	20	0.11
Hydroxyde de sodium	1	100	1.5
Hydroxyde de sodium	5.6 ³	101	1.58
Hydroxyde de sodium	17.4 ⁴	20	0.18
Hydroxyde de sodium	17.4 ⁴	103.5	3.25
Acide acétique	8	100	1.22
Acide lactique	10	100.5	5.05
Acide oxalique	10	100	5.5
Acide citrique	10	20	0.23
Acide citrique	10	101	8.87
Acide perchlorique	0.15	100	0.6
Acide perchlorique	0.95 ⁶	100	3.5
Acide perchlorique	9.5 ⁷	20	0.42
Acide perchlorique	9.5 ⁷	101.5	5,94
Acide phosphorique	5	20	0.46
Acide phosphorique	5	100	9.82
Acide phosphorique	85	20	0.3
Acide nitrique	10	20	0.59
Acide nitrique	10	102	10.8
Acide nitrique	50	20	0.43
Acide nitrique	50	114	10.7
Acide sulfurique	10	20	0.76
Acide sulfurique	10	101.5	12.3
Acide sulfurique	70	20	0.26
Acide sulfurique	70	170	8.7
Acide chlorhydrique	5	101	11.7
Acide chlorhydrique	20.2 ⁸	20	0.78
Acide chlorhydrique	20.2 ⁸	108	21.9
Acide fluorhydrique	5	20	37.4
Acide fluorhydrique	5	101	99.9

Notes:

1 – correspondant à une concentration de	300	g/l
2 – //	10	g/l
3 – //	1	M
4 – //	200	g/l
5 – //	0.01	M
6 – //	0.1	M
7 – //	1	M
8 – mélange azéotropique avec le point d'ébullition au maximum		

Discussion

- 1) Le basalte fondu résiste généralement mieux aux alcalis qu'aux milieux acides. Les solutions neutres et les solvants, pour un pH allant de 2 (0.01 HClO₄) à un pH 14 (1 M KOH), n'ont qu'un effet minime sur le basalte fondu, même à ébullition. La quantité de matière perdue croît avec l'augmentation de l'acidité. Dans le cas du HClO₄ avec une concentration de 1 M, la perte de masse est proche de 6 %.
- 2) Lors de l'utilisation d'acides inorganiques plus concentrés, il n'y a pas de différence notable en termes de pertes de masse de basalte. Avec des concentrations élevées, on peut même obtenir des pertes réduites, en particulier avec l'acide sulfurique. On n'observe cependant pas de différence majeure entre les acides nitriques, sulfuriques et phosphoriques. Sans surprise, l'action de l'acide chlorhydrique se révèle la plus efficace : le basalte fondu est entièrement dissout en 6 jours, même à froid.
- 3) Les acides créant des complexes avec certains oxydes (de fer), ils ont une influence notable sur la dissolution du basalte. Ceci est nettement visible dans le cas des acides organiques (acide acétique, acide lactique, acide oxalique, acide citrique) et à des températures élevées.
- 4) Comme il a déjà été mentionné plus haut, on observe, au sein d'un même milieu, une grande différence entre la perte du basalte fondu à ébullition et la perte à froid. Cette différence peut varier selon un facteur exponentiel allant de 2.6 à 3.6. Les coefficients les plus petits sont observés pour les hydroxydes, et les plus grands pour les acides. L'écart le plus grand apparaît pour l'acide chlorhydrique à 20.2 %.

Conclusions

D'un point de vue général, concernant la résistance chimique du basalte fondu, on peut conclure que :

- Le basalte est inutilisable au contact de l'acide fluorhydrique.
- L'acide chlorhydrique constitue le deuxième agent le plus agressif sur le basalte.
- Dans un milieu combinant une forte concentration en acide et une température élevée, l'utilisation du basalte n'est pas recommandée.

- A hautes températures, la mise en contact du basalte fondu avec de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique, nécessite de la prudence, notamment dans le cas de faibles concentrations. Il en est de même avec l'acide fluorhydrique, et éventuellement avec l'acide perchlorique, moins couramment utilisé.

- Les hydroxydes inorganiques et les composés présentant une réaction alcaline sont beaucoup moins agressifs vis-à-vis du basalte fondu, quelle que soit la concentration utilisée ou la température. Cela est également valable pour les solutions des sels inorganiques, qui n'ont aucun effet sur le basalte fondu.

- Les composés organiques n'ont aucun effet sur le basalte fondu. Cela est également valable pour des mélanges de composés organiques, des produits issus du pétrole, des solvants, etc. Il est cependant nécessaire d'être prudent lors de l'utilisation d'acides organiques. Ces acides créent en effet des complexes avec le fer, tels que l'acide oxalique, mais également l'acide lactique et l'acide citrique, ce dernier provoquant une perte plus élevée qu'en présence d'acide sulfurique concentré à 70 %. Dans les cas qui viennent d'être cités, des réactions chimiques toxiques peuvent avoir lieu. La prudence s'impose également lors de certaines réactions organiques, telles que la nitration ou la chloration, pour lesquelles une forte acidité ajoutée à une température élevée peut provoquer des dommages.

- Le basalte fondu est inerte en présence d'eau et d'eau de mer, en présence d'eaux résiduelles et d'eaux d'écoulement, de bains de lavage, etc. En vertu du caractère hygiénique du matériau, il est également possible de l'utiliser en contact permanent avec l'eau potable. Enfin, il résiste à des conditions météorologiques dégradées.

- Le contact à long terme avec des produits alimentaires comportant de l'acide citrique, et éventuellement d'autres acides hydratés (jus de fruit, limonade, substances de suc, vin etc.) peut provoquer une coloration des solutions claires, éventuellement des changements de goût, provoqués par l'extraction du fer présent, même en très faible quantité.

- La résistance du basalte fondu peut être fortement réduite en présence d'une combinaison de milieux agressifs, ayant éventuellement un effet abrasif, et des changements rapides de température. Dans ce cas, il est recommandé de pratiquer des tests en laboratoire.

Pour finir, la résistance chimique du basalte fondu a été comparée à celle d'autres matériaux :

- Les matériaux métalliques, comme la fonte, l'acier allié et l'acier non allié, ne sont pas utilisables en présence d'acides inorganiques. Ces matériaux peuvent également être endommagés par les acides organiques.

- Les matériaux à base d'alumine et d'alumine-oxyde de zirconium résistent mieux aux acides inorganiques que le basalte fondu. En présence d'hydroxydes inorganiques, ils présentent un comportement similaire à celui du basalte fondu.

- Le carbure de silicium présente également une résistance très forte aux acides inorganiques concentrés. Les hydroxydes inorganiques ont sur cette céramique un effet corrosif, notamment s'il s'agit d'un milieu oxydant.
- Le verre (Simax), ayant une forte résistance chimique, offre également un comportement similaire face aux acides inorganiques. Au contact d'une solution d'hydroxydes alcalins, il est en revanche deux fois moins résistant que le basalte fondu.
- Le comportement des matériaux à base de ciment contenant les agents ayant une forte résistance à l'abrasion, dépendra de sa composition. Un liant de ciment classique sera peu résistant à un milieu acide.

On constate donc que le basalte fondu offre une résistance chimique plus importante que celle des matériaux métalliques et des matériaux à base de ciment. Seuls les matériaux en alumine et en alumine-oxyde de zirconium, le verre chimiquement résistant et le carbure de silicium présentent, en milieux acides, une résistance plus élevée que le basalte fondu. Enfin, en présence de solutions alcalines, la résistance chimique du basalte fondu dépasse celle de tous les autres matériaux cités ci-dessus.