



HAL
open science

Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium

Abdellatif El Bakkali

► **To cite this version:**

Abdellatif El Bakkali. Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium. Autre. Université d'Orléans, 2009. Français. NNT : 2009ORLE2040 . tel-00476725

HAL Id: tel-00476725

<https://theses.hal.science/tel-00476725>

Submitted on 27 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

THÈSE présentée par :
Abdellatif EL BAKKALI

soutenue le : **16 novembre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : **Sciences des matériaux**

Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium

THÈSE dirigée par :

Catherine BESSADA
Jacques POIRIER

Directrice de recherche, CNRS - Orléans
Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Pierre STEINMETZ
Pierre TAXIL

Professeur, Université Nancy
Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

JURY:

Anne LERICHE

Professeur, Université de Valenciennes
et du Hainaut Cambrésis (*Présidente du jury*)

Catherine BESSADA
Didier LOMBARD
Jacques POIRIER
Pierre STEINMETZ
Pierre TAXIL

Directrice de recherche, CNRS - Orléans
Ingénieur expert, Groupe Rio Tinto Alcan
Professeur, Université d'Orléans
Professeur, Université de Nancy
Professeur, Université Paul Sabatier - Toulouse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire CEMHTI, « Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation » du CNRS à Orléans.

Je tiens dans un premier temps à remercier Messieurs Guy MATZEN et Dominique MASSIOT, directeurs successifs du CEMHTI, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

C'est bien sûr à Mme. Catherine BESSADA, Directrice de recherche au CEMHTI, ma directrice de thèse que je souhaite présenter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir encadré et guidé durant mon stage de master et ma thèse. Je la remercie infiniment pour sa présence, son aide et sa patience. Je ne saurais trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.

Mes vifs remerciements à M. Jacques POIRIER, Professeur à l'université d'Orléans, mon co-directeur de thèse pour ses précieux conseils et ses encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je le remercie pour m'avoir fait profiter de son expertise dans le domaine de la corrosion des réfractaires.

J'exprime toute ma gratitude à M. Pierre STEINMETZ, Professeur à l'université de Nancy et M. Pierre TAXIL, Professeur à l'université de Toulouse de me faire l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse. Merci également à Mme. Anne LERICHE d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Ce travail de thèse résulte d'une collaboration forte avec le groupe Rio Tinto Alcan, qui a fourni les matériaux réfractaires de l'étude. Je voudrais exprimer ma gratitude à Mme. Véronique LAURENT, responsable de l'unité EMRA au Centre de Recherche de Voreppe (CRV), et à l'ensemble de son équipe, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Mes vifs remerciements à M. Didier LOMBARD, ingénieur expert au Laboratoire de Recherche des Fabrications (LRF - Rio Tinto Alcan), pour son aide, ses conseils et ses critiques lors de nos nombreuses discussions et réunions, et pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Rachelle OMNEE, pour son aide et sa participation active à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements à Aydar Rakhmatullin, qui m'a aidé pour faire mes premiers pas dans le 'monde' de la RMN, et pour ses multiples réparations de la sonde RMN haute température.

Je souhaite également remercier Emanuel VERON pour la réalisation des analyses DRX et ESEM, et pour son amabilité et sa disponibilité, et à Sandra ORY pour la réalisation des analyses DSC.

J'adresse également un grand merci à Pierre CHAMELOT et à Laurent MASSOT du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) à Toulouse, pour tous leurs conseils notamment pour notre four de corrosion.

Un grand merci aux personnes de l'atelier de Mécanique du CEMHTI : Eric LABRUDE et Philippe MELIN pour la réalisation des creusets BN et pour leur aide dans la conception du dispositif de corrosion.

Merci à tous ceux qui ont répondu à mes questions, qui m'ont filé un coup de main ou qui simplement ont partagé quelques moments de rigolade....

Un salut amical à tous mes collègues et amis : Vincent, Olivier, Haruaki, Anne-Laure, Michael, Franck, Pierre, Laetitia, Laura, Marina, Valérie, François, Francis, Thierry, ...et les autres, pour leur bonne humeur, les discussions et les divers échanges.

Mes profondes pensées vont à mes proches, plus particulièrement à Cherifa, Fatiha, Haj, Lakhdar et à ma famille : Assia, Baba, Fayda, Hafida, Hamada, Malika, Najat, Rajae...pour le soutien moral et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportés. Une grande pensée à mon père Abdessalam et à ma mère Cherifa qui ne sont plus avec nous. Un grand merci aussi à Christina et Arnaud pour leur soutien et leur amitié.

Enfin, mes derniers remerciements vont à Fatna, qui partage ma vie depuis presque douze ans maintenant (et qui par conséquent, arrive encore à me supporter depuis) et qui n'a cessé de m'encourager et me soutenir pendant toutes ces années !

A ma petite Lina qui illumine ma vie...

Introduction générale.....	1
Problématique industrielle.....	4
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Electrolyse de l'aluminium et propriétés du bain électrolytique.....	10
I.1.1. Electrolyse de l'aluminium selon le procédé Hall-Héroult.....	10
I.1.2. Caractéristiques du bain électrolytique.....	14
I.2. Généralités sur les réfractaires	19
I.2.1. Réfractaires.....	19
I.2.1.1. Définition.....	19
I.2.1.2. Conception et constituants.....	19
I.2.1.3. Sollicitations des réfractaires.....	21
I.2.1.4. Corrosion des réfractaires.....	23
I.2.2. Réfractaires façonnés à base de carbure de silicium.....	23
I.2.2.1. Carbure de silicium à liant β -SiC	24
I.2.2.2. Carbure de silicium à liant silico-alumineux	25
I.2.2.3. Carbure de silicium à liant SiAlON	25
I.2.2.4. Carbure de silicium à liant oxynitride de silicium.....	25
I.2.2.5. Carbure de silicium à liant nitrure de silicium	25
I.2.3. Réfractaires SiC à liant Si_3N_4	26
I.2.3.1. Caractéristiques du SiC lié Si_3N_4	26
I.2.3.2. Le carbure de silicium.....	27
I.2.3.3. Le nitrure de silicium.....	30
I.3. Dégradation des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse.....	32
I.3.1. Echantillons industriels « post-mortem ».....	33
I.3.2. Echantillons corrodés en laboratoire.....	37
I.3.3. Oxydation des réfractaires SiC- Si_3N_4	42

I.3.4. Dissolution de la silice dans les bains cryolithiques.....	44
I.4. Conclusion.....	45
Références bibliographiques.....	46
Chapitre II : Techniques expérimentales	
II.1. Introduction.....	52
II.2. Démarche scientifique.....	52
II.2.1. Dispositif expérimental.....	54
II.2.2. Protocole expérimental.....	56
II.2.3. Préparation des échantillons.....	57
II.3. Méthodes de caractérisation.....	59
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	59
II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (MEBE ou ESEM pour Environmental Scanning Electronic Microscopy).....	62
II.3.2.1. Principe et généralités sur la microscopie électronique à balayage.....	62
II.3.2.2. Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (ESEM).....	65
II.3.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	67
II.3.3.1. Quelques notions sur les principales interactions en RMN.....	68
II.3.3.2. RMN haute résolution solide : Rotation à l'Angle Magique.....	70
II.3.3.3. Acquisition du signal en RMN.....	72
II.3.3.4. RMN à haute température.....	73
II.3.3.5. Préparations des échantillons.....	75
II.3.3.6. Conditions expérimentales.....	76
II.3.3.7. RMN de produits de références.....	77
II.3.4. Analyse Enthalpimétrique Différentielle (DSC).....	84
II.3.5. Porosimétrie au mercure.....	85
Références bibliographiques.....	86
Chapitre III : Etude de la corrosion : de l'échelle industrielle à l'échelle du laboratoire	

III.1. Introduction.....	89
III.2. Caractérisation du matériau étudié.....	89
III.2.1. Caractérisation par diffraction X.....	89
III.2.1. Porosimétrie au mercure.....	89
III.2.3. Caractérisation microstructurale par ESEM.....	90
III.2.4. RMN MAS de ²⁹ Si.....	92
III.3. Etude des échantillons traités à l'échelle industrielle.....	93
III.3.1. Etude post-mortem d'une dalle SiC-Si ₃ N ₄ (R-100).....	94
III.3.1.1. Aspects macroscopiques.....	94
III.3.1.2. Aspects microscopiques et structuraux.....	94
III.3.1.3. Discussion et conclusion.....	109
III.3.2. Etude post-mortem d'une dalle SiC-Si ₃ N ₄ (R-40).....	114
III.3.2.1. Aspects macroscopiques.....	114
III.3.2.2. Aspects microscopiques et structuraux.....	115
III.3.2.3. Discussion et conclusion.....	122
III.4. Etude de la corrosion à l'échelle du laboratoire.....	123
III.4.1. Corrosion par les bains modèles.....	123
III.4.1.1. Composition des bains modèles et protocole expérimental.....	123
III.4.1.2. Aspects macroscopiques.....	124
III.4.1.3. Aspects microscopiques et structuraux.....	125
III.4.2. Essai avec ajout d'aluminium métallique.....	131
III.4.2.1. Introduction.....	131
III.4.2.2. Aspect macroscopique.....	131
III.4.2.3. Aspects microscopiques et structuraux.....	132
III.4.2.4. Conclusion.....	135
III.4.3. Corrosion par un bain industriel avec et sans pré-oxydation	136
III.4.3.1. Protocole expérimental.....	136
III.4.3.2. Résultats et discussion.....	137

III.4.3.3. Conclusion.....	145
III.5. Corrosion à l'échelle semi-industrielle.....	146
III.5.1. Protocole expérimental et préparation des échantillons.....	146
III.5.2. Aspects macroscopiques.....	147
III.5.3. Aspects microscopiques et structuraux	148
III.5.3.1. Effet de l'oxydation	148
III.5.3.2. Effet de la corrosion dans une cellule d'électrolyse industrielle	150
III.5.4. Conclusion.....	156
Références bibliographiques.....	156
Chapitre IV : Etude de la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques	
IV. 1. Introduction	159
IV. 2. Préparation des échantillons.....	159
IV. 3. Résultats expérimentaux.....	159
IV.3.1. Dissolution de la silice dans la cryolithe.....	159
IV.3.1.1. Analyse DSC.....	159
IV.3.1.2. Etude par RMN haute température.....	162
IV.3.1.3. Caractérisations des échantillons solidifiés.....	165
IV.3.2. Etude de la dissolution de la silice dans le système cryolithe-alumine.....	169
IV.3.2.1. Etude par RMN haute température.....	169
IV.3.2.2. Caractérisations des échantillons solidifiés.....	171
IV.3.3. Dissolution de la silice dans un bain de composition industrielle.....	173
IV.3.3.1. Etudes par RMN à haute température	173
IV.3.3.2. Caractérisations des échantillons solidifiés.....	175
IV.3.4. Conclusion.....	176
Références bibliographiques.....	176
Conclusion générale.....	178

Introduction générale

L'aluminium comme la plupart des métaux, n'existe pas à l'état pur dans la nature, mais sous forme d'oxydes et de silicates. La technique industrielle utilisée actuellement pour l'élaborer est le procédé dit de Hall-Héroult. Dans ce procédé, l'aluminium est fabriqué en phase liquide dans une cuve à électrolyse par réduction de l'alumine dissoute dans un bain électrolytique qui contient essentiellement de la cryolithe Na_3AlF_6 , et différents additifs fluorés (AlF_3 , CaF_2 , LiF ...).

Les parois latérales des cuves d'électrolyse sont revêtues par des briques réfractaires, dites « dalles de bordure », à base de carbure de silicium SiC lié par du nitrure de silicium Si_3N_4 . Ces dalles, qui déterminent en grande partie la durée de vie de la cuve d'électrolyse, sont soumises, d'un côté à la corrosion par le bain électrolytique et par l'aluminium liquide et, de l'autre côté, à l'oxydation par l'air ambiant.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans une démarche industrielle plus globale, dans le cadre d'un projet de recherche regroupant plusieurs laboratoires et industriels, axée sur l'augmentation de la durée de vie des cuves d'électrolyse de l'aluminium. Cette amélioration ne peut être menée sans connaître les différents mécanismes physico-chimiques existant entre le bain électrolytique et les dalles de bordures.

L'objectif de cette thèse a été de contribuer à évaluer la résistance chimique au bain cryolithique de matériaux à base de carbure de Silicium ($\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$), utilisés en tant que dalle de bordure dans les cellules d'électrolyse, et de décrire les différents mécanismes thermo-chimiques qui sont responsables de la corrosion de ces dalles de bordures.

Ce travail se présente en quatre grands chapitres :

Le premier chapitre expose les éléments fondamentaux de l'électrolyse de l'aluminium en incluant les propriétés du bain électrolytique. Une synthèse exhaustive de la littérature sur la corrosion des réfractaires, constituant les « dalles de bordures », est aussi présentée.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental développé au laboratoire ainsi qu'un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre étude.

Le troisième chapitre, porte sur l'étude expérimentale réalisée sur des dalles usées « post-mortem » provenant de cuves industrielles, ainsi que des échantillons traités à l'échelle du laboratoire. Dans cette partie nous présentons aussi l'effet de l'oxydation sur la vitesse de corrosion et les résultats de caractérisation des barreaux réfractaires qui ont subi une corrosion à l'échelle industrielle.

Le quatrième et dernier chapitre présente une étude in-situ de la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques par résonance magnétique nucléaire (RMN) haute température, couplée à une étude par analyse thermique.

Enfin, des conclusions viendront dresser le bilan des travaux réalisés et nous proposerons des perspectives pour la continuité de cette étude pour une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion des réfractaires SiC-Si₃N₄ dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium.

Problématique industrielle

Rio Tinto Alcan est le premier producteur mondial d'aluminium. Sa production s'élève à près de 4.3 millions de tonnes/années, ce qui présente plus que 12% de la production mondiale.

Les propriétés de l'aluminium en font un matériau de choix pour de nombreuses applications. Pour cette raison, la demande en aluminium a été en croissance constante jusqu'à l'année 2008. La production a toutefois décliné en 2009 d'environ 10% à cause de la crise économique mondiale actuelle.

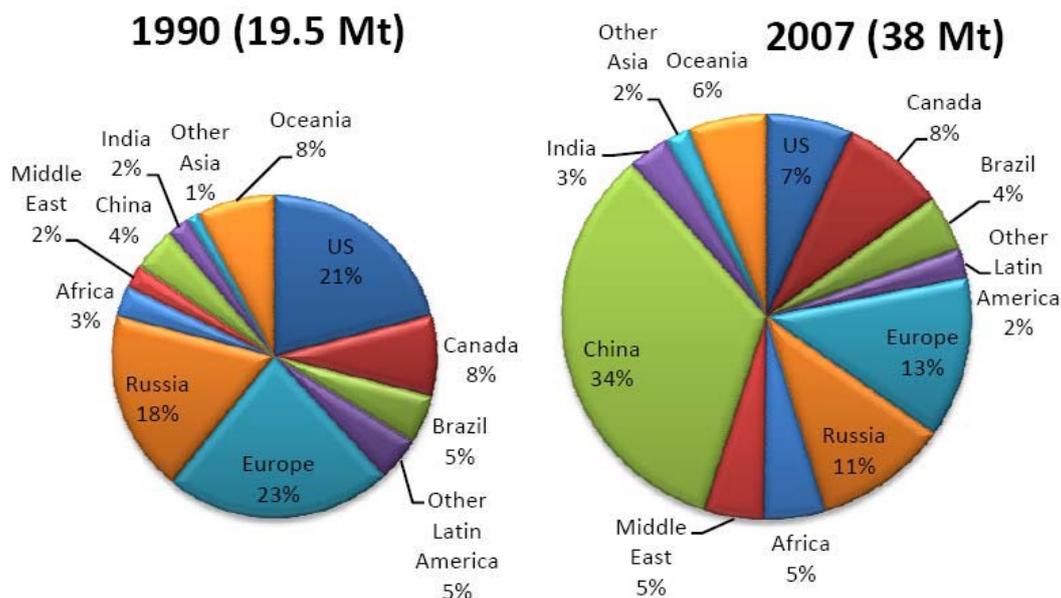


Figure 1. La production de l'aluminium primaire en 1990 et en 2007, répartie selon la zone géographique des pays producteurs [1]

Cependant, dans de nombreuses applications, l'aluminium entre en compétition avec d'autres matériaux, tel l'acier dans le domaine automobile ou les matières plastiques dans celui de l'emballage. Pour faire face à cette compétition, il est primordial pour les producteurs d'aluminium de contrôler les coûts de production de l'aluminium de manière à ce que le prix du métal reste toujours compétitif face aux autres matériaux.

Or la réduction de l'aluminium par voie électrochimique est l'un des procédés industriels à grande échelle les plus énergivores. L'énergie électrique nécessaire à l'électrolyse représente près de la moitié des coûts de production de l'aluminium. Pour réduire ces coûts, il faut donc travailler à augmenter le rendement des cellules d'électrolyse, tout en limitant le voltage des cuves et en augmentant leur durée de vie.

Théoriquement, 5.56MWh sont requis pour produire une tonne d'aluminium à 1000°C. Cependant, l'énergie consommée est d'environ 13.56MWh par tonne, du fait d'une dissipation de l'énergie par effet Joule (*fig. 2*).

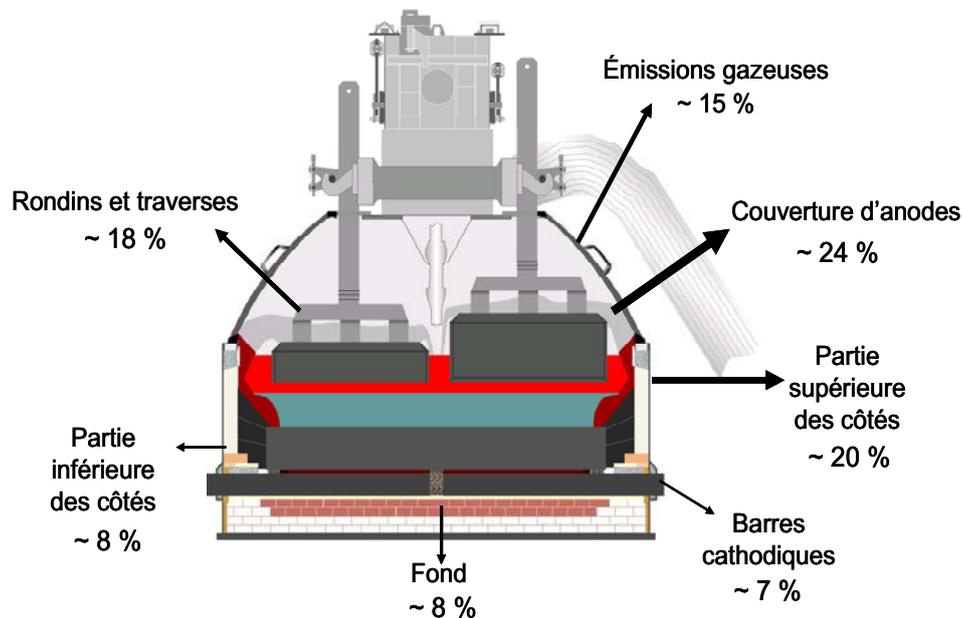


Figure 2. Répartition des pertes thermiques dans une cuve d'électrolyse de l'aluminium [2]

Les dissipations d'énergie sur les bordures représentent 25 à 35 % de l'énergie totale dissipée par la cuve. La récupération de cette énergie dissipée permettra de réduire de façon significative le coût énergétique du procédé d'électrolyse de l'aluminium et rentre dans une stratégie de maîtrise de l'énergie et de l'environnement.

De plus, des technologies du futur ciblant la réduction de consommation en énergie et la réduction des émissions de gaz à effet de serre nécessiteront toutes une isolation thermique accrue des côtés de la cuve, induisant systématiquement l'absence de talus (bain solidifié déposé sur les parois internes de la dalle). La compatibilité des dalles de bordures avec un fonctionnement sans talus constitue donc un des verrous principaux à l'amélioration de la technologie de l'électrolyse de l'aluminium en termes de productivité des installations, de consommation énergétique, de conditions de travail (gaz, poussières, goudrons, chaleur) et de réduction de l'impact sur l'environnement.

A l'état actuel, le talus a un rôle primordial de tampon thermique qui permet de limiter la dégradation des matériaux actuels de bordure. Toutefois, la perte du talus peut survenir dans

certaines conditions de fonctionnement et, plus particulièrement, lors d'une surchauffe de la cuve à la suite, par exemple, d'un effet d'anode. La fusion du bain s'accompagne alors de l'augmentation du flux thermique par les côtés de la cuve. Des excursions en opérations sans talus sont cependant attractives dans une stratégie de modulation de puissance électrique.

A cette fin, l'un des axes majeurs en recherche et développement mené par l'industrie de l'aluminium concerne directement l'amélioration de la tenue en service des briques dites « dalles de bordure » qui constituent le revêtement réfractaire des parois latérales des cuves utilisées dans le procédé Hall-Héroult, avec comme objectif un fonctionnement continu sans talus.

En effet, la durée de vie de la cuve d'électrolyse est en grande partie déterminée par la tenue des matériaux qui constituent ses parois, que ce soit les dalles de bordure en carbure de silicium sur les côtés de la cuve ou la sole cathodique en carbone.

En résumé, le matériau de dalle actuel, ne répond au cahier des charges que dans la limite d'une durée de vie moyenne des cuves de 5 ans dans les technologies modernes. Dans le contexte d'une amélioration continue de la technologie existante et de la mise sur le marché de nouvelles technologies ciblant la réduction de la consommation d'énergie et celle des émissions de gaz à effet de serre, l'augmentation de la stabilité de la dalle de bordure devient incontournable. L'objectif pour les années à venir serait de prolonger cette durée de vie au moins jusqu'à sept ans, grâce à une amélioration de la résistance à la corrosion des matériaux mis en œuvre.

Pendant l'électrolyse, ces dalles qui sont, dans les technologies récentes des briques réfractaires, en carbure de silicium lié par du nitrure de silicium, sont sujet à de nombreuses contraintes thermo-chimiques et thermophysiques qui produisent une dégradation de leurs propriétés et par la suite peuvent éventuellement causer l'arrêt de la cuve. Une meilleure compréhension de ces phénomènes physico-chimiques est donc requise pour arriver à augmenter la durée de vie d'une cuve d'électrolyse.

Le projet ASFODEL, dont ce travail de thèse fait partie, s'inscrit dans une démarche de collaboration forte entre laboratoires de recherche publiques : Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (SPCTS à Limoges), Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI à Orléans), et centres industriels : Rio Tinto Alcan et Bodycote (PME située à Ambazac) dans le but commun de lever des verrous technologiques tout en améliorant les connaissances fondamentales des matériaux concernés.

Le programme a pour objectifs, d'une part, d'accroître les performances et la résistance globale à la corrosion de ces dalles, d'autre part, de développer l'utilisation de la dalle de bordure ayant la fonction supplémentaire d'échangeur thermique de façon à récupérer l'énergie dissipée par les côtés. En ce qui concerne le premier objectif, deux types de solutions seront explorés : le dépôt sur les faces exposées de couches de protection anti-corrosion et l'amélioration du matériau constitutif de la dalle (phase intergranulaire résistante, frittage complètement dense...). En ce qui concerne la récupération d'énergie, le concept est fondé sur le développement d'un échangeur thermique à base de SiC pour récupérer la chaleur dissipée par les côtés de la cuve d'électrolyse d'aluminium.

Notre contribution dans ce projet est d'étudier la corrosion des réfractaires SiC-Si₃N₄, constituant les dalles de bordure dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium.

La démarche inclut :

- La caractérisation des dalles industrielles usagées « post mortem » afin d'identifier les phases et les composés présents dans les réfractaires corrodés dans les conditions industrielles et de confronter les résultats aux réactions décrites dans la bibliographie.
- La simulation d'essais de corrosion à l'échelle du laboratoire, avec la mise au point d'un dispositif, permettant de simuler à l'échelle du laboratoire la corrosion des matériaux réfractaires dans des conditions représentatives de celles rencontrées industriellement.
- L'approche « microscopique » in situ des interactions thermochimiques entre le bain et la céramique par une étude in situ par Résonance Magnétique Nucléaire à Haute Température de la dissolution de la silice dans le bain.

1. The International Aluminium Institute, <http://www.world-aluminium.org>

2. A.-P. Lamaze (Rio Tinto Alcan), Ecole Sels fondus à Haute Température, 2008, Aussois

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Electrolyse de l'aluminium et propriétés du bain électrolytique

I.1.1. Electrolyse de l'aluminium selon le procédé Hall-Héroult

L'aluminium comme la plupart des métaux, n'existe pas à l'état pur dans la nature, mais sous forme d'oxydes et de silicates. La technique industrielle utilisée actuellement pour le fabriquer est la méthode mise au point indépendamment par Paul Héroult et Charles Hall en 1886. Dans le procédé Hall-Héroult, l'aluminium est fabriqué en phase liquide dans une cuve à électrolyse par réduction de l'alumine (Al_2O_3 , obtenue à partir de la bauxite) dissoute dans un bain électrolytique. La figure I-1 présente un schéma d'une cellule d'électrolyse dans une technologie nouvelle.

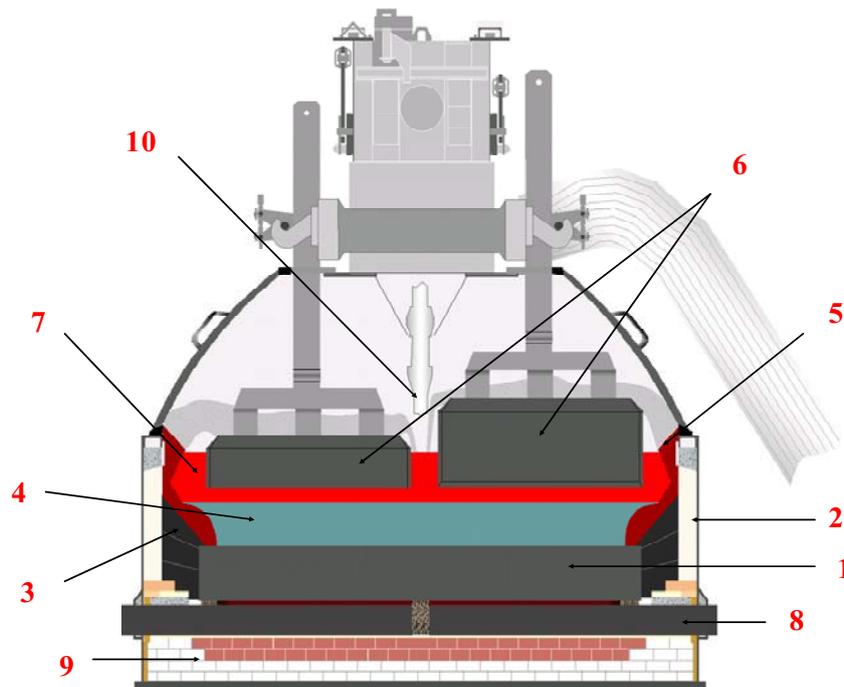


Figure I-1. Schéma d'une cuve d'électrolyse: 1) : Cathode, 2) : Dalle de bordure, 3) : Pâte de brasque, 4) : Aluminium fondu, 5) : Talus « bain solidifié », 6) : Anodes, 7) : bain électrolytique fondu, 8) : Barre cathodique, 9) : Briques réfractaires, 10) : Piqueur doseur d'alumine [1]

La cuve est constituée de :

- **les anodes** : elles sont préparées principalement par cuisson à 1100°C d'un mélange de coke de pétrole broyé et de brai de houille, malaxé à 160°C et mis en forme par pressage ou vibrocompactage. Ces anodes alimentent la cuve en courant électrique et fournissent le

carbone nécessaire à l'électrolyse. La durée de vie de chacune d'entre elles est de 24 jours environ.

- **le bain électrolytique** : il contient majoritairement de la cryolithe (Na_3AlF_6) solvant pour l'alumine. La teneur en alumine est environ 5% de la masse du bain. La cryolithe fond à 1010°C , mais l'ajout d'additifs tels que AlF_3 et CaF_2 permet d'abaisser le point de fusion jusqu'à 960°C . Le mélange est alors conducteur ($\sigma \sim 2,2 \text{ S/cm}$), d'une viscosité proche de celle de l'eau, et sa densité est de l'ordre de $\rho_{\text{cry}} = 2100 \text{ kg/m}^3$. Le bain n'est quasiment pas consommé durant l'électrolyse. [2,3]

L'effet Joule du courant alimentant la cuve permet de maintenir ce dernier à une température comprise entre 940°C et 970°C .

Typiquement, la composition massique d'un bain industriel est : 80.3% Na_3AlF_6 , 11.7% AlF_3 , 5 % CaF_2 et 3 % Al_2O_3 .

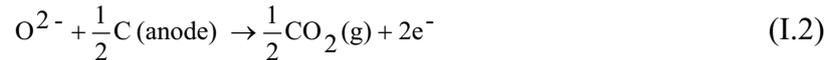
- **l'aluminium fondu** : c'est un fluide visqueux incompressible très homogène de masse volumique de l'ordre de $\rho_{\text{Al}} = 2400 \text{ kg/m}^3$ supérieure à celle du bain : le métal formé, plus lourd, se dépose au fond de la cuve d'électrolyse.
- **la cathode** : elle est placée au fond du creuset de la cuve d'électrolyse. Elle est constituée de blocs de carbone (*fig. I-1. N°1*) dans lesquels sont scellées des barres en acier (*fig. I-1. N°8*) destinées à collecter le courant électrique, et de pâte de brasque (*fig. I-1. N°3*) qui assure l'étanchéité du creuset vis-à-vis des liquides.
- **Les dalles de bordure** : ce sont des blocs réfractaires utilisés pour le garnissage des parois de la cuve. Ils sont en contact avec le bain électrolytique et avec l'aluminium liquide. Dans les cuves de technologie récente et à haut ampérage, ces dalles sont en carbure de silicium lié par du nitrure de silicium. A cause du gradient thermique sur les bords de la cuve, une couche de bain solidifié ou « talus » se forme sur les réfractaires de bordure ce qui permet de limiter leurs dégradations par l'environnement de la cuve. Historiquement, les dalles de bordures ont été en carbone mais elles ont été progressivement remplacées par du carbure de silicium avec l'augmentation d'intensité des cuves qui a induit de problèmes d'oxydation des produits carbonés.

La hauteur du bain est voisine de 20 cm. Les anodes sont partiellement immergées dans le bain, sur environ 15 cm. A l'interface bain/anodes se produit un dégagement gazeux de dioxyde de carbone. L'aluminium est produit 5 cm plus bas, à l'interface bain/métal.

La réaction électrochimique globale dans la cellule d'électrolyse peut s'écrire :



A l'anode, la réaction suivante conduit à la formation de CO_2 :



La réaction cathodique menant à la réduction de l'aluminium peut être écrite de manière simplifiée comme :



Les niveaux de bain et de métal sont d'environ 15 à 20 cm et 10 à 15 cm respectivement. La distance interpolaire (distance anode-cathode) est de 4 à 5cm. Le voltage d'une cuve en opération est de l'ordre de 4 à 5 V.

La conductivité électrique de l'aluminium fondu étant très élevée (3.105 S/cm), l'interface entre les deux fluides (interface bain/métal) joue, d'un point de vue électrochimique, le rôle de la cathode. C'est donc à ce niveau qu'est produit l'aluminium.

Les cuves modernes sont constituées d'une vingtaine d'anodes soumises à une densité de courant de 0,8 A/cm².

Une cuve de 300 000 ampères (AP30), qui fait environ un mètre de haut, quatre de large et quatorze de long, produit aux alentours de 850 tonnes d'aluminium par an. Avec deux séries de cent cuves, une usine peut produire 170 000 tonnes d'aluminium par an.



Figure I-2. Photo d'une série de cuves AP30 vues de côté (Rio Tinto Alcan)

L'injection de l'alumine dans les cuves se fait automatiquement et de façon à peu près continue (environ 2kg par minute). Deux opérations essentielles s'effectuent encore manuellement : la récupération de l'aluminium métal par aspiration (tous les deux jours), et le changement régulier des anodes consommées.

Aujourd'hui la fabrication d'une tonne d'aluminium requiert environ 1.9 tonnes d'alumine, 500 kg de carbone, 50 kg de produits fluorés et 13.5 MWh d'électricité (16 MWh en 1950) [4]. Selon *l'Institut International de l'Aluminium*, le procédé d'électrolyse produit en moyenne 1.6 tonnes de CO₂ par tonne d'aluminium et l'équivalent d'une tonne supplémentaire de CO₂ via des émissions de perfluorocarbones (PFC) : CF₄ et C₂F₂, faisant de l'industrie d'aluminium le grand producteur de PFC. Les plus grosses cuves produisent jusqu'à 2.3 tonnes d'aluminium par jour.

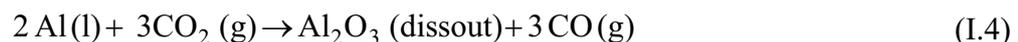
Généralement, deux critères sont utilisés pour mesurer l'efficacité du processus de fabrication : le rendement Faraday et le rendement énergétique.

Le rendement Faraday est le rapport entre la quantité d'aluminium effectivement produite et la quantité théorique prévue par la loi de Faraday, compte tenu du courant électrique fourni, Il atteint 95% dans les meilleures cuves.

Le rendement énergétique est une quantité plus significative mais aussi plus délicate à définir. Il désigne le rapport entre l'énergie thermochimique nécessaire à la réaction d'oxydo-réduction et l'énergie électrique fournie à la cuve. Ce rapport prend en compte en particulier le rendement Faraday. Il est voisin de 50% dans les cuves modernes.

Dans les meilleures cuves et sur une durée limitée, le rendement Faraday peut atteindre 95%. La moyenne se situe plutôt aux alentours de 90%. [5]

Différents facteurs sont responsables de ce faible rendement. Une partie de l'aluminium produit a tendance à se recombinaer avec le dioxyde de carbone selon la réaction inverse :



C'est la cause essentielle de la baisse du rendement Faraday. Pour limiter cette réaction, on cherche à augmenter la densité du bain et la tension interfacique (afin d'éviter l'intrusion de l'aluminium fondu dans le bain). Ceci peut s'obtenir en diminuant la

température de l'électrolyte et en modifiant sa composition chimique, par exemple par l'ajout d' AlF_3 .

D'autres raisons comme l'agitation de l'interface bain/métal, les dégagements gazeux à l'anode ou une concentration trop basse en alumine, contribuent aussi à diminuer le rendement Faraday.

I.1.2. Caractéristiques du bain électrolytique

Différents auteurs ont étudié le diagramme de phase du système NaF-AlF_3 [4,6,7]. Ce diagramme se caractérise par différentes compositions particulières (*fig. I-3*) :

- deux composés définis à 25mol% AlF_3 (Na_3AlF_6 ou cryolithe) et 37 mol% ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ou chiolite). La cryolithe (Na_3AlF_6) a une fusion congruente à 1010°C et la chiolite possède une fusion incongruente à 734°C .
- deux points eutectiques situés respectivement à 13.8 mole% d' AlF_3 ($T_f = 888^\circ\text{C}$) et à 45.2 mole% d' AlF_3 ($T_f = 695^\circ\text{C}$)
- un point péritectique provenant de la fusion incongruente de la chiolite. Sa position est située entre 39.4 et 40.8 mole% d' AlF_3 ($T_f = 734^\circ\text{C}$).

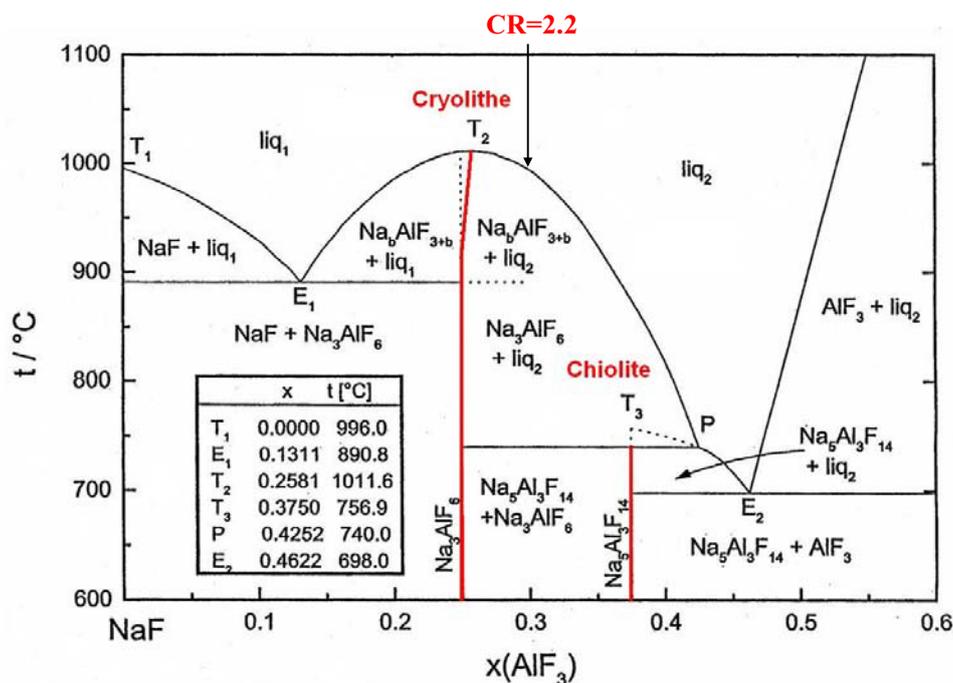


Figure I-3. Diagramme de phase NaF-AlF_3 [8]

On définit la composition du bain électrolytique dans une cuve d'électrolyse de l'aluminium par le « Rapport Cryolithique : CR », qui correspond au rapport des fractions molaires de NaF et de AlF_3 . Un rapport de 3 correspond à la cryolithe pure. La plupart des cuves modernes utilisent des rapports dits « acides », c'est-à-dire avec un excès d' AlF_3 par rapport à la cryolithe, avec un rapport cryolithique souvent égal à 2.2.

La structure ionique du bain électrolytique est complexe et fait toujours l'objet de discussions dans la littérature. De nombreux modèles ont été proposés, qui ne s'accordent en général que sur le fait que seul le sodium est présent sous forme cationique (Na^+), alors que les autres espèces forment tous des complexes anioniques.

Depuis 1924, un schéma montrant comment la cryolithe se dissocie lors de la fusion et précisant les espèces chimiques présentes dans les bains cryolithiques a été proposé.[9] Une dissociation totale de la cryolithe en Na^+ et AlF_6^{3-} se produit selon la réaction suivante :



Ce schéma de dissociation est maintenant unanimement reconnu, mais la dissociation ultérieure de l'ion AlF_6^{3-} a été longtemps un sujet controversé. A ce sujet, en 1956, Grojtheim [10] introduit un modèle de dissociation généralement accepté :



En 1986, un nouveau schéma basé sur l'existence de l'espèce AlF_5^{2-} a été proposé par Dewing [11] à partir des données de modélisation thermodynamique.



Xiang et Kvande [12] postulent également la présence d' AlF_5^{2-} pour obtenir un bon accord entre les températures de liquidus mesurées et celles calculées grâce à ce modèle. Mais les quantités prédites d' AlF_5^{2-} restent faibles par rapport à leur prédécesseur.

Ces travaux furent confirmés par spectroscopie Raman Haute Température en 1990 par Gilbert *et al.*[13]. Par convolution des spectres Raman en trois contributions gaussiennes, les espèces aluminofluorées présentes dans le bain ont été quantifiées. Nous reportons ci-dessous les courbes de distribution des espèces aluminofluorées publiées par ces auteurs.

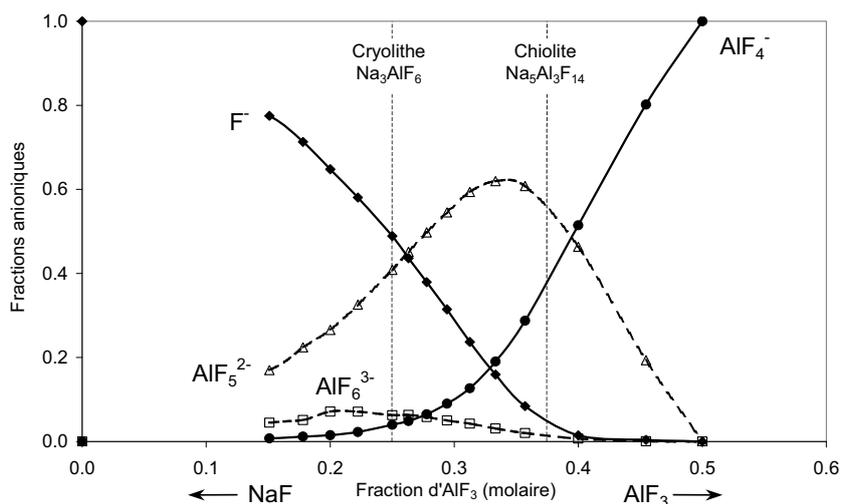


Figure I-4. Concentrations ioniques dans NaF-AlF₃ à 1100°C [13]

L'espèce AlF_6^{3-} est minoritaire sur l'ensemble du domaine de composition représenté (0 à 50 mol% AlF_3), alors que l'espèce AlF_5^{2-} est majoritaire dans le domaine cryolithe – chiolite. Pour les compositions plus riches en NaF que la cryolithe, l'espèce F^- est prépondérante. Pour les compositions plus riches en AlF_3 que la chiolite, l'espèce AlF_4^- est majoritaire.

Lorsque Al_2O_3 est dissoute dans la cryolithe, il se forme des espèces oxyfluorées. Pour les basses concentrations en alumine, $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ est majoritaire. Elle est progressivement remplacée par $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$, qui devient rapidement l'espèce majoritaire lorsque la concentration en alumine augmente [14-16]. Certaines espèces ont aussi été proposées par certains auteurs comme le montre la figure I-6.

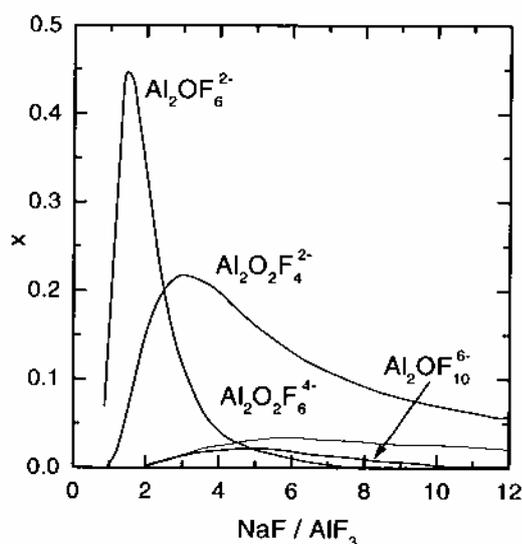


Figure I-5. Concentrations ioniques dans NaF-AlF₃-Al₂O_{3(sat)} à 1012°C [14]

Dans une étude par Résonance Magnétique Nucléaire à Haute Température, V. Lacassagne et al.[17] ont confirmé le modèle à trois espèces aluminofluorées dans les bains. Les déplacements chimiques mesurés de ^{27}Al , ^{19}F et ^{23}Na dans le système NaF-AlF_3 à 1025° ont été comparés aux valeurs calculées sur la base de l'existence des trois différents complexes AlF_x^{3-x} (avec $x=4,5$ et 6) dans les bains fondus. La distribution des espèces est déterminée grâce aux équations bilan et aux constantes d'équilibre modélisées à partir des résultats de spectroscopie Raman [18] et des données thermodynamiques [19].

L'étude par RMN HT du système $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17], a montré la présence de la seule espèce $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ à basse teneur d'alumine, et la présence de l'espèce $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ avant la saturation du bain (6% d'alumine).

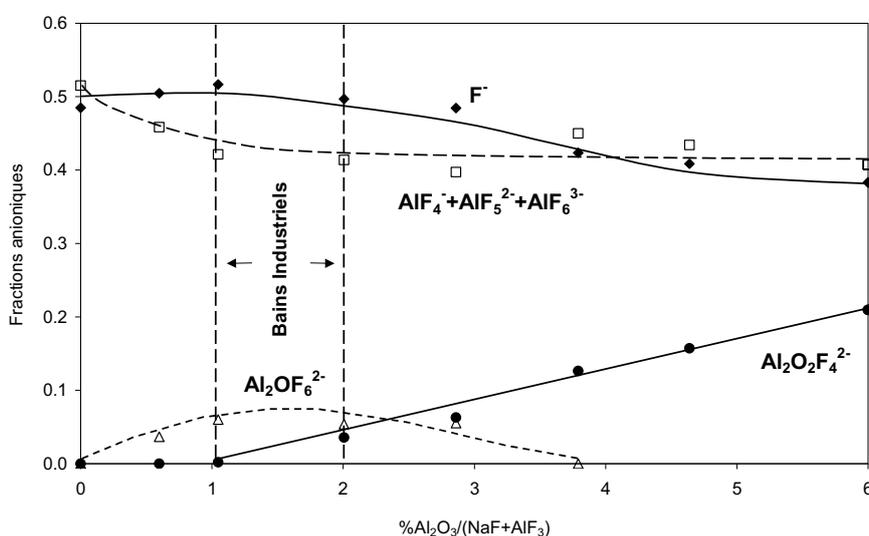
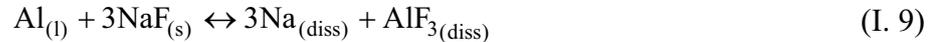


Figure I-6. Fractions anioniques des différentes espèces présentes dans le bain $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ déterminées par RMN [17]

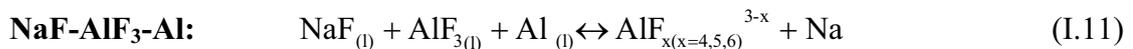
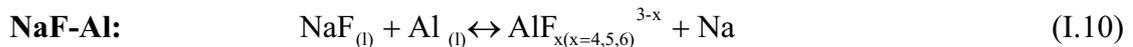
Concernant l'interaction entre l'aluminium et le bain électrolytique, un certain nombre de phénomènes ont été observés. Principalement l'apparition d'un «brouillard» métallique au-dessus du bain et la dispersion de particules métalliques dans le bain solidifié [20-23]. Ce brouillard augmente avec l'augmentation de la basicité du bain (excès de NaF) et qu'il est formé des fines particules métalliques [24,25] de taille entre 10 et $50\mu\text{m}$ [23]. Les espèces volatiles sont composées principalement de sodium métallique [25-30]. La solubilité de l'aluminium métal dans les bains cryolithiques est faible. Elle varie de 0.1% à 2.8% en masse d'aluminium [4,31-36] et elle augmente avec l'augmentation du rapport cryolithique et de la température.

D'après toutes les études de solubilité, l'idée que « l'aluminium dissout » forme des espèces contenant de l'aluminium et des espèces contenant du sodium est largement approuvée dans la communauté [4,31]. La réaction proposée est la suivante :



Il apparaît que la dissolution du métal revient à enrichir le bain en AlF_3 avec un dégagement de sodium métallique.

I. Nuta et al. [37] ont étudié par RMN à haute température le système $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}$. Pour les faibles teneurs en AlF_3 , un effet important sur le déplacement chimique des noyaux ^{27}Al et ^{19}F indique une réaction chimique forte du métal avec ces bains. L'évolution des déplacements chimiques renforce l'hypothèse de la formation des espèces aluminofluorées correspondantes aux bains à plus forte teneur en AlF_3 . Pour les fortes teneurs en AlF_3 , l'absence de modification des spectres RMN permet de conclure à l'absence de réaction chimique entre l'aluminium et le bain. A l'état fondu, les auteurs ont proposé les réactions suivantes :



Dans la même étude, la caractérisation des échantillons solidifiés par ESEM, RMN MAS et DRX ont montré l'enrichissement en AlF_3 des bains à faible teneur en AlF_3 à l'issue de leur réaction avec le métal, et aussi la présence de l'aluminium sous forme de fines particules disséminées dans l'échantillon, ce qui confirme la réaction (I.9) proposée par plusieurs auteurs [4,31].

D'après ce que nous avons présenté, les équilibres de dissociation et les espèces ioniques en présence dans le bain des cuves d'électrolyse de l'aluminium sont toujours un sujet de discussion. Malgré les difficultés expérimentales liées à la manipulation des fluorures fondus et qui limitent considérablement le nombre des études dans ce domaine, les études in-situ par spectroscopie Raman et par RMN ont permis de beaucoup progresser dans la connaissance des espèces chimiques présentes dans le bain électrolytique.

I.2. Généralités sur les réfractaires

Ce paragraphe concerne, de manière non exhaustive, les réfractaires et les paramètres physico-chimiques qui contrôlent en général leurs dégradations (sauf si spécifié, les informations présentées sont issues de [38]), puis présente brièvement les matières premières constituant le réfractaire utilisé actuellement dans les dalles de bordure des cuves d'électrolyse d'aluminium (SiC et Si₃N₄).

I.2.1. Réfractaires

I.2.1.1. Définition

D'après la norme AFNOR NF B 40-001, les réfractaires sont des matériaux autres que les matériaux métalliques et alliages, sans que soient exclus ceux contenant un constituant métallique, dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C au minimum. Cette caractéristique correspond à la température à laquelle un échantillon de produit, soumis à une élévation graduelle de température, s'effondre sous son propre poids. Dans leur grande majorité, ces réfractaires sont constitués d'un mélange de composants cristallisés et vitreux[39].

La variété des matériaux réfractaires est telle que leur classification peut être abordée de différentes manières : mode de fabrication, nature chimique et minéralogique, densité, forme. En se limitant à la classification par leur forme, les réfractaires sont divisés en deux grandes familles :

- Les réfractaires non-façonnés (ou monolithiques) sont des produits livrés en vrac, généralement sous forme de mélanges pulvérulents, et qui nécessitent donc une mise en forme avant l'emploi. Ils sont constitués de bétons, pisés, ciments, coulis, pâtes plastiques.
- Les réfractaires façonnés se représentent sous la forme définitive dans laquelle ils seront mis en œuvre : il s'agit de briques ou de pièces de forme, de dimensions et formats divers.

I.2.1.2. Conception et constituants

A l'exception des réfractaires électrofondus, qui sont fabriqués par la fusion des matières premières, les produits réfractaires sont des céramiques fortement hétérogènes, toujours polyphasées, comportant un squelette plus ou moins grossier (les agrégats pouvant atteindre des tailles de quelques millimètres) lié par une matrice de granulométrie fine (schématiquement constituée d'une liaison et d'additifs). S'ajoute à ces différents constituants une phase supplémentaire constituée par la porosité importante (ouverte et fermée) de la céramique qui contribue largement à fixer les propriétés du matériau.

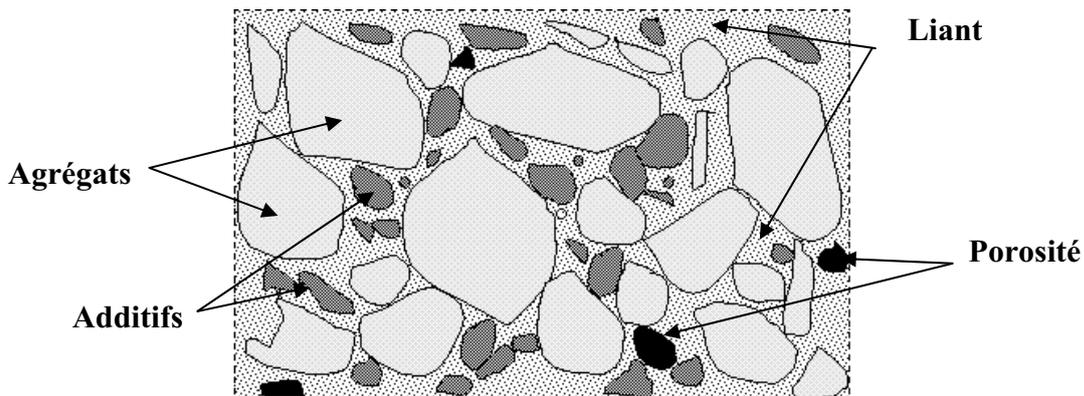


Figure I-7. Schéma de la microstructure d'un réfractaire

En général, les produits réfractaires sont préparés à partir d'un mélange de matières premières de granulométrie définie (*fig.I- 7*) formé :

- d'agrégats (minéraux naturels ou synthétiques) qui constituent le support réfractaire proprement dit : ils conditionnent les caractéristiques principales du réfractaire fini et constituent la répartition granulométrique la plus grossière du produit ;

	Agrégats naturels	Agrégats synthétiques
Système silice-alumine	Bauxite, Andalousite, Argiles, Pyrophyllites, Silice vitreuse	Alumine frittée, Mullite frittée et électrofondue
Système basiques	Olivine, Chromite	Magnésie électrofondue, Dolomie frittée
Autres	Graphite, Sable de zircon	Carbure de silicium, Zircone dense

Tableau I-1. Listes de quelques types d'agrégats

- d'un liant approprié assurant la cohésion de l'ensemble des constituants des produits réfractaires. Une partie des matières ajoutées comme liant n'a pas toujours un caractère réfractaire : en général, celles-ci sont additionnées en faible quantité et

appartiennent toujours à la fraction fine de la granulométrie des produits finis. Le tableau ci-dessous présent les quatre systèmes de liaison existant ;

Nature de liaison	Céramique	Chimique inorganique	Chimique organique	Hydraulique
Liant	Argile Oxydes Pulvérulents Mullite, Si ₃ N ₄ , SiAlON, AlN	Silicate de sodium Gel de silice Phosphate de sodium Sels de magnésie	Goudron Braï Dérivés de cellulose	Ciment alumineux

Tableau I-2. Exemples de liants utilisés dans les réfractaires

- d'additifs destinés à renforcer les caractéristiques de la matrice du réfractaire. Ils sont ajoutés sous formes de particules ou de poudres de synthèse, fine et ultra fines, et ayant les caractéristiques suivantes : grande pureté, distribution granulométrique étroite, surface spécifique adaptée, grande réactivité chimique...

Additifs	Propriétés associées
Chromite, mullite frittée et électrofondue	Augmentation de la réfractarité
Carbure de silicium, Graphite anti-mouillant), Oxyde de chrome, Zircon	Augmentation à la résistance à la corrosion
Carbure de silicium, Aluminium électrofondue	Augmentation de la résistance à l'abrasion et à l'érosion
Carbure de silicium, Graphite	Augmentation de la conductivité thermique
Mullite, Graphite, silice vitreuse	Augmentation de la résistance aux chocs thermiques

Tableau I-3. Quelques exemples d'additifs et leurs propriétés associées

I.2.1.3. Sollicitations des réfractaires

Les matériaux réfractaires sont sollicités dans des conditions extrêmes de température et subissent des dégradations d'origine :

- mécaniques : compression, traction, vibration, abrasion, érosion...
- thermiques : choc thermique, blocage de dilatation thermique, fatigue thermique...
- chimique : corrosion.

Dans la pratique, les différentes modes de dégradations sont souvent associées. Par exemple, l'imprégnation d'un agent de corrosion dans la porosité d'un réfractaire conduit à une corrosion chimique, qui transforme la nature et l'agencement des phases et s'accompagne d'une modification des propriétés thermomécaniques du matériau.

Ces modes de dégradations peuvent être accélérés ou retardés en fonction de nombreux paramètres qui gouvernent les processus et dont il convient d'en évaluer l'importance en fonction des conditions d'utilisation.

Ces paramètres sont par exemple :

- la composition et la température de l'agent d'agression ;
- la nature minéralogique, la composition chimique, la porosimétrie et la texture du matériau réfractaire ;
- la composition de l'atmosphère (les gaz).

Ces paramètres sont synthétisés à la figure I-8.

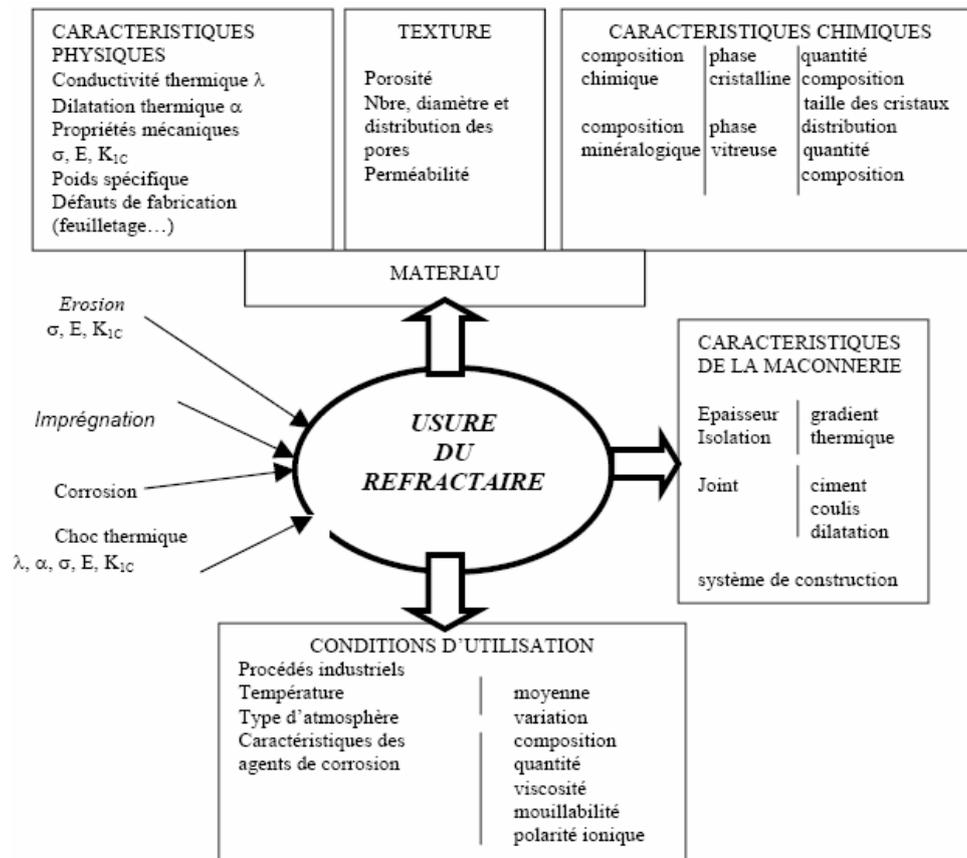


Figure I-8. Schéma des paramètres influençant l'usure des réfractaires [39]

I.2.1.4. Corrosion des réfractaires

Dans le domaine des réfractaires, le terme corrosion désigne l'ensemble des réactions chimiques entre les agents d'agression (bain ou métal liquide, gaz) et le réfractaire. Cette corrosion est toujours accompagnée d'une dissolution des phases constituant le réfractaire.

Les réfractaires auxquels nous nous intéressons sont le plus souvent en contact avec un électrolyte (bain cryolithique) et un métal fondu (aluminium liquide), surmontés d'une atmosphère. La corrosion peut donc être définie comme un ensemble de réactions thermochimiques entre deux milieux : le milieu agressif (bain électrolytique, métal, gaz) et le matériau réfractaire.

Lorsque le réfractaire est mis en contact avec des phases liquides, la corrosion est généralement due à des réactions de dissolution (avec ou sans précipitation), à des réactions d'oxydo-réduction (par exemple entre des oxydes solides (SiO_2) et des éléments métalliques liquides) ou à des mécanismes réactionnels plus complexes conduisant à la formation de nouveaux composés. Lorsque la corrosion se produit en phase gazeuse, les mécanismes mis en jeu sont fréquemment des réactions de réduction, d'oxydo-réduction ou une combinaison associant dissociation, volatilisation et condensation.

La maîtrise de ce mode de dégradation, passe donc par la compréhension de ces différents mécanismes thermochimiques. Pour cela, il faut tout d'abord connaître le matériau réfractaire utilisé.

Nous parlerons par la suite de matériaux réfractaires façonnés à base de carbure de silicium (SiC), puisque ce sont les matériaux qui nous intéressent dans cette étude.

I.2.2. Réfractaires façonnés à base de carbure de silicium

Les réfractaires façonnés à base de carbure de silicium (SiC) sont devenus, au cours de ces dernières années, les matériaux les plus utilisés dans les cellules d'électrolyse d'aluminium modernes. Les qualités remarquables de ces réfractaires sont :

- une conductivité thermique élevée ;
- une excellente résistance mécanique aux hautes températures ;
- une résistance aux chocs thermiques excellente ;
- une inertie chimique remarquable dans beaucoup de cas ;

- une résistance à l'abrasion et à l'érosion exceptionnelle.

Ces réfractaires sont constitués d'agrégats de SiC et d'une matrice de granulométrie fine enchâssant les grains de SiC. Cette matrice constitue la liaison, et représente environ 20 à 30% du produit. Pour les réfractaires à base de α -SiC, on distingue plusieurs sortes de liants[40] :

- carbure de silicium basse température (β -SiC);
- silicate d'alumine ($x\text{SiO}_2, y\text{Al}_2\text{O}_3$);
- SiAlON ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ avec $0 \leq x \leq 4.2$) ;
- oxynitride de silicium ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) ;
- nitrure de silicium (Si_3N_4).

Quelques caractéristiques de ces réfractaires sont présentés, à titre indicatif, dans le tableau I-4.

	SiC -liaison oxyde	SiC-liaison nitrure	SiC-liaison SiAlON	SiC-liaison SiC
Masse volumique apparente (kg/m^3)	2500	2600	2650	3100
Conductivité thermique à 1000°C (W/m.K)	8.7	20	9	25
Coefficient de dilatation ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	5.2	4.6	4.9	4.5 à 5
Résistance à l'écrasement à froid (MPa)	55	120	160	500

Tableau I-4. Caractéristiques de quelques matériaux réfractaires à base de SiC.

I.2.2.1. Carbure de silicium à liant β -SiC

On appelle souvent ces produits : carbure de silicium à liaison directe, mais en fait, il existe bien une matrice qui emprisonne les grains α -SiC. Cette matrice est obtenue en mélangeant à l'agrégat correctement formulé du point de vue granulométrique, un mélange pulvérulent fin de silicium et de carbone. Après mise en forme et séchage, le produit est cuit à 1400°C en atmosphère réductrice. Le carbone et le silicium réagissent l'un avec l'autre, donnant naissance au carbure de silicium secondaire, de type β compte tenu de la température de formation. Ce carbure secondaire constitue le liant du matériau.

En général, le produit fini renferme aussi un peu de silicium et de carbone n'ayant pas réagi.

I.2.2.2. Carbure de silicium à liant silico-alumineux

Au carbure de silicium (α -SiC), on ajoute soit des argiles kaoliniques, soit un mélange silice-alumine. Quelques additifs, comme TiO_2 , sont également utilisés. Après mise en forme et séchage, on cuit le produit aux alentours de 1450-1500°C. Il se développe alors autour des grains α -SiC, une phase liquide mais très visqueuse qui assure la cohésion des grains de carbure.

Au refroidissement, la matrice se solidifie avec cristallisation de mullite et de corindon.

I.2.2.3. Carbure de silicium à liant SiAlON

Pour le fabriquer, on mélange le carbure de silicium α -SiC, avec une granulométrie correctement déterminée, avec une poudre fine de silicium et un peu d'alumine. Après mise en forme et séchage, la cuisson est faite en atmosphère d'azote, à environ 1400°C de manière à nitrurer le silicium.

I.2.2.4. Carbure de silicium à liant oxynitride de silicium

Dans ce cas, on opère comme dans le cas de liant nitrure de silicium (grains de α -SiC, poudre fine de silicium, $T=1400^\circ\text{C}$) (voir I.2.2.5.) mais au lieu de faire la cuisson en atmosphère d'azote pur, on travaille avec un mélange azote plus oxygène (mais très pauvre en oxygène). On favorise ainsi la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

I.2.2.5. Carbure de silicium à liant nitrure de silicium

Les réfractaires à base de SiC étudiés dans ce mémoire, sont à liaison nitrure fabriqués par le procédé nommé « Reaction Bonded Silicon Nitride Sintering » - R.B.S.N.S [41]. Dans la suite de ce manuscrit le matériau étudié sera nommé matériaux SiC-Si₃N₄ (R).

Le procédé R.B.S.N.S consiste à presser un mélange de poudres liantées (avec un adjuvant de protection et un autre de compactage) de α -SiC millimétriques et de Si métalliques avec d'autres additifs en quantités très faibles (Y, Fe, Co, Ti...). Les pièces mises

en forme par pressage sont ensuite frittées sous azote à une température entre 1400 et 1450°C, permettant la nitruration et la formation de la phase Si_3N_4 . Cette réaction s'accompagne d'une augmentation du volume qui permet au Si_3N_4 d'occuper tout l'espace autour des grains de SiC et de devenir alors le liant du matériau. Le produit final est donc un composite constitué de α -SiC, de α - Si_3N_4 et de β - Si_3N_4 . Toutefois, les réfractaires obtenus par ce procédé présentent systématiquement une porosité d'environ 16%, ce qui est équivalent à une densification aux alentours de 90%.

I.2.3. Réfractaires SiC à liant Si_3N_4

Parmi tous les types de réfractaires à base de SiC, seul le SiC à liaison Si_3N_4 a connu un développement significatif dans l'industrie de l'aluminium, en raison de son bon rapport qualité/prix. Il résiste en effet bien à l'oxydation et à la corrosion en cuve d'électrolyse et se fabrique industriellement en grandes quantités. Utilisé depuis plus de 50 ans dans cette industrie, il est devenu le produit de référence. A titre indicatif, une nouvelle usine de production d'aluminium comme celle de Dunkerque a nécessité la fourniture d'environ 1200 tonnes de dalles SiC- Si_3N_4 .

I.2.3.1. Caractéristiques du SiC lié Si_3N_4

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques physico-chimiques d'un réfractaire SiC- Si_3N_4 (R) fourni par le fabricant.

Composition (% masse)		Propriétés	
SiC	77 - 80 %	Densité	2630 – 2660 kg/m ³
N ₂	6,5 – 7,5 %	Porosité apparente	16 - 18 %
Si ₃ N ₄ (*)	16 - 19 %	Module de rupture à 20°C	35 - 45 MPa
Free Si	0,3 – 0,4 %	Conductivité thermique à 1000°C	15 to 18 W.m ⁻¹ . K ⁻¹
Free Si + SiO ₂	2 - 3 %	Coefficient de dilatation thermique moyen (20 - 1000°C)	4,9 × 10 ⁻⁶ /°C
Fe ₂ O ₃	0,4 – 0,5 %		
Al ₂ O ₃	0,4 – 0,8 %		

(*) : Estimée à partir de la teneur en azote (N), il inclut aussi le $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ détecté par DRX

Tableau I-5. Caractéristiques physico-chimiques du réfractaire SiC- Si_3N_4 (R)

On peut prévoir que la porosité relativement élevée (18%) de ce matériau et la présence d'impuretés pourront avoir une influence sur sa résistance à la corrosion.

I.2.3.2. Le carbure de silicium

Le carbure de silicium, de formule chimique SiC, n'existe pas à l'état naturel. En effet, dans l'écorce terrestre, l'élément le plus abondant après l'oxygène est le silicium et ses formes les plus stables sont les silicates et la silice. Le carbure de silicium est ainsi un produit de synthèse et sa découverte remonte à la fin du XIX^{ème} siècle. En 1891, Acheson [42] a mis au point la première méthode de synthèse de SiC, par réaction entre la silice et le carbone à une température entre 2200-2500°C.

La réaction est la suivante :
$$\text{SiO}_{2(s)} + 3\text{C}_{(s)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)} \quad (\text{I.12})$$

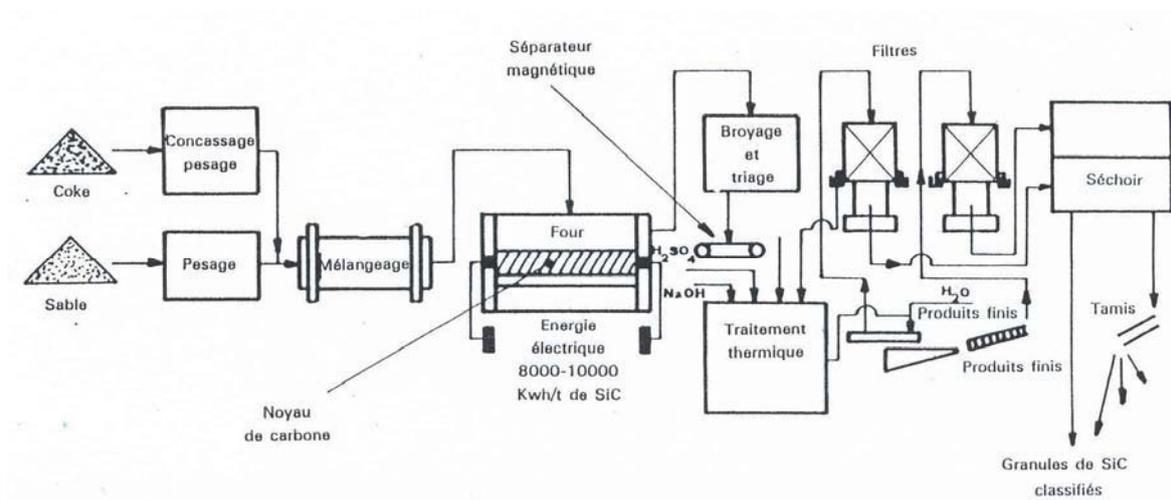


Figure I-9. Schéma d'une installation de fabrication de carbure de silicium [40]

La majeure partie du SiC produit est de forme α et d'une pureté de 98 à 99%. La formation de β ou α -SiC dépend du taux d'impuretés. La pureté des matières premières gouverne celle de SiC. La couleur du matériau obtenu varie selon son degré de pureté [43], le carbure de silicium pur étant incolore. Quand la teneur en impuretés augmente, la couleur prend les teintes progressives de vert clair à vert foncé, puis de noir à gris. [44]



Figure I-10. Un échantillon des cristaux de SiC produit par le procédé Acheson.

Le produit final est une masse agglomérée de très gros cristaux SiC (mm). Ces agrégats de cristaux sont séparés sur la base de leurs couleurs (pureté) avant d'être concassés, broyés et classifiés.

i. Structures du carbure de silicium

Pour une température et une pression données, le carbure de silicium possède la propriété de ne pas cristalliser dans une structure unique. Contrairement à des matériaux comme le silicium ou le carbone, le SiC peut prendre forme sous diverses structures, appelées polytypes. L'unité de base des polytypes de SiC est un tétraèdre (SiC_4) (*fig. I-12*) dont le centre est un atome de silicium et les sommets des atomes de carbone.

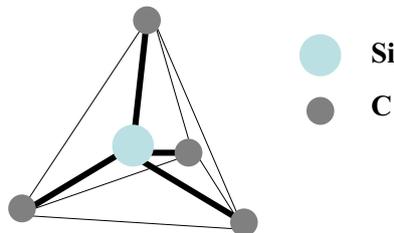


Figure I-11. Liaison tétragonale entre un atome de silicium et quatre atomes de carbone premiers voisins.

Le plan de base de ces polytypes est une association de tétraèdres par trois de leurs sommets dans le plan (x,y). Chaque polytype se différencie par les séquences d'empilement des couches de tétraèdres selon l'axe z, qui peuvent être parallèles ou antiparallèles.

L'appellation de Ramsdell [45] est utilisée pour définir la symétrie des mailles élémentaires de SiC, les polytypes prennent la notation NX : le N indique le nombre de plans dans la cellule unité et le X symbolise la symétrie du cristal (C-cubique, H-hexagonal, R-rhomboédrique).

Ces polytypes se regroupent sous deux dénominations β et α , appelées respectivement forme basse et haute température :

Le β -SiC : c'est le polytype 3C qui est le seul de structure cristalline cubique de type blende (ZnS).

Le α -SiC : englobe tous les polytypes cristallins qui présentent une symétrie différente de la symétrie cubique. Les plus fréquemment rencontrés sont 4H et 6H, et plus rarement 2H et 15R.

Polytype	Empilement des bicouches Si-C
3C	ABC
2H	AB
4H	ABCB
6H	ABCACB
15R	ABCBCACBACBCACB

Tableau I-6. Quelques polytypes de SiC

En raison du fort caractère covalent de la liaison Si-C, le carbure de silicium présente des propriétés remarquables qui en font un matériau utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie.

ii. Propriétés thermiques et mécaniques

Le carbure de silicium présente un faible coefficient de dilatation et est stable sous atmosphère inerte jusqu'à une température de 2500°C. Sa conductivité thermique élevée lui permet d'être utilisé dans les échangeurs de chaleur, dans les briques réfractaires ou encore dans certaines pièces de moteurs thermiques.

Le SiC présente aussi un faible coefficient de friction et une dureté élevée, qui lui permettent d'être utilisé comme abrasif.

iii. Propriétés chimiques

Le SiC est inerte chimiquement à température ambiante [46] et présente une haute résistance à l'oxydation à haute température. La formation d'une couche protectrice de silice sur la surface limite la diffusion de l'oxygène vers le SiC. [47,48]

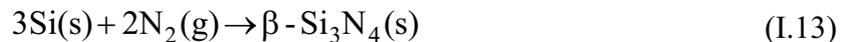
Le tableau ci-dessous rassemble quelques caractéristiques d'un SiC commercial.

Résistivité électrique à 20 °C ($\Omega.cm$)	10^2-10^6
Conductivité thermique à 20 °C ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	63-155
Dureté (Mohs)	9
Coefficient de dilatation thermique moyen (20 - 1000 °C) $.10^{-6} / ^\circ C$	4-5
Module de rupture (GPa)	420
Chaleur spécifique ($J.K^{-1}.kg^{-1}$)	750

Tableau I-7. Quelques caractéristiques d'un carbure de silicium commercial [49]

I.2.3.3. Le nitrure de silicium

Le nitrure de silicium est formé par nitruration à haute température de silicium présent initialement dans le mélange. La nitruration de silicium s'effectue selon la réaction suivante :



et elle ne commence de façon significative qu'à partir de 1250°C. [50]

Selon Lin [51], deux réactions interviennent lors de la nitruration :

- une nitruration directe du silicium ;
- une nitruration indirecte du silicium qui provient de la décomposition de la couche de silice présente à la surface des grains de silicium.

En 1983, H. M. Jennings [52] propose le modèle suivant : après la disparition de la couche de silice et avant le début de la réaction, l'azote gazeux est en contact avec le silicium solide. Alors que la température augmente, soit l'azote réagit avec le silicium solide, soit le silicium passe en phase vapeur pour se combiner avec $N_2(g)$.

A cause du haut degré de covalence des liaisons Si-N, le frittage classique n'est pas applicable pour produire des céramiques Si_3N_4 denses sans ajouts. D'autres techniques ont donc été développées, telles que la nitruration de blocs de silicium compacts (Reaction Bonded Silicon Nitride ; R.B.S.N) et leur frittage (Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride : S.R.B.S.N), ou l'addition, aux poudres de Si_3N_4 , d'aides au frittage pour créer une phase liquide au cours de la montée en température en frittage sans charge (Sintered Silicon Nitride : S.S.N.) ou sous charge uniaxiale (Hot Pressed Silicon Nitride : H.P.S.N)...

i. Structure cristalline

Le nitrure de silicium cristallise sous deux formes hexagonales α et β . Une forme γ de structure cubique a été mise en évidence par Jiang [53] mais elle ne peut être obtenue que sous haute température et pression.

Les atomes de silicium sont situés au centre d'un tétraèdre d'atomes d'azote, chaque atome d'azote appartenant à trois de ces tétraèdres.

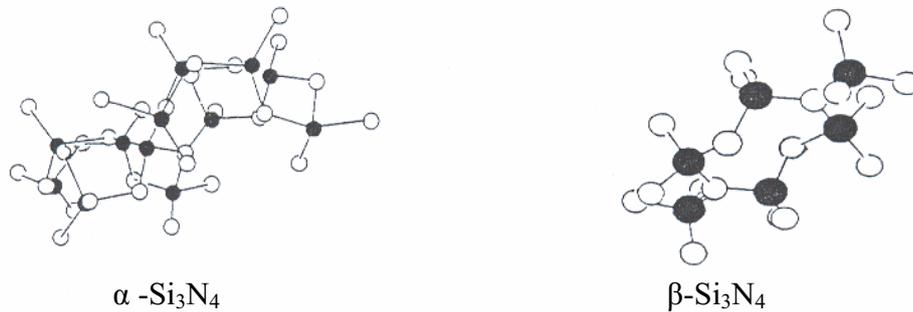


Figure I-12. Structures cristallines α et β du nitrure de silicium [54]
- les sphères pleines représentent le silicium -

Les paramètres de mailles sont les suivants : [55]

$a = 0,775 - 0,776$ nm et $c = 0,516 - 0,569$ nm pour la phase α

$a = 0,759 - 0,761$ nm et $c = 0,271 - 0,292$ nm pour la phase β

La phase α présente donc, un paramètre c deux fois plus grand que celui de la phase β .

La cellule élémentaire de la phase α ($\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$) est environ deux fois plus grande que celle de la phase β (Si_6N_8).

Les principales morphologies du nitrure de silicium sont [56,57]:

- des fines aiguilles (trichites ou « whiskers ») d'un diamètre inférieur à 1 μm qui caractérise $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.
- des baguettes hexagonales d'un diamètre supérieur à 1 μm et d'une longueur de quelques μm pour la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Les mécanismes qui conduisent aux différentes morphologies du nitrure de silicium sont complexes et ne sont pas toujours bien connus car de nombreuses variables, seules ou en combinaisons, peuvent influencer de façon notable la microstructure du produit (température, impuretés dans les gaz, impuretés dans les solides, taille des particules, débit de gaz...).

Les deux phases sont souvent formées lors de la nitruration [58], mais la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ se forme préférentiellement à faible température [59] et lors des premiers stades de la réaction, tandis que β est la phase la plus stable à toutes les températures.

La phase α peut se transformer en phase β , à des températures supérieures à 1400°C, par dissolution de la phase α dans un liquide d'oxynitrure de silicium puis précipitation de la phase β [60] ou bien, au dessus de 1600°C, par réaction en phase vapeur.

ii. Propriétés et applications de Si_3N_4

Le nitrure de silicium possède une combinaison unique de propriétés physiques, thermiques, mécaniques et chimiques qui le rendent particulièrement attrayant même si, prises individuellement, ces propriétés ne sont pas toujours optimales. Grâce à ses propriétés thermomécaniques, le Si_3N_4 est un des matériaux les plus prometteurs dans les applications structurales à hautes températures [61]. En particulier, Si_3N_4 a une grande résistance aux températures élevées, une bonne résistance aux chocs thermiques, due à un bas coefficient de dilatation thermique, et une relativement bonne résistance à la corrosion par rapport à d'autres matériaux. De plus, la basse densité de Si_3N_4 (3200Kg/m^3) permet l'élaboration de pièces de faible masse. Un exemple des caractéristiques de deux types de Si_3N_4 commerciaux synthétisés par deux modes de fabrications différents est présenté dans le tableau 8-I ci-dessous.

	Si_3N_4 type 1	Si_3N_4 type 2
Résistivité électrique à 20 °C ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$>10^7$	$10^{12}-10^{15}$
Conductivité thermique à 20 °C ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	9-30	15-43
Dureté (Vickers)	800-1000	1580
Coefficient de dilatation thermique linéaire (20-1000°C). $10^{-6} / ^\circ\text{C}$	3	3.3
Module de rupture (GPa)	170-220	280-310
Chaleur spécifique ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)	690	680-800

Tableau I-8. Quelques caractéristiques des deux types de Si_3N_4 commerciaux [49]

I.3. Dégradation des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse

Les réfractaires à base de SiC, qui constituent le revêtement réfractaire des parois des cuves d'électrolyse sont soumis à des conditions très particulières (le schéma ci-dessous permet de situer ces dalles dans la cuve).

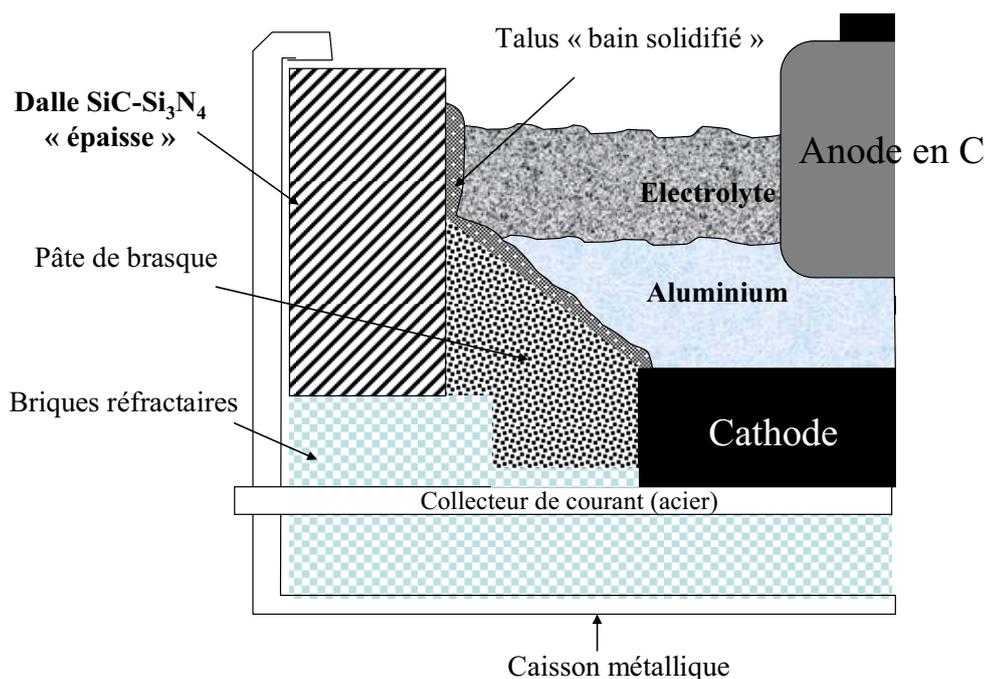


Figure I-13. Schéma en coupe d'une cuve Hall-Héroult

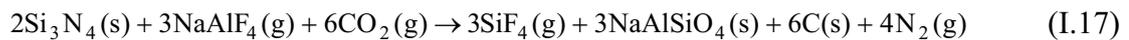
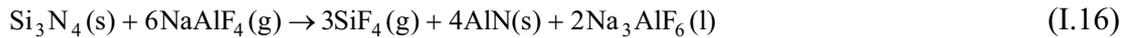
Selon sa position dans la cuve, le réfractaire est soumis à un environnement chimique agressif et à des sollicitations thermomécaniques sévères. Pour améliorer la tenue en service de ces revêtements, les mécanismes associés aux dégradations doivent être étudiés. Une synthèse de la bibliographie est présentée de manière non-exhaustive ci-dessous afin de donner une idée de la complexité des phénomènes mis en jeu.

On s'intéressera dans un premier temps aux articles qui traitent des échantillons corrodés à l'échelle industrielle, « post-mortem », puis on se focalise sur les études qui ont été réalisées à l'échelle du laboratoire. L'oxydation et ses effets sur la corrosion des réfractaires SiC-Si₃N₄, ainsi que la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques seront aussi exposés dans cette partie.

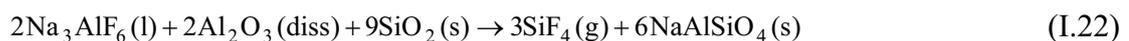
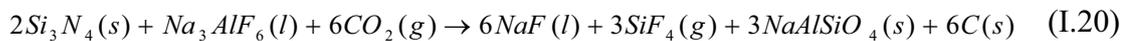
I.3.1. Echantillons industriels « post-mortem »

K. R. Kvam et al. [62] ont étudié la corrosion des réfractaires à base de SiC avec un liant de Si₃N₄ dans une cellule d'électrolyse d'aluminium. En combinant des analyses par diffraction X et microscopie électronique à balayage avec les mécanismes de réaction suggérés dans la littérature, les auteurs ont listé les réactions possibles dans chaque zone de la cuve d'électrolyse :

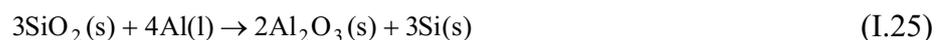
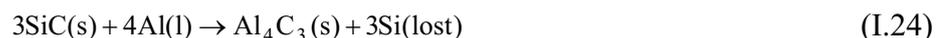
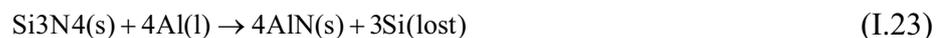
- dans la zone gazeuse, la **silice formée par oxydation de SiC ou/et Si₃N₄ est attaquée par les vapeurs de NaAlF₄ et HF(g)**. Ces gaz pénètrent dans les pores et réagissent avec les nitrures et le SiC **pour produire du SiF₄(g)**. Parmi les réactions chimiques possibles qu'ils ont citées :



- dans la zone du bain, le SiO₂ formé par oxydation se redissout totalement dans le bain. Les auteurs ont observé différentes réactions avec le sodium, ainsi que l'oxydation et la dissolution des nitrures de silicium. Le **sodium réagit complètement pour former Na₂SiO₃ et/ou Na₂Si₂O₅ autour du grain de SiC** accompagné par une augmentation des contraintes mécaniques locales, ce qui provoque l'éclatement du SiC-Si₃N₄ et des grains entiers de SiC peuvent être relargués dans le bain. Les réactions chimiques possibles proposées par les auteurs sont les suivantes :



- dans la zone métal, l'aluminium semble, selon les auteurs, réagir avec Si₃N₄ pour former AlN et probablement avec SiC pour former Al₄C₃. En parallèle le Si se dissout dans l'aluminium liquide. Les réactions possibles mises en jeu sont :



F. B. Anderson et al. [63], ont révélé **l'importance de sodium et de l'humidité dans la corrosion des dalles SiC-Si₃N₄**. Les différents mécanismes de corrosion proposés par ces auteurs sont présentés sur la figure I-14.

Dans la zone de l'aluminium liquide, l'altération de la dalle est due, selon les auteurs, seulement à l'oxydation et à l'infiltration de Na à travers la phase liante pour former des silicates de sodium.

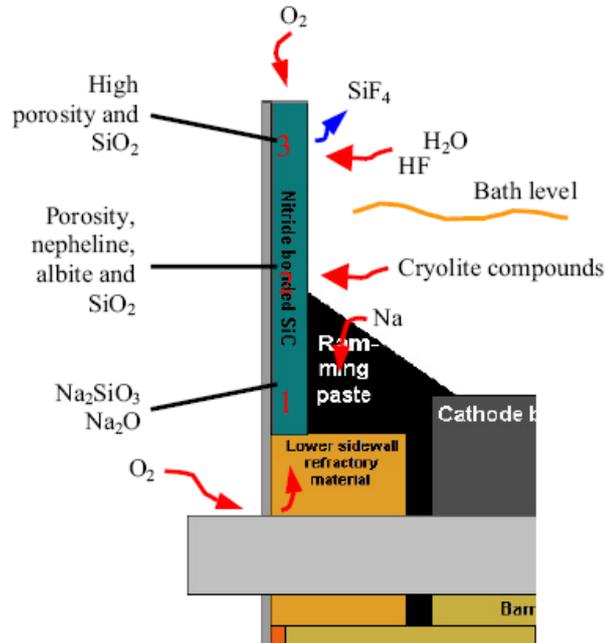


Figure I-14. les différents mécanismes de corrosion des dalles SiC-Si₃N₄ dans une cuve d'électrolyse selon [63]

Dans la zone du bain, l'oxydation et l'attaque par le bain électrolytique jouent un rôle primordial dans la corrosion de SiC-Si₃N₄. Cette observation a été confirmée par la présence des phases aluminosilicates de sodium et de SiAlON.

L'hydratation de Na et/ou Na₂O présent dans l'échantillon provoque des réactions secondaires qui peuvent aussi générer d'autres phases chimiques (Na₂SiO₃, Na₂CO₃...) et accélère la corrosion du réfractaire (*fig. I-15*).

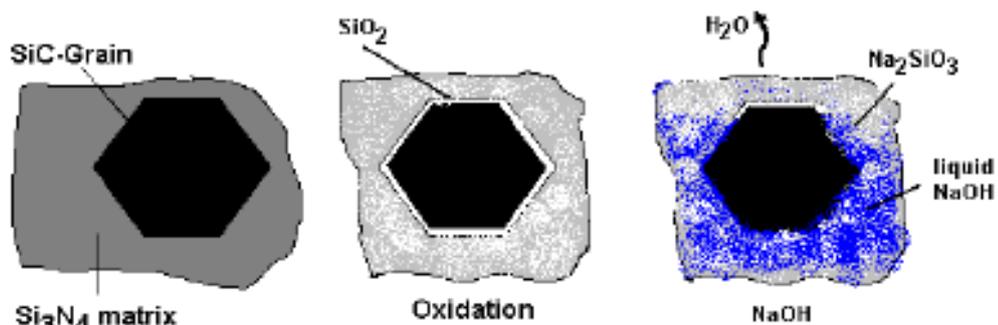
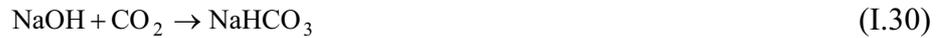


Figure I-15. Schéma des mécanismes de corrosion à l'échelle locale d'un grain de SiC entouré de liant nitrure [63]

Les réactions secondaires citées par les auteurs sont :



Dans la zone du gaz, selon les auteurs, l'attaque par $\text{HF}(\text{g})$ est significative. La silice formée par oxydation, essentiellement de la phase liante réagit avec $\text{HF}(\text{g})$ pour donner de $\text{SiF}_4(\text{g})$. Le mécanisme est illustré par le schéma ci-dessous (*fig. I-16*).

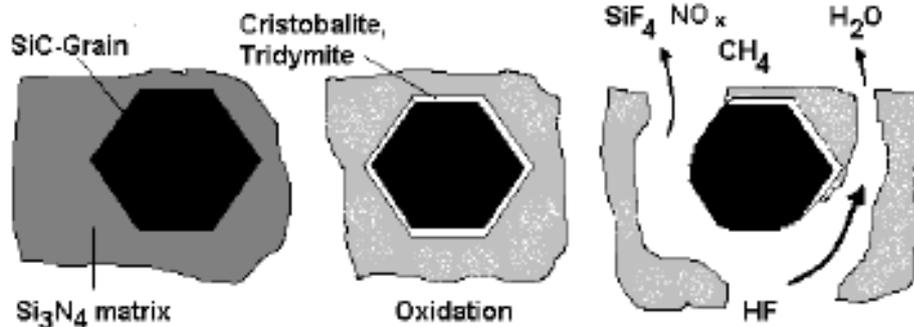
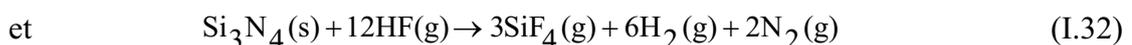
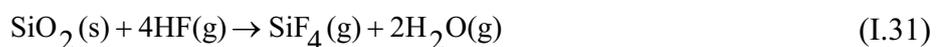
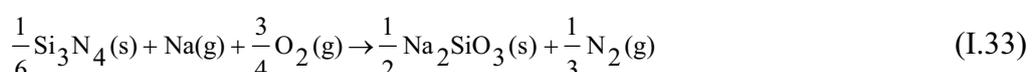


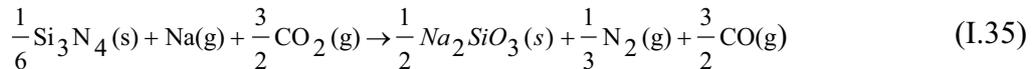
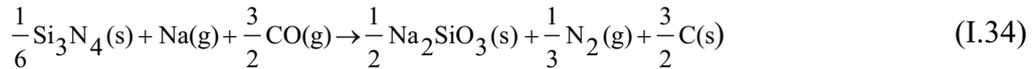
Figure I-16. Schéma du processus chimique qui conduit au déchaussement des grains de SiC dans un réfractaire SiC-Si₃N₄ [63]

Dans deux articles récents Zh. Wang et al. [64, 65] ont étudié la réactivité de deux phases α - et β -Si₃N₄ constituant la phase liante de SiC-Si₃N₄. Pour ces auteurs, la phase α -Si₃N₄ est plus attaquée dans la zone gaz, surtout avec $\text{HF}(\text{g})$ selon les réactions suivantes :



Tandis que dans la zone bain, la phase β -Si₃N₄ est la plus attaquée. La principale réaction de dégradation est la pénétration de Na, qui provient du bloc cathodique, dans la dalle et la formation des silicates de sodium Na₂SiO₃. Les auteurs ont proposé les réactions suivantes :





La diffusion de Na (g) serait contrôlée par les réactions d'oxydation. Le Na(g) n'atteint pas l'ensemble de la dalle en raison de la réaction d'oxydation par (CO, O₂, CO) qui provient de la partie haute de la dalle.

Les différents mécanismes proposés par ces auteurs sont illustrés dans la figure I-18.

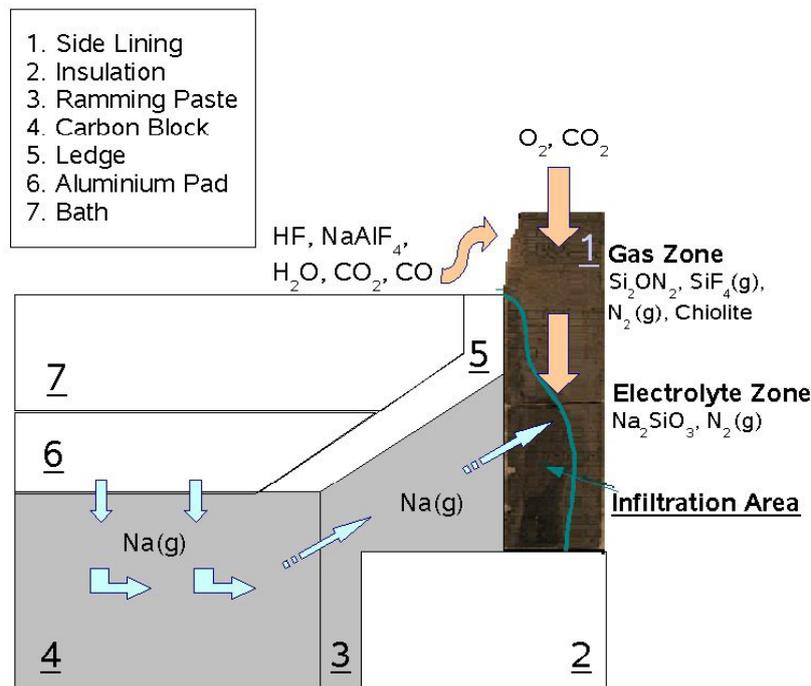


Figure I-17. Schéma des différents mécanismes de dégradation des dalles SiC-Si₃N₄ dans une cellule d'électrolyse de l'aluminium [64]

Les auteurs proposent que, dans la phase gaz, α -Si₃N₄ se transforme en phase β -Si₃N₄ et que ce passage soit lié à la formation de Si₂N₂O.

I.3.2. Echantillons corrodés en laboratoire

A. F. Fickel et al. [66,67] ont réalisé des essais de corrosion sur des matériaux à base de SiC avec des liants différents (oxydes : Si₂N₂O, silicates : SiO₂, Al₂O₃, nitrures : Si₃N₄, sialon : SiAlON, carbures : β -SiC, SiC pur (α -SiC)). Les essais ont été réalisés à l'échelle du laboratoire dans un creuset sans courant (sans électrolyse).

Des barreaux de réfractaires sont placés verticalement dans un mélange de cryolithe et d'alumine à une température de 1030°C et pendant 24 heures.

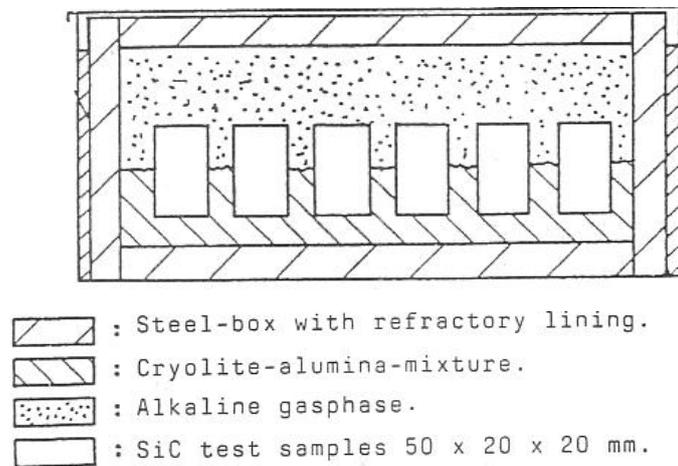


Figure I-18. Schème de la cellule de corrosion utilisée par Fickel et al. [66]

Les essais de corrosion sur le SiC/Si₃N₄ ont montré que la cryolithe arrive à s'infiltrer et à dissoudre la phase liante (Si₃N₄) mais avec une résistance à la corrosion supérieure à celle des réfractaires SiC à liant oxyde (SiO₂-Al₂O₃) et à liant oxynitride de silicium Si₂N₂O.

Des tests similaires sur un échantillon de SiC avec du β-SiC qui joue le rôle de la phase liante entre les grains de α-SiC ont été réalisés. Ces essais ont montré que ce réfractaire présente une résistance supérieure et que la cryolithe n'arrive pas à s'infiltrer à l'intérieur de l'échantillon, seule la phase liante qui est en contact avec le bain a été légèrement attaquée. Selon les auteurs, le réfractaire **α-SiC recristallisé (99%) présente une excellente résistance à la corrosion par le bain cryolithique**. Seules les zones présentant des lacunes/défauts ont été mouillées par la cryolithe. Mais, le coût de production élevé de ce réfractaire présente un inconvénient majeur et empêche son utilisation à l'échelle industrielle.

A.-T. Tabereaux et al.[68], ont réalisé des essais de corrosion des échantillons de SiC avec plusieurs types de liants (oxydes : Si₂N₂O et SiO₂, nitrures : Si₃N₄, sialon : SiAlON). La méthode de corrosion utilisée consiste à réaliser un trou perpendiculaire à travers la surface supérieure de chaque échantillon, dans lequel on introduit de la cryolithe. Les échantillons de SiC sont ensuite chauffés dans un four à 950°C pendant 144 heures. Les auteurs, en se basant sur la perte de masse après les essais de corrosion, concluent que **les réfractaires SiC avec des liants nitrures et SiAlON présentent une résistance relativement élevée à la corrosion par la cryolithe**.

Les auteurs ont réalisé des **expériences de mouillabilité** de deux types d'échantillons à base de SiC : α -SiC pur et SiC-Si₃N₄. Des granules de cryolithe ont été placées au dessus des échantillons SiC, de forme cylindrique. Les échantillons ont été ensuite chauffés dans un microscope à haute température. Des photographies d'ombres ont été prises sur les deux échantillons à 950°C et 960°C (*fig.I- 20*).

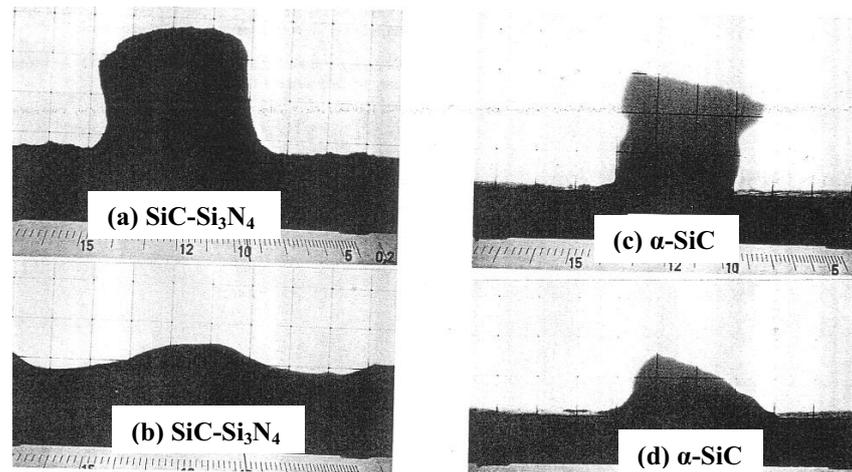


Figure I-19. Micrographies optiques montrant la mouillabilité des deux réfractaires α -SiC et SiC-Si₃N₄ à 950°C (a et c) et à 960°C (b et d) [68]

Ces expériences, ont montré que le SiC-Si₃N₄ (a et b) présente une plus forte mouillabilité par la cryolithe que α -SiC pur (c et d). Selon les auteurs, il semble que la mouillabilité est accompagnée d'un processus d'infiltration de la cryolithe à l'intérieur du Si₃N₄ en raison de la structure des pores très fine et de son effet capillaire. Par contre, la faible mouillabilité de α -SiC est due aux grandes tailles de ces pores.

En présence de courant (électrolyse), E. Skybakmoen et al. [69] ont étudié des matériaux de SiC avec des phases liantes différentes (SiC, Si₃N₄ et SiAlON). Ces essais ont été réalisés dans les conditions d'électrolyse et sur un temps très long (t=120h). Les auteurs constatent que **tous les matériaux se sont corrodés dans la zone gazeuse et à l'interface gaz/bain et que la phase liante est la phase la plus facile à attaquer.**

Les matériaux à base de SiC ont généralement une résistance élevée à l'oxydation due à la formation d'une couche protectrice de SiO₂. Mais dans la phase gazeuse et à l'interface gaz/bain, cette couche est attaquée, et la résistance à la corrosion n'est donc plus assurée par cette couche mais par les matériaux eux-mêmes.

Dans une autre étude concernant la corrosion des réfractaires à base de SiC avec un liant Si_3N_4 , E. Skybakmoen et al.[70] ont montré que, pour un réfractaire, **une résistance très élevée à l'oxydation implique une résistance chimique très importante.**

Les essais de corrosion ont été réalisés sur réfractaires commerciaux de qualités différentes : SiC : 74 - 78 %, Si_3N_4 : 18 - 24 % (% en masse), la porosité ouverte et la densité varient entre 5 et 19 % et entre 2.58 et 2.65 g/cm^3 respectivement. Les paramètres de corrosion sont : $T=955^\circ\text{C}$, $t=50\text{h}$, $I=2\text{A}$ et $E=1.8\text{-}2.5\text{V}$. La composition (en masse) du bain électrolytique est : 78% Na_3AlF_6 , 10% AlF_3 , 5% CaF_2 et 8% Al_2O_3 .

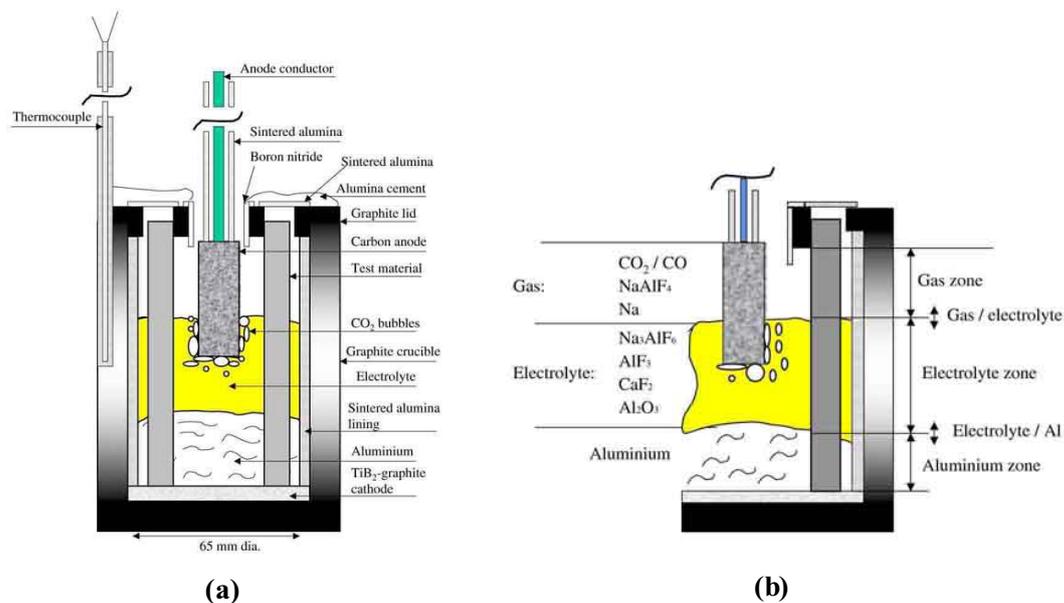
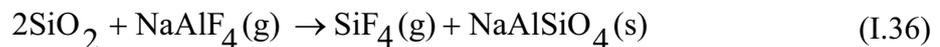
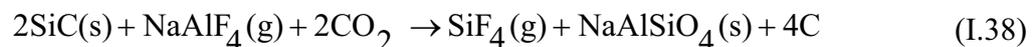
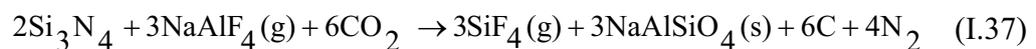


Figure I-20. (a) Schéma de la cellule standard utilisée pour les essais de corrosion et (b) une découpe montrant la composition chimique de chaque zone [70]

La résistance de SiC à l'oxydation est due à la formation d'une couche protectrice de SiO_2 , qui sera dissoute dans le bain cryolithique. SiO_2 peut également réagir avec les vapeurs gazeuses, surtout NaAlF_4 , selon la réaction :



La dégradation dans la zone gazeuse est augmentée par la présence de $\text{NaAlF}_4(\text{g})$ et de $\text{Na}(\text{g})$. Les composés Si_3N_4 et le SiC sont instables en présence de CO_2 et NaAlF_4 et les réactions suivantes peuvent se produire :



A l'interface gaz/bain, on peut s'attendre à un déplacement augmenté de SiO_2 car les deux mécanismes peuvent être actifs. NaAlSiO_4 sera dissout dans le bain. Les résultats d'oxydation de réfractaires $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ (sous air, $T=950\text{ }^\circ\text{C}$ et $t=100\text{h}$) ont montré la formation de SiO_2 (oxydation passive) pour tous les matériaux examinés. Mais les différences de taux d'oxydation entre les matériaux sont considérables. La comparaison des dégradations chimiques et de la résistance à l'oxydation des différents types de matériaux examinés indiquent clairement qu'une résistance plus élevée à l'oxydation a donné une meilleure résistance chimique et que le degré d'oxydation dépend de la qualité de Si_3N_4 utilisé.

L'importance du sodium dans la corrosion de $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ a été confirmée par une autre étude de E. Skybakmoen et al.[72]. Les auteurs ont montré que l'augmentation du rapport cryolithique accélère la corrosion, et ils ont proposé le cycle des réactions suivantes :

1. pénétration de Na dans la dalle,
2. oxydation et formation de Na_2O , $x\text{SiO}_2$,
3. gonflement / dislocation / dissolution des produits de réaction.

Les tests de corrosion réalisés par ces auteurs, ont montré que la zone d'interface bain/gaz est la zone la plus corrodée, que **la corrosion sous O_2 (anode inerte (Pt)) est plus sévère qu'en atmosphère CO_2 (anode carbone) et que la phase nitrure est la phase la plus attaquée.** L'inhomogénéité de la dalle a montré que les zones qui contiennent des teneurs élevées en Si_3N_4 (26wt%) sont plus attaquées que les zones qui sont à 22wt%.

J. Schoennahl et al.[71] ont confirmé que **la résistance à l'oxydation est le paramètre critique pour la performance des réfractaires $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ utilisés dans les cellules d'électrolyse de l'aluminium.** Selon ces auteurs, la présence des impuretés (aluminium et l'oxygène) et une teneur élevée en silicium (mauvaise nitruration) accélèrent la vitesse d'oxydation et de corrosion des ces réfractaires.

L'infiltration des impuretés et la formation de précipités dans les dalles $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ durant le fonctionnement de la cuve, produit avec le temps une chute de conductivité thermique, ce qui provoque une hausse de température qui conduit ensuite à la dissolution du talus. La dalle se retrouve alors directement exposée aux attaques par les gaz et le bain.

W. Zhaowen et al.[73] ont étudié l'effet de l'atmosphère sur la corrosion de $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ par le bain cryolithique. Ces essais ont montré que la cinétique de corrosion augmente lorsqu'on injecte de l' O_2 ou du CO_2 . Mais, selon les auteurs, **la corrosion sous oxygène reste très sévère par rapport à CO_2 .**

I.3.3. Oxydation des réfractaires SiC-Si₃N₄

Une part importante des études expérimentales de l'oxydation du SiC et du Si₃N₄ ont été réalisées sur des composés purs (poudres, pièces compactes, composite...) [74,75]. Ces études ont réussi à décrire deux modes d'oxydation :

- passive par formation d'une couche de silice amorphe ou cristallisée. Elle domine à des températures inférieures à 1200°C.
- active caractérisé par la formation des composés volatils (SiO(g), CO, N₂). Elle domine aux températures plus élevées.

Les réfractaires SiC-Si₃N₄ ont été moins étudiés.

Thorley et al.[76] ont étudié l'oxydation d'un matériau SiC-Si₃N₄. Ils ont constaté que **la réaction d'oxydation est plus rapide dans l'air aux températures inférieures à 1050°C et dans le CO₂ aux températures supérieures à 1050°C.**

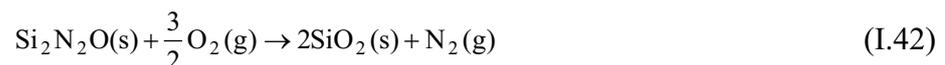
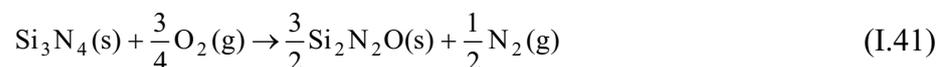
A. Zymla et al.[77] ont confirmé ces résultats pour les basses températures, par contre ils prévoient que dans la gamme (1100-1200°C), la cinétique d'oxydation est la même pour O₂ et CO₂, à cause de la diffusion moléculaire des espèces gazeuses (O₂, N₂, CO₂, CO) dans les pores du réfractaire.

Skybakomoen et al.[70] on étudié la résistance à l'oxydation par l'air et à la température de 950°C des matériaux SiC-Si₃N₄. Ils constatent qu'à cette température **l'oxydation est d'autant plus importante que la porosité ouverte du matériau est plus élevée.**

Les réactions d'oxydation sont [78,79] :



Pour le nitrure de silicium, et si on prend en considération la phase Si₂N₂O mis en évidence par plusieurs auteurs [80-83], la formation de la silice se fait en deux étapes :



Dans une autre publication A. Zymla et al. [84], ont étudié l'oxydation sous air sec des réfractaires SiC-Si₃N₄. Selon ses auteurs, **la morphologie de la phase liante est un élément capital pour comprendre le mécanisme d'oxydation.** Le cœur des grains de Si₃N₄, relativement poreux, est constitué de gros cristaux de section hexagonale qui caractérise

β - Si_3N_4 . Ils sont attachés à une couche, peu compacte, de α - Si_3N_4 qui les entoure et qui se prolonge vers l'extérieur sous forme des longues aiguilles fines, également de α - Si_3N_4 (*fig. I-22*).

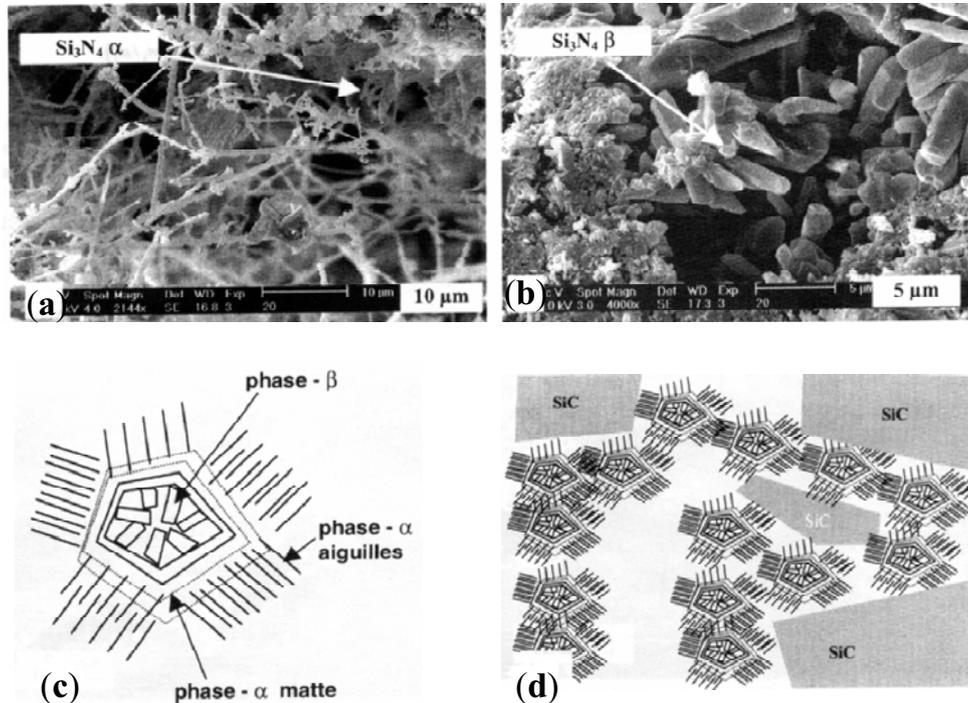
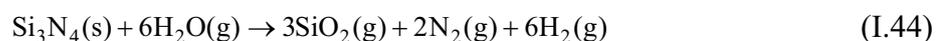
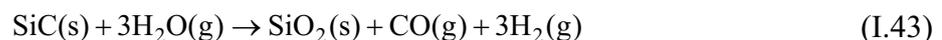


Figure I-21. Images MEB de la morphologie de la phase liante dans SiC-Si₃N₄ (a et b) et deux schémas (c et d) qui représentent les éléments structuraux des deux phases α et β -Si₃N₄ [84]

Concernant la résistance à l'oxydation des phases α et β du Si_3N_4 , les auteurs affirment que **la phase α -Si₃N₄ s'oxyde plus facilement** grâce à sa grande surface spécifique qui présente plus que 50% de la surface spécifique du réfractaire, tandis que M. Backhaus-Ricoult [83] affirme le contraire : c'est **la phase β qui est plus sensible à l'oxydation**.

Sous vapeur d'eau, plusieurs travaux [85-87] ont clairement mis en évidence que l'oxydation du SiC et de Si_3N_4 est plus rapide que sous atmosphère sèche. Les réactions d'oxydation sont de la forme :



I.3.4. Dissolution de la silice dans les bains cryolithiques

Peu de données récentes existent dans la littérature sur la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques.

Les conclusions admises jusqu'ici avaient tendance à souligner que la silice réagit avec la cryolithe selon la réaction principale suivante [88-90] :



D. F. Weil et W. S. Fyfe [91] ont montré qu'à 1010°C, la **solubilité de la silice dans la cryolithe pure est de l'ordre de 5% massique**.

Par contre l'ajout de l'alumine augmente considérablement la solubilité de la silice dans le mélange cryolithe-alumine-silice fondu. [91,92]

Selon [91] cette **solubilité atteint 69% massique**. Cette forte solubilité est accompagnée par une réduction majeure de la formation de $\text{SiF}_4(\text{g})$ [89,93,94].

Les entités structurales formées lorsque la silice se dissout dans le système cryolithe - alumine ne sont pas connues. Comme nous l'avons décrit dans les paragraphes précédentes, lorsque l'alumine se dissout dans un bain cryolithique, des espèces oxyfluorures sont formées. Par analogie, plusieurs auteurs supposent que **la silice dissoute forme également un complexe oxyfluoré de silicium et d'aluminium** [90,91,94,95].

La formation de ces complexes contenant du silicium réduit sensiblement l'activité de la silice dans le bain fondu, **réduisant ainsi la pression de vapeur de SiF_4** [89,93] et **augmentent la solubilité de la silice** [95].

Siljan [95], propose que l'ajout de la silice dans le système cryolithe-alumine provoque la formation à l'état fondu, des complexes anioniques de type : $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{F}_i^{-(i+2z-4x-3y)}$. Ce type de complexe est choisi si on suppose que le silicium est présent dans le bain fondu sous forme de groupes SiO_4^{4-} , et que ces groupes forment de simples chaînes avec les oxyfluorures d'aluminium.

La réaction entre la silice et le bain présentée ci-dessous est supposée être complètement déplacée vers la droite :



Le complexe proposé est en équilibre avec un autre complexe selon la réaction :



Dans la même étude et à partir des calculs thermodynamiques, Siljan propose que l'ajout de silicium dans le système cryolithe-alumine peut générer la formation des complexes suivants dans le bain :



I.4. Conclusion

Dans les alumineries modernes, les cuves d'électrolyse de l'aluminium ont des dalles de bordures constituées de réfractaires à base de SiC à liant Si_3N_4 . Les caractéristiques et le bon rapport qualité / prix de ce matériau ont fait de lui le matériau le plus utilisé à l'échelle industrielle.

Selon sa position dans la cuve, la dalle est soumise à un environnement chimique agressif et à des sollicitations thermomécaniques sévères. Elle est en contact avec le bain cryolithique et l'aluminium fondu, surmontés d'une atmosphère oxydante (O_2 , H_2O , CO , CO_2) et corrosive (NaAlF_4 , HF).

La littérature a suggéré que la phase liante est la phase la plus sensible à l'environnement de la cuve, par contre la réactivité des deux phases α - et β - Si_3N_4 reste toujours un sujet controversé. Le rôle du sodium comme accélérateur de la corrosion a été évoqué par plusieurs auteurs.

Cette revue bibliographique a permis aussi de constater la prédominance de deux approches en matière d'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux réfractaires à base de SiC dans les cellules d'électrolyse:

- une approche basée sur des essais de corrosion effectués dans des petites cellules, avec ou sans électrolyse, qui ne simulent pas les conditions réelles à l'échelle industrielle. Néanmoins, cette méthode a l'avantage d'être mieux adaptée pour comprendre l'évolution du réfractaire et les phases formées ou qui disparaissent après corrosion ;
- une approche qui consiste à faire une étude des échantillons industriels « post-mortem ». Cette approche est plus difficile car l'histoire du matériau n'est jamais totalement connue.

Partant de ce bilan, nous avons donc abordé l'étude proprement dite de la corrosion des réfractaires SiC- Si_3N_4 dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium sous ces deux approches.

Références bibliographiques

1. A.-P. Lamaze (Rio Tinto Alcan), Ecole Sels fondus à Haute Température, 2008, Aussois
2. A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, T. Støre, *Light Metals*, 1995, pp. 451-460.
3. X. Wang, R. D. Peterson, A. T. Tabereaux, *Light Metals*, 1993, p. 247.
4. K. Grojtheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, J. Thonstad, *Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult Process*; 2nd ed., Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1982.
5. J-F Gerbeau, *Problèmes mathématiques et numériques posés par l'électrolyse de l'aluminium*, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1998.
6. P. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 1970, p. 598
7. J. Holm and B. Holm, *Acta Chem. Scand.* 27, 1973, p. 1410
8. A. Solheim, A. Sterten, *Proceedings of the Ninth International Symposium on Light Metals Production*, Tromø - Trondheim, Norway, Aug. 18th-21th, 1997, p.225
9. K. Arndt, W. Kalass, *Z. Electrochem.*, 30, 1924, p12
10. K. Grjotheim, *Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis*, Trondheim, 1956
11. E. W. Dewing, *Proceedings of the 5th International Symposium on Molten Salts*, Ed. The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ., 86-1, 1986, p. 262
12. N. F. Xiang, H. Kvande, *Acta Chem. Scand.*, A40, 1986, p. 622
13. B. Gilbert and T. Materne, *Appl. Spectrosc.* , 44, 1990, p 299
14. A. Sterten, *Electrochim. Acta*, 25, 1980, p. 1673
15. H. Kvande, *Light Metals*, 1986, p. 451
16. A. Sterten, I. Maeland, *Acta Chem. Scand.*, 39, 1985, p 241.
17. V. Lacassagne, C. Bessada, P. Florian, S. Bouvet, B. Ollivier, J-P. Coutures, and D. Massiot, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, p. 1862.
18. B. Gilbert, E. Robert, E. Tixon, J. E. Olsen, T. Ostvold, *Inorg. Chem.* 35, 1996, p. 4198
19. P. A. Foster, W. B. Franck, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 997
20. W. E. Haupin, R. S. Danchik, J. F. Luffly, *Light Metals*, 1976, p. 159.

21. Q. Zhuxian, F. Liman, K. Grojtheim, H. Kvande, *J. App. Electrochem.*, 17, 1987, p. 707.
22. W. E. Haupin, *Light Metals*, 1999, p. 395.
23. G. M. Haarberg, J. Thonstadt, S. Pietrzyk, J. J. Egan *Light Metals*, 2002, p. 1083.
24. A. Vajna, *Bull.Soc.France Electriciens*, 14, 1952, p. 93.
25. H. Kvande, *Light Metals*, 1980, p. 171.
26. H. Kvande, *High Temp.-High Press.*, 14, 1982, p. 245.
27. H. Kvande, *High Temp.-High Press.*, 15, 1983, p. 51.
28. J. J. Stokes, W. B. Franck, *Extractive Metallurgy of Aluminium*, Vol.2, Ed. Interscience, New York, 3, 1963.
29. K.Grjotheim, *Alluminio*, 22, 1953, p. 679.
30. F. Auguste, *Etude par spectroscopie Raman et RMN de l'effet de la température sur le comportement et la structure des fluoroaluminates alcalin*, Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique, 1998.
31. J. Thonstadt, P. Fellner, G. M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, A. Sterten, *Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, 3rd ed., Aluminium -Verlag, Düsseldorf, Germany, 2001.
32. W. E. Haupin, *J. Electrochem. Soc.* 107, 1960, p. 232.
33. J. Thonstad, *Can. J. Chem*, 43, 1965, p. 3429.
34. R. Odegard, A. Sterten, J. Thonstadt, *Light Metals*, 1987, p. 389.
35. X. Wang, R. D. Peterson, E. N. Richards, *Light Metals*, 1991, p. 323.
36. J. Thonstadt, S. Rolseth, J. Rodseth, O. Lund, J. Tonheim, V. Danielik, P. Fellner, J. Hives, *Light Metals*, 2001, p. 441.
37. I. Nuta, C. Bessada, E. Veron, G. Matzen, *C. R. Chimie* 7, 2004, p. 395.
38. G. Fantozzi, S. L. Gallet, J.-C. Nièpce, *Science et la Technologie de la Céramique*, Publication du Groupe Français de Céramique, EDP Sciences 2009
39. J. Poirier, *Propriétés et Applications des Céramiques*, Chapitre 3. Matériaux Réfractaires, Ed. Hermès Sciences, 2001, pp. 109-139
40. V. Gabis, *Le carbure de silicium et les réfractaires*, cours à l'Ecole Supérieure de l'Energie et des Matériaux, Uni. d'Orléans

41. S.Y. Lee, J. Am. Ceram. Soc. 81 (5), 1998, p. 1262.
42. E. G. Acheson, US Patent 1893, p. 492.
43. P. F. Guttman, Am. Ceram. Soc. Bull., 73(6), 1994, p.125.
44. N. Kaji, *On various kinds of silicon carbide-containing ceramics*, from silicon carbide ceramics-2, S. Somiya, Y. Inomata, Ed. Elsevier Applied Science, 1988, p. 211.
45. L. S. Ramsdell, The American Mineralogist, 32, 1947, p. 64.
46. R. Moene, M. Makkee, J. A. Moulijn, Applied Catalysis A : General, 167, 1998, p. 321.
47. P. F. Guttman, Am. Ceram. Soc. Bull. 73(6), 1994, p. 125.
48. C. Vix-Guterl, J. Lahaye and P. Ehrburger, Carbon, 31[4], 1993, p. 629.
49. Centre de Transfert de Technologies Céramiques, <http://www.cttc.fr>
50. F. L. Riley, in *Progress in nitrogen ceramics*, « silicon nitridation » F. L. Riley Ed. Martinus Nijhoff Publ., 1983, p. 121.
51. S.-S. Lin, J. Am. Ceram. Soc., 58[7-8], 1975, p. 271.
52. H. M. Jennings, J. Mater. Sci., 18[4], 1983, pp. 951-967
53. J. Z. Jiang, F. Kragh, D. J. Frost, K. Stahl and H. Lindelov, J. Phys.: Cond. Mat., 13, 2001, p. L515.
54. Drew R. A. L., Can. Metall. Quart., 27 [1], 1988, p.59.
55. G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, J. Mater.Sc., 22, 1987, p. 3041.
56. Jennings H.M. , J.Mater . Sci.,11, 1976, p.2087.
57. Jennings H.M. Metallography, 9, 1976, p. 427.
58. C. P. Gazzara and D.M. Messier, Am. Ceram. Bull., 56[9], 1977, p. 777.
59. D. Campos-Loriz, Sci.ceram., 9, 1977, p. 38.
60. D. R. Messier, J.Mater.Sc. 13, 1978, p. 1199.
61. G. Zeigler, J. Heinrich, G. Wötting, J. Mater. Sc., 22, 1987, p. 3041.
62. K. R. Kvam and H. A. Øye, Light Metals, 1997, p. 313.
63. F. B. Anderson, G. Dörsam, M. Stam, M. Spreij, Light Metals, 2004, p. 413.
64. Zh. Wang, E. Skybakmoen, T.Grande, J. Am. Ceram. Soc., 92 [6], 2009, p. 1296.

65. Zh. Wang, E. Skybakmoen, T. Grande, *Light Metals*, 2009, p. 353.
66. A.F. Fickel, J. S. Kramss, P. W. Temme, *Light Metals* 1987, p. 183.
67. F. Fickel, J. S. Kramss, P. W. Temme, *Light Metals* 1988, p. 191.
68. A.T. Tabereaux and A. F. Fickel, *Light Metals* 1994, pp. 483 – 491
69. E. Skybakmoen and L. I. Stoen, VIII. Al-symposium. Slovak-Norwegian Conf. on Al Smelting Techn., Donovaly – Ziar Nad Hronom, 1995, p. 195.
70. E. Skybakmoen, H. Gudbrandsen, L. I. Stoen, *Light Metals* 1999, p. 215.
71. J. Schoennahl, E. Jorge, O. Marguin, S. M. Kubiak, P. Temme, *Light Metals*, 2001, p. 251.
72. E. Skybakmoen, L. I. Stoen, J. H. Kvello, O. Darell, *Light Metals*, 2005, p. 773
73. W. Zhaowen, H. Xianwei, L. Xudong, S. Zhongning, G. Bingliang, L. Guimin, C. Jianzhong, *Light Metals* 2007, p. 839.
74. N. S. Jacobson, Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments, *J. Am. Cer. Soc.*, 76, 1993, p. 13.
75. D. S. Fox, *J. Am. Cer. Soc.*, 81, 1998, p. 945.
76. M. Thorley and R. Banks, *J. Thermal Anal*, 42, 1994, p. 811.
77. A. Zymła, V. Zymła, H. Biausser, *Key Engineering Mater. Vols. 206-213*, 2002, p. 1655.
78. D. S. Fox, E. J. Opila, Q. N. Nguyen, D. L. Humphrey, S. M. Lewton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86[8], 2003, p. 1256.
79. N. S. Jacobsen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[1], 1993, p. 3.
80. H. Du, R. E. Tressler, K. E. Spear, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, 11, 1989, p. 3210.
81. H. Du, R. E. Tressler, K. E. Spear, C. G. Pantano, *J. Electrochem. Soc.* 136, 1989, p. 1527.
82. R. E. Tressler, *Mat. Res. Sc. Bull.*, 1993
83. M. Backhaus-Rilout, V. Guerin, A. M. Huntz, V. S. Urbanovich, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85[2], 2002, p. 385.
84. A. Zymła, V. Zymła, T. Pawlik, M. Sopicka-Lizer, J.-B. Guillot, *Rev. Met. Paris*, 5, 2004, p. 427.
85. E.J. Opila, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 625

86. E.J. Opila, Q.N. Nguyen, J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1949
87. R. Laucournet, V. Laurent, D. Lombard, Light Metals, 2008, p. 961.
88. K. Grjotheim and K. Matiasovsky, Chem. zvesti 25 (1971), p. 249
89. R. J. Snow, B. Welch, Proc. Aust. Inst. Min. Met., 241, 1972, pp. 81-86. (cité dans Siljon [94]).
90. P. Fellner, K. Matiasovsky, Chem. Zvesti., 27, (6), 737-741, 1973. (cité dans Siljon [94])
91. D. F. Weil, W. S. Fyfe, J. Electrochem. Soc., 111, 1964, pp. 582-585
92. K. P. Batachev, A. I. Zhurine, Metall., 2, 1933, pp. 66-77 (cité dans Siljan [94]).
93. K. Grjotheim, K. Matiasovsky, Hutn. Listy., 25, (12), 1970, pp. 876-882 (cité dans Siljan [94]).
94. O.-J. Siljan, *Sodium Aluminium Fluoride Attack on Alumino-Silicate Refractories-Chemical Reactions and Mineral Formation* Dr. Ing. Thesis, IUK-thesis: 61, Norwegian Technical University, Trondheim, Norway, 1990.
95. R. C. Hannah, J. A. Osborne, G. Tempelton, E. J. Frazer, B. J. Welch, Molten salt electrolysis in metal production, Intl. Symp., Grenoble, 1977, pp. 7-13.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Introduction

L'étude expérimentale de la corrosion des réfractaires par les sels fondus, et particulièrement les fluorures, est extrêmement délicate du fait de l'agressivité, de la volatilité et de la réactivité de ces liquides à hautes températures. Leur fort pouvoir de dissolution des oxydes tels que l'alumine et la silice est un inconvénient majeur pour le choix des matériaux du dispositif expérimental. Le matériau constituant l'enceinte doit être inerte vis-à-vis des fluorures (liquides et gazeux). A ce problème s'ajoute la sensibilité des fluorures à l'oxygène et à l'humidité. Il est donc indispensable de pouvoir contrôler l'atmosphère à l'intérieur de la cellule.

En partant du savoir faire du laboratoire CEMHTI dans le domaine des hautes températures et du montage développé par l'équipe de P. Taxil au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) [1,2], nous avons développé un nouveau dispositif de corrosion spécifique adapté à nos besoins, qui permet de résoudre les difficultés expérimentales et de simuler en laboratoire des conditions proches des conditions industrielles.

II.2. Démarche scientifique

La démarche scientifique s'appuie sur une approche in situ et post-mortem des interactions entre le bain électrolytique et le réfractaire constituant les dalles de bordure. Cette démarche se découpera en quatre parties :

- **l'examen préalable des échantillons de dalles usagées (post-mortem)** : il s'agira particulièrement des observations macroscopiques et de caractérisations microscopiques et microstructurales afin de déterminer l'évolution des matériaux à l'échelle industrielle (DRX, ESEM, EDS, RMN, Porosimétrie).
- **la simulation de la corrosion par des bains modèles** : des essais de corrosion sont réalisés à l'échelle du laboratoire, pour assurer un suivi complet de l'évolution du réfractaire, du bain et de l'interface. Ces essais ont nécessité le développement d'un dispositif de corrosion adapté aux contraintes liées au procédé électrolytique par les fluorures fondus.
- **Caractérisations physico-chimiques** : après ces essais, les réfractaires corrodés sont caractérisés à différentes échelles à l'aide des mêmes techniques utilisées pour l'étude des échantillons post-mortem. Cette approche est complétée par une caractérisation systématique des bains solidifiés. L'utilisation de la RMN haute

résolution solide permettra de caractériser les phases cristallines comme les phases amorphes, et de déterminer les modifications structurales apparaissant dans le bain et dans le réfractaire.

- **Etude « microscopique » in situ** : afin de mieux comprendre la réactivité de la silice, formée par oxydation du réfractaire, vis-à-vis du bain cryolithique, une étude de la dissolution de SiO₂ dans les bains cryolithiques a été réalisée. Cette étude est basée sur l'utilisation de la RMN haute température pour analyser in situ les modifications du milieu avec l'ajout de la silice et décrire le mécanisme réactionnel de celle-ci avec les bains cryolithiques.

La figure II-1 schématise, d'une manière simplifiée, la méthodologie utilisée pour chaque type d'étude présentée dans ce rapport.

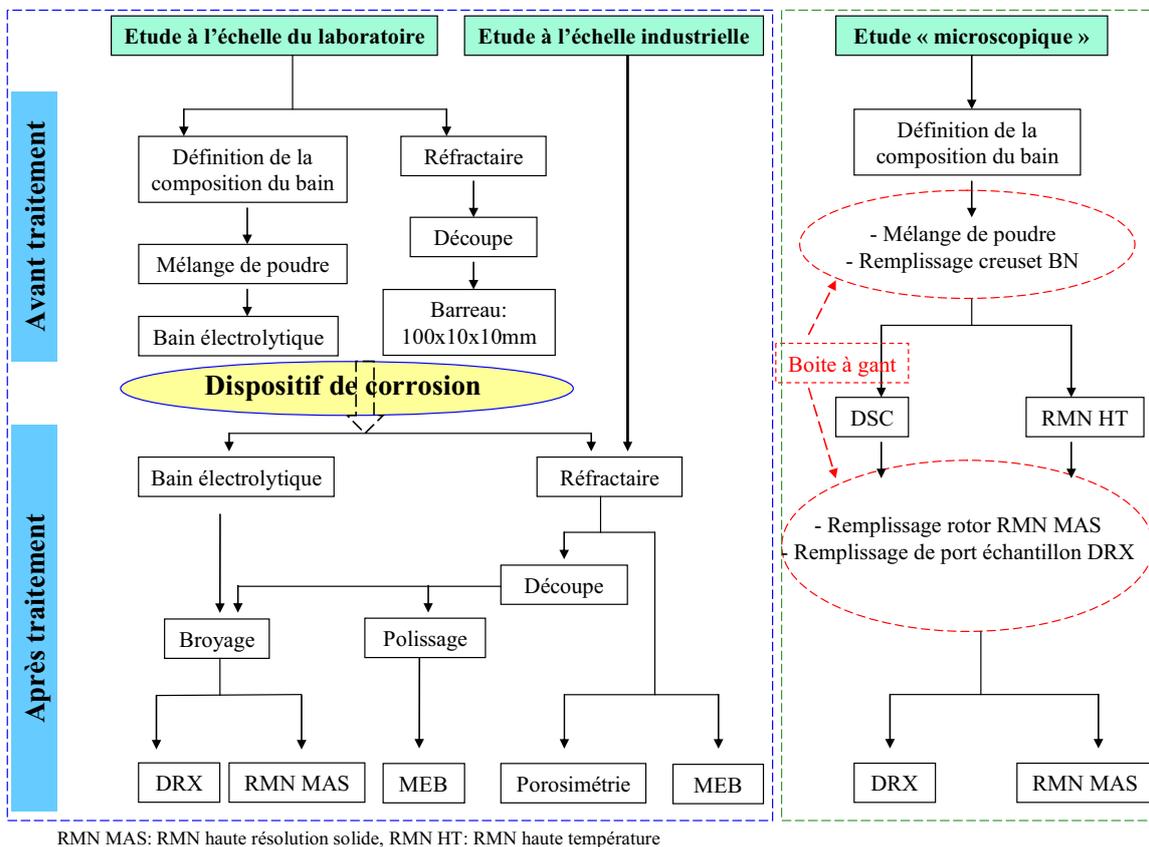


Figure II-1. Représentation schématique de la méthodologie suivie

La description du dispositif expérimental utilisé, le protocole expérimental et le mode de préparation, ainsi que les techniques de caractérisation sont détaillés ci-dessous.

II.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif est constitué par un four tubulaire (AET-Technologies) disposant d'un régulateur programmable pour le contrôle de la température. Le régulateur est associé à un thermocouple platine/platine rhodié gainé dans un tube d'alumine placé à mi-hauteur du four contre la paroi externe de la cellule. Ce four peut assurer une température de travail jusqu'à 1250°C.

La cellule de travail est un réacteur étanche dans lequel la température et l'atmosphère sont contrôlées. Le corps de l'enceinte est en acier réfractaire à base de chrome-nickel (NS30) sur lequel est soudée une bride en acier inoxydable refroidie par une circulation d'eau. Il est également muni des ouvertures étanches nécessaires au passage des gaz et pour faire le vide primaire.

La tête de la cellule constitue le couvercle du corps de l'enceinte, également en acier inoxydable, refroidie par une circulation d'eau. Elle comporte plusieurs passages étanches destinés à l'introduction des additifs et à la réalisation de prélèvements in-situ sous atmosphère contrôlée à travers un sas. Les autres passages vont servir à introduire un thermocouple pour mesurer la température et un axe mobile vertical traversant le centre de la platine supérieure sur laquelle est fixé le support de l'échantillon.

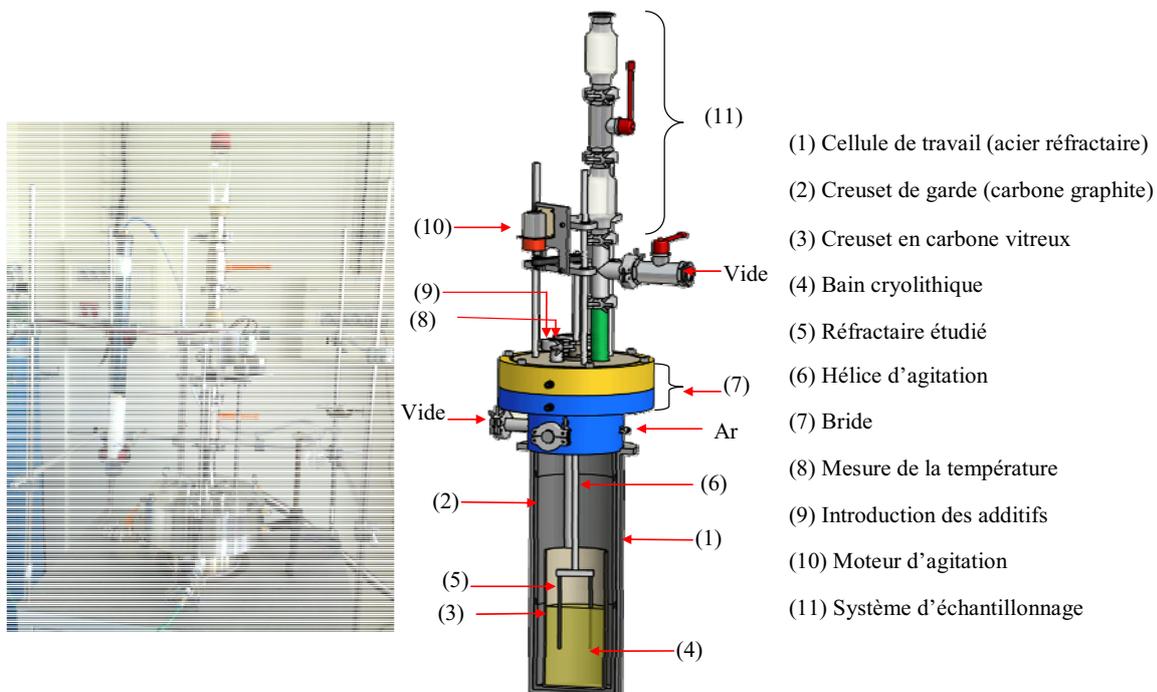


Figure II-2. Photographie et schéma en coupe de la cellule de travail

A l'intérieur de la cellule, un creuset de garde en graphite permet le confinement d'une grande partie des vapeurs dégagées durant les manipulations et d'éviter la pollution de la cellule en cas de rupture du creuset en carbone vitreux. Ce dernier est placé dans le creuset de garde, utilisé pour contenir l'agent de corrosion. Le carbone vitreux a été choisi pour sa très faible porosité et sa grande inertie chimique vis-à-vis des fluorures.

Les échantillons sont fixés sur un support en inconel qui résiste aux attaques par les gaz fluorés. Chaque échantillon est vissé par une vis en acier réfractaire sur une patte support. Le support est fixé et centré sur un axe en rotation (tige filetée) raccordé au moteur situé au-dessus.

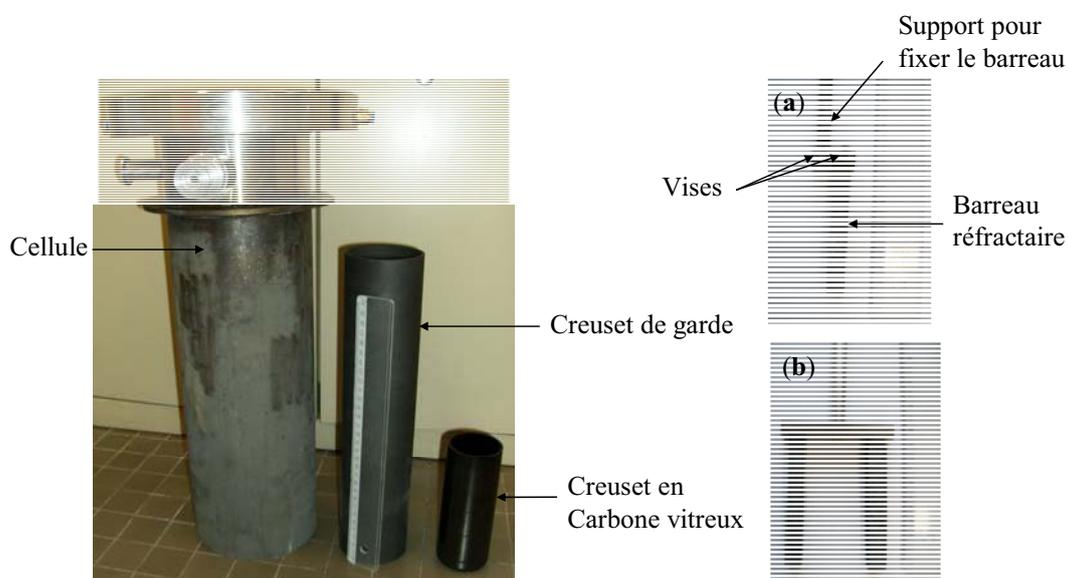


Figure II-3. Clichés photographiques de la cellule, creuset de garde et creuset en carbone vitreux et les deux systèmes de fixation des échantillons

Deux systèmes sont mis en place :

- un montage qui permet de corroder un seul échantillon (*fig. II-3.(a)*) : il est utilisé surtout pour l'étude de la corrosion par des bains modèles à base des produits purs. En effet, l'objectif est d'avoir une partie importante du réfractaire immergée dans le bain avec un minimum de solutés (<300g).
- Un deuxième montage qui permet de tester deux barreaux en même temps (*fig. II-3.(b)*) dans une masse de bain importante (>1kg). Il sera utilisé pour comparer la résistance à la corrosion de deux réfractaires différents vis-à-vis d'un agent de corrosion dans les mêmes conditions de traitement.

Les expériences de corrosion sont réalisées sous atmosphère contrôlée (Argon). Elles consistent à corroder les barreaux réfractaires dans le creuset contenant le bain. La montée en température n'est effectuée qu'après la réalisation d'un vide primaire afin d'éliminer l'humidité et l'air au sein de la cellule. L'objectif de ce traitement initial est d'éviter la formation d'ions oxydes dans le milieu réactionnel avant la fusion.

Après la fusion du bain, la maîtrise de l'atmosphère a pour but d'éviter l'entrée d'oxygène ou la vapeur d'eau dans la cellule au cours de l'essai. En sortie de la cellule, une cartouche contenant un gel de silice et de l'alumine permet d'arrêter l'humidité susceptible de pénétrer dans la cellule à contre courant et aussi de piéger les gaz fluorés dégagés durant les expériences.

En fonctionnement, la cellule est maintenue en légère surpression d'argon de manière à prévenir toute entrée d'air.

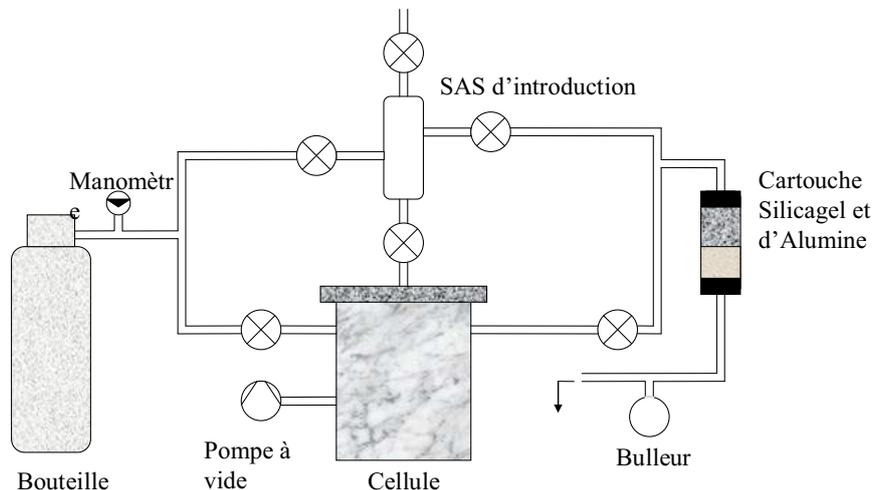


Figure II-4. Schéma simplifié du circuit de gaz

II.2.2. Protocole expérimental

Pour chaque essai, l'électrolyte est mis dans le creuset en carbone vitreux, qui est lui-même placé dans le creuset de garde en carbone graphite et introduit dans la cellule de travail. Le tout est placé dans le four. Les barreaux réfractaires sont fixés dans leur support juste au dessus de l'électrolyte. Lorsque la température atteint la température de travail, qui est fixée à 30°C au dessus de la température de liquidus de l'électrolyte étudié, les barreaux réfractaires sont immergés dans le sel fondu. La montée en température est de 300°C/h et la durée de chaque manipulation est de 24 heures. La descente en température s'effectue par un refroidissement naturel.

II.2.3. Préparation des échantillons

Les échantillons du matériau réfractaire ont été préparés à partir des dalles de SiC-Si₃N₄ (neuves ou usagées) commerciales avec des dimensions qui peuvent atteindre 500x350x200mm. Compte tenu de la dureté très élevée de SiC, la découpe des échantillons a été assurée par des lames diamantées en utilisant une scie de type «Axitom-5, Struers», programmable et qui permet de réaliser des découpes sur des matériaux de grande taille (jusqu'à un diamètre de 350mm).

Après la découpe des échantillons, l'usinage de ces derniers aux dimensions adaptées pour notre dispositif expérimental est réalisé par une petite scie « Secotom 10, Struers ». Nous décrivons par la suite le protocole dédié à la préparation des barreaux réfractaires pour les essais à l'échelle du laboratoire, pour les dalles usagées (échantillons post-mortem) la description sera faite durant la présentation des résultats.

Les dimensions des barreaux préparés sont de : 100x10x10mm. Les échantillons usinés sont ensuite séchés dans une étuve à 120°C pendant au moins 12 heures.

Après la définition de la composition et le poids exact de l'électrolyte pour un essai de corrosion, les proportions des réactifs en poudre choisis sont mélangées avec un mélangeur électrique (Turbula). La quantité utilisée dépend de la densité du bain préparé. En effet, nous avons ajusté le poids ajouté pour chaque électrolyte de telle sorte que la moitié du barreau réfractaire (5cm) soit immergée dans le bain fondu. L'électrolyte est mis dans le creuset en carbone vitreux et les deux sont pesés avant chaque essai.

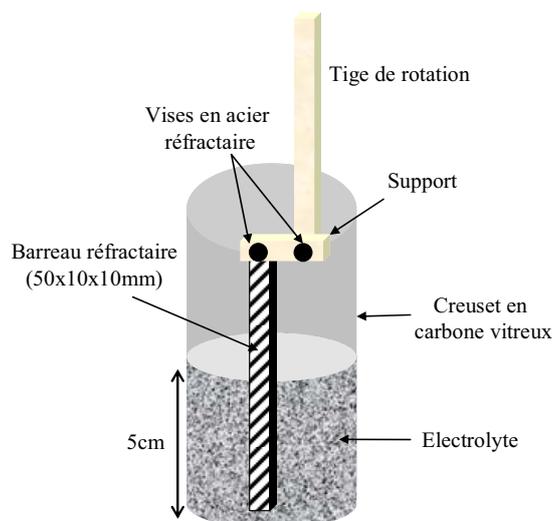


Figure II-5. Positionnement de l'échantillon durant les essais de corrosion

Après les essais de corrosion, les barreaux réfractaires sont souvent recouverts d'un dépôt d'électrolyte, ils sont donc nettoyés manuellement pour enlever les sels déposés sur la surface extérieure.



Figure II-6. Cliché photographique d'un bain électrolytique solidifié et du barreau réfractaire après traitement

Les échantillons sont découpés selon le schéma présenté dans la figure II-7.

Les zones sélectionnées sont ensuite découpées verticalement en deux parties afin d'avoir un nombre suffisant d'échantillons pour faire les différentes caractérisations.

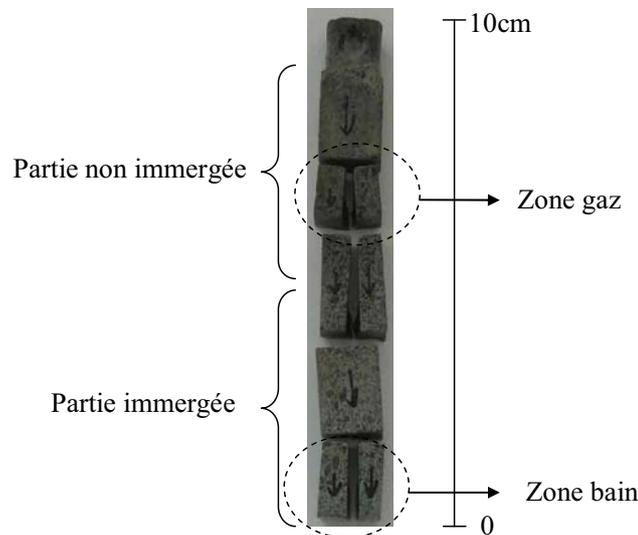


Figure II-7. Cliché photographique d'un barreau réfractaire découpé après traitement

Pour faire les analyses par diffraction X, et compte tenu de la haute dureté des échantillons à base de SiC, le broyage est assuré par un mono-broyeur planétaire avec un bol et des billes en carbure de tungstène qui permet d'obtenir des poudres d'une granulométrie

d'environ $1\mu\text{m}$. Pour les analyses par MEB, une étape de polissage des échantillons s'avère nécessaire pour obtenir une bonne qualité d'observation.

II.3. Méthodes de caractérisation

La caractérisation des matériaux est nécessaire pour comprendre les mécanismes de corrosion. L'examen de l'ensemble des échantillons (réfractaires et électrolytes) fait appel à l'utilisation de différentes techniques de caractérisations : microstructurales (Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (ESEM)), Chimiques (Microanalyses X), structurales (Diffraction des rayons X), texturales (porosimétrie) et thermiques (Analyse Enthalpimétrique Différentielle-DSC). Ces analyses sont complétées par l'utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire haute résolution solide (RMN MAS) qui permet d'identifier les phases cristallines et amorphes. Une étude par RMN à haute température a été aussi réalisée pour étudier la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques.

II.3.1. Diffraction des rayons X

Afin d'identifier les phases cristallines présentes dans nos échantillons, nous avons procédé systématiquement, dans le cadre d'une démarche d'investigation bien définie, à des analyses minéralogiques par diffraction X.

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Advance Bruker AXS équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) et d'un détecteur linéaire PSD (géométrie Bragg-Brentano, configuration θ - θ) avec une ouverture maximale de 12° permettant un gain important en intensité et l'acquisition rapide de diagrammes de diffraction. Dans cette géométrie l'échantillon est irradié avec un faisceau divergent, ce qui permet d'avoir plus d'intensité qu'avec un faisceau fin.

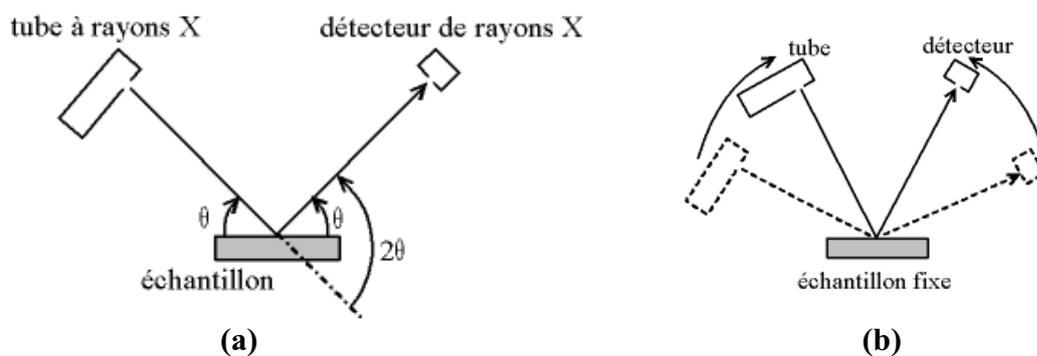


Figure II-8. (a) Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano, (b) Mouvement au montage θ - θ .

Cet appareil est équipé d'un porte échantillon étanche (*fig. II-9*) avec un dôme pour les analyses des échantillons sensibles à l'oxygène et à l'humidité comme dans l'étude présenté dans le chapitre IV.



Figure II-9. Porte échantillon étanche utilisé pour les analyses par diffraction X

Pour l'identification des phases cristallines, le diffractogramme obtenu est ensuite comparé à des diffractogrammes de référence issus de la base de données PDF (= Powder Diffraction File) établie par le « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS) et l'« International Center for Diffraction Data » (ICDD).

A titre d'exemple, le diffractogramme d'un échantillon de poudre provenant d'une dalle SiC- Si₃N₄ (R) est présenté à la figure II-10.

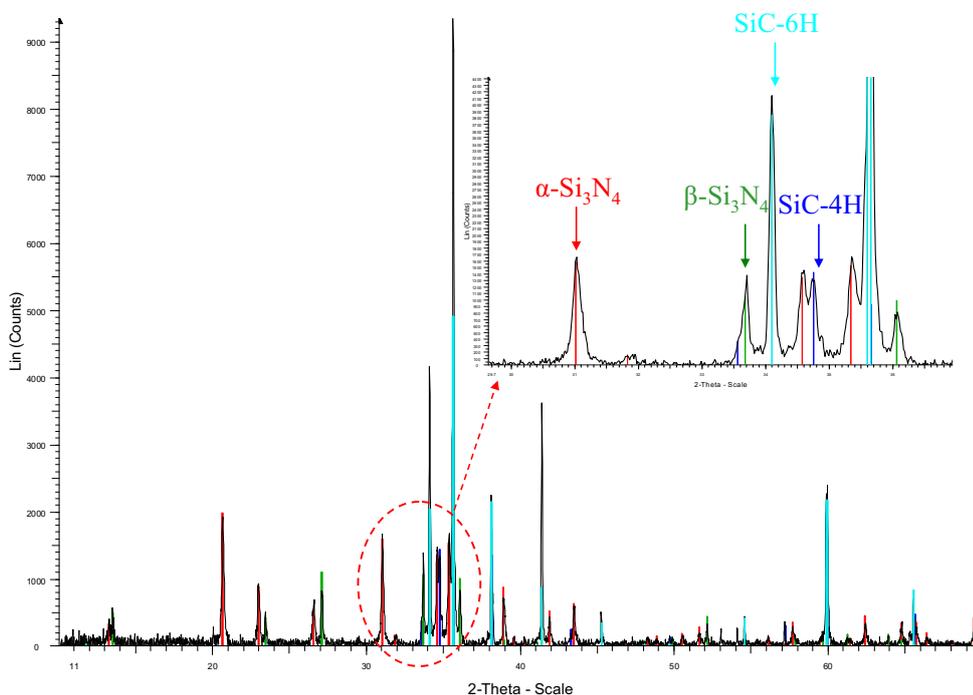


Figure II-10. Diffractogramme d'un échantillon de la dalle SiC-Si₃N₄ (R)

Le cliché de diffraction X montre la présence de deux phases SiC : 6H et 4H et deux phases Si₃N₄ : α et β . Des traces de Si₂N₂O et de Si ont été aussi détectées.

Quantification par la méthode Rietveld [3]

Il s'agit d'une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X sur poudre qui permet la quantification des phases présentes. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique des différentes phases de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré par la méthode des moindres carrés. Pour chaque phase en présence, connaissant le groupe de symétrie, le taux d'occupation du site, les paramètres de maille, les positions et la nature des atomes, il est possible de modéliser le diagramme de DRX. La démarche est la suivante :

- Enregistrement du diagramme de DRX de l'échantillon.
- Identification des phases en présence.
- Détermination des paramètres cristallographiques des différentes phases
- Affinement des paramètres de modélisation.

L'acquisition des données a été réalisée sur une gamme angulaire de 10 à 120 ° en 2θ , par pas de 0.0164° et avec un temps d'acquisition de 4 secondes par pas. L'affinement a été effectué sur le programme Topas.3 (Bruker).

Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus par affinement Rietveld d'un échantillon provenant d'une dalle SiC-Si₃N₄ (R).

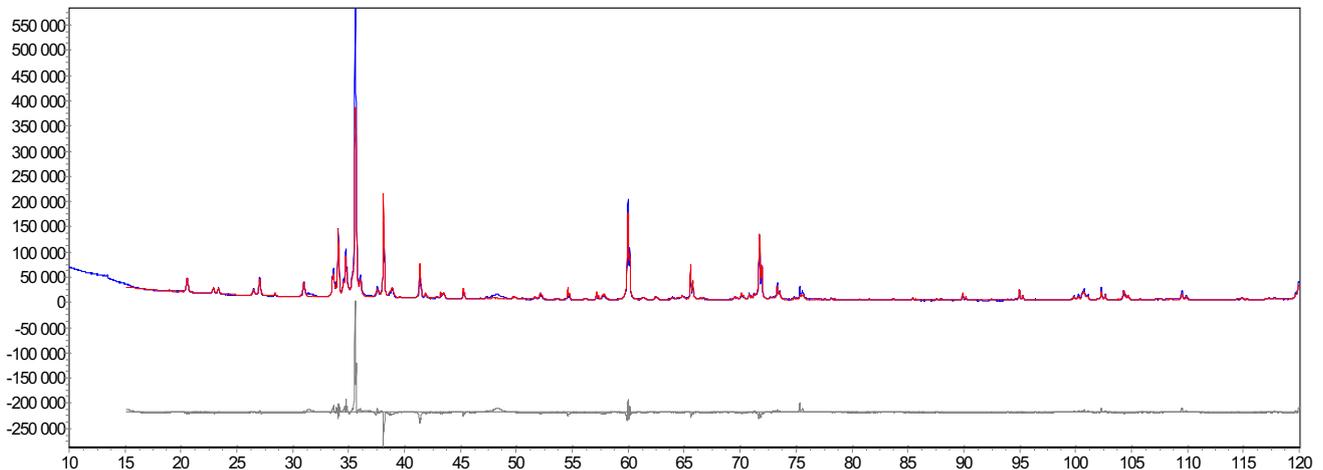


Figure II-11. Diffractogramme expérimental (bleu) obtenu sur l'échantillon SiC-Si₃N₄ (R) et diffractogramme simulé en rouge et courbe grise présente la différence entre les deux courbes

Les résultats de quantification des différentes phases sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Phases	α -SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ O + Si
% massique	71	16	12	<1

Tableau II-1. Pourcentages des différentes phases présentes dans SiC-Si₃N₄(R) calculés par la méthode Rietveld

Les incertitudes sur les calculs sont de l'ordre de 0.3%.

Néanmoins, il faut signaler que la présence des phases cristallines inconnues dans la base de données, ne permet pas de faire une quantification « exacte » de l'ensemble des phases présentes puisque les phases inconnues ne seront pas prises en compte dans le calcul. De plus les caractéristiques de micro-absorption des atomes ne sont pas pris en compte dans les calculs ce qui conduit inévitablement à des résultats moins fiables.

En plus, dans les échantillons corrodés, la complexité du mélange (nombre de phases important) rend difficile l'application de la méthode Rietveld. C'est pourquoi, dans notre étude, l'utilisation de cette méthode a été limitée à des échantillons bruts ou pré-oxydés.

II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (MEBE ou ESEM pour Environmental Scanning Electronic Microscopy)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des signaux émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec une grande résolution et une grande profondeur de champ.

II.3.2.1. Principe et généralités sur la microscopie électronique à balayage

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer point par point la surface d'un échantillon, pendant un temps qui dépend de la fréquence de balayage. Le balayage se fait avec un faisceau très fin d'électrons.

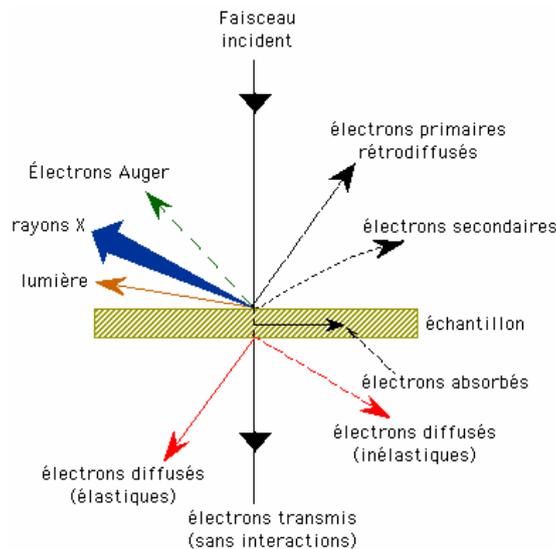


Figure II-12. Illustration de l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon

Suite aux interactions électron/matière, divers rayonnements sont émis tels que des électrons secondaires, des électrons primaires rétrodiffusés et des photons X (*fig. II-12*). Chacun d'entre eux est utilisé pour réaliser l'image correspondante qui contiendra des informations spécifiques.

La résolution dépend en particulier du volume d'échantillon sous la surface d'où provient le rayonnement considéré. Le volume d'interaction (*fig. II-13*) dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

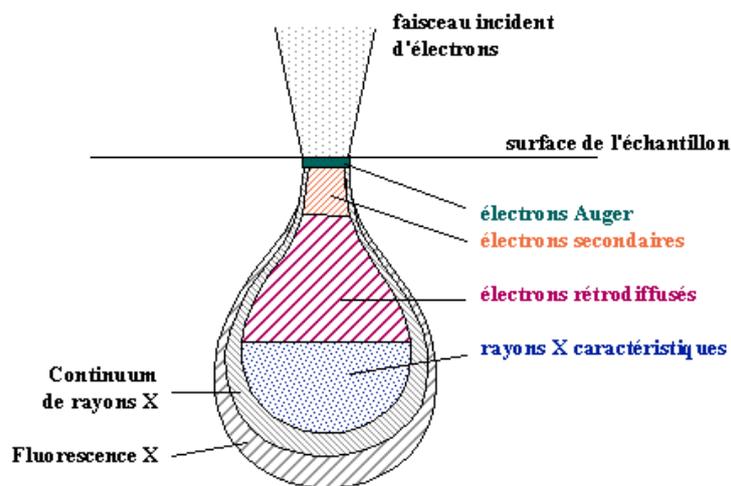


Figure II-13. Représentation schématique du volume d'interaction électrons - matière

Le nombre d'électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon et recueillis par le détecteur (appelé détecteur GSE = Gaseous Secondary Electron, en mode environnemental) dépend de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons par rapport à la surface de l'échantillon. Comme ces électrons éjectés ont des énergies faibles (<50 eV), ceux qui ressortent et qui peuvent être détectés, proviennent de zones très superficielles de la surface de l'échantillon. Ces électrons sont donc porteurs d'informations sur le relief, le contraste de l'image étant donné principalement par les irrégularités de la surface du matériau (contraste topographique). On peut également, dans le cas de grandes différences de numéros atomiques, observer un contraste de composition (contraste chimique). La limite de résolution pour les électrons secondaires est voisine du diamètre du faisceau.

Les électrons primaires rétrodiffusés (BSE= BackScattered Electrons) sont le résultat d'une interaction élastique avec les atomes de la matière-cible avec restitution de l'énergie électronique sous forme d'énergie cinétique égale. Du fait de leur plus grande énergie, ils apportent une information sur des zones relativement profondes mais la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires. Le taux d'émission d'électrons rétrodiffusés est proportionnel à $Z^{1/2}$ (numéro atomique) des atomes de l'échantillon, et est relativement peu sensible à l'inclinaison de la surface de l'échantillon. On peut ainsi obtenir des images en contraste de composition, en particulier avec des échantillons polis. Si des zones distinctes contiennent des atomes différents, celles-ci apparaîtront d'autant plus claires que les atomes sont lourds.

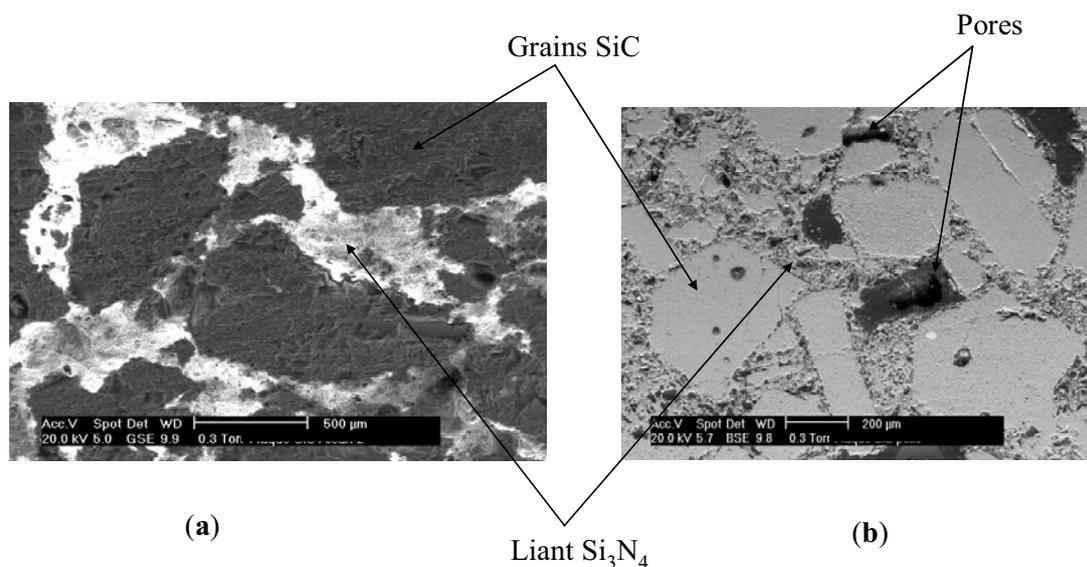


Figure II-14. Images (a) en électrons secondaires (GSE) et (b) en électrons rétrodiffusés (BSE) de la surface d'un échantillon SiC-Si₃N₄(R)

Les photons X émis par l'échantillon sous l'impact des électrons sont analysés par les spectromètres à rayons X qui peuvent être de type WDS (dispersion de longueur d'onde) ou EDS (dispersion de l'énergie). Le spectromètre EDS permet la détection simultanée des éléments du tableau périodique à partir du carbone inclus (le bore est détectable sur des matériaux qui en contiennent beaucoup), et le spectromètre WDS est utilisé lorsque l'on recherche des éléments présents en très faible quantité.

II.3.2.2. Microscopie Electronique à Balayage Environnementale (ESEM)

Dans cette étude, les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil Philips ESEM XL40 couplé à des systèmes de microanalyse X de marque OXFORD type EDX et WDX.

Il fonctionne en mode environnemental, les échantillons ne nécessitent donc pas de traitements préalables (polissage, métallisation), ce qui permet d'analyser des surfaces sans les altérer par le mode de préparation.

La chambre d'analyse est en vide primaire ($P = 0.3-6$ torr) et la pression est conditionnée par un flux de gaz au niveau des différents diaphragmes du système. Dans toutes les expériences menées dans notre travail, nous avons utilisé la vapeur d'eau qui joue en même temps le rôle de gaz d'ionisation pour la formation de l'image.



Figure 15-II. Microscope utilisé : ESEM XL40

L'ESEM est couplé à des systèmes de microanalyse X type EDS et WDS pour la quantification des éléments présents à la surface de l'échantillon.

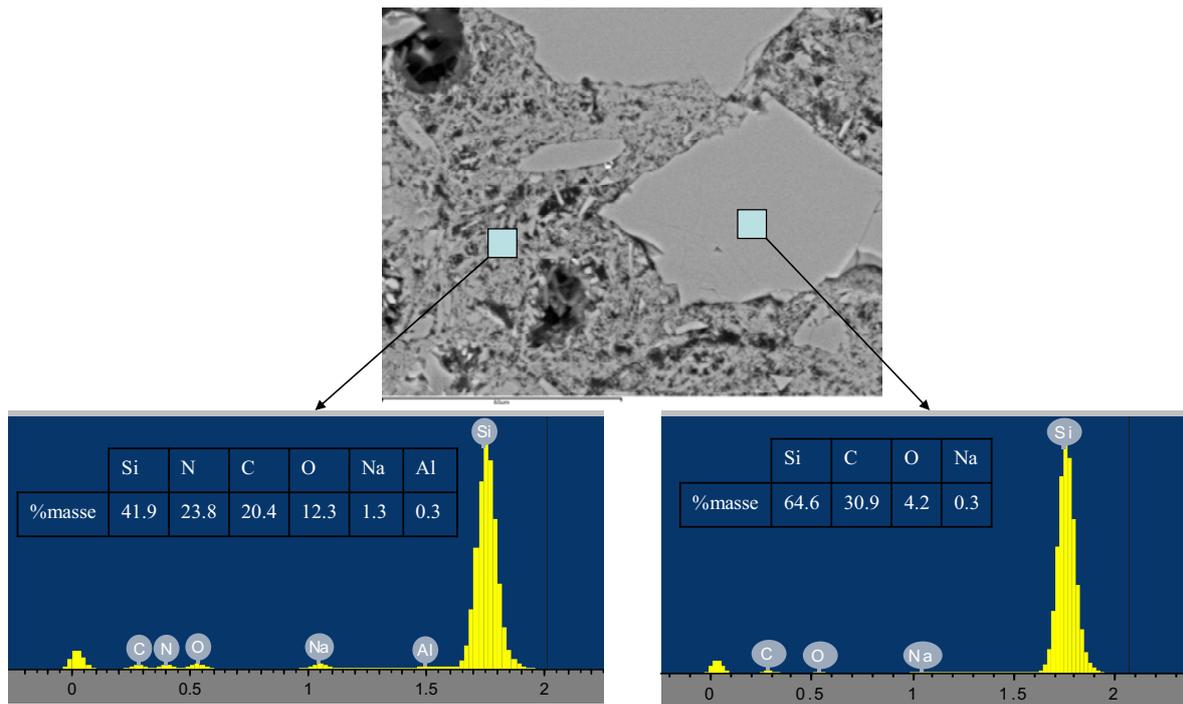


Figure II-16. Microstructure et analyses EDS d'un échantillon SiC-Si₃N₄(R) corrodé à l'échelle industrielle

Nous avons la possibilité de réaliser des cartographies X permettant de compléter une image morphologique par une carte par élément chimique présent.

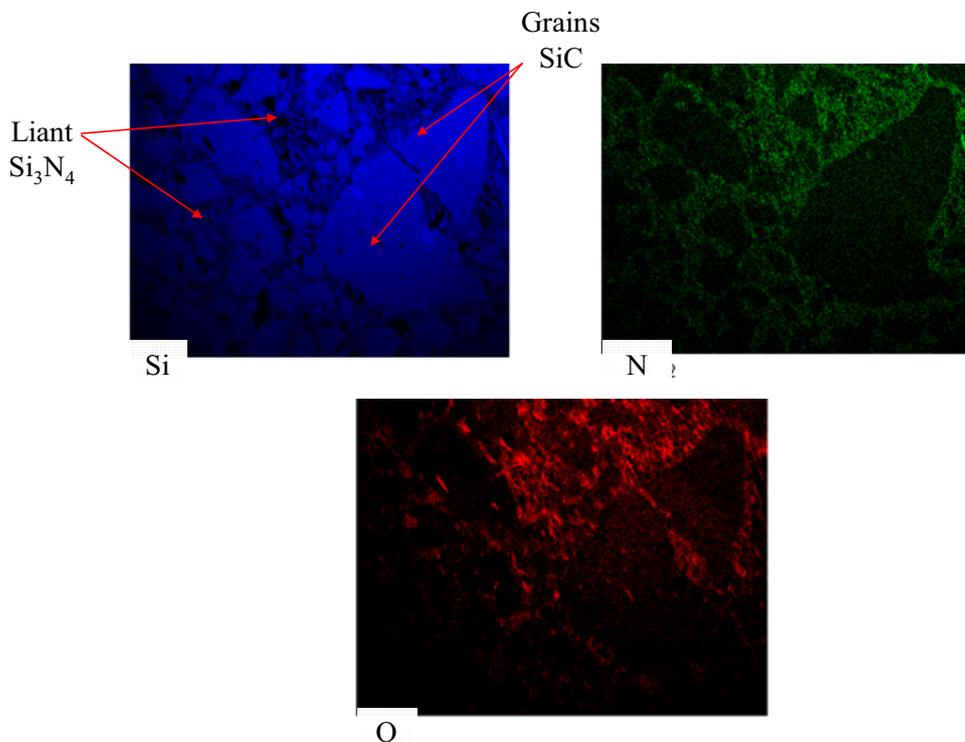


Figure II-17. Cartographies X d'un échantillon provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R)

En cartographie X, on balaye point par point la plage choisie, avec le faisceau d'électrons, et en chaque point, on mesure les intensités du signal X dans des fenêtres d'énergies correspondantes aux raies caractéristiques des éléments présents, identifiés a priori. On obtient ainsi des informations sur la répartition dans l'échantillon des éléments correspondants. Les zones claires sont celles où l'élément en question est abondant.

A titre d'exemple, les cartographies X d'un échantillon provenant d'une dalle SiC-Si₃N₄ (R) sont présentées à la figure II-17.

Ces cartographies X, montrent que les grains de SiC sont emprisonnés dans une matrice de Si₃N₄. La carte élémentaire de l'oxygène, montre clairement que la phase liante qui est très sensible à l'oxydation.

II.3.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Cette spectroscopie, est un puissant outil de caractérisation de l'ordre local. Cet avantage lui permet d'accéder à l'environnement structural d'un élément donné en solution, à l'état solide, dans les composés cristallisés comme dans les composés amorphes.

Nous présentons ci-dessous quelques notions nécessaires à la compréhension de la suite de ce travail.

Un spectre R.M.N. est constitué d'une ou de plusieurs raies données par leur position (déplacement chimique), leur largeur et leur forme spécifique, l'ensemble caractérisant les différents environnements chimiques existant dans le milieu pour le noyau observé.

La valeur du déplacement chimique est rapportée à la fréquence de résonance d'une substance de référence (ex. pour ²⁷Al : solution 1 molaire Al(NO₃)₃). Cette valeur est indépendante du champ statique B₀ appliqué, et est donnée en partie par million de la fréquence de référence :

$$\delta(ppm) = \frac{\nu_{mesuré} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6$$

Exemple :

Dans la structure de la cryolithe pure (Na₃AlF₆) à température ambiante, le sodium occupe un site de coordinance 6 [NaF₆⁻⁵] et un site de coordinance 8 [NaF₈⁻⁷]. Le spectre RMN MAS de ²³Na de Na₃AlF₆ est reporté sur la figure II-18.

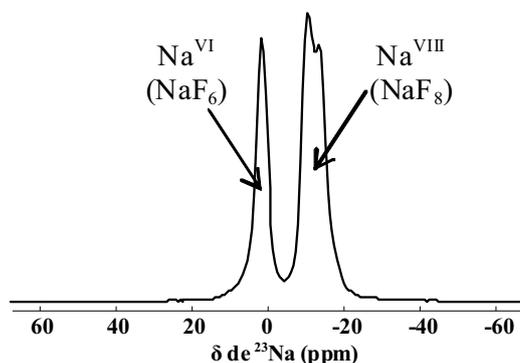


Figure II-18. Spectre RMN MAS de ^{23}Na de la Cryolithe pure, 34kHz, 9.4T

Il est constitué de deux pics : un pic avec un déplacement chimique de 1ppm qui correspond à NaF_6 ($\delta^{\text{Na}}(\text{NaF}_6) = 1 \text{ ppm}$) et un deuxième à -12 ppm qui correspond à NaF_8 ($\delta^{\text{Na}}(\text{NaF}_8) = -12 \text{ ppm}$). La forme particulière de ce pic est due aux effets quadripolaires que nous décrirons plus en détails par la suite.

II.3.3.1. Quelques notions sur les principales interactions en RMN

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, H_0 , chacun des noyaux de spin I non nul est soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Celle-ci résulte du couplage entre le moment magnétique nucléaire associé au spin I et le champ externe statique H_0 . Cette interaction provoque la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du spin nucléaire en $(2I+1)$ niveaux distincts et équidistants, séparés par la fréquence de Larmor $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ (γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau observé). C'est entre ces niveaux que l'on induit les transitions RMN, en irradiant le système de spins avec un champ radiofréquence oscillant H_1 .

Dans le tableau ci-dessous, sont rapportées les valeurs de γ pour les noyaux utilisés dans cette étude et les valeurs des fréquences de Larmor correspondantes pour un champ magnétique de 9.4 T.

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	γ ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	ν_0 (MHz), $B_0 = 9.4 \text{ T}$
^{19}F	1/2	100	25.16	376.5
^{27}Al	5/2	100	6.98	104.22
^{23}Na	3/2	100	7.08	105.84
^{29}Si	1/2	4.68	-5.32	79.49

Tableau II-2. Caractéristiques des isotopes étudiés par RMN dans nos échantillons

En plus de l'interaction Zeeman et l'interaction avec le champ radiofréquence qui sont des champs qualifiés d'externes, se produisent d'autres interactions, dites internes, qui traduisent l'influence du milieu environnant sur le noyau observé :

- *Le déplacement chimique* : Le déplacement chimique traduit l'écrantage du champ magnétique principal par les électrons de liaison, il est donc lié à la nature et la géométrie de la sphère de coordinence du noyau observé : nombre et nature des premiers voisins, angles et distances de liaisons.
- *L'interaction dipolaire* : L'interaction dipolaire correspond à la perturbation du champ magnétique au site du noyau observé due à la proximité spatiale d'autres noyaux porteurs d'un moment magnétique (spin nucléaire) non nul. Elle est directement fonction de la distance entre les noyaux et du nombre de noyaux environnants. Les interactions dipolaires sont soit homonucléaires (entre noyaux de même nature) soit hétéronucléaires (entre noyaux de natures différentes).
- *L'interaction quadripolaire* : L'interaction quadripolaire ne concerne que les noyaux de spins nucléaires supérieurs à 1/2 porteurs d'un moment quadripolaire non nul. Elle traduit l'interaction entre le moment quadripolaire nucléaire et le gradient de champ électrique autour du noyau observé. Cette interaction est souvent dominante et dépend fortement de la symétrie de l'environnement. Elle peut donner des spectres très complexes, car en fonction de son intensité elle peut déplacer et modifier la forme des raies de résonance.

Dans les solides, toutes ces interactions sont anisotropes, et leurs expressions spectrales dépendent de l'orientation du motif structural et donc de l'orientation de la cristallite qui les contient dans le champ magnétique principal. Si l'échantillon est sous forme de poudre, l'orientation des cristallites est aléatoire. Ainsi, les spectres statiques de poudres sont composés de raies larges correspondant à la somme de toutes les raies correspondant à l'ensemble des orientations possibles. Cette élargissement est du à un désordre orientationnel, par rapport au champ magnétique appliqué, d'un motif structural. Dans les matériaux amorphes, en plus de ce désordre orientationnel on a aussi un désordre chimique.

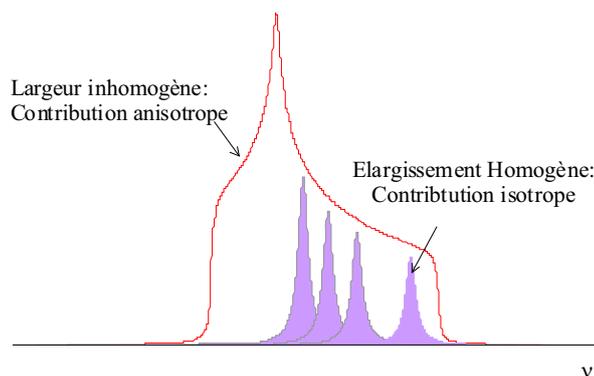


Figure II-19. Spectre de poudre théorique pour un spin 1/2

Dans les solides, pour obtenir des spectres résolus on utilise des techniques de haute résolution solide qui permettent d'atténuer voire de s'affranchir des élargissements inhomogènes.

II.3.3.2. RMN haute résolution solide : Rotation à l'Angle Magique

De nombreuses techniques ont été développées pour essayer d'atteindre la même résolution dans le solide que dans le liquide. Parmi toutes ces techniques, la plus utilisée est sans doute la rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) [4,5]. Elle consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe faisant un angle $\theta = 54.74^\circ$ (l'angle magique) par rapport au champ statique B_0 (*fig. II-20*). La valeur de cet angle annule le terme en $(1-3\cos^2\theta)$ qui conditionne les interactions de premier ordre et atténue le second ordre.

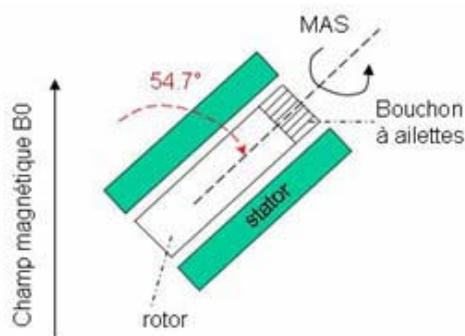


Figure II-20. Représentation de la rotation du rotor autour d'un axe faisant un angle $\theta = 54.74^\circ$ avec le champ magnétique B_0

Pour les interactions qui restent très faibles par rapport au champ principal (anisotropie de déplacement chimique, couplage dipolaire, couplage quadripolaire de premier ordre) cette simple rotation permet de moyennner totalement ou de moduler la partie anisotrope des interactions sous forme de raies fines. Des spectres isotropes sont ainsi obtenus, permettant

une mesure précise des déplacements chimiques de chaque site et donc une caractérisation des différents environnements de l'élément étudié. Pour les noyaux de spin 1/2 comme le ^{29}Si par exemple, le spectre est constitué de raies isotropes dont les positions, indépendantes de la vitesse de rotation, donnent le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) de chaque site.

Pour un noyau de spin 1/2 comme ^{19}F , nous avons reporté sur la figure II-21 l'évolution du spectre de NaF en fonction de la vitesse de rotation. A très haute vitesse (30kHz) le spectre n'est constitué quasiment que d'une raie isotrope fine. Les bandes de rotation restantes sont de très faible intensité.

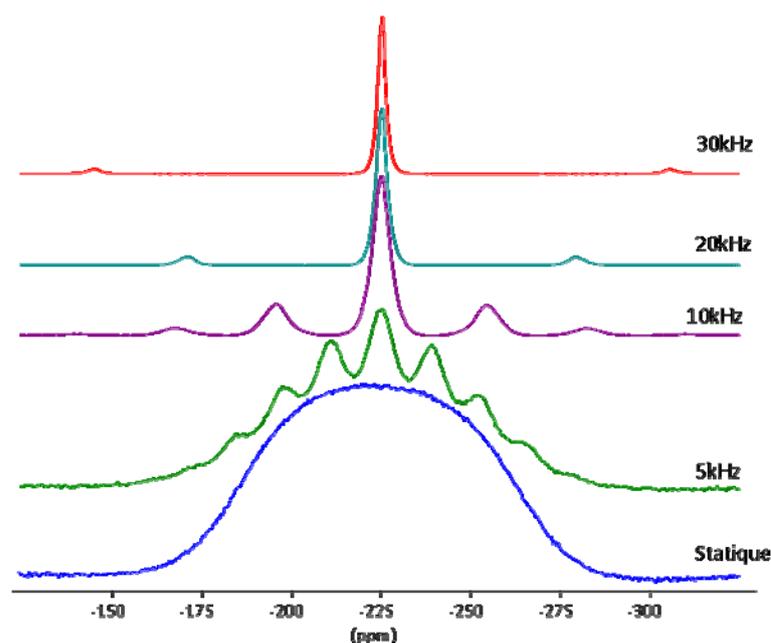


Figure II-21. Spectre de ^{19}F dans NaF, pour différentes vitesses de rotation

Dans le cas d'un spin supérieur à 1/2 (ex. ^{23}Na , ^{27}Al), les spectres sont plus complexes et rassemblent les signatures des 2I transitions. Tant que l'interaction quadripolaire reste faible, pour un environnement très symétrique, elle ne donne lieu qu'à des perturbations de premier ordre et par MAS on obtient un spectre résolu présentant la signature de l'ensemble des transitions. Pour de fortes interactions quadripolaires, par contre, seule la transition centrale reste facilement observable et l'on constate des déplacements et des élargissements supplémentaires (termes de perturbations de second ordre), inversement proportionnels au champ principal, qui ne sont pas complètement moyennés par la rotation à l'angle magique. Les spectres obtenus dans ces conditions restent larges.

II.3.3.3. Acquisition du signal en RMN

Les étapes principales de l'acquisition du signal RMN pour une simple impulsion sont illustrées sur la figure II-22. Au départ, tous les spins sont alignés par rapport au champ principal H_0 . On applique un champ radiofréquence H_1 pulsé perpendiculaire au champ principal. Cette impulsion, d'une durée de quelques μs , a une fréquence de résonance proche de celle du noyau observé. L'aimantation nucléaire bascule alors par rapport à la direction principal H_0 . L'angle de basculement est proportionnel à l'intensité de ce champ radiofréquence et à la durée de l'impulsion. A la fin de l'impulsion, l'aimantation revient à sa position d'équilibre en précession autour de H_0 : c'est ce signal de précession libre (FID pour Free Induction Decay) qui est la mesure RMN. Le spectre s'obtient par transformée de Fourier de ce signal.

Après l'impulsion du champ radiofréquence, un temps mort (de l'ordre de quelques μs) avant l'acquisition du signal est nécessaire afin de supprimer la traînée de l'impulsion et permettre de basculer du mode d'émission en mode de réception.

Afin d'obtenir le meilleur rapport signal / bruit (rapport en $\approx \sqrt{n}$, avec n le nombre de mesures), il est nécessaire d'accumuler plusieurs FID.

Le temps de recyclage qui dépend du temps de relaxation du noyau et du temps d'impulsion doit être préalablement déterminé pour chaque noyau.

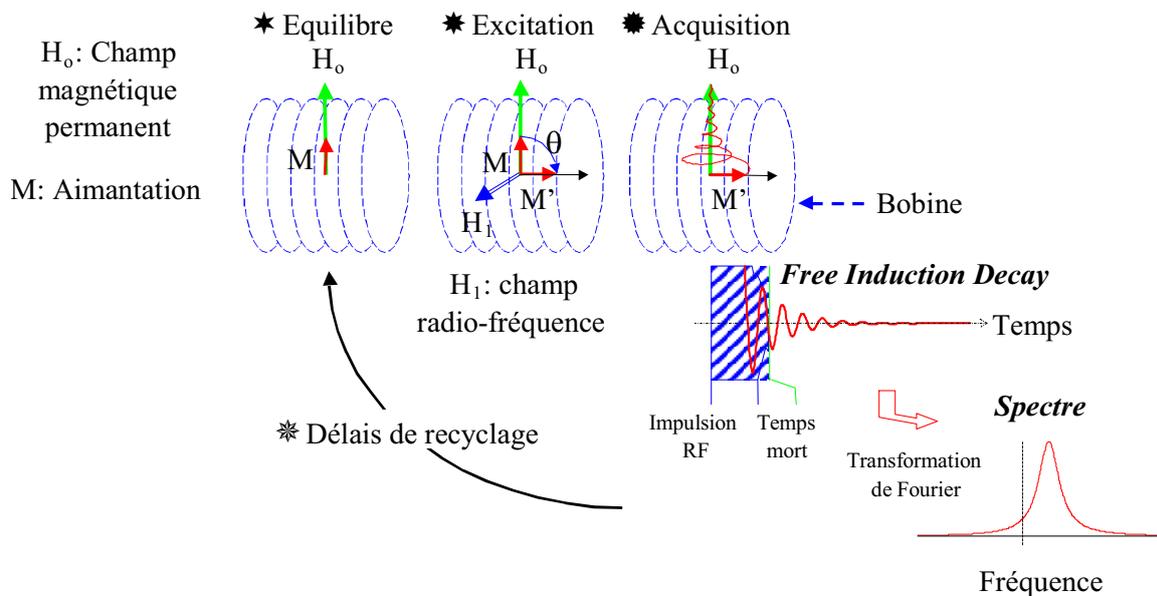


Figure II-22. Description schématique d'une expérience RMN à une impulsion

II.3.3.4. RMN à haute température

Dans un liquide l'ensemble des interactions est moyenné par les mouvements rapides des atomes. Le milieu est en « échange rapide » (pour l'échelle de temps de la R.M.N.) et le signal résultant est une moyenne dans le temps de toutes les configurations prises au cours de l'acquisition ce qui se traduit par une seule raie. Le spectre est caractérisé par sa position (exprimée en ppm) qui est la valeur moyenne des déplacements chimiques des différentes espèces chimiques présentes, pondérées par leur abondance et par sa largeur à mi-hauteur (exprimé en Hz).

Par exemple, dans un milieu fondu, où sont présentes des espèces A_i (F^- , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} par ex.) avec des fractions $X_{A_i}^N$ d'atome N (^{27}Al par ex.) dans A_i , le déplacement chimique du noyau N peut s'écrire :

$$\delta_m(N) = \sum_i X_{A_i}^N \cdot \delta^N(A_i)$$

Avec $\delta^N(A_i)$, le déplacement chimique du noyau N dans l'espèce A_i et

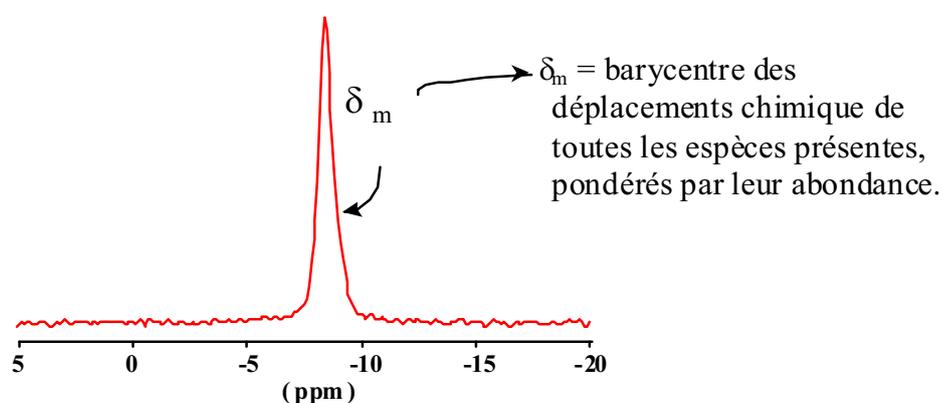
$$X_{A_i}^N = \frac{\text{Nombre de N contenu dans } A_i}{\text{Nombre total de N}}$$


Figure II-23. Spectre RMN ^{23}Na d'un mélange cryolithe – chiolite fondu à 1025°C

i. Le système de chauffage à haute température

La RMN se révèle être un outil de choix pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors de réactions chimiques conduisant à l'élaboration de matériaux impliquant une phase liquide à haute température tels les verres et les ciments ou les bains pour l'électrolyse. Elle permet une approche microscopique des bains fondus avec la caractérisation des espèces chimiques présentes, leurs coordinences, et la nature des premiers voisins.

Mais l'étude expérimentale des fluorures fondus est extrêmement difficile du fait de leur corrosivité et volatilité à haute température. Le système de chauffage développé au CEMHTI [6,7,8] est basé sur l'irradiation directe du creuset contenant l'échantillon par un laser CO₂ (laser de 250W, $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) (*fig. II-24*). Le chauffage se fait sans perturbation de la bobine radiofréquence. Pour éviter les problèmes de corrosion par les gaz dégagés durant les expériences, le creuset est étanche, et fermé par un bouchon à vis. Le creuset est à base de nitrure de bore de haute pureté, sans liant oxyde, pour éviter toutes réactions avec l'échantillon. Il est aussi protégé de toute oxydation par une circulation d'argon assurant la stabilité du nitrure de bore pour les températures supérieures à 800°C.

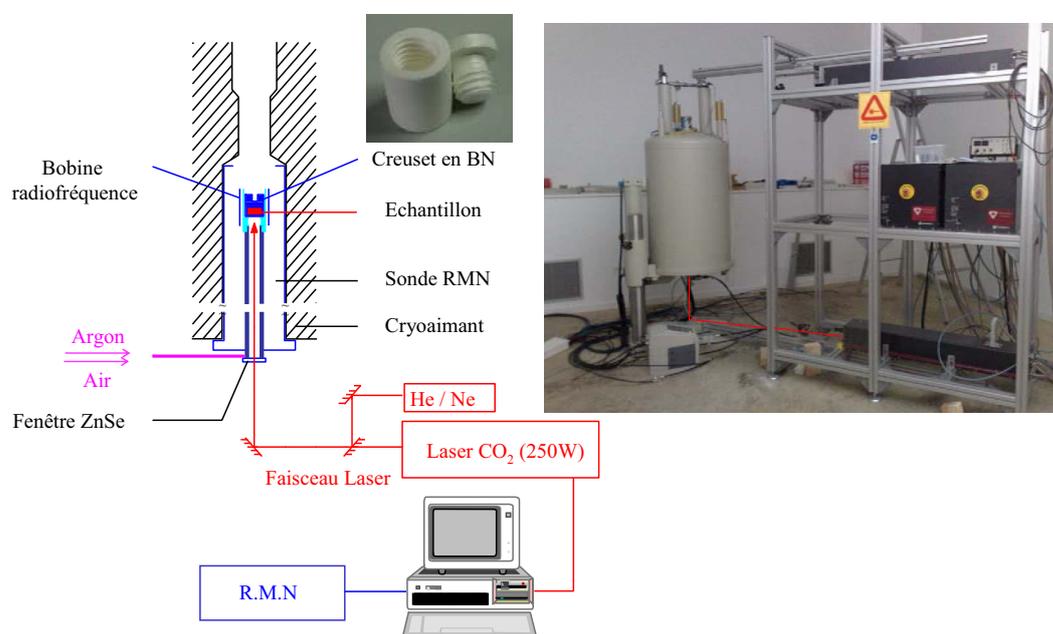


Figure II-24. Photo et schéma du système de chauffage laser utilisé pour les expériences de RMN haute température

Le creuset est maintenu dans un tube de zirconie qui protège aussi la bobine radiofréquence. Un double circuit de refroidissement par circulation d'air permet de conserver les caractéristiques électriques de la bobine et des composants électroniques stables au cours des enregistrements.

Pour limiter les gradients de température au sein de l'échantillon et pour minimiser le temps nécessaire pour faire fondre la totalité de l'échantillon, dans notre étude la masse introduite dans le creuset ne dépasse pas 45 mg.

La mesure de la température est indirecte et se fait au préalable par un étalonnage de la puissance laser, dans des conditions de montée en température et de durée de chauffage

identiques à celles utilisées lors des mesures RMN. Nous ne pouvons en effet introduire un thermocouple dans l'échantillon pendant la mesure RMN à haute température : ceci perturberait la mesure par l'introduction d'un élément métallique dans la bobine et du fait de l'agressivité du bain, le thermocouple serait rapidement détruit.

La température a été enregistrée en fonction de la puissance laser (pilotée par ordinateur) à l'aide d'un thermocouple placé dans le creuset rempli de poudre de BN. La température est donnée à +/- 10°C. Un mode opératoire a été mis au point fixant les débits de gaz de refroidissement et d'argon, assurant la stabilité du système et la reproductibilité des mesures.

II.3.3.5. Préparations des échantillons

Deux types d'échantillons seront caractérisés dans ce travail : échantillons de réfractaires et bain fluorés.

Pour les caractérisations par RMN MAS à température ambiante, les échantillons doivent être sous forme de poudres. Pour les réfractaires SiC-Si₃N₄, les échantillons sont broyés à l'aide d'un broyeur planétaire (bol et billes en carbure de tungstène) avant de procéder au remplissage des rotors RMN MAS.

Pour les études en température (Chapitre IV), et afin d'éviter tout contact de nos échantillons avec l'air, l'ensemble des manipulations est effectué dans une boîte à gants sous atmosphère inerte (argon) (Jacomex BS531) avec un épurateur H₂O-O₂ permettant de purifier le gaz en continu. La teneur en oxygène est ainsi maintenue inférieure à 1 ppm et la teneur en eau est inférieure à 2 ppm. Nous pouvons manipuler des composés très sensibles à l'air et à l'humidité. Toute introduction de matériel ou de composé chimique dans la boîte à gants se fait par l'intermédiaire d'un sas sous vide qui permet d'enlever la plus grande partie de l'oxygène.

Les échantillons sont pesés, selon la composition désirée, broyés de façon poussée dans un mortier en agate qui permet d'obtenir une bonne homogénéisation du mélange. L'échantillon préparé (40 et 45 mg) est mis dans un creuset de nitrure de bore (BN) spécialement conçu pour la RMN haute température.

A l'issue de l'expérience de RMN à haute température les creusets sont ouverts dans la boîte à gants pour récupérer l'échantillon qui est ensuite broyé et analysé par RMN MAS et par DRX.

II.3.3.6. Conditions expérimentales

Les déplacements chimiques de ^{19}F , ^{23}Na et ^{27}Al pour tous les spectres sont donnés par rapport à CFCl_3 , NaCl (1M) et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M) respectivement. Le déplacement chimique de ^{29}Si est référencé par rapport au tétraméthylsilane (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). La modélisation de tous les spectres RMN a été faite avec le programme DMfit, développé par D. Massiot et al.[9,10].

i. Spectres RMN MAS

Les spectres RMN MAS de ^{27}Al , ^{19}F et ^{23}Na ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DSX 400 (9.4T) utilisant une sonde MAS Bruker très haute vitesse (jusqu'à des vitesses de rotation de 33 KHz) avec un rotor de 2.5mm.

Les conditions d'acquisition de ces spectres sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Noyau	Fréquence de Larmor (MHz) à 9.4T	Conditions d'acquisition RMN MAS		
		$P_1(\mu\text{s})$	$D_1(\text{s})$	NS
^{19}F	376,46	0,6	5	512
^{23}Na	105,86	2	0.5	5600
^{27}Al	104,28	2	0.5	>100000
^{29}Si	79,49	5,4	1000 à 3600s	40 à 256

Tableau II-3. Conditions d'acquisition des spectres RMN MAS de ^{27}Al , ^{19}F , ^{23}Na et ^{29}Si , P_1 : temps d'impulsion (μs), D_1 : délais de recyclage (s), NS : nombre d'expériences accumulées.

Les spectres RMN MAS de ^{29}Si ont été enregistrés sur les spectromètres Bruker DSX 400 (9.4T) et DSX 200 (4.7T). Deux types de sonde ont été utilisées avec des rotors 4mm et 7mm, afin d'avoir une quantité suffisante d'échantillon compte tenu de l'abondance et la sensibilité très faibles de ce noyau (le seul isotope observable du silicium est le silicium 29, de très faible abondance naturelle, 4.5%). Le ^{29}Si a un temps de relaxation (T_1) très long (il peut atteindre 3600s dans certain de nos échantillons) ce qui implique une durée d'expérience très longue (4-5 jours). Le détail des expériences RMN MAS de ^{29}Si sera expliqué lors de la présentation des résultats.

ii. Spectres RMN haute température

Les conditions d'acquisition RMN des spectres sont données dans le tableau 4-II. Chaque composition, contenue dans le creuset en BN, est chauffée par le laser directement dans le liquide à une température correspondant à une surchauffe de 20°C, c'est-à-dire 20°C au dessus de la température de fusion. La mesure débute trois minutes après l'application de la puissance laser, afin d'atteindre l'équilibre thermique et de minimiser les problèmes liés à la volatilisation rapide de ces composés. On enregistre successivement des spectres RMN de ^{27}Al , ^{19}F et ^{23}Na environ toutes les 4 minutes sur le même échantillon. Cela nécessite un changement rapide de l'accord de la sonde entre chaque noyau alors que l'échantillon est à haute température. Plusieurs enregistrements sont faits pour contrôler la stabilité du spectre et les éventuelles évolutions de ces compositions au cours du temps à haute température. On limite l'acquisition autour de 20 minutes pour éviter l'évolution du système, ensuite on coupe le laser et l'échantillon est refroidi rapidement à la température ambiante.

Noyau	Conditions d'acquisition RMN HT		
	P ₁ (μs)	D ₁ (s)	NS
^{19}F	20	0.5	16
^{23}Na	20	0.1	16
^{27}Al	20	0.3	16

Tableau II-4. Conditions d'acquisition des spectres RMN à Haute Température
P1 : temps d'impulsion (μs), D1 : délais de recyclage (s), NS : nombre d'expériences accumulées.

II.3.3.7. RMN de produits de références

i. RMN MAS de ^{29}Si du carbure de silicium

La RMN MAS ^{29}Si a été beaucoup utilisée pour étudier les structures des zéolites, des silicates, des verres, des céramiques et des matériaux amorphes. J. R. Guth et al.[11], ont étudié par RMN MAS ^{29}Si les polytypes de SiC (6H, 4H, 2H et 15R). Ils ont constaté que le type de coordinance des atomes proches voisins a une influence majeure sur le déplacement chimique de ^{29}Si et que le déplacement chimique dépend aussi des énergies des électrons des orbitales et de la distance Si—C et Si—Si.

Les nombres de coordinance pour les différents sites dans différents polytypes sont donnés au tableau II-5.

Coordination	3C	6H	15R	4H	2H
Si _{cub} + C _{cub}	1	1	1	0	0
Si _{cub} + C _{cub2}	0	1	2	1	0
Si _{hex} + C _{hex2}	0	1	2	1	0
Si _{hex} + C _{hex}	0	0	0	0	1

Tableau II-5. Type de coordinance pour les différents types de sites dans plusieurs polytypes de SiC [11]

On remarque que dans le polytype 6H coexistent deux sites cubiques et un site hexagonal, tandis que le polytype 4H contient un site cubique et un site hexagonal. Notons que dans le carbure de silicium cubique, il n'y a qu'un site cubique et que dans le polytype 2H il n'y a qu'un site hexagonal.

D. C. Apperley et al.[12] ont étudié la structure du SiC par RMN MAS de ²⁹Si. Les déplacements chimiques obtenus dans cette étude sont reportés dans le tableau II-6.

		Déplacement chimique (ppm)			
α-SiC	2H				-20.0
	4H		-22.5	-19.7	
	6H	-14.7	-25.4	-20.9	
β-SiC	3C	-18.4			

Tableau II-6. Déplacements chimiques de ²⁹Si des différents polytypes de SiC (2H, 4H, 6H et 3C) [12]

Les déplacements chimiques du ²⁹Si dans ces 4 polymorphes sont très voisins et se situent entre -14 à -25 ppm. Les différents spectres diffèrent cependant par le nombre de raies correspondant au nombre de sites Si dans la structure.

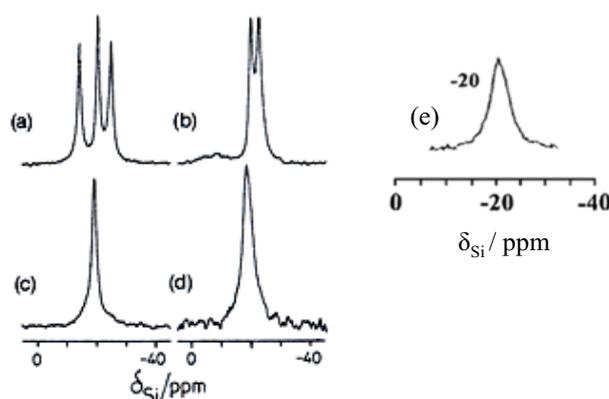


Figure II-25. Les spectres RMN MAS ²⁹Si de SiC : (a) : 6H, (b) : 4H, (c) : 2H, (d) : 3C et (e) : amorphe [12, 13]

Le SiC existe aussi sous une forme amorphe. Le signal correspondant est large du fait du désordre structural, et apparaît à -20 ppm. Le spectre correspondant est comparé avec ceux des phases 6H, 4H, 2H et 3C sur la figure II-25.

ii. RMN MAS de ^{29}Si du nitrure de silicium

K. R. Garduner et al.[14] ont étudié les deux phases α et β de Si_3N_4 . La figure II-26 présente l'arrangement du tétraèdre SiN_4 dans les deux structures.

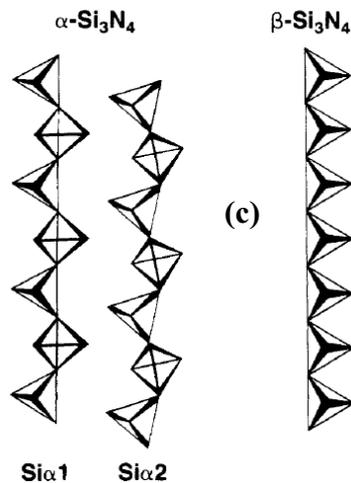


Figure II-26. Schéma de l'arrangement des tétraèdres du Si_3N_4 dans les deux structures α et β [14]

Pour $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$: il y a une légère différence au niveau du tétraèdre SiN_4 entre $\text{Si-}\alpha_1$ et $\text{Si-}\alpha_2$ [15,16]. La distance moyenne Si—N est 1.747Å dans $\text{Si-}\alpha_1$ et 1.740Å dans $\text{Si-}\alpha_2$ [14]. Cette différence se traduit en RMN du silicium par deux pics pour la phase α qui caractérise les deux environnements α_1 et α_2 , et un seul pic pour la phase β .

K. R. Carduner et al.[16] ont étudié la structure de Si_3N_4 par RMN MAS de ^{29}Si . La figure II-27 présente les deux spectres correspondant, plus un spectre de la phase amorphe de Si_3N_4 .

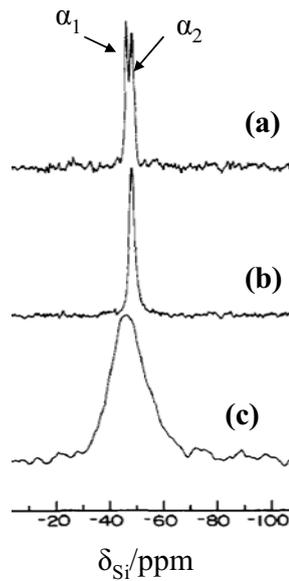


Figure II-27. Spectres RMN MAS ^{29}Si de :
(a) : $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, (b) : $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et (c) : Si_3N_4 amorphe [14]

On différencie bien les deux sites α_1 et α_2 à -47 et -49 ppm respectivement. Le signal mesuré dans la phase amorphe est plus large et apparaît à un déplacement chimique très voisin (-46.4 ppm), indiquant une structure locale très proche mais désordonnée.

Les auteurs ont aussi comparé les déplacements chimiques des deux phases α et β de Si_3N_4 , avec d'autres phases impliquant le silicium (*Tab. II-7*). Les valeurs mesurées pour la silice ou $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sont très différentes de celles reportées pour Si_3N_4 ou SiC. Leur présence dans le matériau pourra alors être décelée sans ambiguïté sur le spectre.

Phase	Déplacement chimique (ppm)
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (α_1)	-46.8
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (α_2)	-48.9
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	-48.7
Si_3N_4 amorphe	-46.4
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	-63.0
Si	-81.1
SiO_2 amorphe	-110

Tableau II-7. Déplacements chimiques du silicium dans différents composés de référence [16]

iii. RMN des fluoroaluminates de sodium

La signature RMN des différentes phases du diagramme NaF-AlF₃ est aujourd'hui bien connue. Ce système est en effet étudié au CEMHTI depuis plusieurs années et a fait l'objet de différentes thèses [17,18].

NaF : le spectre RMN MAS de ^{19}F du NaF cristallin est composé d'une seule raie Gaussienne positionnée à $\delta^{\text{F}} = -225$ ppm. Le signal du ^{23}Na apparaît à $\delta^{\text{Na}} = 7.2$ ppm.

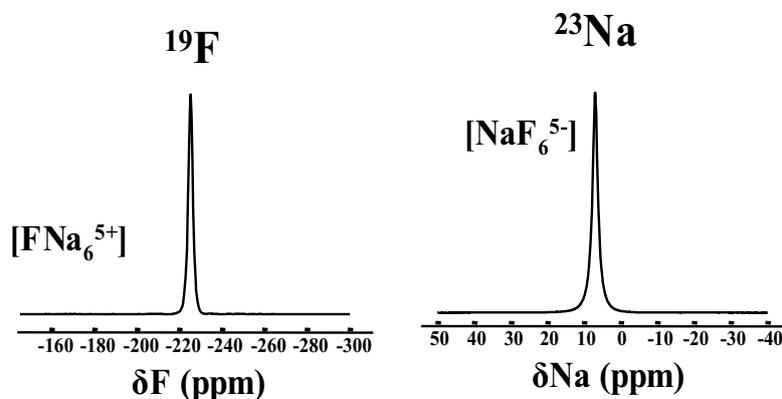


Figure II- 28. Spectres RMN MAS de ^{19}F et ^{23}Na de NaF solide

Na_3AlF_6 : le spectre RMN MAS ^{19}F de la cryolithe est formé d'une seule raie à $\delta^{\text{F}} = -190$ ppm qui correspond aux trois sites cristallographiques très proches du fluor dans ce composé [19]. Lacassagne [17] enregistrant des spectres de RMN MAS de ^{19}F à différentes vitesses de rotation, a montré que ces trois sites fluors ont des déplacements chimiques isotropes très voisins (non résolus) à -189 ppm mais leur signature statique met en évidence des différences importantes d'anisotropies de déplacement chimique.

Le spectre RMN MAS ^{23}Na de la cryolithe présente deux pics avec des formes quadripolaires différentes. La raie située à basse fréquence ($\delta^{\text{Na}} = 2.2$ ppm) traduit un environnement « symétrique » et correspond au site de Na en coordinance 6. Le pic à plus haute fréquence ($\delta^{\text{Na}} = -8$ ppm) présentant une forme quadripolaire de second ordre traduit la signature du site NaF_8^{7-} .

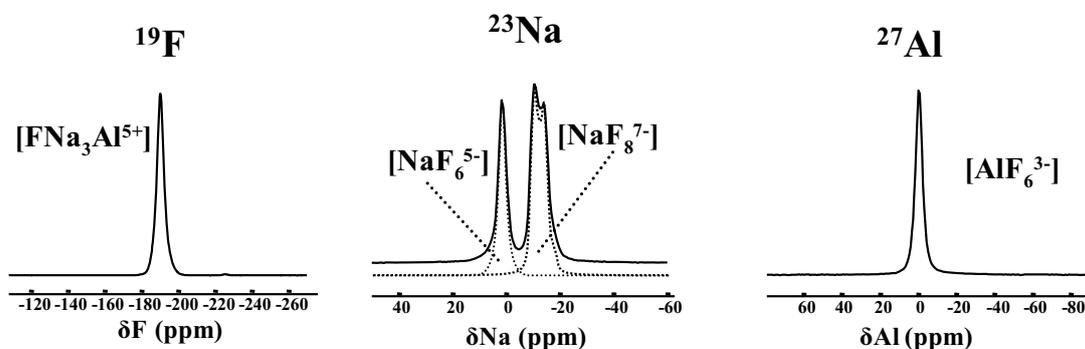


Figure II-29. Spectres RMN MAS de ^{19}F , ^{23}Na et ^{27}Al de Na_3AlF_6 solide

Le spectre RMN MAS de ^{27}Al de la cryolithe présente un seul pic à $\delta^{\text{Al}} = 0$ ppm correspondant au site AlF_6^{3-} .

$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$: le spectre RMN MAS de ^{19}F dans la chiolite est constitué de deux raies : une à -166 ppm et l'autre qui correspond à l'enveloppe de deux pics positionnés à -187 et -191.3 ppm. Le pic à $\delta^{\text{F}} = -166$ ppm correspond au site $[\text{FAl}_2^{5+}](\text{F}\#3)$, les deux autres correspondant aux sites $[\text{FNa}_3\text{Al}^{5+}](\text{F}\#1)$ et $[\text{FNa}_4\text{Al}^{6+}](\text{F}\#2)$ en proportions $\text{F}\#1 : \text{F}\#2 : \text{F}\#3 = 1 : 0.5 : 0.25$.

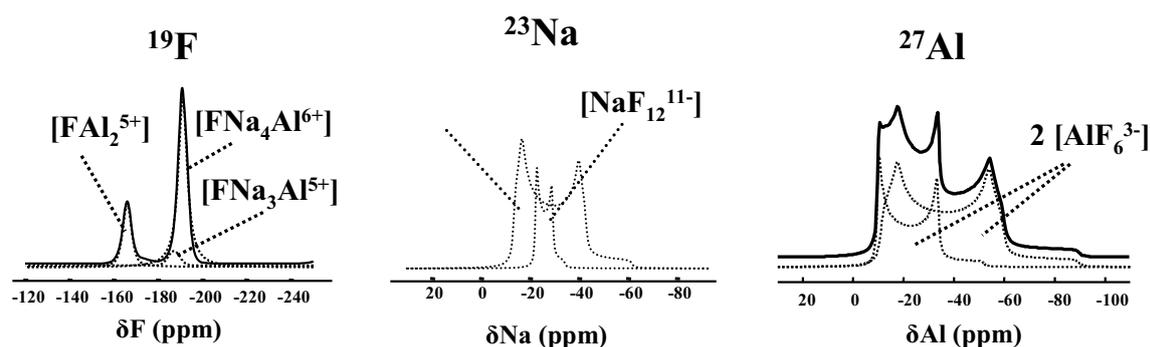


Figure II-30. Spectres RMN MAS de ^{19}F , ^{23}Na et ^{27}Al de $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ solide

Le spectre RMN MAS ^{23}Na est constitué de deux formes quadripolaires de second ordre. Le pic à $\delta^{\text{Na}} = -7$ ppm avec une fréquence quadripolaire $\nu_Q = 1600$ Hz et un $\eta_Q = 0.12$ appartient au site $\text{NaF}_6^{5-}(\text{Na}\#1)$. Le pic à $\delta^{\text{Na}} = -20.5$ ppm signant un couplage plus faible ($\nu_Q = 770$ Hz) et $\eta_Q = 0$ correspond au site $\text{NaF}_{12}^{11-}(\text{Na}\#2)$ de la structure.

Le spectre RMN MAS ^{27}Al de la chiolite solide est la superposition de 2 formes complexes traduisant un couplage quadripolaire de second ordre. Le pic à $\delta^{\text{Al}} = -1.5$ ppm avec un fort couplage quadripolaire $\nu_Q = 1200$ Hz et un $\eta_Q = 0.13$ appartient au site de l'aluminium dans les octaèdres AlF_6^{3-} mettant en commun deux sommets. Le pic à $\delta^{\text{Al}} = -2.8$ ppm ayant un plus faible couplage quadripolaire ($\nu_Q = 900$ Hz) et un $\eta_Q = 0$ correspond au site de l'aluminium dans les octaèdres AlF_6^{3-} qui mettent en commun quatre sommets.

$\alpha\text{-AlF}_3$: les spectres RMN MAS de ^{19}F et ^{27}Al sont constitués d'une seule raie à $\delta^{\text{F}} = -173$ ppm et $\delta^{\text{Al}} = -16.5$ ppm respectivement.

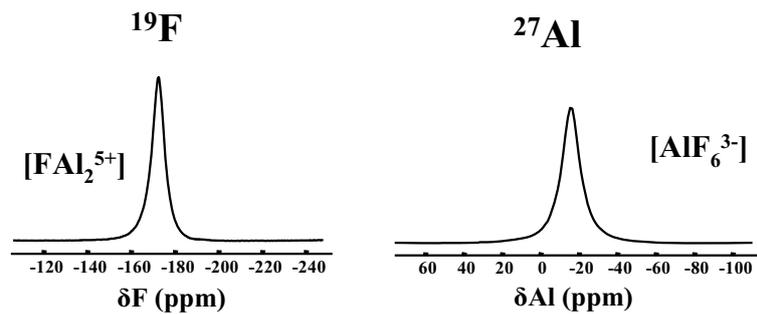


Figure II-31. Spectres RMN MAS de ^{19}F et ^{27}Al de $\alpha\text{-AlF}_3$ solide

La gamme de déplacements chimiques de l'aluminium a été complétée par les études à haute température dans les bains fondus [8] où il a été mis en évidence la formation d'entité AlF_5^{2-} et AlF_4^- , ainsi que la formation d'oxyfluorures lors de la dissolution d'alumine dans la cryolithe fondue.



Figure II-32. Les deux espèces oxyfluorées :
 (a) : $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ (à plus forte teneur en Al_2O_3) et (b) : $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ (à faible teneur en Al_2O_3)

La figure II-33 rassemble les gammes de déplacements chimiques de ^{27}Al établies dans les différents systèmes oxydes, fluorures et oxyfluorures.

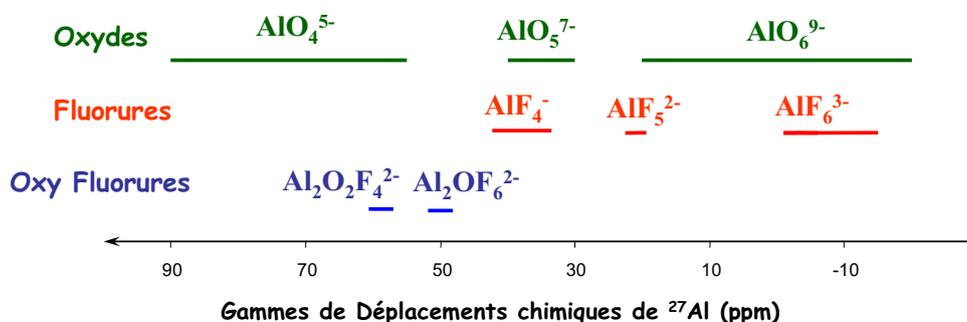


Figure II-33. Gammes de déplacements chimiques de ^{27}Al en fonction des différentes coordinances dans les oxydes, les fluorures et oxyfluorures [20]

II.3.4. Analyse Enthalpimétrique Différentielle (DSC)

Cette technique a été utilisée comme technique complémentaire dans l'étude que nous avons réalisée par RMN haute température (chapitre IV). Elle permet d'enregistrer les transformations de phase qui ont lieu dans un matériau en condition de température variable.

Le principe des systèmes thermiques différentiels est d'enregistrer la différence entre les changements d'enthalpies que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps. La DSC permet une mesure directe et quantitative des énergies mises en jeu lors des transformations.

Le creuset utilisé est du même type que ceux développés pour la RMN haute température, mais avec une géométrie et des dimensions adaptées à l'appareillage ($\varnothing_{\text{ext}} = 7\text{mm}$, $h = 22\text{mm}$ sans bouchon) et utilisant le même principe de fermeture par un bouchon à vis. Le protocole de préparation des échantillons, avant et après les analyses, est le même que celui de la RMN haute température.

L'appareil utilisé (SETARAM DSC Ligne 96) a une gamme de température comprise entre 20 et 1600°C, permet de mesurer les effets thermiques par fluxmétrie par l'intermédiaire de détecteurs différentiels placés autour des creusets de référence (alumine) et de l'échantillon, eux-mêmes disposés dans une enceinte thermostatée. Le signal enregistré est proportionnel à la différence des effets thermiques entre l'échantillon et la référence donc à dH/dT et par intégration du signal on obtient l'enthalpie de la transformation mise en jeu.

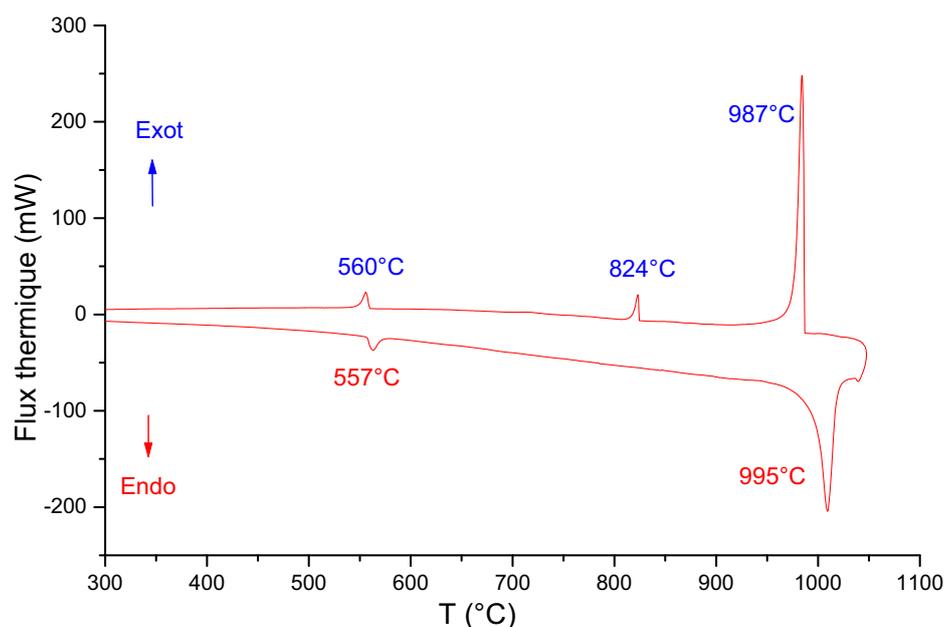


Figure II-34. Thermogramme de la cryolithe : (a) chauffage et (b) refroidissement

II.3.5. Porosimétrie au mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique couramment utilisée pour mesurer le volume et la distribution de taille équivalente des pores. Elle constitue l'un des principaux outils d'investigation des céramiques réfractaires. En pratique, cela consiste à mesurer le volume de mercure injecté dans les pores d'un échantillon du matériau à analyser lorsque l'on augmente la pression exercée sur le mercure (P_{Hg}). Du fait de son caractère non mouillant, le mercure ne peut, en effet, pénétrer dans un pore que lorsqu'il est soumis à une pression d'autant plus élevée que ce pore est petit. Si les pores sont assimilés à un réseau de capillaires cylindriques, réguliers et à parois de nature homogène, le diamètre des pores (D) envahis par le mercure peut être déduit de la différence de pression atteinte au niveau du ménisque de mercure, suivant l'équation de Washburn :

$$D = \frac{-(4\sigma_{SL} \cos \theta)}{\Delta P}$$

avec σ_{SL} : tension superficielle du mercure

θ : angle de contact entre le solide et le mercure

ΔP : différence de pression de part et d'autre du ménisque de mercure.

En négligeant la pression de gaz résiduel dans le réfractaire, on peut assimiler ΔP à la pression P_{Hg} de la chambre, et ainsi accéder par calcul au diamètre apparent d'ouverture des pores pénétrés.

Les résultats obtenus, interprétés généralement dans le cadre d'un modèle de capillaires cylindriques, ne reflètent qu'une image simplifiée de la diversité des pores réels présents dans le matériau. D'une façon générale, pour tous les phénomènes impliquant la pénétration ou la percolation d'un fluide, ce sont les diamètres apparents d'entrée des pores qui doivent être pris en compte.

Le porosimètre utilisé (Micromeritics AutoPore IV 9500) permet d'analyser des échantillons soumis à des pressions allant de 1.4×10^{-3} à 227MPa. Les diamètres des pores mesurés sont compris entre 0.003 et 360 μ m. Les diamètres d'entrée des pores ont été calculés en prenant un angle de contact égal à 130°C et une tension superficielle du mercure de 0.484N/m [21].

Références bibliographiques

1. P. Taxil, *Dépôts électrolytiques de tantale et de niobium en milieu de sels fondus : obtention d'alliages de surface : analyse des procédés et des possibilités d'application en électrochimie*, Thèse d'état, Univ. Paul Sabatier, Toulouse III, 1986
2. P. Chamelot, *Dépôt électrolytique de Niobium en sels fondus: électrocristallisation, contrôle et conduite du procédé par les techniques électrochimiques impulsives*, Thèse d'état, Univ. Paul Sabatier, Toulouse III, 1994
3. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, 2, 1969, p.65
4. E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature*, 182, 1958, p. 1659
5. E. R. Andrew, *Phys. Chem.* 1, 1981, p. 195
6. D. Massiot, C. Bessada, P. Echeguet, J.-P. Coutures, *Solid Stat Ionics.*, 37, 1990, p. 223.
7. L. Bonafous, B. Ollivier, Y. Auger, H. Chaudret, C. Bessada, D. Massiot, I. Farnan, J.-P. Coutures, *J. Chim. Phys.*, 92, 1995, p. 1867.
8. V. Lacassagne, C. Bessada, P. Florian, S. Bouvet, B. Ollivier, J.-P. Coutures, D. Massiot, *J. Phys. Chem. B* 106, 2002, p. 1862.
9. D. Massiot, V. Montouillout, F. Fayon, P. Florian, C. Bessada, *Chem. Phys. Letters*, 272, 1997, p. 295.
10. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 40, 2002, p. 70.
11. J.-R. Guth and William T. Petuskey, *J. Phys. Chem.*, 91, 1987, p. 5361.
12. D.-C. Apperley, Robin K. Harris, Gregory L. Marshall, Derek P. Thompson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [4], 1991, p. 777.
13. K. J. D. Mackenzie, *Solid State Ionics*, 172, 2004, p. 383.
14. K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger and G. R. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, p.4679.
15. R. Dupree, M. H. Lewis, G. Leng-Ward and D. S. Williams, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, 1985, p. 393.
16. K. R. Carduner, R. O. Carter III, M. E. Milberg and G. M. Crosbie, *Anal. Chem.*, 59, 1987, p. 2794.
17. V. Lacassagne, *Approche structurale par RMN multinucléaire des milieux fondus cryolithe-alumine*, Thèse de l'Université d'Orléans, 1998.

18. I. Nuta, *Etude par RMN Haute température de liquides fluorés dans le système Cryolithe/ Aluminium*, Thèse de l'Université d'Orléans, 2005.
19. F. C. Hawthorne, R. B. Ferguson, *Canadian Mineralogist*, 13, 1975, p. 377.
20. C. Bessada, V. Lacassagne, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, E. Robert, B. Gilbert; *Z. Naturforsch.* 54a, 1999, p. 162.
21. J. C. Fiès, A. Bruand, *Geoderma*, Vol. 47, 1990, p. 209

Chapitre III

Etude de la corrosion

de l'échelle industrielle à l'échelle du laboratoire

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les différentes études concernant la corrosion du réfractaire SiC-Si₃N₄ (R) que nous avons réalisées. Les résultats sont présentés dans quatre sections. La première section détaille d'abord la caractérisation du matériau réfractaire étudié. En suite, la seconde section expose l'étude réalisée sur deux dalles de bordure « post-mortem » qui proviennent de deux cuves fonctionnant avec deux technologies différentes. Cette étude permet d'identifier les différentes compositions chimiques formées et éventuellement apporter quelques éléments de réponses aux phénomènes de corrosion du réfractaire durant l'électrolyse. Afin de bien comprendre ces phénomènes de corrosion, une étude réalisée à l'échelle du laboratoire est présentée dans la troisième section. Cette étude porte sur la corrosion du réfractaire par des bains modèles de composition du système NaF-AlF₃ au mélange utilisé à l'échelle industrielle, ces essais sont complétés par un test extrême basé sur un bain de NaF avec ajout d'aluminium. L'effet de la pré-oxydation est présenté aussi dans cette section. La quatrième et dernière section est dédiée à l'étude des échantillons réfractaires (avec et sans oxydation) corrodés dans une cellule d'électrolyse de l'aluminium selon un test développé au Laboratoire de Recherche des Fabrications – LRF (Rio Tinto Alcan).

III.2. Caractérisation du matériau étudié

Le matériau étudié est une nuance de dalle SiC-Si₃N₄(R) telle que reçue en usine d'aluminium. Les caractéristiques physico-chimiques données par le fournisseur sont présentées dans le tableau I-5 (p.26).

III.2.1. Caractérisation par diffraction X

La diffraction X montre la présence des deux phases SiC : 6H et 4H et deux phases Si₃N₄ : α et β . Des traces de Si₂N₂O, de SiO₂ et de Si ont été aussi détectées.

Les résultats de quantification par la méthode Rietveld (Tableau II-1, p.62) des différentes phases présentes ont montré que la phase α -Si₃N₄ présente un pourcentage relativement élevé par rapport à la phase β -Si₃N₄.

III.2.2. Porosimétrie au mercure

Le taux de porosité ouverte mesuré par la porosimétrie à mercure et par poussée d'Archimède est évalué à 14%. La distribution des diamètres de pores dans le matériau est présentée dans la figure III-1:

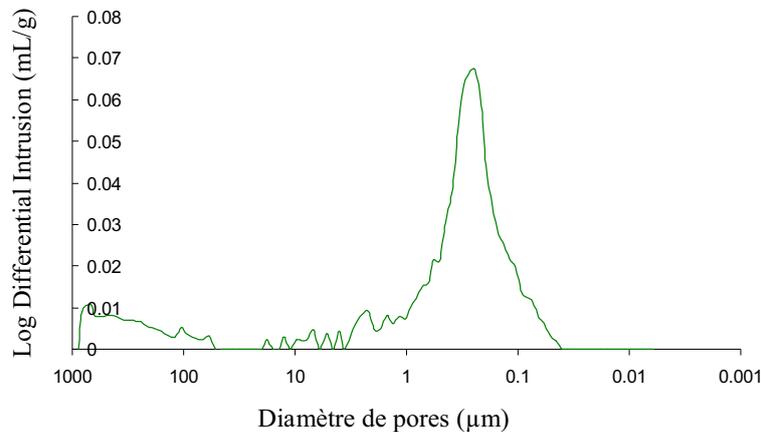


Figure III-1. Distribution des diamètres de pores dans SiC-Si₃N₄ (R)

On remarque qu'il y a un large spectre de tailles de pores dont le diamètre varie entre 100 µm pour les gros pores intergranulaires et de 0,1 à 10 µm pour les petits pores contenus dans la phase liante.

III.2.3. Caractérisation microstructurale par ESEM

Les images ESEM sont présentées dans la figure ci-dessous. Sur ces images on distingue bien la phase α -Si₃N₄ qui se présente sous forme de très fines aiguilles d'un diamètre inférieur à 1 µm et la phase β -Si₃N₄ qui a une forme hexagonale, d'un diamètre un peu supérieur à 1 µm et d'une longueur de quelques µm.

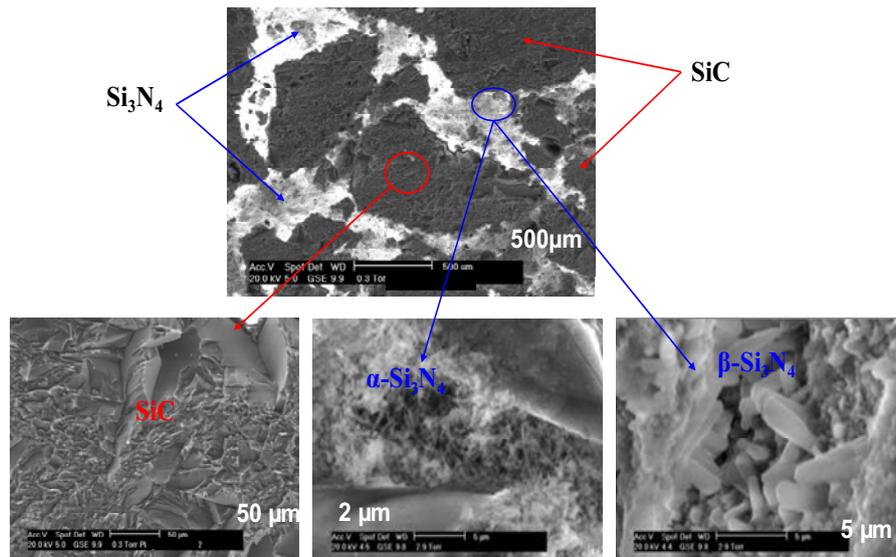


Figure III-2. Images ESEM du matériau SiC-Si₃N₄ (R)

La taille des grains de SiC dépasse 500µm. Il faut noter aussi que la phase liante (Si₃N₄) présente une porosité ouverte très importante ce qui confirme la valeur mesurée de 14%.

La cartographie X réalisée sur le même échantillon est présentée dans la figure III-3.

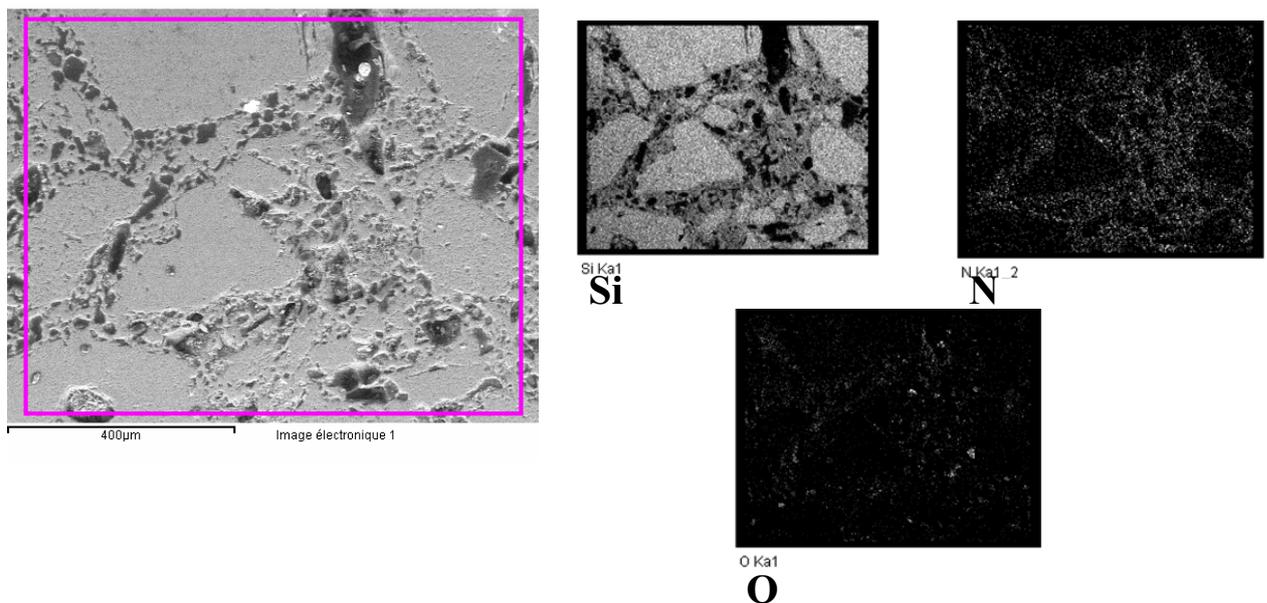


Figure III-3. Cartographie X de l'échantillon SiC-Si₃N₄ (R)

Sur la cartographie on distingue bien la phase liante et les grains de SiC. On remarque aussi que l'oxygène est localisé essentiellement sur la phase Si₃N₄, ce qui signifie que la phase liante est plus sensible à l'oxydation que les grains de carbure de silicium.

III.2.4. RMN MAS de ²⁹Si

La figure III-4 représente le spectre RMN MAS ²⁹Si de l'échantillon SiC-Si₃N₄ (R). Le spectre est la superposition de plusieurs signaux correspondant aux différentes formes de SiC et Si₃N₄ présentes dans l'échantillon. Un premier massif est centré autour de -20 ppm avec trois pics intenses à -14.4, -20.5 et -25.1 ppm correspondant au polytype 6H-SiC, et deux signaux à -21.2 et -23.3 ppm correspondant à la phase 4H-SiC. Deux autres pics à -46.8 et -49.1 ppm correspondent à la phase α-Si₃N₄, et le pic à -48.4 ppm à la phase β. Cette description est en bon accord avec l'analyse réalisée par diffraction X. La modélisation de la contribution correspondant à SiC fait intervenir une autre contribution avec un raie relativement large et moins intense à -17.1 ppm qui pourrait être attribuée à une structure amorphe de SiC.

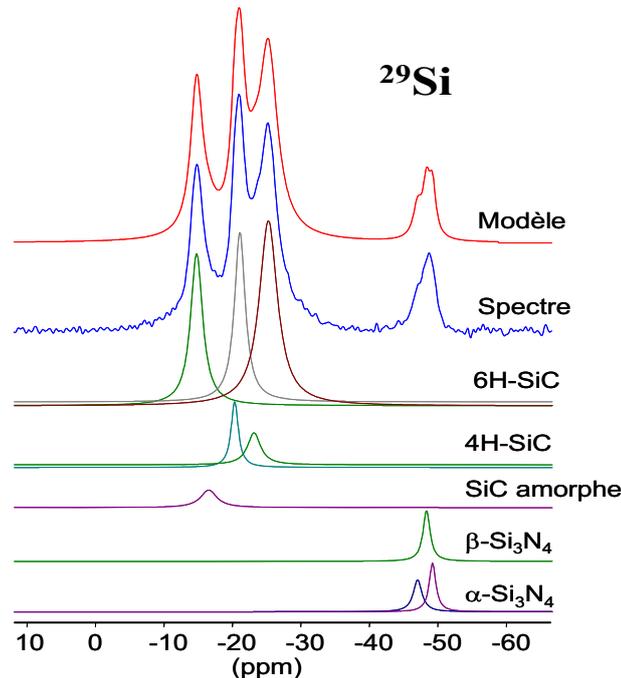


Figure III-4. Spectre RMN MAS ²⁹Si de l'échantillon SiC-Si₃N₄ (R) brut et sa simulation

A partir de cette caractérisation, on peut décrire l'échantillon SiC-Si₃N₄ (R) comme un « composite » contenant des grains de SiC liés entre eux par du Si₃N₄ dont la porosité est concentrée dans la phase liante.

III.3. Etude des échantillons traités à l'échelle industrielle

La caractérisation portera sur des dalles SiC-Si₃N₄(R) corrodées à l'échelle industrielle et prélevées des cuves de technologie moderne avec deux conceptions de côtes différentes :

- dans un cas des dalles épaisses (100 mm) sont utilisées avec en intrados un joint de pâte de brasque tel que schématisé sur la figure III-5 (a). Les dalles SiC sont en contact avec le bain liquide mais pas avec le métal sauf quand la pâte de brasque est fortement usée. Ces dalles seront notées par la suite SiC-Si₃N₄(R-100).
- dans un second cas, des dalles minces (40 mm) sont utilisées en sandwich avec une dalle de carbone en intrados (la pâte de brasque monte moins haut que pour les dalles épaisses). Dans ce cas, la dalle SiC n'est en contact avec les liquides que si la dalle carbonée est usée complètement, donc après une utilisation prolongée en cuve (*fig. III-5 (b)*). Ces dalles seront notées SiC-Si₃N₄(R-40).

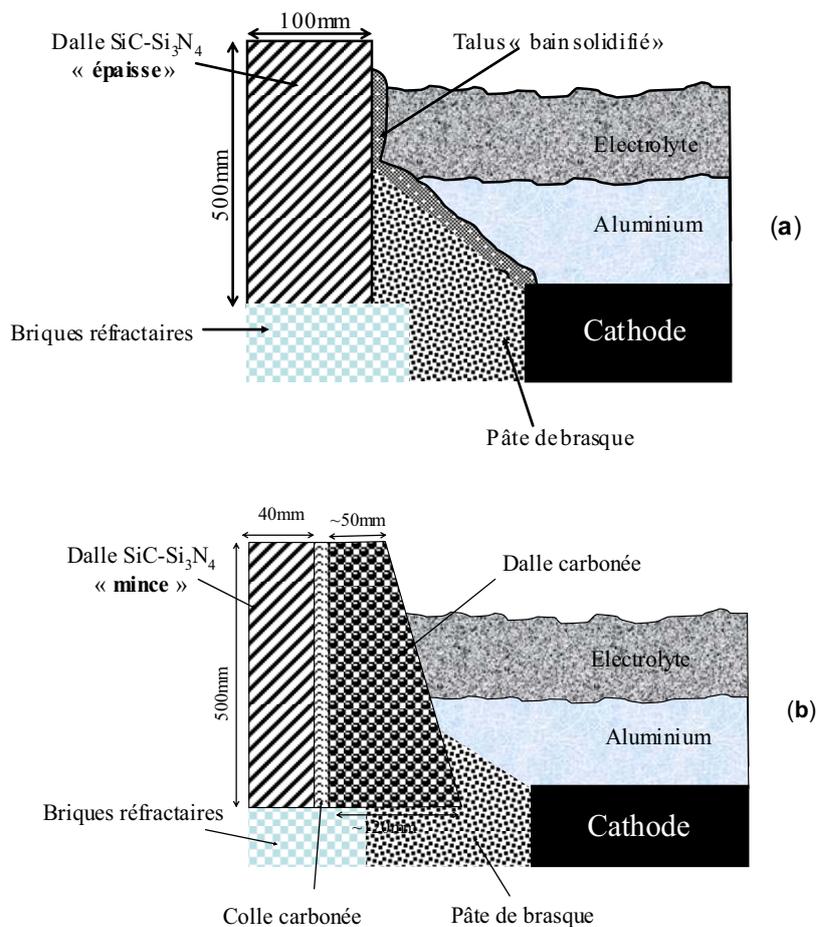


Figure III-5. Schémas des deux types de dalles : (a) épaisse et (b) mince dans une cuve d'électrolyse de l'aluminium

III.3.1. Etude post-mortem d'une dalle SiC-Si₃N₄(R-100)

Une dalle a été prélevée sur le stock usine des produits usagés du site de Saint-Jean-de-Maurienne. Le temps d'usage est estimé à plus de 5 ans. Ses dimensions à l'état neuf sont : 500x350x100mm.

III.3.1.1. Aspects macroscopiques

La figure III-6 représente l'aspect macroscopique de la dalle SiC-Si₃N₄ (R) corrodée à l'échelle industrielle.

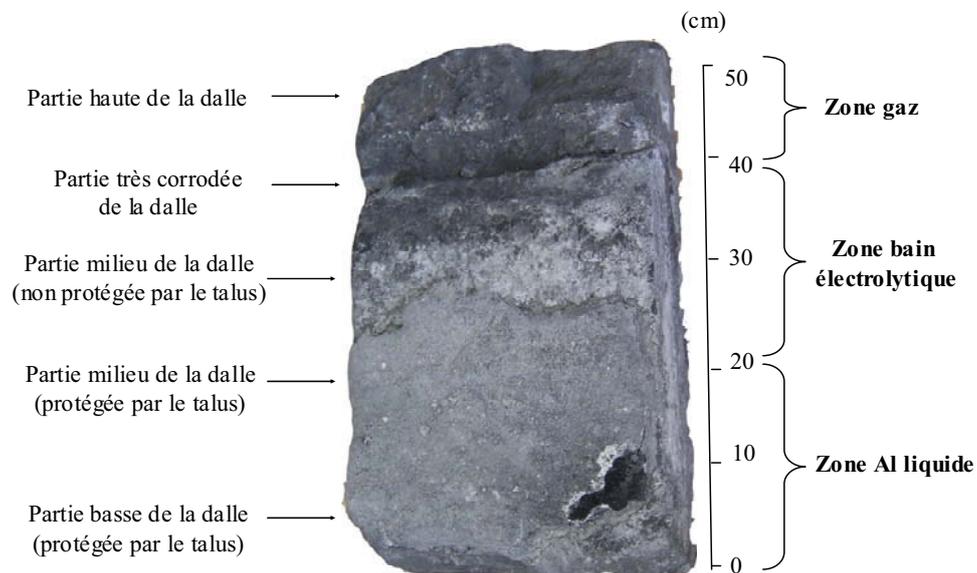


Figure III-6. Photographie de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100) corrodée

La dalle possède deux zones différentes du côté intrados : une zone couverte par une couche de talus dans la partie basse. Dans l'autre, on remarque l'absence du talus et la présence d'une zone très attaquée dans la partie supérieure. On remarque que la partie la plus corrodée de la dalle correspond à l'interface bain/gaz et que la zone limite entre la partie protégée et non protégée par le talus correspond à l'interface aluminium/bain électrolytique.

III. 3.1.2. Aspects microscopiques et structuraux

i. Préparation des échantillons

En première étape, nous avons procédé à une découpe à l'eau de la dalle. La découpe consiste à effectuer des prélèvements homogènes, verticalement et au milieu la dalle, afin d'avoir toute la zone de la face intrados.

Après cette découpe, nous avons récupéré un échantillon représentatif prélevé au milieu de la dalle et nous avons défini cinq prélèvements qui correspondent aux différentes zones de corrosion.

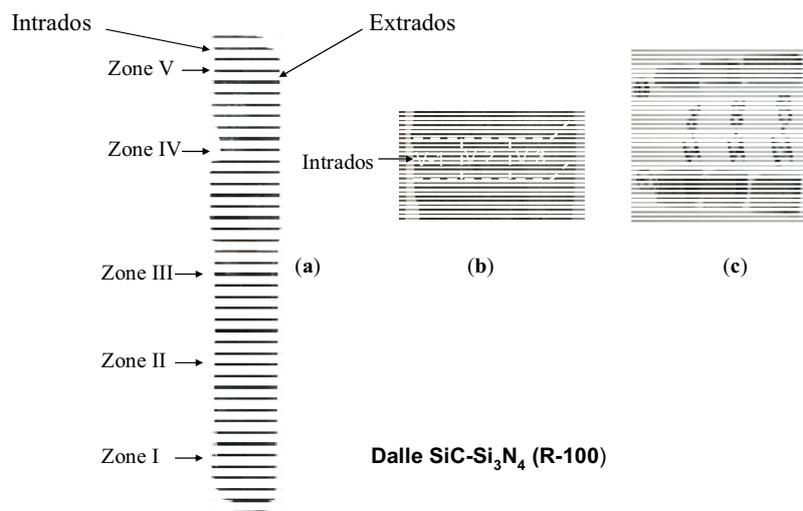


Figure III-7. Clichés photographiques présentant les différentes étapes de préparation des échantillons avant les caractérisations : (a) échantillon de la dalle avec les zones de prélèvement, (b) méthodes suivies pour la découpe des échantillons de chaque zone, et (c) découpe de chaque échantillon en deux.

La zone I : la partie inférieure de la dalle qui est au niveau de l'aluminium liquide et qui est couverte par la pâte de brasque carbonée.

La zone II : correspond à la partie au dessus de la zone I. C'est la zone intermédiaire entre la partie protégée et non protégée par le talus. Cette zone semble correspondre à l'interface aluminium liquide/bain cryolithique.

La zone III : elle est presque au milieu de la dalle, c'est une partie qui n'est pas protégée par le talus et qui est en contact avec le bain cryolithique fondu.

La zone IV : correspond à la zone de la dalle où il y a une forte corrosion.

La zone V : la partie supérieure de la dalle qui est juste au dessus de la zone IV, et qui est en contact avec l'atmosphère de la cuve (gaz fluorés, oxygène, CO₂..).

Pour chaque zone nous avons prélevé un échantillon, qui a été découpé en trois tranches dans le sens de l'intrados vers l'extrados (*fig. III-7(b)*). Ces trois tranches correspondent

- aux échantillons intrados (I-1, II-1, III-1, IV-1 et V-1)
- aux échantillons extrados (I-3, II-3, III-3, IV-3 et V-3) et
- aux échantillons au centre (I-2, II-2, III-2, IV-2 et V-2).

Ce qui nous permet de suivre l'évolution de la corrosion dans le sens **intrados** → **extrados**.

Afin de faire les différentes analyses, chaque échantillon a ensuite été coupé en deux (*fig. III-7(c)*) pour la microscopie électronique ESEM et après broyage pour les analyses par DRX et RMN-MAS.

Remarque : Avant de présenter les résultats de caractérisation, il faut signaler une évolution des échantillons après découpe. En effet, il y a formation d'une couche blanche sur toute la surface de la dalle après découpe à l'eau. La diffraction X a montré que cette couche blanche est un composé à base de carbonates de sodium, information qui montre que la découpe à l'eau provoque des réactions chimiques secondaires sur la surface de la dalle. Ce qui signifie que nous devons faire une différenciation entre les mécanismes réactionnels qui conduisent à la corrosion du réfractaire durant l'électrolyse et les réactions « parasites » qui sont provoquées par la découpe à l'eau.

ii. Diffraction des rayons X

Le tableau III-1 rassemble les phases présentes dans les différentes zones de la dalle déterminées par diffraction des rayons X.

Zone I:

Dans cette zone on remarque l'apparition d'une nouvelle phase qui contient du sodium (Na_2SiO_3) et la disparition de la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ sur la face intrados (I-1).

La formation de Na_2SiO_3 confirme que la partie intrados de la zone inférieure de la dalle est très attaquée par le sodium qui traverse le talus et la pâte de brasque et réagit chimiquement avec la dalle. La disparition de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ dans l'échantillon I-1 montre que Na_2SiO_3 se forme essentiellement à partir de cette phase nitrure.

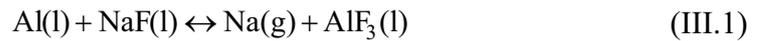
L'absence de α -Si₃N₄ dans l'échantillon I-2 et sa présence en quantités très faibles dans la face extrados montrent que cette phase nitrure a subi essentiellement un phénomène de dissolution chimique. Ces résultats indiquent que α -Si₃N₄ est la phase la plus sensible à l'oxydation/dissolution et montrent que la corrosion dans la zone aluminium liquide arrive à atteindre le cœur de la dalle même avec la présence d'une couche de talus sur la face intrados.

		Phases cristallines présentes
Zone I	<i>I-1</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , Na ₂ SiO ₃
	<i>I-2</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄
	<i>I-3</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de α -Si ₃ N ₄
Zone II	<i>II-1</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de α -Si ₃ N ₄ , Na ₂ SiO ₃
	<i>II-2</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de Si ₂ N ₂ O, Na ₂ SiO ₃
	<i>II-3</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de α -Si ₃ N ₄ et de Si ₂ N ₂ O, traces de Na ₂ SiO ₃
Zone III	<i>III-1</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de α -Si ₃ N ₄ , Na ₂ SiO ₃
	<i>III-2</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Na ₂ SiO ₃
	<i>III-3</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de Na ₂ Si ₂ O ₅ et de Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O
Zone IV	<i>IV-1</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, SiO ₂
	<i>IV-2</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O
	<i>IV-3</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄
Zone V	<i>V-1</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de α -Si ₃ N ₄ , SiO ₂
	<i>V-2</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de SiO ₂
	<i>V-3</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄

Tableau III-1. Phases cristallines présentes dans les différents échantillons

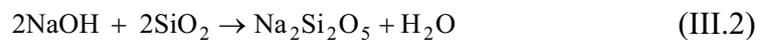
Zone II:

En zone II, la phase α -Si₃N₄ est la phase la plus attaquée. La présence de Na₂SiO₃ avec une teneur relativement élevée dans l'échantillon intrados et dans l'échantillon du milieu montre que cette partie a subi une forte corrosion par le sodium plus sévère que la zone I. Cette teneur élevée en silicates de sodium dans cette zone est due à la forte présence de sodium produit en majorité à l'interface Al liquide/bain électrolytique selon la réaction :

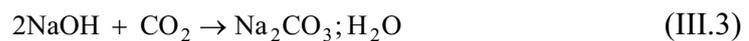


Zone III:

C'est la zone qui se trouve juste au dessus de l'interface aluminium/bain électrolytique. Ce qui justifie la forte corrosion par le sodium. La présence de traces d'une deuxième forme de silicates de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ peut être expliquée par les réactions secondaires provoquées par la découpe à l'eau de la dalle. En effet, l'hydratation de Na (ou de Na_2O) présent dans la dalle favorise la formation de la soude (NaOH), ce dernier réagit ensuite avec la silice pour donner cette phase selon la réaction :



On peut proposer la même explication pour la présence de traces des carbonates de sodium :



L'absence du talus et la teneur élevée de sodium dans cette zone peuvent expliquer sa forte oxydation en comparaison à la zone II.

Zone IV:

La zone la plus corrodée de la dalle est la zone d'interface bain/gaz. La présence de phases oxydées et l'absence de silicates de sodium montrent que cette zone a subi essentiellement les deux phénomènes : (i) oxydation pour former SiO_2 et/ou $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et (ii) dissolution par le bain cryolithique et attaque par les gaz générés durant le fonctionnement de la cellule d'électrolyse.

La présence de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ dans l'échantillon IV-2 montre que cette zone a subi une forte oxydation qui est activée par le gradient de température entre le bain fondu et la partie gazeuse.

Zone V:

La zone V se situe au dessus du bain fondu. La partie intrados subit essentiellement des attaques chimiques par les gaz dégagés qui proviennent de la cellule d'électrolyse. La teneur très faible de phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ dans toute cette zone montre qu'elle a subi une forte attaque

chimique soit par le bain électrolytique qui arrive à pénétrer par capillarité à travers la phase liante pour atteindre les parties non immergées de la dalle (Zone V) et les faces extrados de celle-ci, soit par les gaz fluorés (NaAlF_4 , HF).

Enfin, on remarque l'absence dans tous les échantillons étudiés des phases fluorées constituant le bain (Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 ,...).

iii. Microscopie électronique environnemental (ESEM)

a). Surfaces non polies

Notre caractérisation microstructurale se limite à la face intrados des trois zones : I-1, IV-1 et V-1. Les images ESEM ainsi que les différents éléments chimiques trouvés par EDS sont présentés dans les figures III-8 (a, b, c).

Ces images confirment la présence d'une couche riche en sodium sur la surface de tous les échantillons, mais surtout sur la surface de l'échantillon provenant de la zone I. La géométrie « irrégulière » des grains de SiC observée dans les deux zones IV et V montre qu'ils ont subi une corrosion sévère. Par contre la teneur élevée de la couche riche en sodium dans la zone I rend difficile l'observation des grains de SiC.

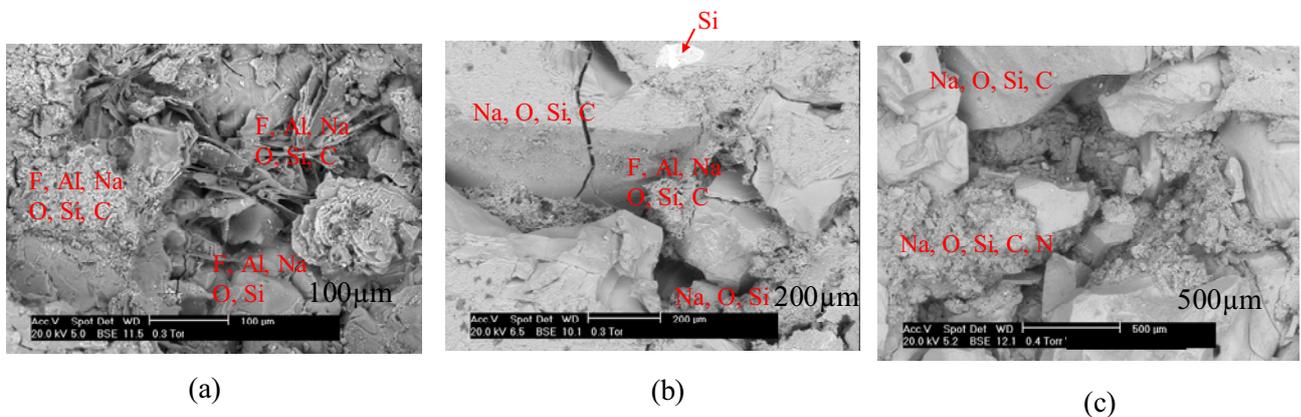


Figure III-8. Microstructure et analyses EDS des échantillons provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100) (a) : I-1, (b) : IV-1 et (c) : V-1

Les analyses EDS de l'échantillon provenant de la zone I montre la présence d'éléments provenant du bain (Na, Al et F). Ces analyses montrent aussi la présence d'une phase qui contient Na, Si et O₂ qui ne peut être que les silicates de sodium trouvés par diffraction X.

L'association de l'élément carbone avec Na et O₂ confirme la présence des carbonates de sodium formés durant la découpe.

Dans la zone IV et la zone V, les analyses EDS montrent que les carbonates et les silicates de sodium sont essentiellement localisés sur la phase liante.

b). surfaces polies

Nous avons ensuite analysé par ESEM des surfaces polies des échantillons provenant de la zone I, Zone IV et zone V.

Zone I :

Echantillon I-1 :

Les images obtenues pour l'échantillon I-1 sont présentées dans la figure 9-III. Sur cette figure, on remarque la présence de β -Si₃N₄ et l'absence de α -Si₃N₄ dans le liant ce qui confirme les résultats obtenus par la diffraction X.

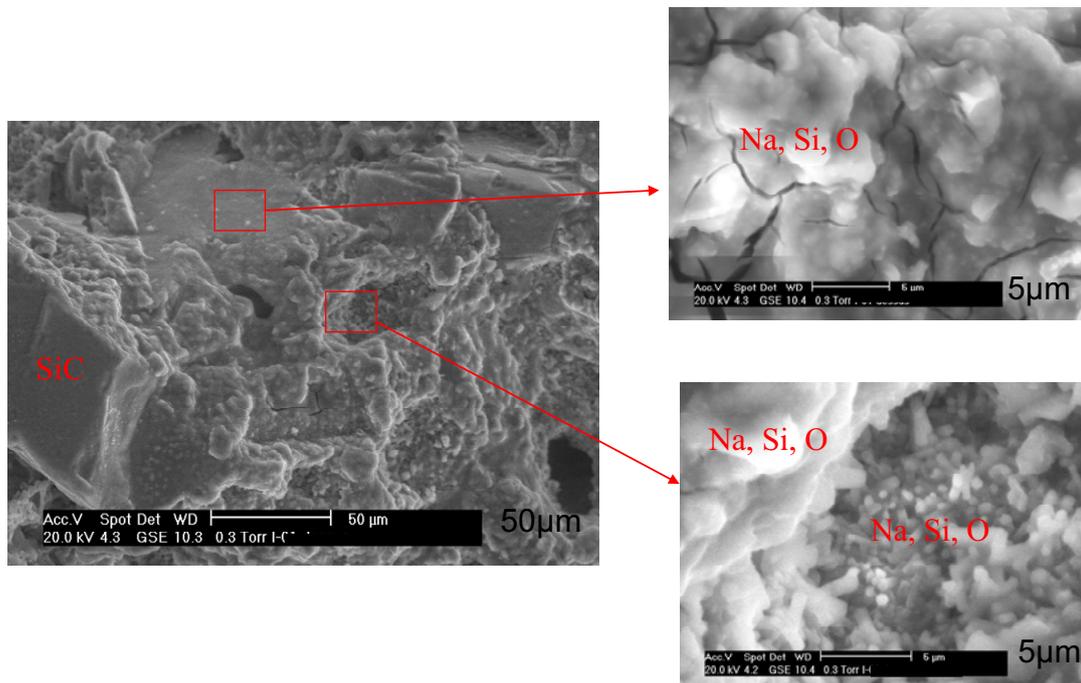


Figure III-9. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon I-1 provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100)

Les images ESEM ainsi que la cartographie X (*fig. III-9 et fig. III-10*) montrent l'existence d'une phase oxydée riche en sodium dans l'échantillon I-1. Sur la phase liante, on observe

surtout des silicates de sodium (Na_2SiO_3) ce qui confirme que ces silicates sont formés essentiellement à partir de la phase nitrure et plus particulièrement de la phase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

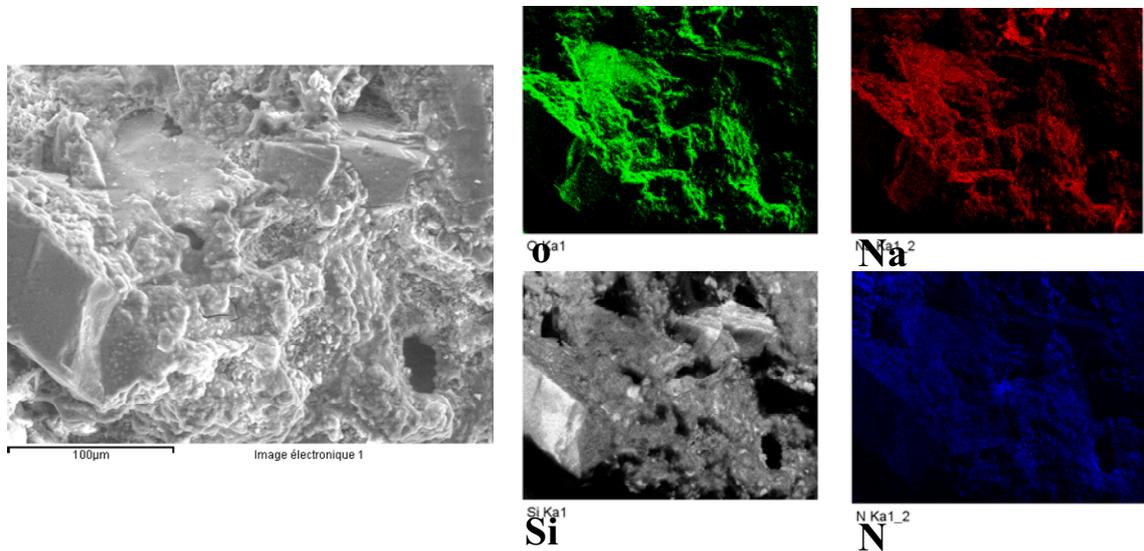


Figure III-10. Cartographie X de l'échantillon I-1 provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100)

Echantillon I-2 :

La Figures III-11 présente la microstructure de l'échantillon I-2.

Ces images montrent que la corrosion atteint le cœur de la dalle. A l'interface I-2/I-1 (*fig. III-11(a)*), on note la présence de Na_2SiO_3 . Ces images et les analyses EDS confirment les résultats obtenus par diffraction X et montrent la présence seulement de la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dans le liant.

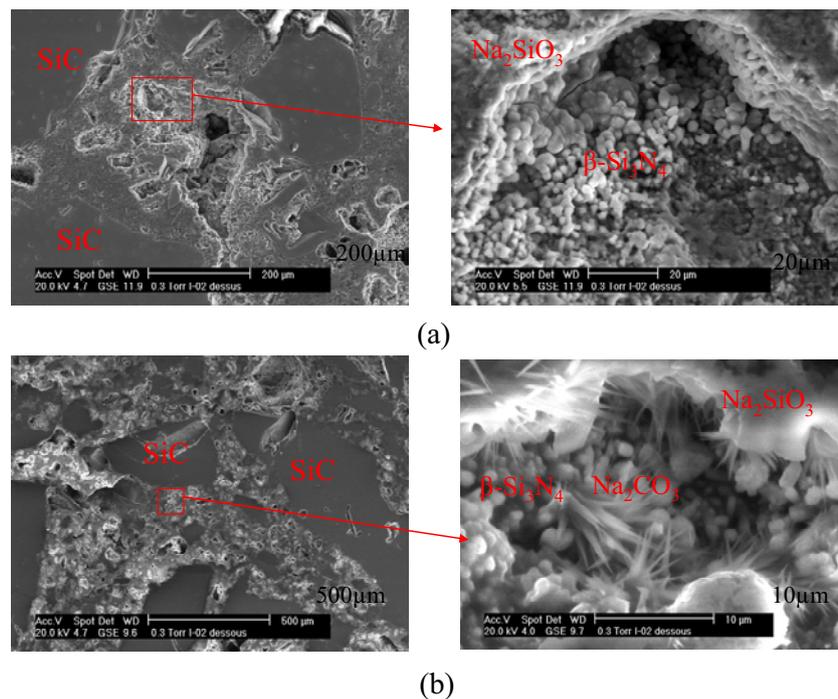


Figure III-11. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon I-02 provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100) (a) : interface I-1/I-2 et (b) : interface I-2/I-3

Les images ESEM de l'interface I-2/I-3 (*fig. III-11(b)*) montrent la présence d'une nouvelle phase avec une structure particulière sous forme d'aiguilles très fines, formée aussi durant le temps entre la découpe de la dalle et l'analyse de cet échantillon, constituée de Na, C et oxygène correspondant à Na₂CO₃.

Echantillon I-3 :

Les clichés de la *fig. III-12* montrent la présence des deux phases α- et β-Si₃N₄ dans la phase liante. Les analyses EDS ont montré aussi la présence d'une phase oxyde qui est vraisemblablement Si₂N₂O.

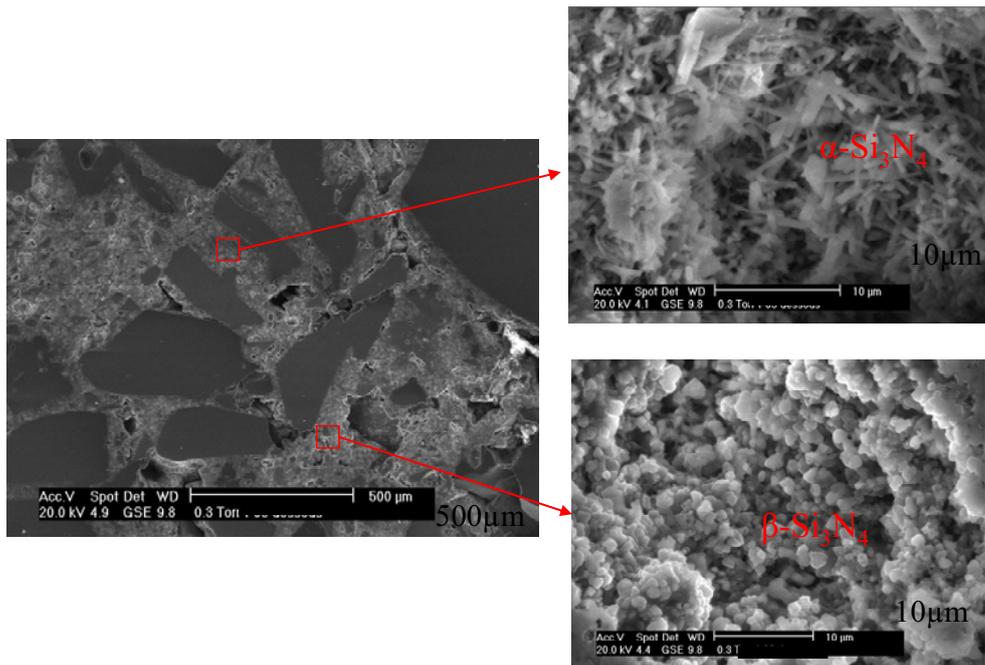


Figure III-12. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon I-3 provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100)

Zone IV :

Echantillon IV-1 :

Les images ESEM obtenues de l'échantillon IV-1 sont présentées dans la figure III-13.

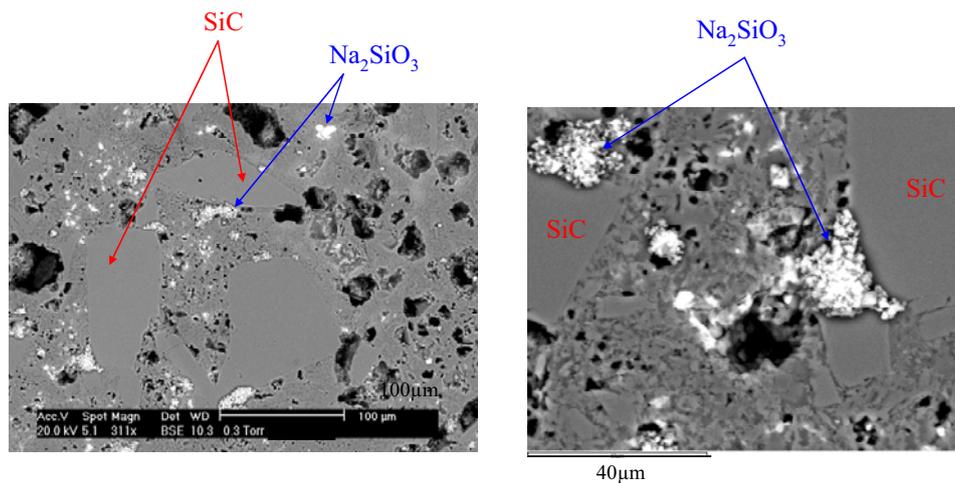


Figure III-13. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon IV-1 provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100)

Ces images montrent la présence de cristaux de silicates de sodium, essentiellement sur Si_3N_4 . On remarque aussi l'apparition des « trous » larges et profonds sur la phase liante, ce qui signifie que cette phase a subi une forte corrosion.

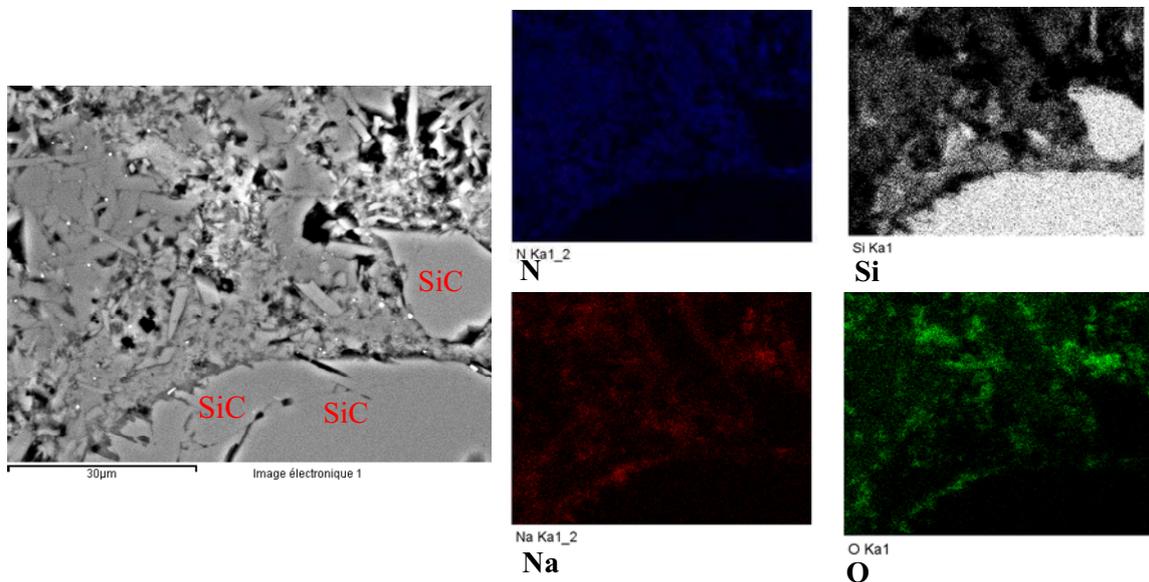


Figure III-14. Cartographie X de l'échantillon VI-1 provenant de la dalle SiC- Si_3N_4 (R-100)

La cartographie X confirme que les silicates de sodium sont présents essentiellement sur la phase liante.

Echantillon IV-2 :

La présence des gros « trous » profonds sur la surface de l'échantillon montre que la corrosion atteint le cœur de la dalle. La forme des grains de SiC, indique qu'ils ont subi une corrosion sévère.

On observe aussi la présence de silicates et de carbonates de sodium dans l'échantillon IV-2.

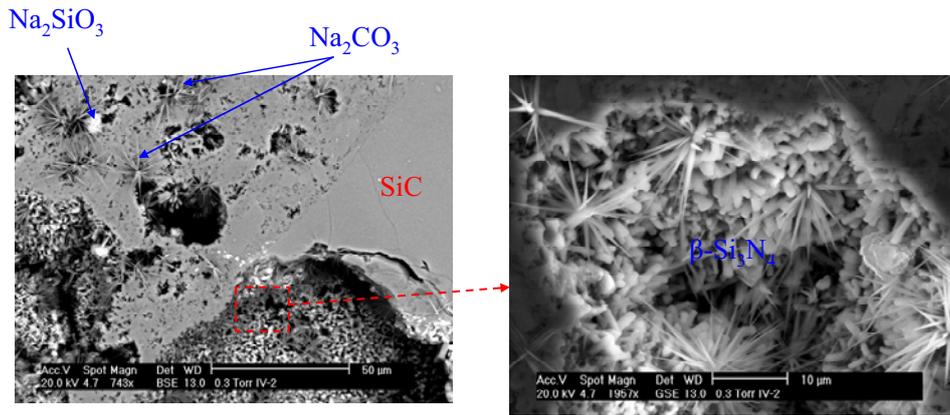


Figure III-15. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon IV-2 provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100)

Ces analyses montrent aussi que, après la corrosion, la phase β -Si₃N₄ est prédominante dans le liant.

Zone V :

Echantillon V-1 :

Les images et les analyses EDS montrent la présence de Na₂SiO₃ ainsi que des traces des éléments chimiques constituant le bain cryolithique (Al, Na, F et Ca) à la surface de l'échantillon.

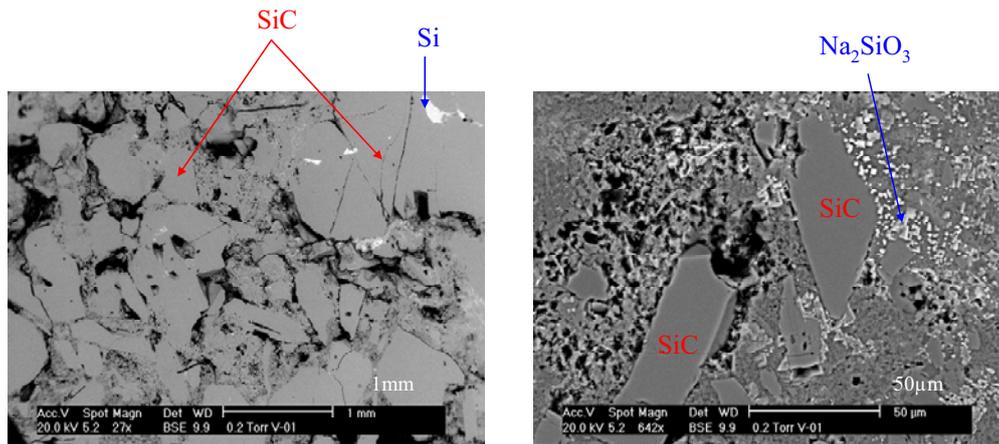


Figure III-16. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon V-1 provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100)

Encore une fois, la cartographie X montre la présence d'une couche des silicates de sodium essentiellement sur la phase liante.

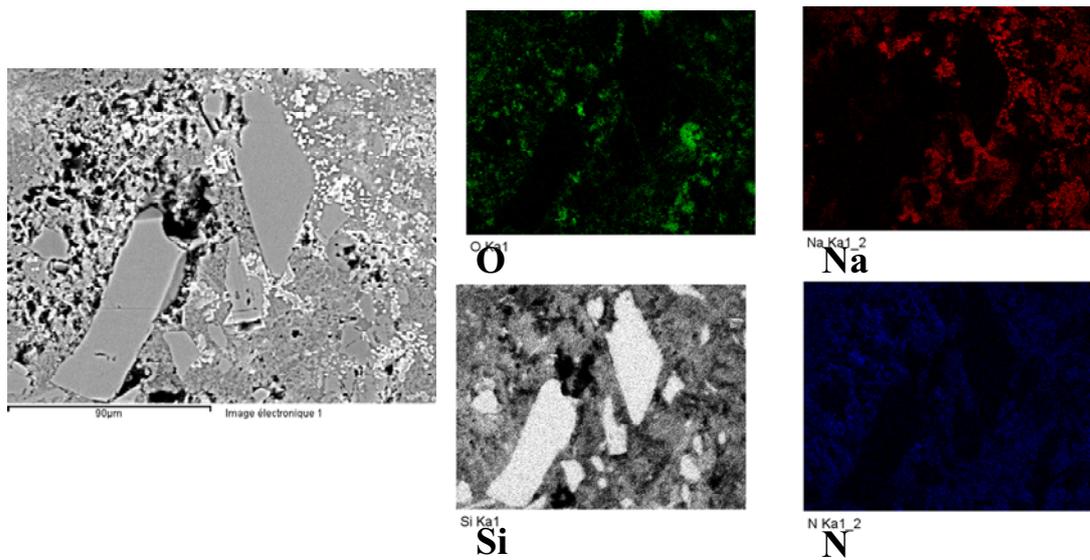


Figure III-17. Cartographie X de l'échantillon V-1 provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100)

iv. RMN ²⁹Si

Nous avons analysé par RMN MAS ²⁹Si les deux échantillons IV-1 et I-1.

Echantillon IV-1 :

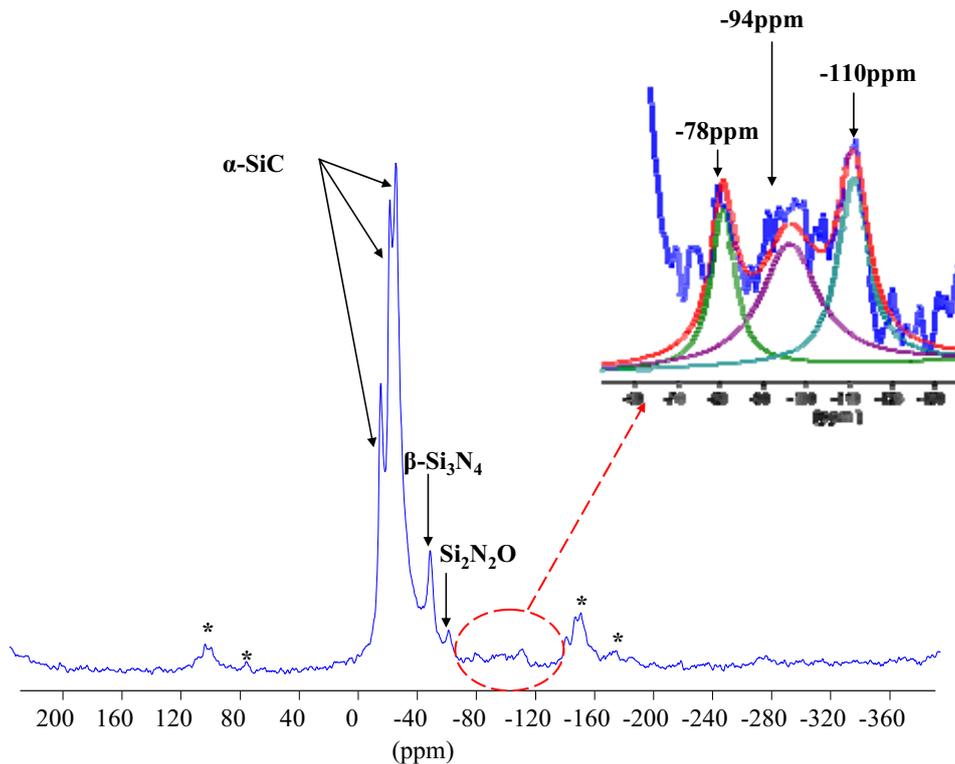


Figure III-18. Spectre RMN MAS ^{29}Si de l'échantillon IV-1 provenant de la dalle SiC- Si_3N_4 (R-100) (*) : bandes de rotation

Le spectre RMN MAS de ^{29}Si est composé de plusieurs contributions correspondant aux phases $\alpha\text{-SiC}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (à -60.4ppm). On remarque aussi l'apparition d'autres pics de très faibles intensités, correspondant à des phases en faibles teneurs, centrés autour de -90ppm . La modélisation de cette contribution a montré la présence d'au moins trois pics situés à -79 , -94 et -110ppm . D'après les valeurs de déplacements chimiques du ^{29}Si , décrites dans la littérature pour les silicates et aluminosilicates on peut proposer une première attribution à ces différents signaux. Ce domaine de déplacement chimique est en effet caractéristique des Q^n , c'est-à-dire des entités SiO_4 plus ou moins connectées dans les réseaux silicatés ou aluminosilicatés. Les deux premiers pics pourraient correspondre à des phases silicatées du type Na_2SiO_3 à -79ppm et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à -94ppm ou à une phase aluminosilicatée du type NaAlSiO_4 ou $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [1]. La largeur de ces pics semble indiquer que ces phases sont plutôt amorphes, ce qui explique qu'elles ne soient pas détectables par DRX. Le troisième pic à -110ppm caractérise un réseau fortement polymérisé formé de Q_4 , tétraèdres SiO_4 connecté à quatre autres SiO_4 et est vraisemblablement associé à la présence de la silice.

L'échantillon I-1 :

Le spectre RMN MAS ^{29}Si caractérise à nouveau la présence de $\alpha\text{-SiC}$ et de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, avec à nouveau un pic très large de faible intensité autour de -94ppm associé à une (des) phase(s) silicatée(s) ou aluminosilicatée(s) [1]. Comparée à l'échantillon IV-1, l'intensité relativement plus élevée de ce pic par rapport au pic trouvé dans l'échantillon IV-1, montre que cette phase serait plus abondante dans la zone I-1 que dans IV-1.

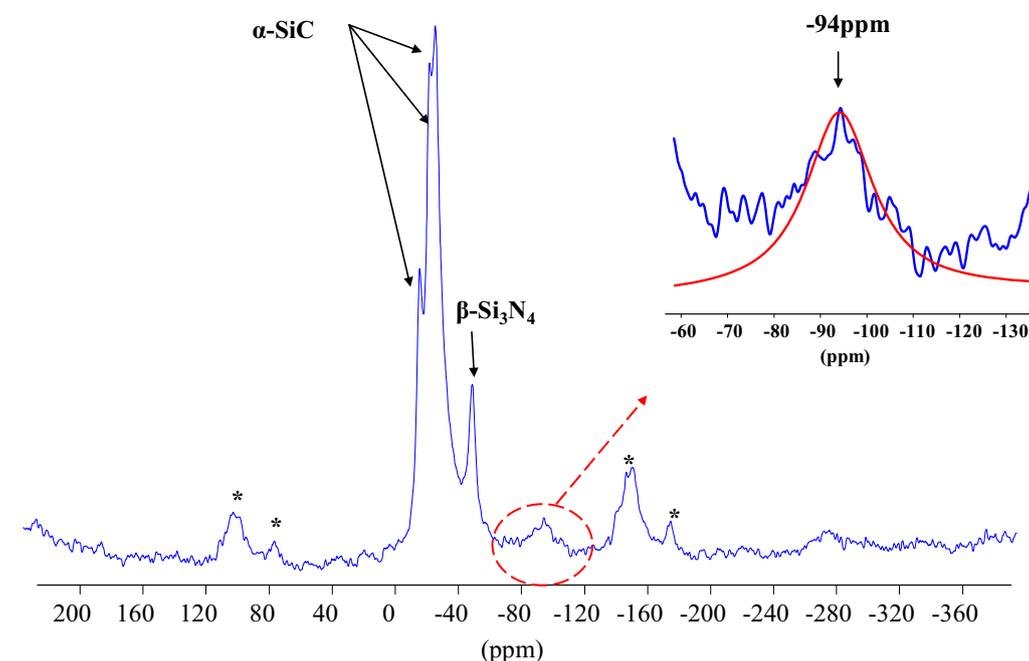


Figure III-19. Spectre RMN MAS ^{29}Si de l'échantillon I-1 provenant de la dalle SiC- Si_3N_4 (R-100) (*) : bandes de rotation

L'analyse par RMN MAS de ^{29}Si a montré la présence de phases silicatées ou/et aluminosilicatées. De part la largeur des pics, on peut avancer le caractère amorphe de ces phases. Cependant le faible rapport signal sur bruit ne nous permet pas de décrire la nature exacte de cette ou ces phases aluminosilicates. La détection de ces phases nécessite une acquisition sur plusieurs jours. Le silicium 29 dans ces échantillons est en abondance très faible (uniquement de quelques %) et présent dans des phases peu abondantes dans l'échantillon.

v. Porosimétrie au mercure

Le résultat des mesures de porosité ouverte pour tous les échantillons sont présentés dans le tableau III-3.

On remarque que tous les échantillons provenant de la face intrados ont une porosité très faible, ce qui contredit les observations microstructurales qui ont montré la présence d'une grande porosité et de pores de grande taille, sauf si on considère que la contribution essentielle de la porosité mesurée est liée aux pores les plus faibles. Les échantillons à l'extrados ont eux généralement, des valeurs de porosité relativement plus élevés que celle du réfractaire neuf.

Echantillons		Porosité ouverte (%)
Zone I	I-1	7.5
	I-2	12.0
	I-3	18.7
Zone II	II-1	10.4
	II-2	10.1
	II-3	16.7
Zone III	III-1	8.4
	III-2	9.4
	III-3	13.6
Zone IV	IV-1	11.2
	IV-2	20.2
	IV-3	17.6
Zone V	V-1	13.3
	V-2	18.7
	V-3	18.6

Tableau III-2. Porosité ouverte des différents échantillons de la dalle SiC-Si₃N₄(R-100)

Ces analyses montrent que la porosimétrie à mercure n'est pas la méthode adéquate pour mesurer les macro-pores.

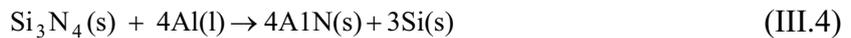
III.3.1.3. Discussion et conclusion

L'étude de cet échantillon post-mortem de dalle SiC-Si₃N₄(R-100) nous permet de proposer des mécanismes de corrosion et d'évolution des phases dans les dalles SiC-Si₃N₄ des cuves d'électrolyse. Deux types de mécanismes réactionnels sont à considérer :

i. Les mécanismes durant le déroulement de l'électrolyse (à haute température)

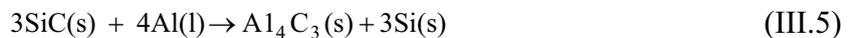
a). Zone Aluminium liquide

A 1000°C et au contact avec l'aluminium liquide, le nitrure de silicium peut réagir selon la réaction suivante [2,3,4] :

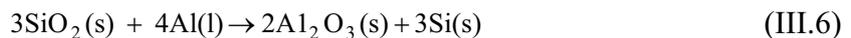


le silicium solide produit se dissoudra dans l'aluminium liquide.

En présence d'aluminium liquide et à $T \approx 1000^\circ\text{C}$, SiC peut réagir suivant la réaction [2,5, 6]:



En présence d'une couche importante d'oxyde de silicium, la réaction d'attaque par l'aluminium est [2,3,6]:



Dans notre cas où cette zone est au départ couverte par le talus de pâte de brasque carbonée en intrados, l'attaque par l'aluminium liquide est limitée. Ce qui justifie l'absence des phases nitrures et carbures d'aluminium dans les diffractogrammes X.

La présence des silicates de sodium montre que la corrosion est causée principalement par le sodium qui est produit à l'interface aluminium/bain. Na(g) migre préférentiellement dans les pores de la dalle même lorsqu'elle est couverte par le talus.

En présence des gaz oxydes (CO₂ principalement) [7, 8], le sodium se condense dans les pores sous forme de Na₂O, et réagit avec SiO₂ pour donner des silicates de sodium Na₂SiO₃ selon la réaction suivante (voir *fig. III-20*):



Le diagramme de phase Na₂O-SiO₂ montre qu'à une température inférieure à 965°C (température de fonctionnement de la cellule), il y a possibilité de formation de phases solides ou/et liquides lorsque la teneur en silice augmente. Le composé Na₂Si₂O₅ par exemple a une température de fusion largement inférieure à la température d'électrolyse (T_f=875°C).

La présence de α - Si_3N_4 en très faible teneur et uniquement dans l'échantillon extrados montre que cette phase est la plus corrodée de la dalle. En effet, selon Zymła et al. [9] cette phase est la plus sensible à l'oxydation. La présence de sodium dans le liant accélère cette oxydation [10] et facilite la pénétration du bain par capillarité et ensuite la dissolution de phases nitrures et oxydes de silicium.

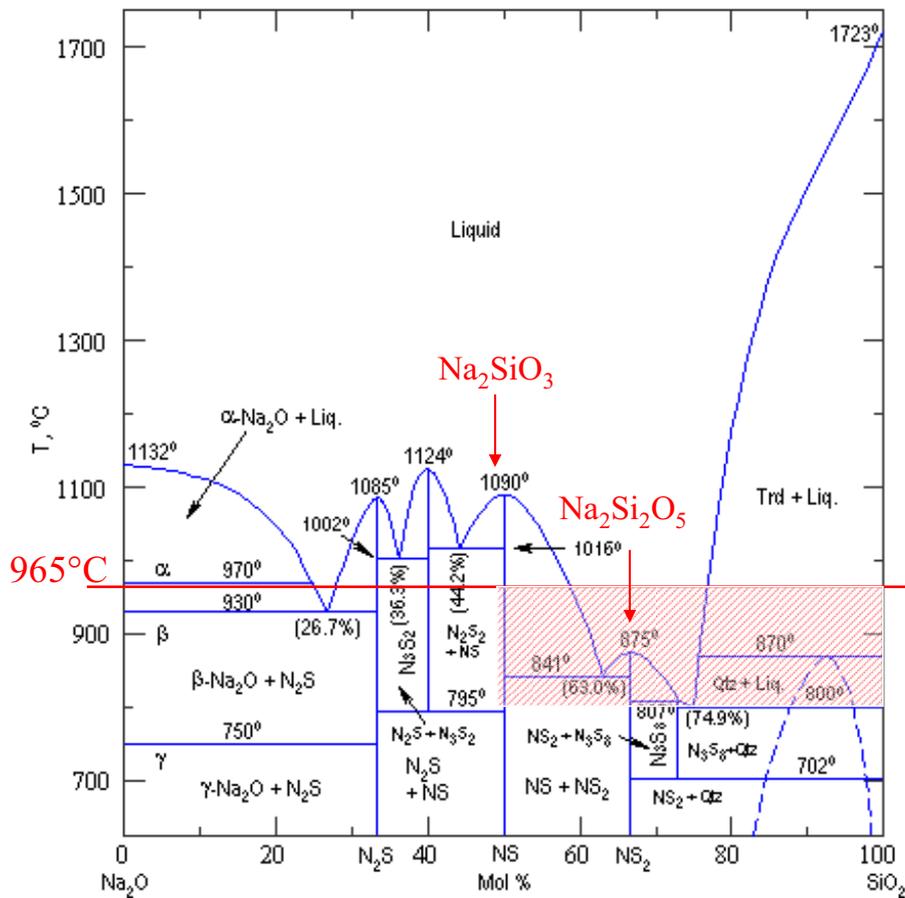


Figure III-20. Diagramme de phase du binaire Na_2O - SiO_2 [11]
 (N = Na_2O ; S = SiO_2 ; Trd = tridymite (SiO_2); Qtz = quartz (SiO_2))

b). Interface Al liquide/bain

C'est dans cette partie qu'il y a le plus fort dégagement de sodium [12]. La présence de Na_2SiO_3 au milieu de la dalle dans la zone II confirme la forte présence de sodium dans cette zone [13]. Le sodium arrive à pénétrer dans la dalle même en présence d'une couche de talus.

Dans la zone III qui est au dessus de l'interface Al / bain, on trouve aussi Na_2SiO_3 au milieu de la dalle ce qui signifie que le sodium atteint, au moins, la partie inférieure de la zone bain.

L'interface entre le bain et le métal est soumise à des mouvements d'origine magnétiques et hydrodynamiques. En effet, le courant électrique parcourt la cuve et les conducteurs extérieurs et crée un champ magnétique d'environ 0.01 T. Les fluides sont donc soumis à une force de Laplace qui provoque leurs mouvements à une vitesse de l'ordre de 0.2m/s [14]. Ces mouvements magnétohydrodynamiques causent une forte érosion qui peut faire disparaître le talus dans cette partie de la dalle.

c). Zone du bain

Dans cette zone on trouve principalement trois mécanismes de corrosion :

- attaque de la dalle par le sodium pour former des silicates de sodium : ce mécanisme est plus sévère lorsqu'on se rapproche de l'interface Al/bain (partie inférieure de la zone bain) ;
- une forte oxydation : les gaz carboniques, principalement CO₂ [8], dégagés au niveau des anodes augmentent l'oxydation de cette zone ce qui explique la teneur relativement élevée de Si₂N₂O au milieu de la dalle (échantillon III-2) ;
- dissolution par le bain cryolithique.

d). Interface bain/gaz

C'est la zone la plus corrodée de cette dalle. L'absence du talus provoque une attaque directe des grains SiC et de Si₃N₄ par le bain cryolithique. L'oxydation augmente considérablement la vitesse de corrosion. Les phases oxydées formées seront ensuite dissoutes par le bain cryolithique. La présence des vapeurs corrosives provoque d'autres attaques surtout par NaAlF₄(g) et HF(g) pour former essentiellement du SiF₄(g) [2].

À tous ces phénomènes d'attaques chimiques, on peut ajouter l'érosion de cette zone de la dalle à cause du mouvement du bain provoqué par le fort dégagement des bulles de CO₂ au niveau des anodes.

e). Zone gaz

Cette zone, qui n'est pas en contact direct avec le bain, subit essentiellement une attaque gazeuse. La disparition de la phase α -Si₃N₄ dans cette zone montre que la corrosion atteint le cœur de la dalle. A travers les porosités et les fissures, le bain cryolithique arrive à pénétrer par capillarité dans la dalle pour dissoudre les phases oxydes formées.

Les deux oxydes SiO_2 et $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ formés par oxydation, de la phase liante principalement, subissent aussi une forte attaque gazeuse par $\text{NaAlF}_4(\text{g})$ et $\text{HF}(\text{g})$ pour donner du $\text{SiF}_4(\text{g})$. Mais il reste à signaler que cette zone est la zone la moins attaquée dans la dalle.

La RMN MAS de ^{29}Si a montré la présence d'une phase aluminosilicatées $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ayant une solubilité non négligeable dans la cryolithe, et une température d'eutectique avec la cryolithe de 898°C plus basse que celle de fonctionnement de la cuve. Cela conduit à la formation des phases liquides qui fragilisent et accélèrent la corrosion de la dalle.

ii. Les mécanismes durant le stockage et la préparation de la dalle (à température ambiante)

Nous avons remarqué qu'après la découpe à l'eau des gouttes liquides ont été formées sur la surface de la dalle. Ces gouttes ne peuvent être que des gouttes de NaOH qui ont été formées par hydratation de $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ présent initialement et surtout dans la moitié inférieure de la dalle (zone aluminium). Cette information est confirmée par l'observation de formation des gouttes liquides de soude sur une autre dalle après l'ouverture de l'emballage et au bout de 24 heures (voir *fig. III-21*).

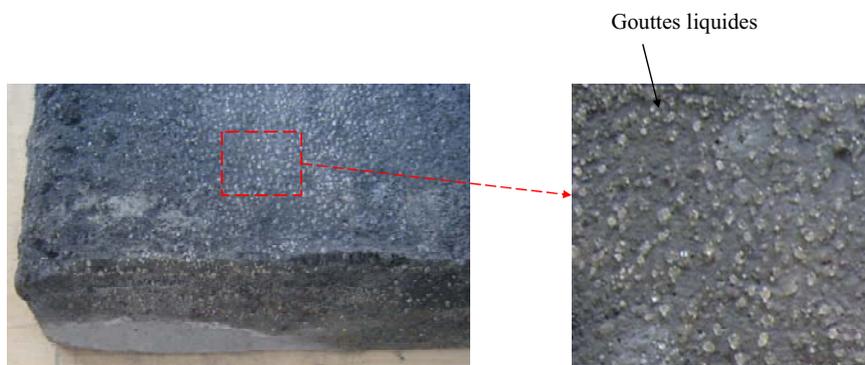
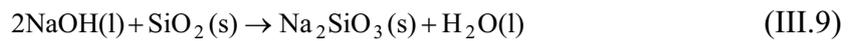


Figure III-21. Photographie d'une autre dalle $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R-100})$ corrodée.

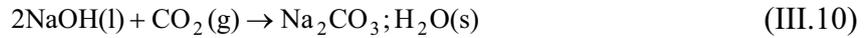
L'équation réactionnelle est :



La formation de soude sur la surface de la dalle provoque ensuite d'autres réactions secondaires. En effet, la soude réagit avec SiO_2 pour former des silicates de sodium selon la réaction :



et aussi avec le dioxyde de carbone pour donner des carbonates de sodium :



L'eau utilisée comme lubrifiant de refroidissement lors de la découpe de la dalle joue deux rôles :

- elle active les précédentes réactions
- elle est le vecteur de propagation, sur presque toute la surface de la dalle, des composés formés.

III.3.2. Etude post-mortem d'une dalle SiC-Si₃N₄(R-40)

Comme nous l'avons évoqué au début de ce manuscrit, plusieurs types de bordures sont rencontrés dans les technologies de cuves d'électrolyse, notamment pour baisser la consommation d'énergie. Nous avons donc pu récupérer une dalle de SiC-Si₃N₄ mince issue d'un coté type sandwich (SiC en extradoss collé sur une dalle carbonée avec de la colle carbonée) (*fig. III-5(b)* p.93). La dalle étudiée est issue d'une cuve âgée de 50 mois. Ses dimensions à l'état neuf sont : 500x300x40 mm.

III.3.2.1. Aspects macroscopiques

La dalle reçue était en trois blocs numérotés 1, 2 et 3 (voir *fig. III-22*):

- **blocs 1 et 2** qui correspondent à la partie inférieure de la dalle : la zone inférieure de cette partie est couverte par une couche de carbone (~ 20mm d'épaisseur) qui correspond aux reliquats de colle carbonée et qui disparaît totalement lorsqu'on s'approche du milieu de la dalle.
- **bloc 3** qui correspond à la partie supérieure de la dalle : c'est une zone moins corrodée mais on remarque que plus on descend vers le milieu de la dalle, plus la corrosion devient sévère et l'épaisseur de la dalle initialement de 40mm diminue progressivement pour atteindre 10mm.

La forte corrosion au milieu de la dalle a causé la fracturation de cette dernière en trois blocs :

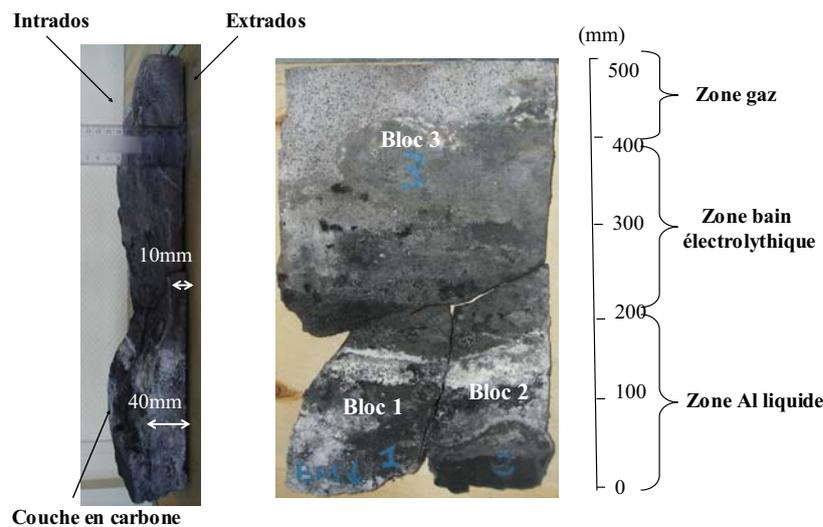


Figure III-22. Photographies de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) corrodée

III.3.2.2. Aspects microscopiques et structuraux

i. Préparation des échantillons

Nous avons suivi le même protocole de préparation utilisé pour la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100). Après une découpe verticale et au milieu de la dalle, nous avons défini 5 zones de prélèvement. Dans chaque zone nous avons prélevé un échantillon qui est lui-même découpé (dans le sens de corrosion) en deux parties: une qui correspond à la zone extrados et l'autre à la zone intrados. Pour chaque partie nous avons prélevé trois échantillons afin de faire des analyses par les différentes techniques de caractérisation.

L'échantillon de la zone III n'a pas pu être découpé en deux parties car l'épaisseur de la dalle dans cette zone était trop faible (≈ 1 cm).

ii. Diffraction des rayons X

Nous reportons dans le tableau ci-dessous les phases présentes dans les différentes zones de la dalle.

Zone I	Intrados	SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de SiO ₂ , traces de Si ₂ N ₂ O, NaF, Na ₂ SiO ₃ , AlF ₃ , C
	Extrados	SiC, β -Si ₃ N ₄ , SiO ₂ , traces de Si ₂ N ₂ O, NaF, Na ₂ SiO ₃
Zone II	Intrados	SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de SiO ₂ , Si ₂ N ₂ O, NaF, Na ₂ SiO ₃
	Extrados	SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de SiO ₂ , Si ₂ N ₂ O, NaF, Na ₂ SiO ₃
Zone III		SiC, β -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, NaF, Na ₂ SiO ₃ , Na ₂ Si ₂ O ₅
Zone IV	Intrados	SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de SiO ₂ , Si ₂ N ₂ O, NaF, Na ₂ SiO ₃ , Na ₂ Si ₂ O ₅
	Extrados	SiC, β -Si ₃ N ₄ , traces de α -Si ₃ N ₄ , traces de SiO ₂ , Si ₂ N ₂ O, traces de NaF, Na ₂ Si ₂ O ₅
Zone V	Intrados	SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , traces de SiO ₂ , traces de NaF
	Extrados	SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , traces de SiO ₂ , traces de NaF

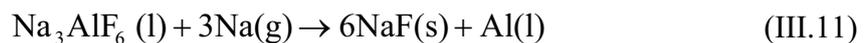
Tableau III-4. Les phases cristallines trouvées dans les différents échantillons étudiés.

D'après ces résultats, on peut faire les remarques suivantes :

a). Les phases fluorées

Nous remarquons l'absence des phases constituant le bain à l'exception de NaF qui est présent dans toute la dalle, et avec des teneurs relativement importantes dans la partie immergée par le bain et par l'aluminium liquide.

Cette remarque nous permet de conclure que le NaF présent est formé chimiquement à l'intérieur de la dalle. En effet, la cryolithe peut réagir avec le sodium gazeux pour donner du NaF selon la réaction suivante [15]:



Cette réaction conduit à une augmentation de volume de l'ordre de 40% [14] ce qui provoque des fissures et une diminution considérable des propriétés mécaniques de la dalle.

Dans la littérature nous avons trouvé d'autres réactions qui favorisent la formation de NaF, par exemple [13] :



F. Simko et M. Boca [16] ont aussi montré que la réaction entre Na₂SiO₃ et la cryolithe favorise la formation de NaF, et que la quantité de NaF formée augmente avec la teneur de Na₂SiO₃ présente.

b). La phase liante

La phase β -Si₃N₄ est présente dans toutes les zones de la dalle (intrados et extrados), contrairement à la phase α -Si₃N₄ qui n'existe que dans la zone V et avec de très faibles

teneurs dans la face extrados de la zone IV, ce qui confirme encore que cette phase est la plus attaquée dans la dalle.

c). Les phases oxydes (SiO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et Na_2SiO_3)

SiO_2 et/ou $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ sont présents dans toutes les zones de la dalle, ce qui signifie que la dalle a subi une oxydation relativement forte par rapport à la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100).

La présence de SiO_2 avec une teneur relativement élevée dans la partie extrados de la zone I (en contact avec l'aluminium liquide), montre que l'oxygène arrive à pénétrer dans la dalle de l'extrados vers l'intrados ou/et à travers les joints liant la dalle aux blocs cathodiques de la cuve (pâtes carbonées par exemple).

L'absence de prélèvement au milieu de la dalle (entre l'intrados et l'extrados), rend difficile la définition du sens de l'oxydation dans les autres zones de la dalle. Néanmoins, l'épaisseur faible de cette dalle (5cm), moitié de celle de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100), peut expliquer la forte oxydation de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) quelque soit le sens de cette oxydation.

Les silicates de sodium sont présents dans toute la partie immergée de la dalle et avec des teneurs relativement élevées.

Dans la partie basse de la dalle (Zone I et II) la phase présente est Na_2SiO_3 . Mais dès que l'on commence à s'approcher de l'interface Al/bain (zone III, juste au-dessous), on remarque l'apparition d'une deuxième phase riche en sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ qui caractérise la forte présence de Na(g) dans cette partie de la dalle.

Cette forte présence de sodium atteint aussi la zone IV qui est plus proche de l'interface bain/gaz que l'interface Al/bain. L'absence des silicates de sodium dans la zone gaz (zone V) montre que la dalle n'a pas subi une attaque par le sodium dans cette zone.

iii. Microscopie électronique environnemental (ESEM)

Les images ESEM et les analyses EDS que nous présentons sont effectuées sur des surfaces polies des échantillons provenant de la partie intrados de la zone II, Zone III et de la zone IV.

Zone II :

La figure III-23, montre l'effet de la corrosion sur les grains de SiC et Si₃N₄. La présence des gros trous confirme la forte corrosion qu'a subie cette zone. La disparition de la phase liante

provoque le déchaussement des grains de SiC de la dalle. La forme des grains de SiC montre qu'ils ont aussi subi une attaque directe.

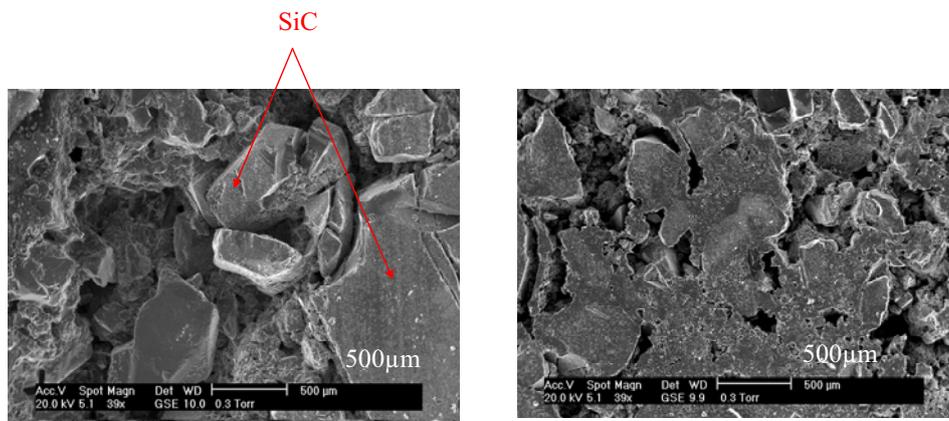


Figure III-23. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) prélevé de la zone II

Zone III :

Sur la figure III-24 on observe des trous profonds causés par la corrosion, essentiellement sur la phase liante. Les images ESEM montrent aussi la présence de cristaux probablement de silicates de sodium sur la surface de l'échantillon, surtout sur la phase liante.

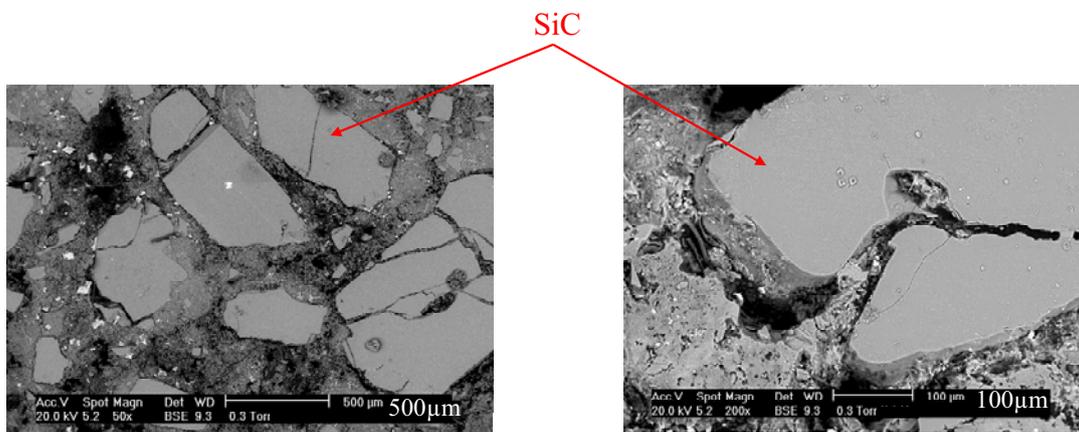


Figure III-24. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) prélevé de la zone III

La cartographie X confirme la présence d'une forte concentration de silicates de sodium et la présence de NaF. L'image électronique ci-dessous montre nettement la forte corrosion qu'a subie cette partie de la dalle. La distance qui sépare deux grains de SiC et la forme de ces grains montrent qu'ils ont subi une forte attaque.

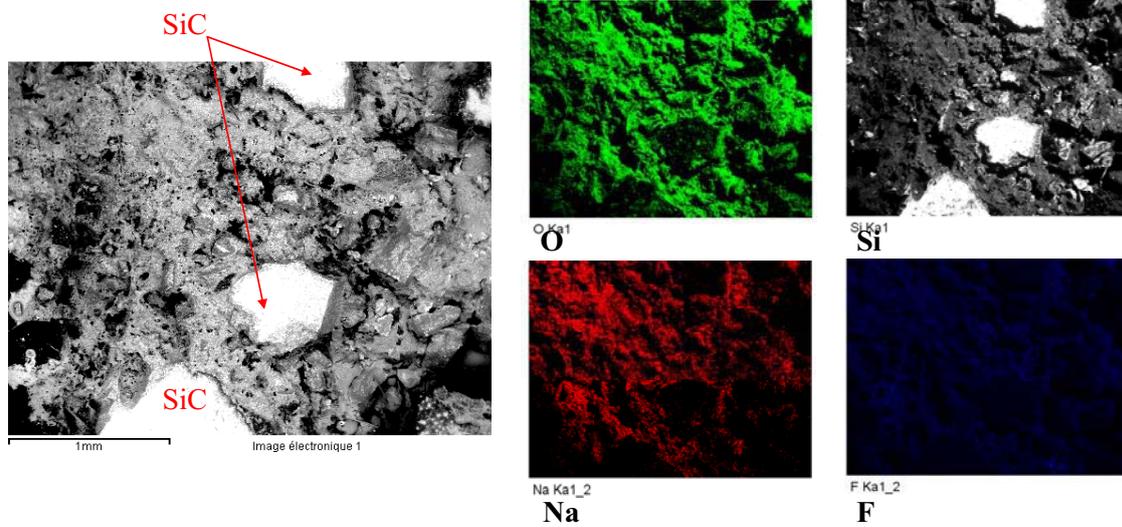


Figure III-25. Cartographie X de l'échantillon provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) prélevé de la zone III

Zone IV :

Sur ces images, on remarque que des grains de SiC sont presque arrachés de la dalle après l'attaque de la phase liante. La cartographie X montre qu'il y a une forte teneur de NaF et de silicates de sodium, concentrés essentiellement dans la phase liante.

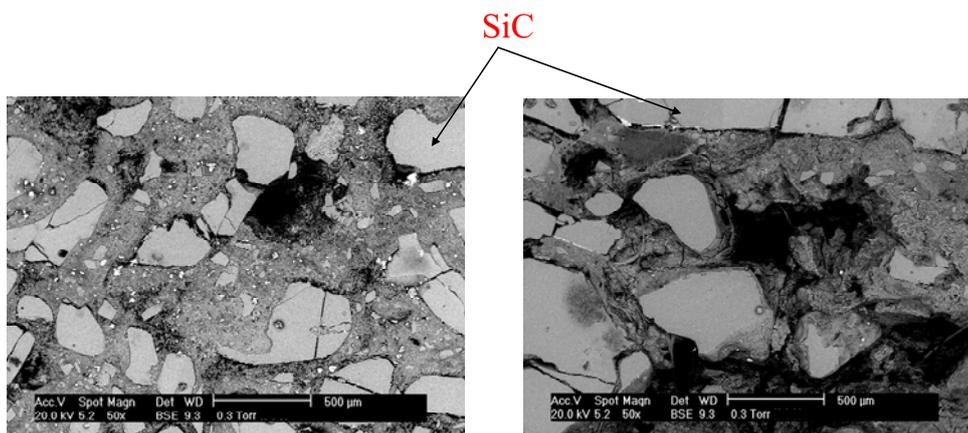


Figure III-26. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) prélevé de la zone IV

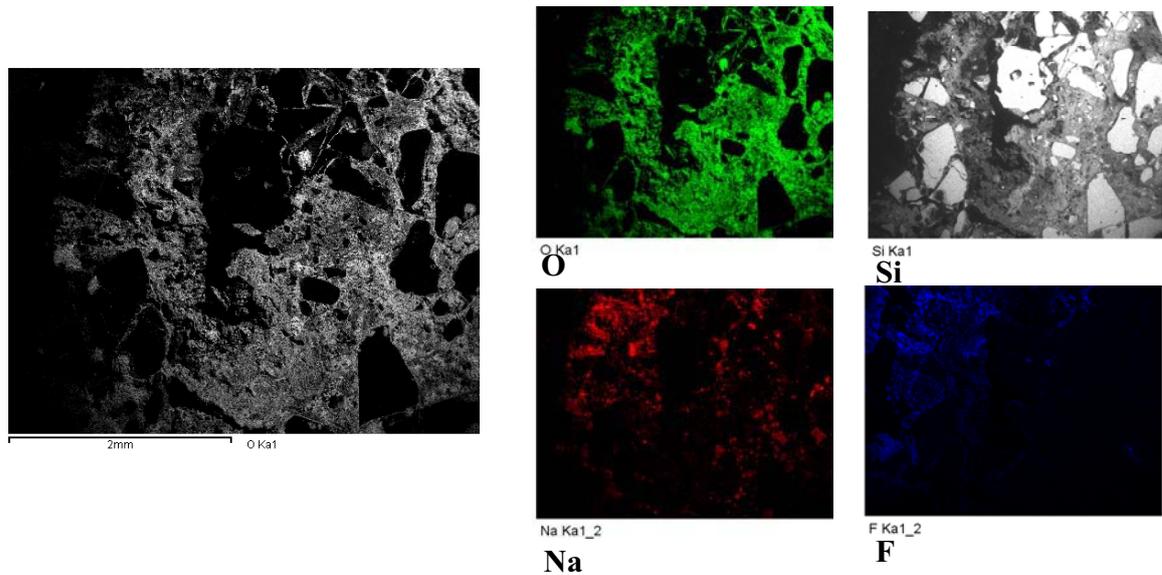


Figure III-27. Cartographie X de l'échantillon provenant de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) prélevé de la zone IV

iv. RMN MAS de ²⁹Si

Nous avons analysé par RMN MAS de ²⁹Si deux échantillons :

- III-1 qui provient de la zone la plus corrodée de la dalle mince (interface aluminium liquide/bain électrolytique),
- I-1 qui provient de la zone l'aluminium liquide (cette zone est protégée par la pâte carbonée).

Echantillon III-1 :

Nous retrouvons les signatures de α -SiC, β -Si₃N₄ et Si₂N₂O dans le spectre RMN MAS ²⁹Si obtenu pour l'échantillon III-1. Le spectre est constitué en plus du signal de Na₂SiO₃ à -77 ppm, de trois autres signaux : un signal de très faible intensité à -70ppm, et un massif plus intense asymétrique à -86. Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs de déplacements chimiques déterminées dans la littérature pour Na₆Si₂O₇ (-68.4ppm) [1], NaAlSiO₄ (-82ppm), et NaAlSi₃O₈ (-94ppm) [1]. Les signaux sont larges et peu intenses et la

contribution correspondant à la phase $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ détectée par diffraction des RX peut être dissimulée dans ce massif.

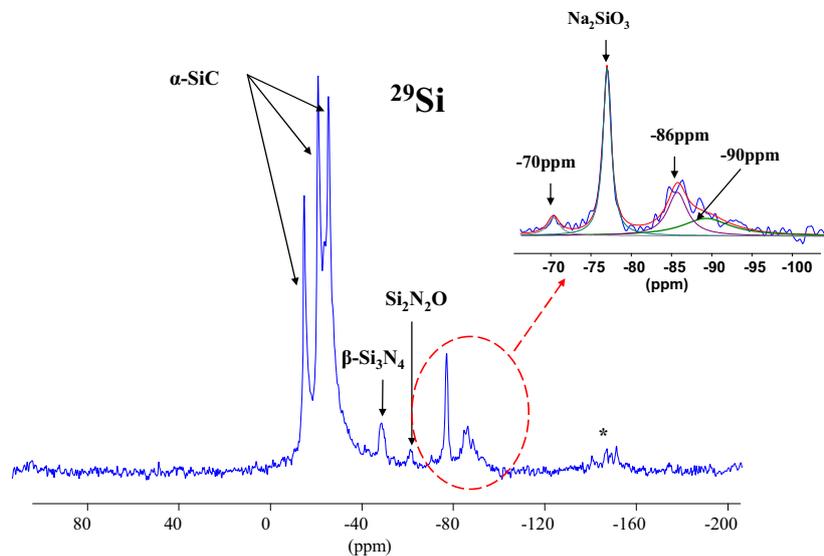


Figure III-28. Spectre RMN MAS ^{29}Si de l'échantillon provenant de la dalle $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ (R-40) prélevé de la zone III-1 (*) : bandes de rotation

Echantillon I-1 :

Le spectre RMN MAS de ^{29}Si est présenté dans la figure ci-dessous.

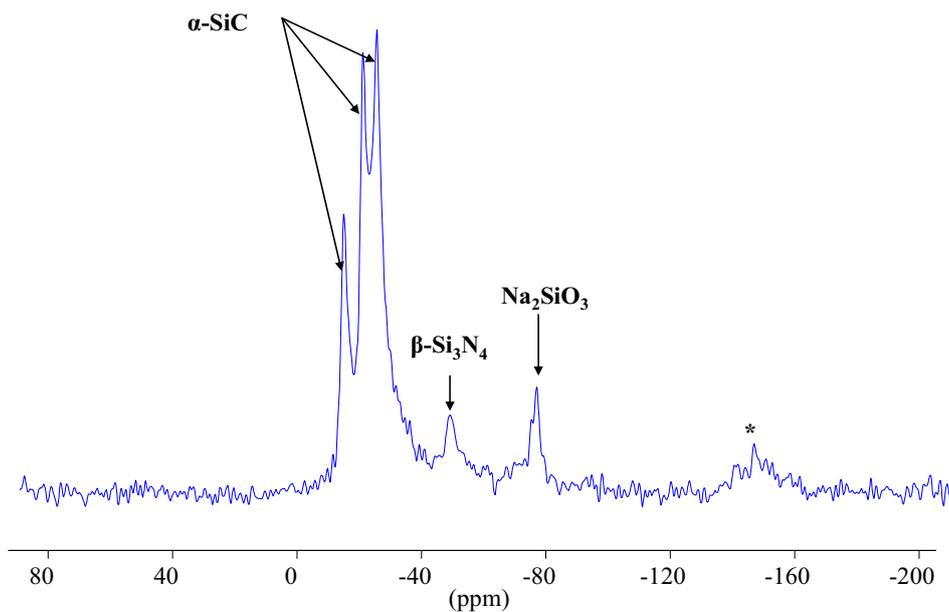


Figure III-29. Spectre RMN MAS ^{29}Si de l'échantillon provenant de la dalle $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ (R-40) prélevé de la zone I-1 (*) : bandes de rotation

Sur le spectre on trouve la signature de α -SiC, β -Si₃N₄ et Na₂SiO₃. Les traces de SiO₂ et Si₂N₂O caractérisées par diffraction X sont difficilement visibles sur le spectre du fait de leurs faibles teneurs et du rapport signal/ bruit insuffisant.

III.3.2.3. Discussion et conclusion

L'étude de la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) a montré que la zone la plus corrodée est l'interface aluminium/bain. Cela découle de l'usure progressive de la couche carbonée située en intrados qui a finalement disparu à ce niveau. En l'absence d'une couche de talus de bain solidifié, le matériau réfractaire se retrouve directement en contact avec la nappe d'aluminium et le bain cryolithique fondu, ce qui accélère la corrosion de la dalle, et surtout de la phase liante (α -Si₃N₄). Pour l'autre dalle (SiC-Si₃N₄ (R-100)) avec talus de bain solidifié, on peut aussi parfois avoir contact avec l'aluminium et le bain (disparition du talus) est la dalle subit alors le même type de corrosion. La diffusion du sodium à travers la couche carbonée (dalle SiC-Si₃N₄ (R-40)) ou celle de pate de brasque (dalle SiC-Si₃N₄ (R-100)) ne doit pas être très différente dans toute la zone immergée de la dalle. La formation de silicates et des aluminosilicates de sodium à l'intérieur de la dalle va diminuer considérablement les propriétés mécaniques du réfractaire.

A ces attaques chimiques, on ajoute l'érosion provoquée par le mouvement magnétohydrodynamique de la nappe d'aluminium, mouvement qui augmente avec l'intensité du courant appliqué dans la cuve [14].

L'étude des échantillons post-mortem nous a permis d'observer le degré de corrosion des échantillons et de mieux connaître la nature des phases présentes. La comparaison des deux dalles a montré que le sodium joue un rôle majeur dans la dégradation du réfractaire. La zone la plus corrodée dans la dalle SiC-Si₃N₄ (R-100) est l'interface bain cryolithique/gaz, sans doute du fait de la présence permanente de talus de bain solidifié et dans la dalle SiC-Si₃N₄ (R-40) c'est la zone aluminium liquide/bain cryolithique. L'absence de talus pour cette dalle a facilité la pénétration de sodium et l'attaque du matériau réfractaire par le bain et l'aluminium. Le mouvement de la nappe d'aluminium, qui est maximum dans l'interface aluminium/bain, accélère cette corrosion.

D'une manière générale, la complexité des phénomènes physico-chimiques en présence à l'échelle industrielle, rend la compréhension des mécanismes de dégradation des dalles de bordure plus difficile. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé, dans des

conditions maîtrisées, une étude de corrosion à l'échelle du laboratoire sur le même type de réfractaires SiC-Si₃N₄(R).

III.4. Etude de la corrosion à l'échelle du laboratoire

Après l'étude des échantillons « post-mortem », et afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des réfractaires SiC-Si₃N₄, des essais à l'échelle du laboratoire s'avèrent nécessaire. Nous avons commencé avec des compositions très simples de bains (bains modèles) avant de passer à des compositions plus complexes (avec aluminium métal, bain de composition industrielle). Cette démarche va nous permettre de suivre l'évolution du réfractaire en fonction de la composition du bain et d'identifier les éléments chimiques majeurs qui sont responsables de la dégradation de SiC-Si₃N₄.

III.4.1. Corrosion par les bains modèles

III.4.1.1. Composition des bains modèles et protocole expérimental

Nous avons choisi différentes compositions du système NaF-AlF₃ avec des teneurs en AlF₃ croissantes: 0, 10, 25, 37.5 et 50 mol% AlF₃.

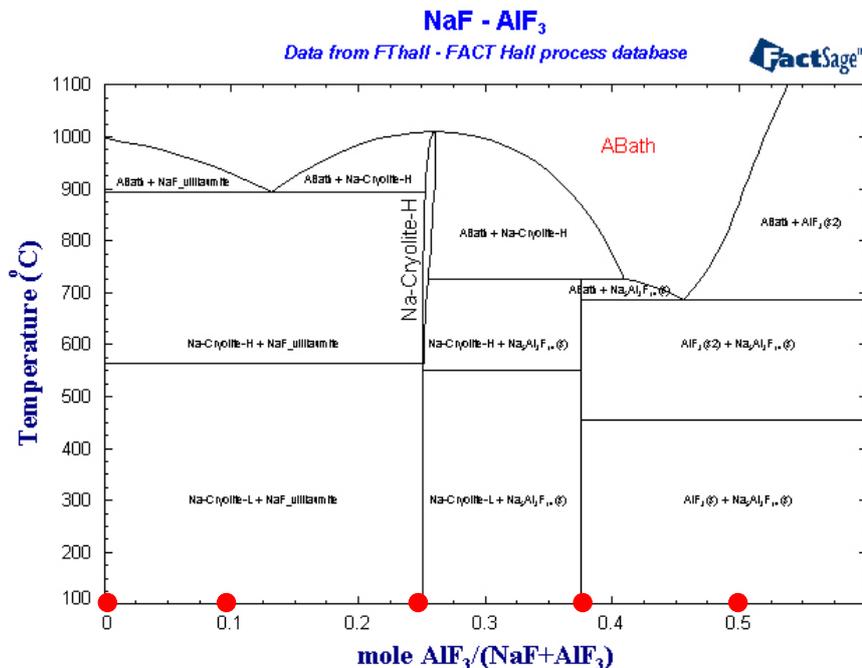


Figure III-30. Diagramme de phase du binaire NaF-AlF₃, les points rouges correspondent aux différentes compositions étudiées

Les différentes compositions ont été préparées à partir de mélanges de poudres commerciales de pureté supérieures 99.99%.

Tous les essais de corrosion sont en mode « doigt plongeant », sans rotation et sous atmosphère inerte (argon). Le montage expérimental utilisé est présenté dans la *fig. II-3 (a)* (Chap. II). La température de travail est fixée à $30 \pm 5^\circ\text{C}$ au dessus de la température de fusion du bain étudié. Les paramètres des essais réalisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Composition du bain Mol% AlF ₃	T _f (essai) (°C)	Durée (h)
0 (NaF pur)	1025	24
10	950	24
25	1050	24
37.5	890	24
50 %	890	24

Tableau III-5. Composition des bains et paramètres des essais réalisés

Le protocole expérimental et le mode de préparation des échantillons sont détaillés dans le chapitre II.

III.4.1.2. Aspects macroscopiques

Sur tous échantillons, l'interface zone immergée / non immergée est relativement visible. Sur les zones immergées on trouve des dépôts de l'électrolyte. Mais à ce stade d'observation, l'importance de la corrosion n'est pas visible. Les échantillons sont donc nettoyés et découpés (Chap. II, p.54) pour faire les différentes caractérisations.

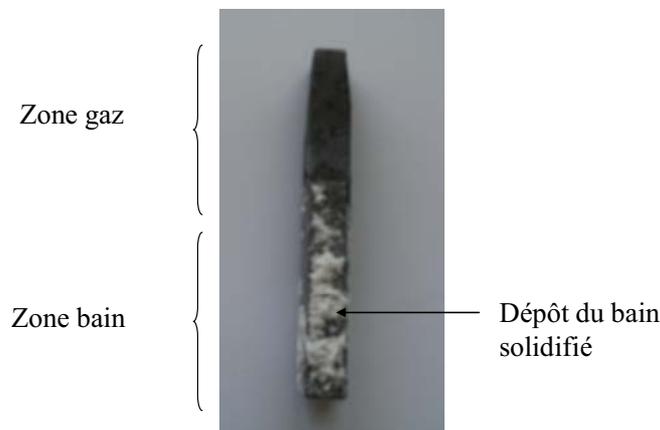


Figure III-31. Barreau de SiC-Si₃N₄(R) après corrosion

III.4.1.3. Aspects microscopiques et structuraux

i. Diffraction des rayons X

Nous présentons dans le tableau ci-dessous un récapitulatif des phases cristallines identifiées pour chaque type de bain NaF-AlF₃ (0, 10, 25, 37.5 et 50 mol%AlF₃) et pour les deux zones : immergée et non immergée.

Dans la suite de ce rapport, ces deux zones seront nommées, respectivement, *zone bain* et *zone gaz*.

mol % AlF ₃	Echantillons SiC-Si ₃ N ₄ (R)		Bains après corrosion
	<i>Zone bain</i>	<i>Zone gaz</i>	
0	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Si et NaF	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si et NaF	NaF
10	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Si, NaF et Na ₃ AlF ₆	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , de Si ₂ N ₂ O, Si, NaF et Na ₃ AlF ₆	Na ₃ AlF ₆ , NaF
25	α -SiC, traces de β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Si et Na ₃ AlF ₆	α -SiC, traces de β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si et Na ₃ AlF ₆	Na ₃ AlF ₆ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄
37.5	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Si, Na ₅ Al ₃ F ₁₄ et Na ₃ AlF ₆ .	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si, Na ₅ Al ₃ F ₁₄ et Na ₃ AlF ₆ .	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , Na ₃ AlF ₆
50	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Si, Na ₅ Al ₃ F ₁₄ et AlF ₃	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , AlF ₃	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , AlF ₃

Tableau III-6. Phases cristallines présentes après corrosion

On retrouve les phases initiales constituant le réfractaire SiC-Si₃N₄(R) : α -SiC, α -Si₃N₄, β -Si₃N₄, Si₂N₂O et traces de Si, mais on détecte en plus la présence de composés fluorés dans les deux zones, ce qui signifie que le bain modèle et/ou les composés qui proviennent de sa décomposition arrivent à pénétrer dans le barreau réfractaire.

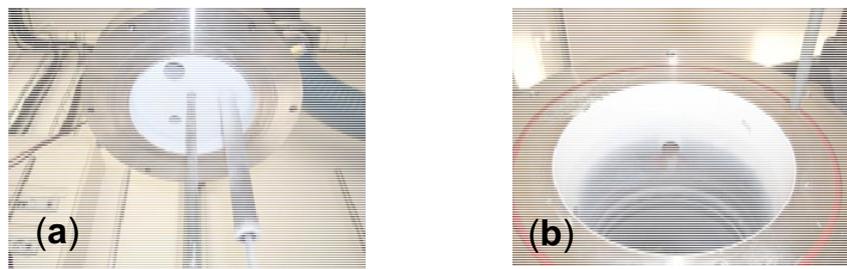


Figure III-32. Photographies des dépôts sur la partie refroidie de la platine du four : (a) platine supérieure (couvercle) et (b) platine inférieure (soudée sur la cellule) formé durant la manip de corrosion par le bain à 10%mol AlF₃

Les analyses par diffraction X des produits formés durant les essais de corrosion sur les parois de la platine refroidie du four (*fig. III-32*) ont montré la présence d'une quantité importante de NaAlF_4 dans tous les bains (sauf bien sur le bain composé de NaF pur).

Afin d'illustrer l'évolution des deux phases α - et β - Si_3N_4 en fonction de la nature de l'agent de corrosion, nous présentons ci-dessous les diffractogrammes X des échantillons corrodés par les différents bains modèles.

Zone bain :

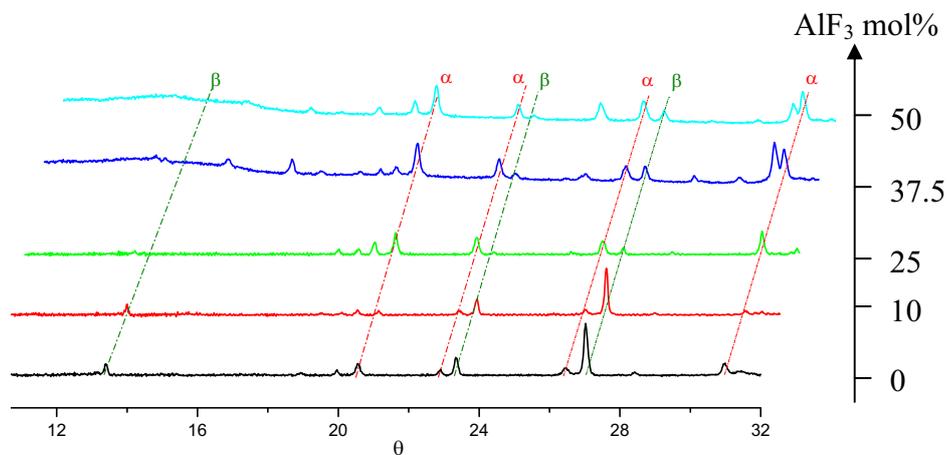


Figure III-33. Diffractogrammes des échantillons $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R})$ prélevés de la zone bain après corrosion par les différents bains modèles du binaire NaF-AlF_3

Zone gaz :

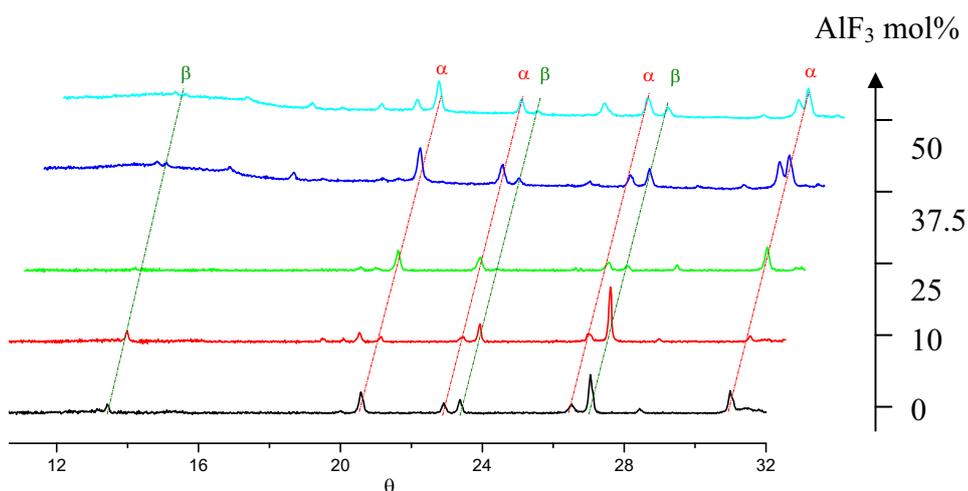


Figure III-34. Diffractogrammes des échantillons $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R})$ prélevés de la zone gaz après corrosion par les différents bains modèles du binaire NaF-AlF_3

Les diffractogrammes des différents échantillons montrent une même évolution pour les deux phases nitrures au cours de la corrosion dans les deux zones : gaz et bain.

Pour la phase α -Si₃N₄ :

On remarque que cette phase est plus attaquée par le bain à 10%mol AlF₃. Par contre elle est moins réactive vis-à-vis des bains à fortes teneurs en AlF₃, ce qui signifie que l'augmentation de l'acidité diminue l'agressivité du bain.

Pour la phase β -Si₃N₄ :

Cette phase est presque indétectable dans l'échantillon corrodé par la cryolithe pure. Une attaque quasiment totale de β -Si₃N₄ se produit lorsqu'on atteint 25mol% AlF₃. A des teneurs inférieures à 25mol% AlF₃ cette agressivité diminue. Par contre pour des pourcentages très élevés de AlF₃, le bain reste agressif mais relativement moins que le bain à 25mol%AlF₃.

ii. Microscopie électronique environnemental (ESEM)

Nous avons caractérisé par microscopie électronique ESEM des échantillons corrodés par les deux bains NaF et NaF-10%mol AlF₃ dans les deux zones : bain et gaz.

a). Corrosion par le bain à 0 mol% AlF₃ (NaF pur)

Les micrographies ESEM et les analyses semi-quantitatives EDS effectuées pour les deux zones gaz et bain sont présentés dans les deux figure III-35 et III-36 respectivement.

Zone gaz :

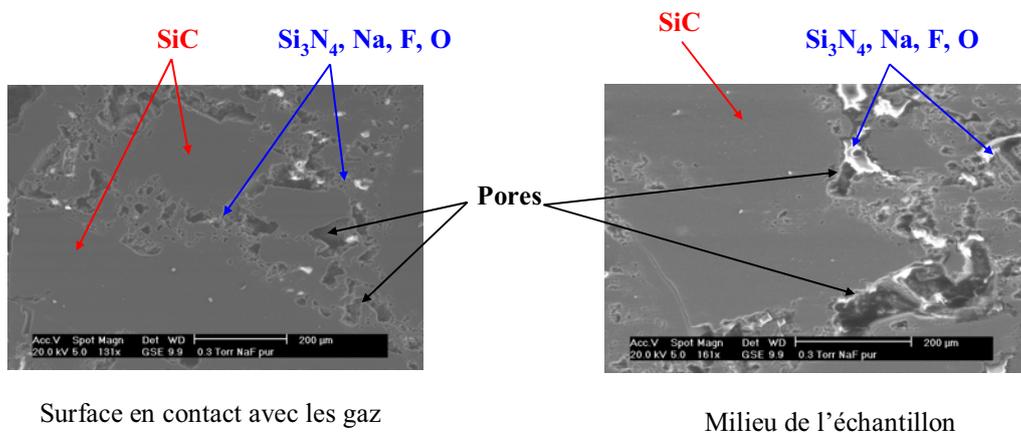


Figure III-35. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) de la zone gaz après corrosion par NaF pur

Zone bain :

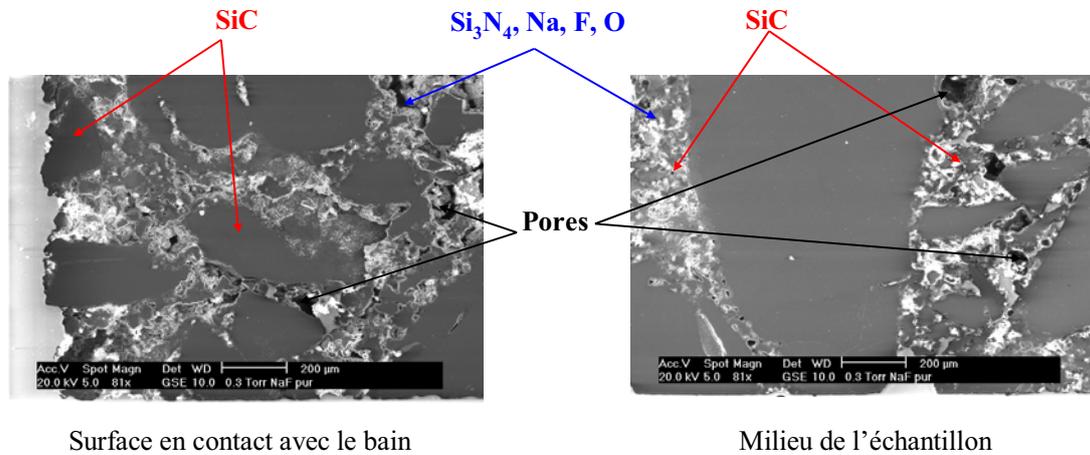


Figure III-36. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) de la zone bain après corrosion NaF pur

Sur les images ESEM on distingue bien les grains de SiC et la phase liante Si₃N₄. Dans la zone bain le réfractaire est plus attaqué surtout dans les parties en contact direct avec le bain. La présence des éléments chimiques constituant le bain (Na, F) sur la phase liante dans tous les échantillons montre que le bain arrive à pénétrer au cœur du barreau réfractaire.

Dans la zone gaz, la présence de ces éléments chimiques peut être due à deux processus :

- soit à une pénétration par capillarité du bain à travers la phase liante ;
- ou/et par une attaque gazeuse (Na_(g), NaF_(g) ...).

L'apparition de pores de taille importante dans la phase liante, surtout dans la zone bain, montre que cette phase a subi essentiellement une attaque par dissolution chimique.

La microstructure montre que les grains de SiC sont presque « sains » dans la zone gaz, par contre dans la zone bain on observe qu'ils sont relativement attaqués, et surtout dans la zone en contact direct avec le bain.

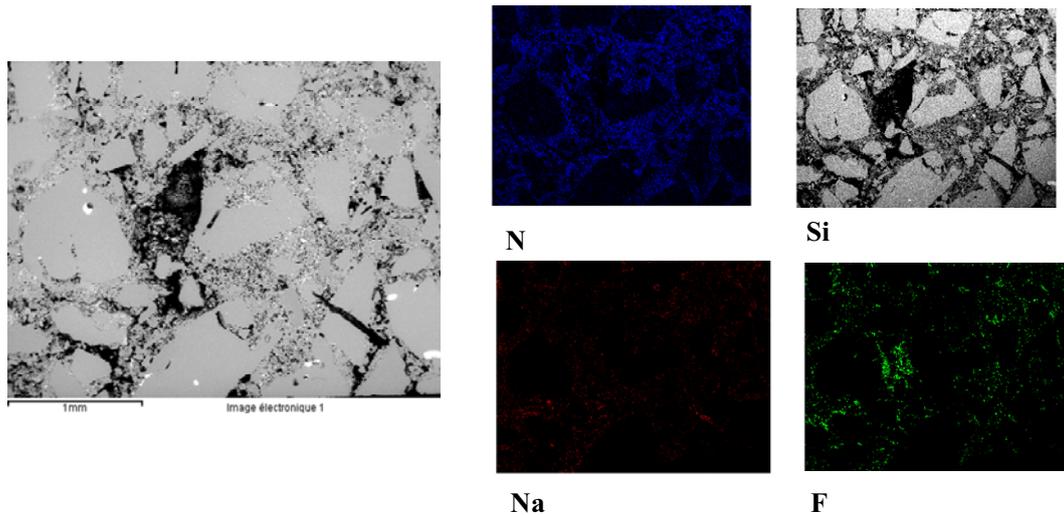


Figure III-37. Cartographie X de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) de la zone bain (milieu du barreau) après corrosion par NaF pur

Ces images confirment que les éléments chimiques du bain se déposent essentiellement sur la phase liante et que la corrosion atteint le cœur du barreau réfractaire. On remarque la présence de quelques grains de Si insérés au milieu des grains de SiC et qui témoignent d'une carburation non complète des grains SiC durant le procédé de fabrication.

b). Corrosion par le bain à 10 mol% AlF₃

Les deux figures III-38 et III-39 correspondent au barreau réfractaire corrodé par le bain de composition 10mo%AlF₃ pour les zones gaz et bain.

Zone gaz :

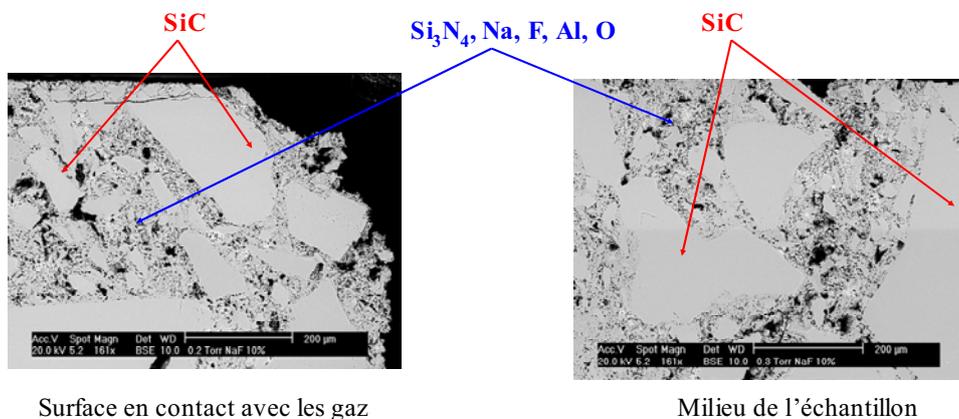


Figure III-38. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) de la zone gaz après corrosion par le bain à 10 mol% AlF₃

Zone bain :

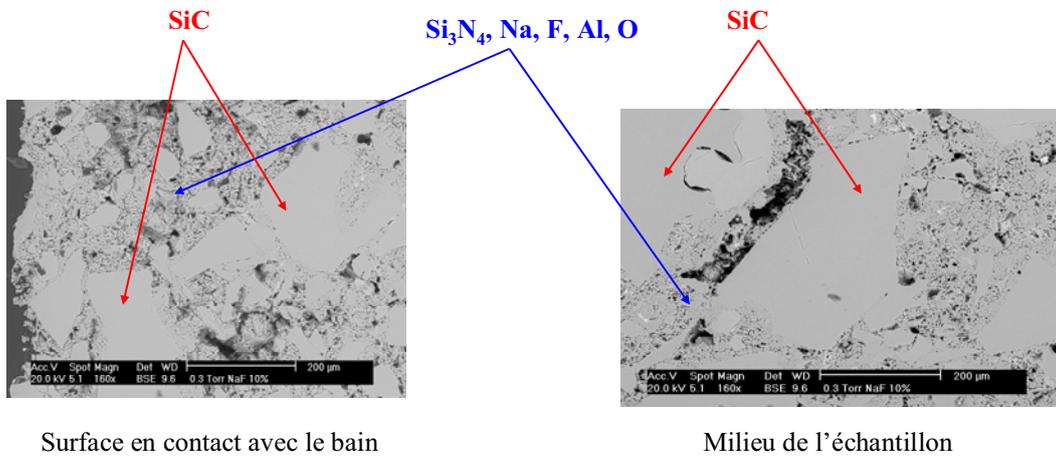


Figure III-39. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) de la zone bain après corrosion par le bain à 10 mol% AlF₃.

Les images montrent visiblement que l'échantillon a subi une forte corrosion au niveau la phase liante. Le bain pénètre à travers Si₃N₄ pour arriver au cœur du barreau réfractaire. La cartographie X confirme la présence de tous les éléments chimiques constituant le bain au milieu de l'échantillon et sur le nitrure de silicium.

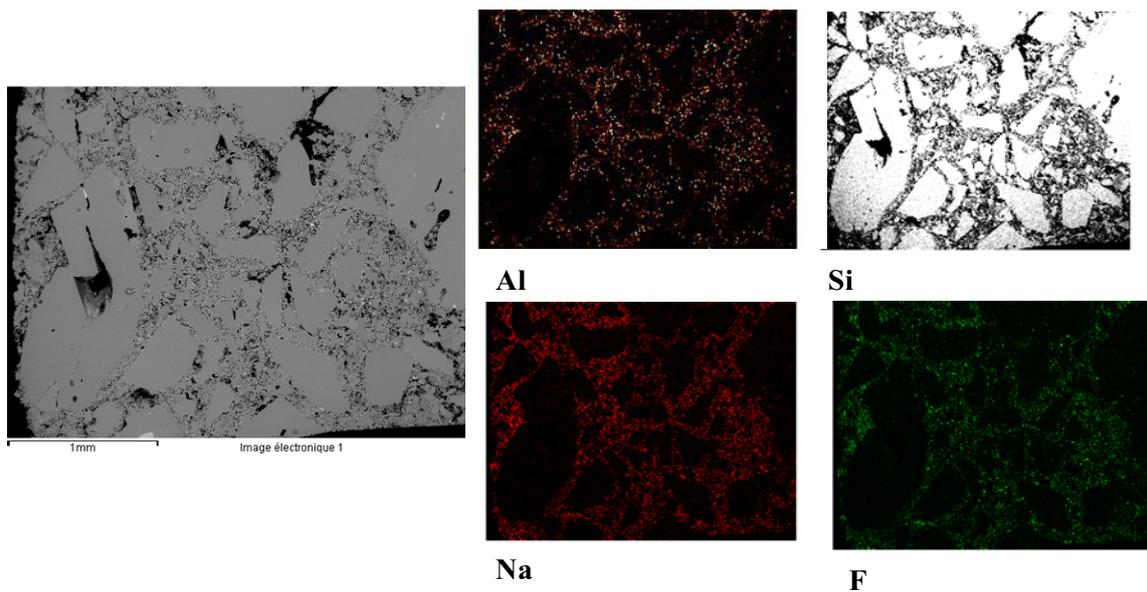


Figure III-40. Cartographie X de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) de la zone bain après corrosion par le bain à 10 mol% AlF₃

III.4.2. Essai avec ajout d'aluminium métallique

III.4.2.1. Introduction

Dans une cellule d'électrolyse industrielle, le bain électrolytique est en contact avec l'aluminium liquide. Ce contact provoque plusieurs interactions entre le métal et le bain. Parmi ces interactions, la formation du sodium à l'interface se produit selon la réaction :



Afin de nous approcher des vrais mécanismes de corrosion produits à l'échelle industrielle, nous avons réalisé un essai avec un bain extrêmement agressif constitué du simple mélange NaF + Al. Cet essai a été réalisé avec un aluminium ultra pur (4N), fourni par Rio Tinto Alcan sous forme de filament. Le protocole expérimental et le mode de préparation des échantillons sont identiques à ceux des essais précédents.

III.4.2.2. Aspect macroscopique

Dès que la température atteint la température de palier (1025°C), nous observons immédiatement un dégagement de vapeur de sodium visible notamment par la dégradation rapide du « piège » de la colonne d'épuration en sortie de gaz à base d'alumine et de gel de silice. L'essai est stoppé après 10mn.

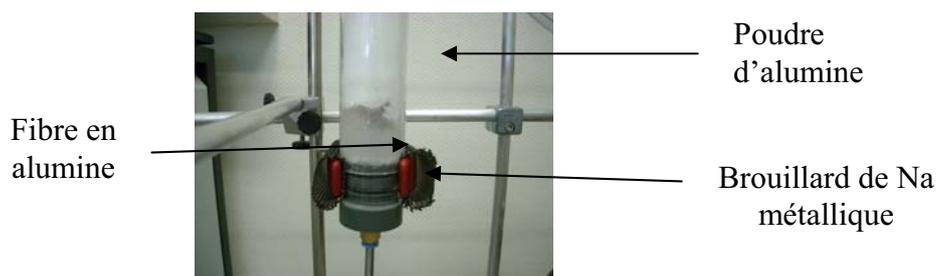


Figure III-41. Colonne en sortie de gaz après essai

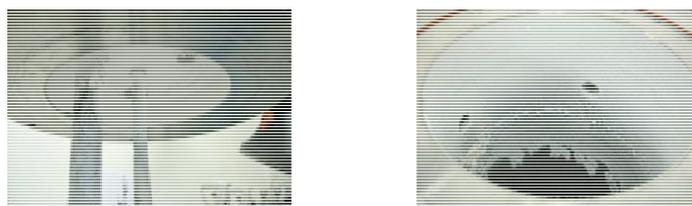


Figure III-42. Dépôt formé sur les parois intérieures de la cellule et de la platine

A l'ouverture de la cellule, nous avons remarqué la présence d'une couche blanche épaisse sur les parois intérieures de la cellule et de la platine supérieure, et la formation des flammes oranges qui indiquent une forte concentration de sodium dans le dépôt formé durant l'essai. Le creuset en carbone vitreux qui contient le mélange NaF-Al est détruit.

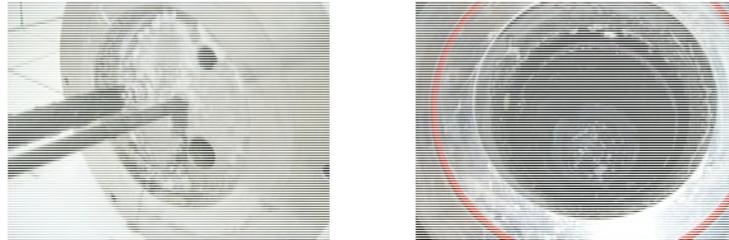


Figure III-43. Transformation du dépôt après 12 h de contact avec l'air

Après 12 heures à l'air, le dépôt est transformé en une phase visqueuse qui correspond à l'hydroxyde de sodium (NaOH). Ce qui confirme que le dépôt formé contient une forte concentration de sodium.

Dans le bain récupéré au niveau du creuset, nous avons remarqué la présence de petites billes d'aluminium ($\varnothing \approx 1-4\text{mm}$) entourées par le bain.

III.4.2.3. Aspects microscopiques et structuraux

i. Diffraction des rayons X

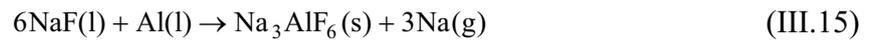
Nous présentons dans le tableau ci-dessous un récapitulatif des phases cristallines identifiées pour les deux zones : bain et gaz, ainsi que le bain après essai.

Echantillons SiC-Si₃N₄ (R)		Bains après corrosion
<i>Zone bain</i>	<i>Zone gaz</i>	
α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si, NaF, traces de Na ₃ AlF ₆	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si, NaF, traces de Na ₃ AlF ₆	NaF, Na ₃ AlF ₆ , Al ₄ C ₃ , Al ₂ O ₃ ·H ₂ O

Tableau III-7. Phases cristallines présentes dans les différents échantillons après corrosion

Les analyses par diffraction X du bain ont montré la présence de NaF et Na₃AlF₆ comme phases majoritaires, et de Al₄C₃ et Al₂O₃·3H₂O (l'hydratation est due à l'utilisation d'eau pour le nettoyage) en faibles teneurs.

La cryolithe peut être formée selon la réaction suivante [15] :



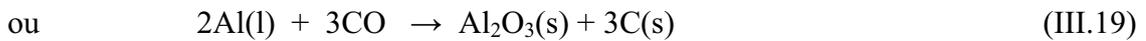
ou à partir de AlF_3 produit dans la (III.14) selon la réaction :



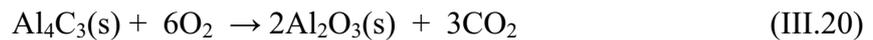
Il est probable que le composé Al_4C_3 se soit formé par contact entre Al liquide et le carbone des creusets selon la réaction suivante :



L'alumine peut être formée directement par l'oxydation de l'aluminium liquide selon la réaction :



D'autres réactions proposées dans la littérature peuvent produire de l'alumine comme par exemple :



Afin d'illustrer l'évolution des deux phases nitrures par rapport à un bain avec et sans ajout d'aluminium métal, nous présentons dans la figure III-44 les diffractogrammes des échantillons corrodés par ces deux bains dans les deux zones : bain et gaz. Sur les diffractogrammes seules les phases α - et β - Si_3N_4 sont indexées.

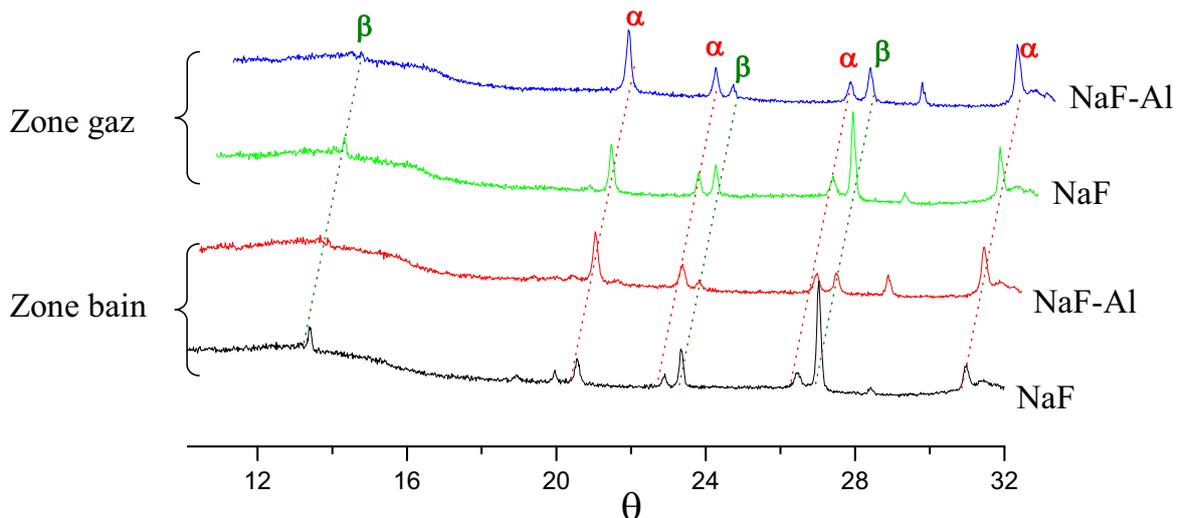


Figure III-44. Diffractogrammes X des échantillons SiC-Si₃N₄(R) prélevés de la zone gaz et la zone bain après corrosion par NaF avec et sans ajout d'aluminium

On observe une même évolution pour les deux phases nitrures dans les deux zones (gaz et bain) pour le bain NaF avec aluminium.

La comparaison entre les deux bains montre que la phase β - Si_3N_4 est plus attaquée lorsqu'on ajoute de l'aluminium métallique, tandis que la phase α - Si_3N_4 ne présente pas une réactivité significative.

D'une manière générale, le bain NaF-Al est extrêmement corrosif par rapport aux autres bains modèles (Cet essai n'a duré que quelques minutes au lieu des 24h pour les essais par des bains modèles), mais ces essais ont confirmé le rôle majeur du sodium dans la corrosion des réfractaires.

ii. Microscopie électronique environnemental (ESEM)

Les micrographies ESEM et les analyses semi-quantitatives EDS effectuées pour les deux zones gaz et bain sont présentés dans les deux figure III-45 et III-46 respectivement.

Zone gaz :

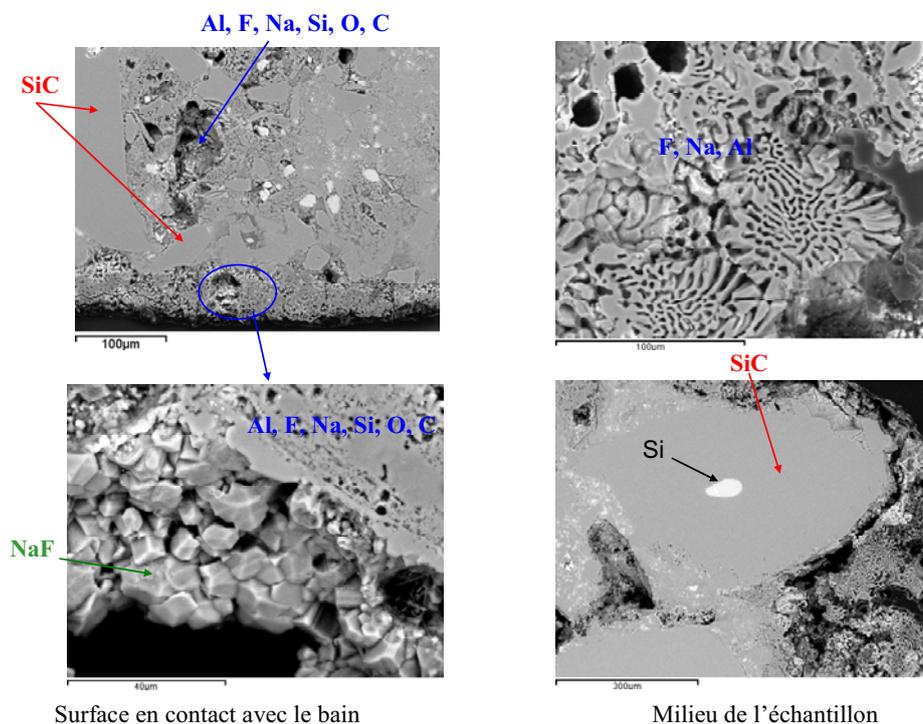


Figure III-45. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) de la zone gaz après corrosion par le bain NaF+ Al.

Zone bain :

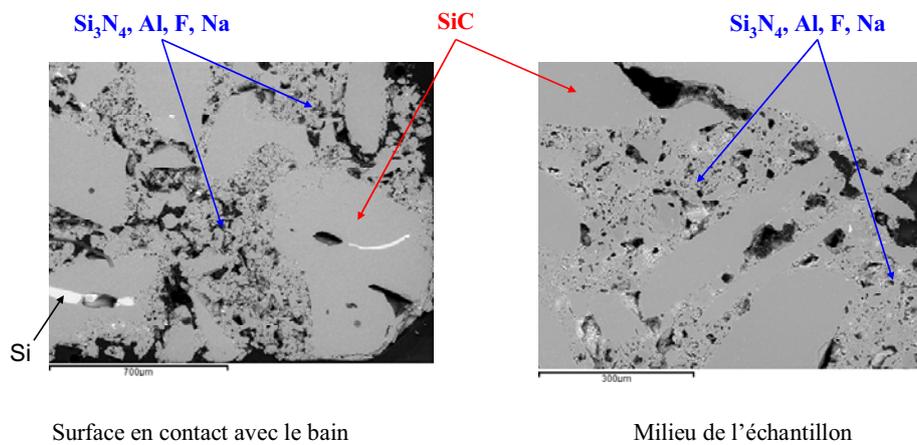


Figure III-46. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) de la zone bain après corrosion par le bain NaF + Al.

Ces images montrent que l'échantillon a été sévèrement attaqué surtout au niveau de la phase liante. La comparaison de la microstructure des deux zones indique que la phase gazeuse est plus attaquée que la zone bain. On remarque aussi l'apparition de pores de taille importante sur la phase Si₃N₄. Les analyses EDS indiquent la présence de NaF et de cryolithe sur la phase liante et au cœur du barreau réfractaire.

III.4.2.4. Conclusion

A partir de l'étude de la corrosion du réfractaire SiC-Si₃N₄(R) par les bains modèles nous avons représenté dans le tableau ci-dessous, le degré de corrosion des bains étudiés vis-à-vis des deux formes nitrures de la phase liante selon une échelle composée de 5 degrés (+ : peu corrosif, +++++ : très corrosif) :

	NaF	10%mol AlF ₃	25mol% AlF ₃	37.5mol% AlF ₃	50mol% AlF ₃	NaF-Al
α-Si₃N₄	++	++++	++	+	+	+++++
β-Si₃N₄	++	+	++++	+++	+++	+++++

Tableau III-8. Illustration du degré de corrosion des deux phases α-Si₃N₄ et β-Si₃N₄ dans les différents bains étudiés

D'après ce tableau, on remarque que les deux phases nitrures présentent des comportements différents en fonction de la composition du bain.

Pour les bains du système NaF-AlF₃, la phase α -Si₃N₄ présente une résistance relativement forte à la corrosion pour les différentes compositions, à l'exception du bain qui contient 10 mol% AlF₃. A cette composition cette phase est presque totalement attaquée.

Pour β -Si₃N₄, l'attaque totale de cette phase est faite par la cryolithe pure. A de fortes teneurs en AlF₃ cette agressivité reste relativement forte mais nettement inférieure que pour le bain à 25 mol%.

Le NaF pur provoque une corrosion relativement faible par rapport aux deux phases nitrures. L'ajout d'aluminium métal dans NaF reproduit des conditions très fortement agressives et la corrosion observée est bien plus importante que pour les autres bains sans aluminium. La phase β -Si₃N₄ semble la phase la plus réactive vis-à-vis au bain NaF-Al. Cet essai même s'il représente des conditions peu réalistes, a montré néanmoins l'importance de la corrosion existante dans une cuve industrielle, dans laquelle l'aluminium liquide est toujours en contact avec le bain cryolithique.

III.4.3. Corrosion par un bain industriel avec et sans pré-oxydation

Toujours afin de nous rapprocher des conditions industrielles, nous avons complété cette étude dans un bain de composition industrielle, c'est-à-dire pour un CR de 2.2 : Na₃AlF₆ (80.3%), AlF₃ (11.7%), Al₂O₃ (3%) et CaF₂ (5%) (% massiques).

III.4.3.1. Protocole expérimental

Ces essais ont été réalisés au Centre de Recherche de Voreppe (CRV-Rio Tinto Alcan) sur trois échantillons réfractaires SiC-Si₃N₄(R), de taille identique (100x10x10mm).

Afin d'analyser l'effet de l'oxydation sur la corrosion, deux de ces échantillons ont subi une oxydation à sec à 1000°C avant la corrosion par le bain industriel :

- R-100 : échantillon oxydé pendant 100h.
- R-24 : échantillon oxydé pendant 24h.

Le troisième échantillon référencé R-0 n'a subi aucun traitement préalable

Le four de corrosion utilisé au CRV est un four puits AET, de même type que celui que nous avons au CEMHTI, par contre la cellule n'est pas étanche. Le creuset contenant le bain est en

carbone graphite. Un flux d'argon est injecté dans la cellule pour éviter l'oxydation du creuset et les autres accessoires en carbone. Les conditions de corrosion ainsi que le mode de préparation des échantillons sont identiques à ceux des essais précédents.

III.4.3.2. Résultats et discussion

i. Oxydation à sec à 1000°C

Nous avons présenté dans le tableau ci-dessous le gain en masse des deux échantillons après l'oxydation.

SiC-Si ₃ N ₄ (R)	Gain en masse (%)
R-100 (100h)	1.14
R-24 (24h)	0.13

Tableau III-9. Gains en masse des échantillons après oxydation à sec à 1000°C

Ces valeurs montrent que l'oxydation ne devient notable que pour des temps très longs (100h).

ii. Caractérisation du bain industriel

a). Diffraction X

La diffraction X a montré la présence de Na₃AlF₆, CaF₂, AlF₃ et Na₅Al₃F₁₄. Ce dernier est présent en faible teneur. Par contre la diffraction X ne détecte pas la présence de l'alumine.

Après la corrosion, on remarque la disparition de la phase CaF₂ et l'apparition d'une nouvelle phase : Na₂Ca₃Al₂F₁₄ qui est le produit du système ternaire NaF-CaF₂-AlF₃ [17,18].

b). RMN

Nous avons réalisé des spectres RMN MAS des trois noyaux ²⁷Al, ²³Na et ¹⁹F dans le bain avant et après corrosion.

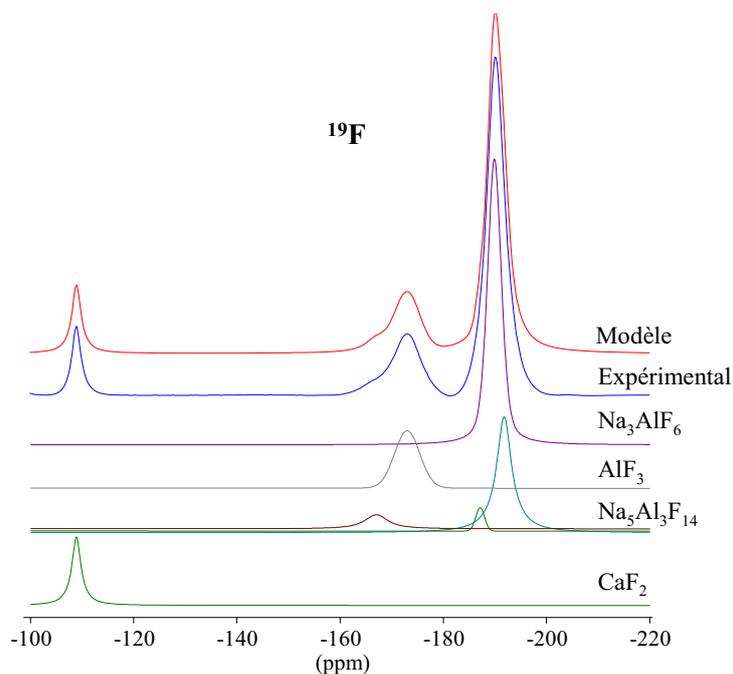


Figure III-47. Spectre RMN MAS ^{19}F du bain avant corrosion et sa simulation

Le spectre RMN MAS ^{19}F du bain de composition industrielle est constitué de plusieurs raies : une à -190 ppm qui correspond à la cryolithe, trois à -167, -187 et -191 ppm qui correspondent aux trois sites cristallographiques du fluor dans la chiolite. Le composé AlF_3 est caractérisé par un signal à -173 ppm. On observe aussi un pic à -109 ppm caractéristique de CaF_2 .

Après les essais de corrosion, nous remarquons sur les spectres RMN MAS ^{19}F (*fig. III-48*) la disparition des deux phases AlF_3 et CaF_2 et l'apparition des nouveaux pics à -150 et -123 ppm.

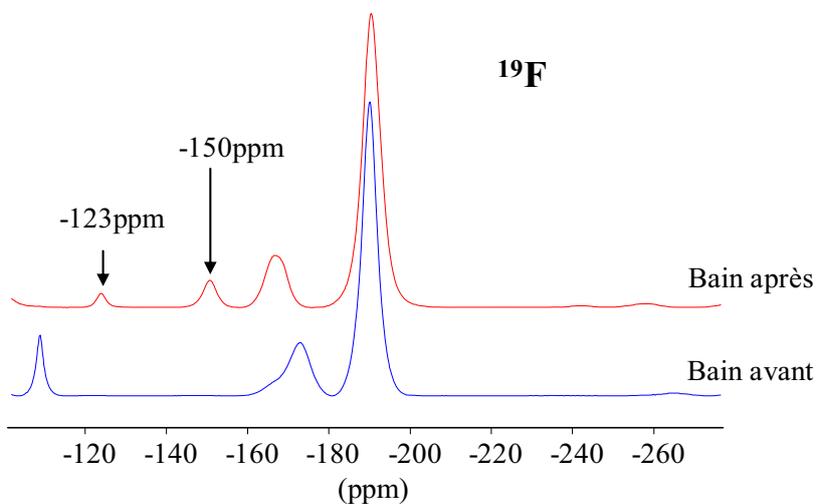


Figure III-48. Spectres RMN MAS ^{19}F du bain avant et après la corrosion

Ces deux pics caractérisent la présence du composé $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ détecté par diffraction X. Dans $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, il y a 3 sites pour le fluor: un site F1 (Al, Na, Ca) c'est-à-dire que F1 est entouré par un atome Al, Na et Ca ; un site F2 (2Ca, Al) et un site F3 (2Ca, Na). Le pic à -152 ppm correspondrait au site F2 et le deuxième pic à -123 ppm pourrait être attribué au site F3. Par contre le signal du site F1 est masqué par les pics de la cryolithe et de la chiolite. Le spectre RMN MAS de ^{27}Al du bain industriel est présenté dans la figure III-49, et est constitué principalement du signal de la cryolithe à 0ppm et de celui de la chiolite avec ses deux contributions quadripolaires à droite du pic de la cryolithe.

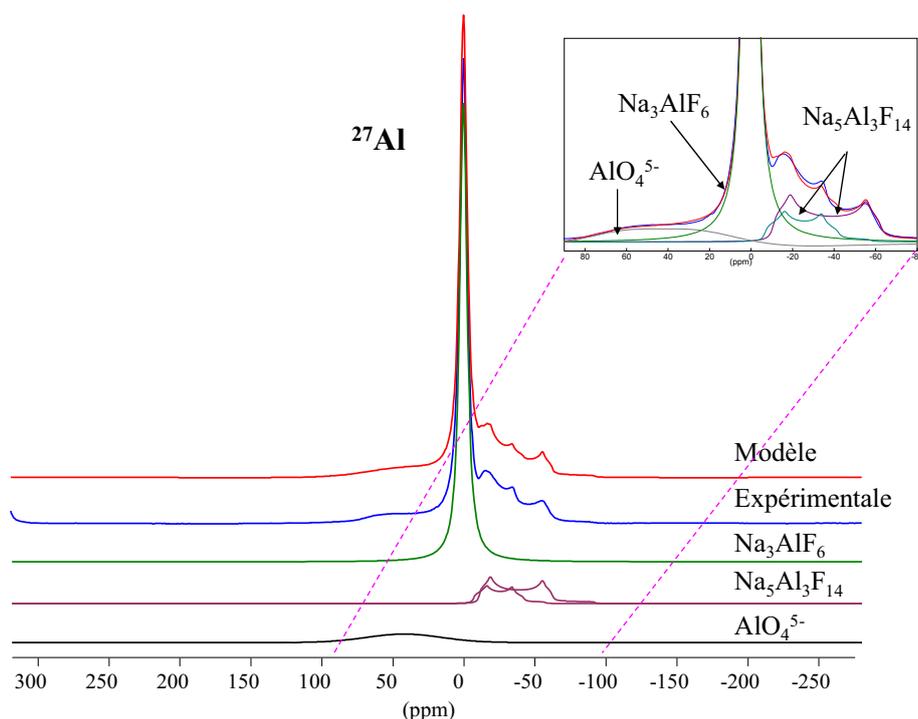


Figure III-49. Spectres RMN MAS ^{27}Al du bain industriel et sa simulation.

On observe aussi un pic de faible intensité et relativement large vers 60ppm. Ce déplacement chimique correspond plutôt à un environnement oxyde pour l'aluminium et à des AlO_4^{5-} qui caractérisent la présence d'une alumine de structure désordonnée.

iii. Effet de la corrosion par le bain industriel

a). Diffraction des rayons X

Le tableau III-10 rassemble les phases présentes dans les différents échantillons (oxydés et non oxydés) déterminés par diffraction des rayons X.

On retrouve bien la présence des phases constituant le réfractaire SiC-Si₃N₄(R) : α -SiC, α -Si₃N₄, β -Si₃N₄ dans tous les échantillons.

Echantillons SiC-Si₃N₄ (R)		
	<i>Zone bain</i>	<i>Zone gaz</i>
<i>Non oxydé</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Na ₃ AlF ₆ et Na ₅ Al ₃ F ₁₄	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Si
<i>Oxydé 24h</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Na ₃ AlF ₆ et Na ₅ Al ₃ F ₁₄	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , SiO ₂
<i>Oxydé 100h</i>	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , Na ₃ AlF ₆ et Na ₅ Al ₃ F ₁₄	α -SiC, β -Si ₃ N ₄ , α -Si ₃ N ₄ , SiO ₂

Tableau III-10. Phases cristallines présentes dans les différents échantillons après corrosion

Dans la zone gaz on retrouve comme attendu de la silice sous forme de cristobalite dans les deux types échantillons ayant subi des oxydations différentes.

Dans la zone bain on note la disparition de la cristobalite et la présence de traces de cryolithe et de chiolite. L'absence de silice dans la zone bain montre que soit SiO₂ est complètement attaquée par le bain quelque soit le degré d'oxydation, soit qu'elle réagit partiellement et n'est alors présente qu'en quantité très faible indétectable par DRX.

La comparaison des diffractogrammes présentent l'évolution des deux phases α - et β -Si₃N₄ dans les deux zones : bain et gaz pour les différents échantillons, et ne nous permet pas de tirer des informations sur la réactivité des deux nitrures par rapport au phénomène oxydation-corrosion. La phase α -Si₃N₄ reste toujours la phase majoritaire dans tous les échantillons.

Zone gaz :

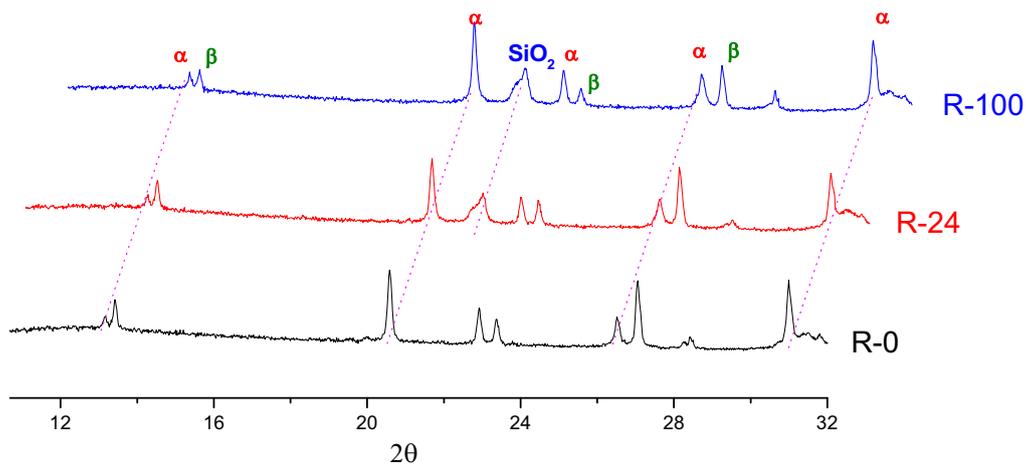


Figure III-50. Diffractogrammes des échantillons SiC-Si₃N₄(R) (R-100 : oxydé 100h, R-24 : oxydé 24h, R-0 : sans oxydation) prélevés dans la zone gaz après corrosion par un bain industriel

Zone bain :

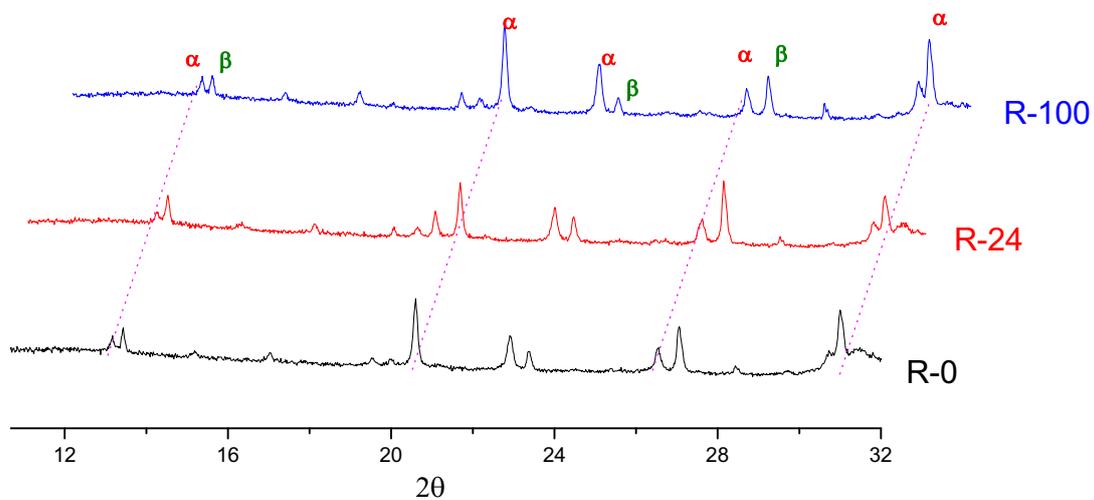


Figure III-51. Diffractogrammes des échantillons SiC-Si₃N₄(R) (R-100 : oxydé 100h, R-24 : oxydé 24h, R-0 : sans oxydation) prélevés dans la zone bain après corrosion par un bain industriel

b). RMN de ²⁹Si

Les spectres obtenus par RMN MAS ²⁹Si des différents échantillons comparés avec un SiC-Si₃N₄ (R) brut sont donnés sur la figure III.-52.

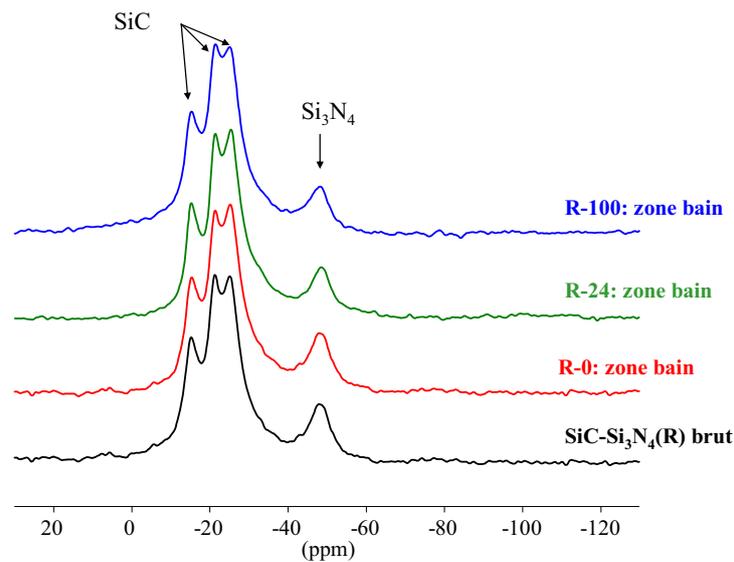


Figure III-52. Spectres RMN MAS ^{29}Si des échantillons SiC-Si₃N₄ (R) oxydés et bruts après corrosion (zone bain)

Ces spectres présentent une allure similaire pour l'ensemble des échantillons traités, avec des pics qui correspondent aux différentes formes de SiC, centrés autour de -20 ppm, et les pics des deux phases α et β de Si₃N₄ centrés autour de -48 ppm. On ne détecte pas d'autres contributions.

c). Microscopie électronique environnemental (ESEM)

Les images ESEM de ces échantillons sont présentées sur la figure III-53.

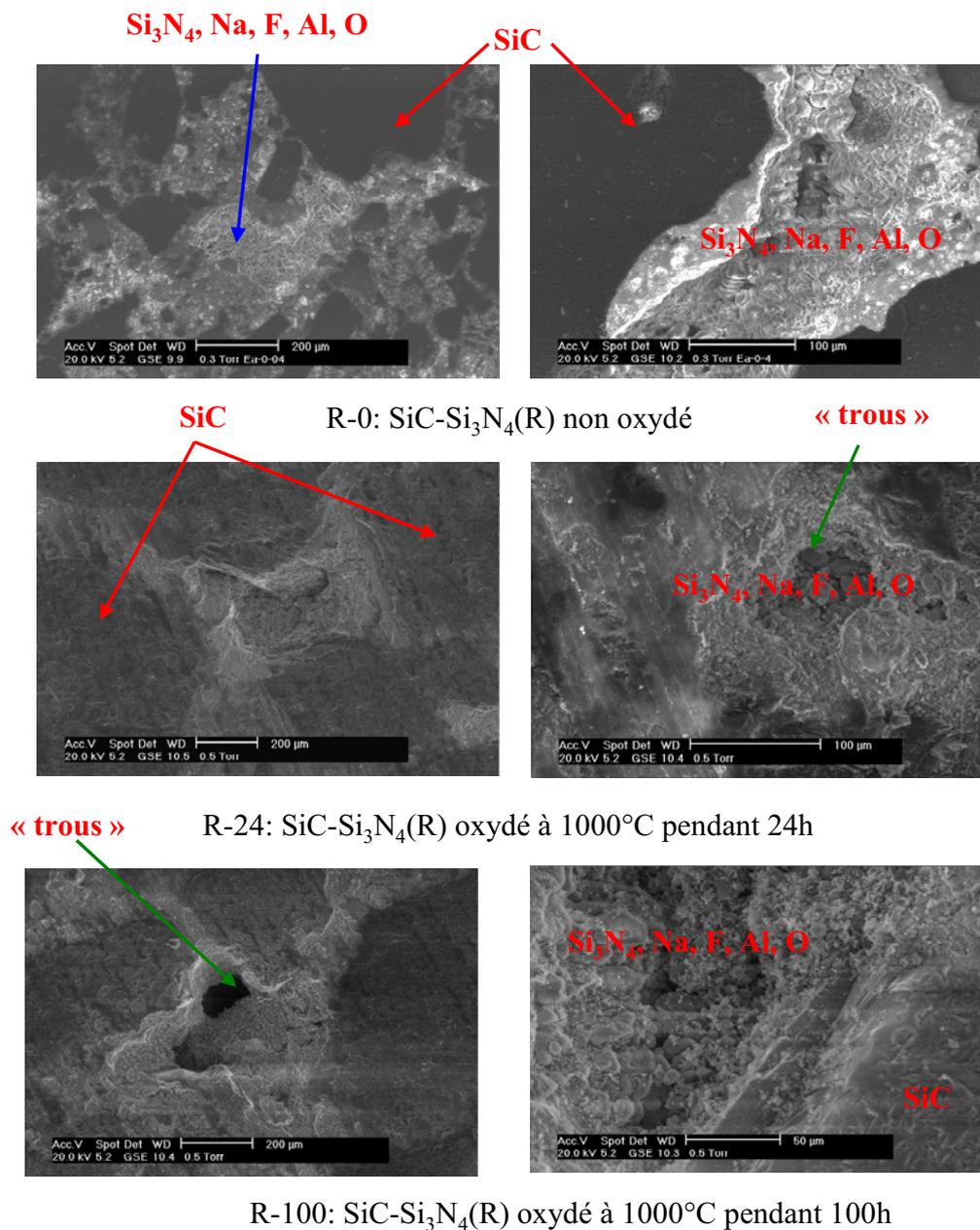


Figure III-53. Microstructure et analyses EDS des échantillons après corrosion (zone bain)

Sur ces images on remarque l'apparition de « trous » sur la phase Si₃N₄ dans les échantillons oxydés. L'analyse EDX indique la présence d'Al, de F et de Na sur la phase liante dans tous les échantillons ce qui confirme que le bain a nettement attaqué cette phase.

La comparaison des deux échantillons oxydés montre que l'échantillon oxydé pendant 100h (R-100) a été sévèrement attaqué par le bain puisque l'on voit des « trous » nettement plus profonds et de diamètre supérieur à ceux de l'échantillon oxydé pendant 24h.

Nous présentons ci-dessous les cartographies X (*fig. III-54 et III-55*) des deux échantillons, R-0 et R-100.

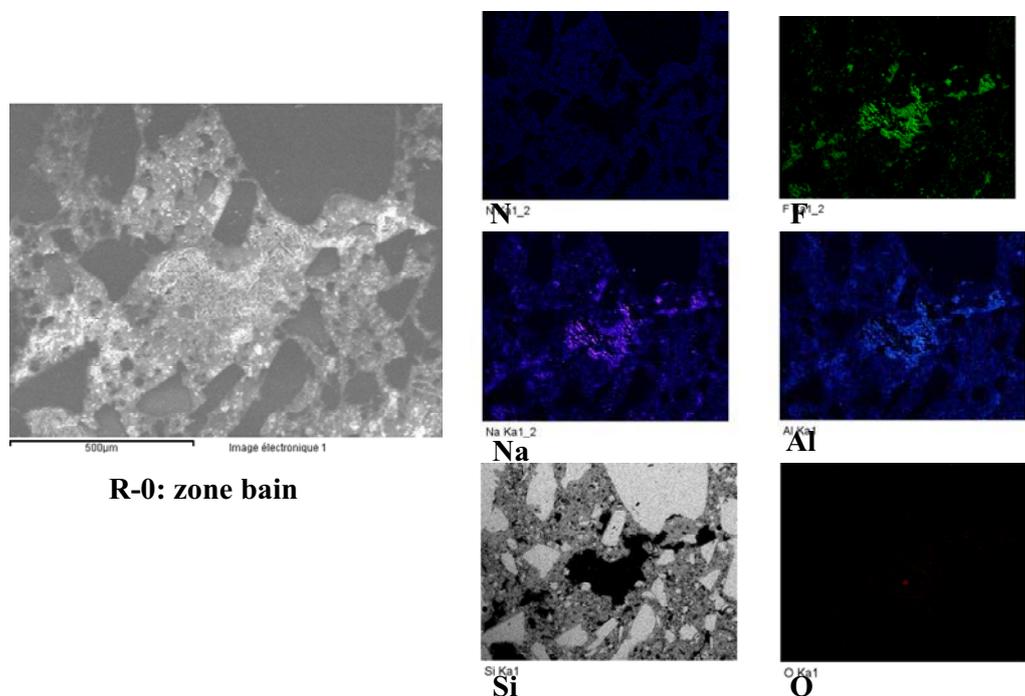


Figure III-54. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R})$ non oxydé après corrosion (zone bain)

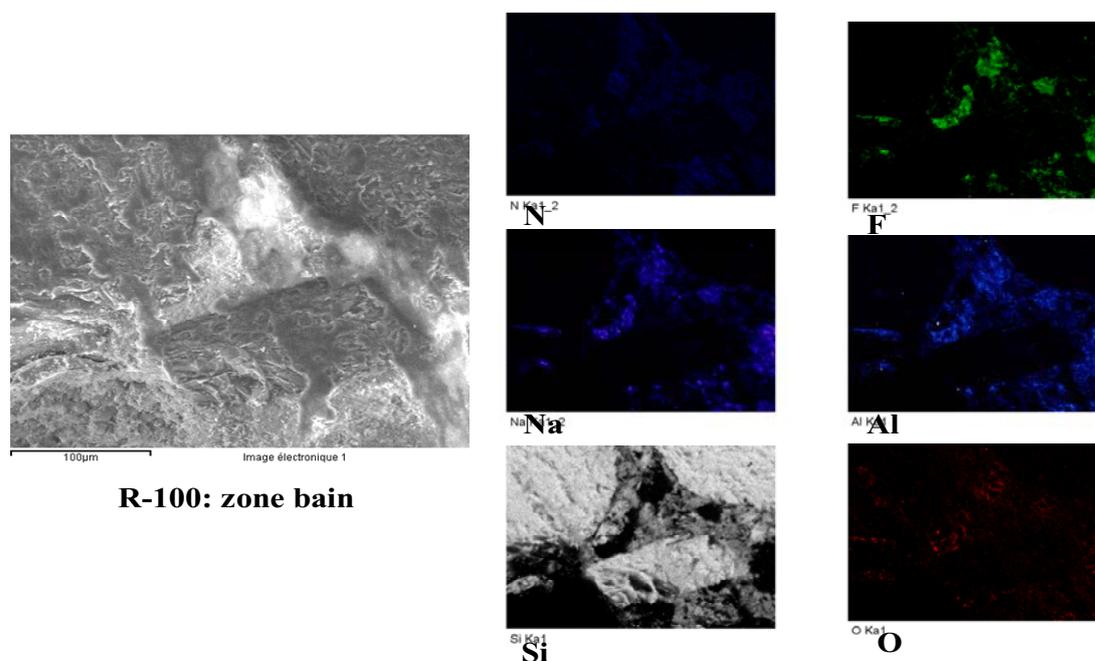


Figure III-55. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R})$ oxydé à 1000°C pendant 100h après corrosion (zone bain)

Les cartographies X confirment la présence des différents éléments chimiques du bain (Na, Al, F, Ca) sur la phase liante, seul Si_3N_4 est nettement attaqué par le bain cryolithique.

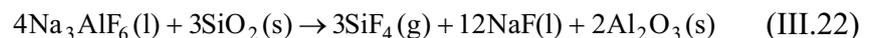
On remarque aussi le taux d'oxygène très élevé dans l'échantillon R-100 par rapport à R-0, concentré essentiellement sur la phase liante. Si_3N_4 est la phase la plus sensible à l'oxydation qui ne se fait pas seulement au niveau de la surface mais qui atteint même le cœur du réfractaire.

III.4.3.3. Conclusion

Ces essais ont montré que la phase liante est la partie la plus attaquée du réfractaire, sa porosité élevée permet au bain de s'infiltrer au cœur de l'échantillon. Les deux phases nitrures α - et β - Si_3N_4 ont une réactivité variable selon la composition du bain de corrosion. Les essais de corrosion sur des échantillons pré-oxydés ont confirmé que l'oxydation accélère la corrosion du réfractaire $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ (R). La cartographie X a montré que Si_3N_4 est la phase la plus sensible à l'oxydation et que cette dernière ne se fait pas seulement au niveau de la surface mais atteint même le cœur du réfractaire.

La non détection des phases silicatées ou/et aluminosilicatées par diffraction X et par RMN MAS de ^{29}Si peut être expliquée par :

- une attaque complète de la silice par la cryolithe pour former SiF_4 selon la réaction :



- ces phases sont présentes en très faible quantité, ce qui les rend indétectables par diffraction X et par RMN MAS.
- la formation de ces phases est liée à la présence de sodium dans le bain (essai avec électrolyse).

La présence de trous contenant Na, Al et F montre que le bain cryolithique arrive à attaquer le Si_3N_4 et à atteindre le cœur du réfractaire.

III.5. Corrosion à l'échelle semi-industrielle

Dans ce paragraphe nous décrivons cette fois un autre type de corrosion subi par le réfractaire SiC-Si₃N₄(R) de même nuance que celui que nous avons étudié jusqu'ici mais ayant subi un test de corrosion plus sévéré impliquant une étape de pré-oxydation sous vapeur d'eau avant immersion dans une cuve industrielle. Ce test a été effectué au Laboratoire de Recherche des Fabrications (LRF - Rio Tinto Alcan).

III.5.1. Protocole expérimental et préparation des échantillons

Afin d'augmenter la sévérité du test de corrosion, l'échantillon a été oxydé par la vapeur d'eau à 900°C sous une atmosphère saturée d'humidité pendant une durée de 100 heures.

Les deux échantillons oxydé et non oxydé sont ensuite immergés dans une cuve d'électrolyse pendant une durée de 120 heures. Le schéma ci-dessus montre le positionnement des échantillons dans la cuve d'électrolyse. Les dimensions des échantillons à l'état neuf sont : 500x35x35 mm.

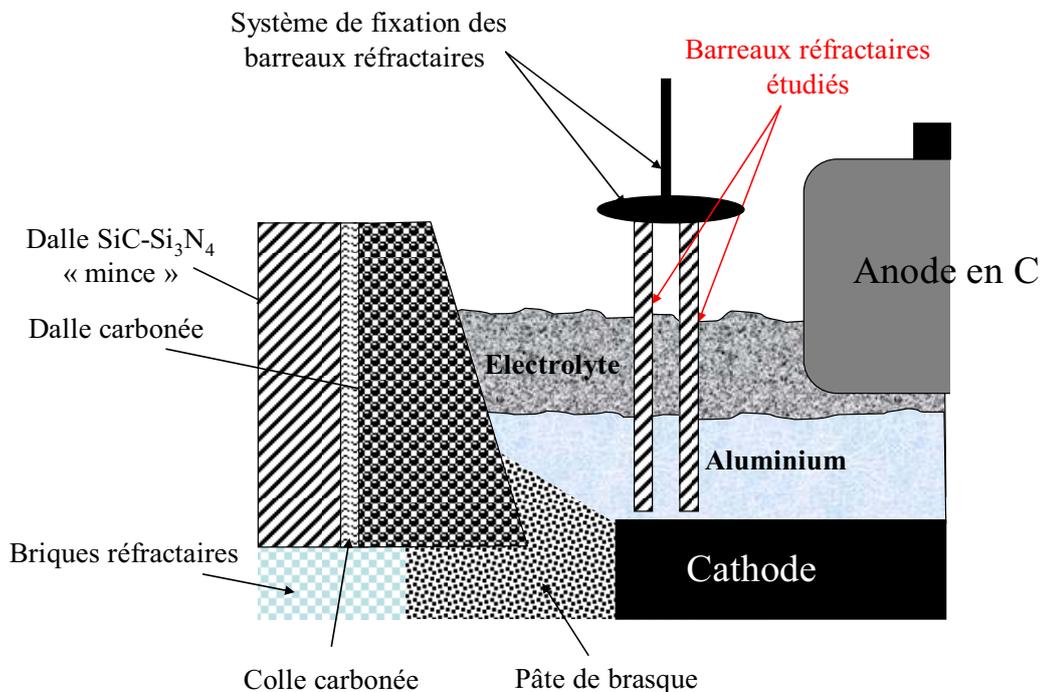


Figure III-56. Positionnement des barreaux réfractaires dans la cuve d'électrolyse

Le protocole de préparation des échantillons est identique à celui des échantillons post-mortem décrit dans le chapitre précédent. Pour chaque barreau nous avons défini quatre zones (*fig. III-57*) :

- **Zone I** : partie haute de la dalle et qui a subi des attaques par les gaz.
- **Zone II** : partie juste au dessus de l'interface bain / gaz.
- **Zone III** : en contact avec le bain électrolytique.
- **Zone IV** : zone en contact avec l'aluminium fondu.

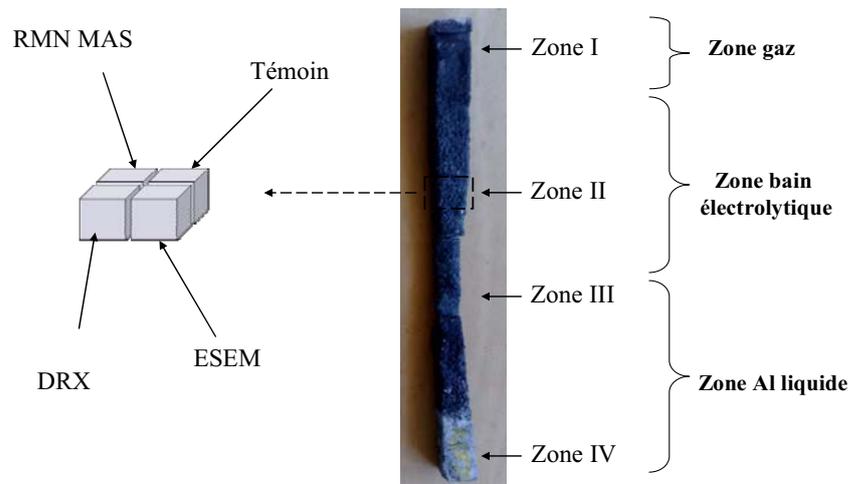


Figure III-57. Différentes zones d'échantillonnage et mode de préparation des échantillons pour les différentes caractérisations

III.5.2. Aspects macroscopiques

La figure III-58 représente une photo des deux échantillons après corrosion. Nous pouvons à ce stade effectuer un certain nombre d'observations:

- la partie inférieure est la zone la moins attaquée dans les deux échantillons. C'est la partie qui correspond à la zone en contact avec l'aluminium fondu.
- on observe une forte attaque dans la zone d'interface entre le bain et l'aluminium liquide. Visuellement l'échantillon qui a subi une pré-oxydation humide est le plus attaqué.

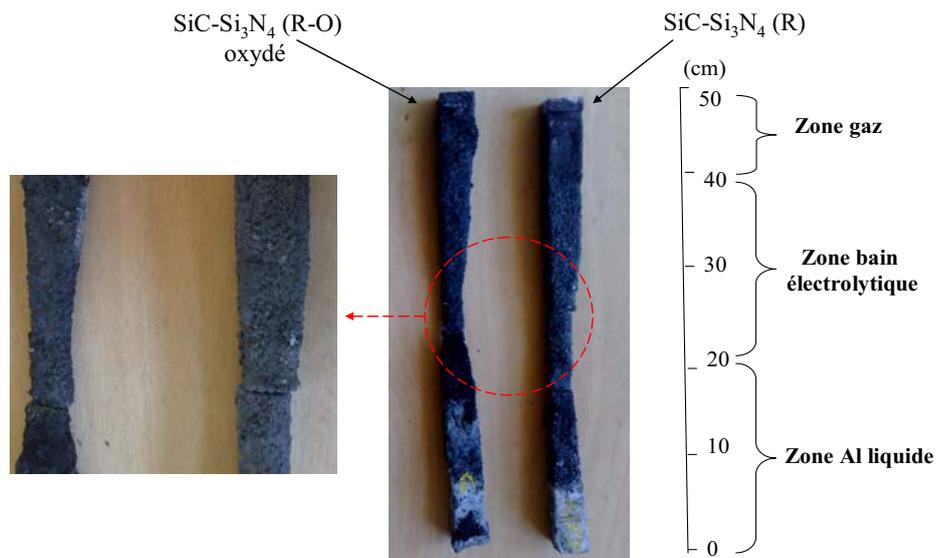


Figure III-58. Photographie des deux échantillons après corrosion

III.5.3. Aspects microscopiques et structuraux

III.5.3.1. Effet de l'oxydation

Nous avons dans un premier temps caractérisé l'échantillon de réfractaire oxydé sous vapeur d'eau avant corrosion afin de mieux décrire les évolutions liées à l'attaque en cuve.

i. Diffraction des rayons X

La diffraction X de l'échantillon après oxydation a mis en évidence la présence des phases initiales: α -SiC, α - et β - Si_3N_4 ainsi que la présence de SiO_2 sous forme cristobalite.

Les résultats de quantification (en % massique) des différentes phases présentes dans SiC- Si_3N_4 (R) avant et après oxydation sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Phases	α -SiC	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{Si}$	SiO_2
SiC- Si_3N_4 (R) avant oxydation	71	16	12	<1	-
SiC- Si_3N_4 (R) après oxydation	72.4	16.2	3.0	-	8.4

Tableau III-11. Pourcentages des différentes phases présentes dans SiC- Si_3N_4 (R) avant et après oxydation par la vapeur d'eau calculés par la méthode Rietveld

On remarque que la teneur de la phase β - Si_3N_4 diminue de 12 à 3% en masse dans l'échantillon oxydé, alors que celle de α - Si_3N_4 reste constante. La phase β - Si_3N_4 est donc la phase la plus sensible à l'oxydation par la vapeur d'eau, comme en témoigne aussi la forte teneur en silice preuve d'une forte oxydation du matériau.

D'après les résultats présentés dans le paragraphe précédent, il semble que les deux phases nitrures n'ont pas la même réactivité selon le type d'oxydation sèche ou humide :

- la phase α - Si_3N_4 est la phase la plus attaquée par une oxydation sèche [9];
- la phase β - Si_3N_4 est plus attaquée par une oxydation humide.

ii. Microscopie électronique environnemental (ESEM)

Sur la figure III-59, on remarque la présence d'une couche relativement dense de silice sur la phase liante. Les deux morphologies qui distinguent les deux phases nitrures sont difficilement discernables sur ces images.

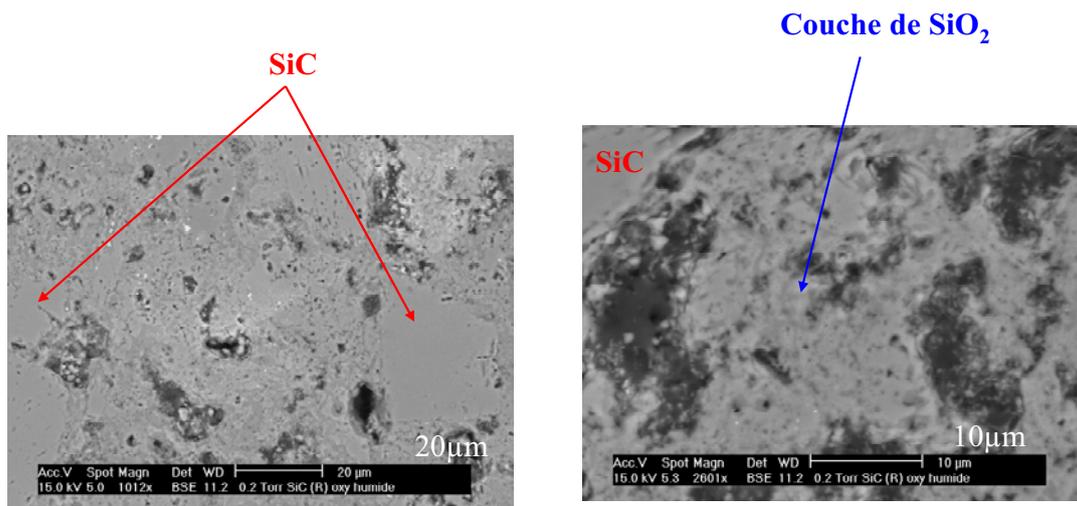


Figure III-59. Microstructure de l'échantillon SiC- Si_3N_4 (R) après oxydation par la vapeur d'eau

iii. Porosimétrie au mercure

Le taux de porosité ouverte mesuré par la porosimétrie à mercure et par poussée d'Archimède est évalué à 11%. Cette diminution de la porosité du matériau pré-oxydé s'explique par l'augmentation de volume lors de la transformation de Si_3N_4 en SiO_2 .

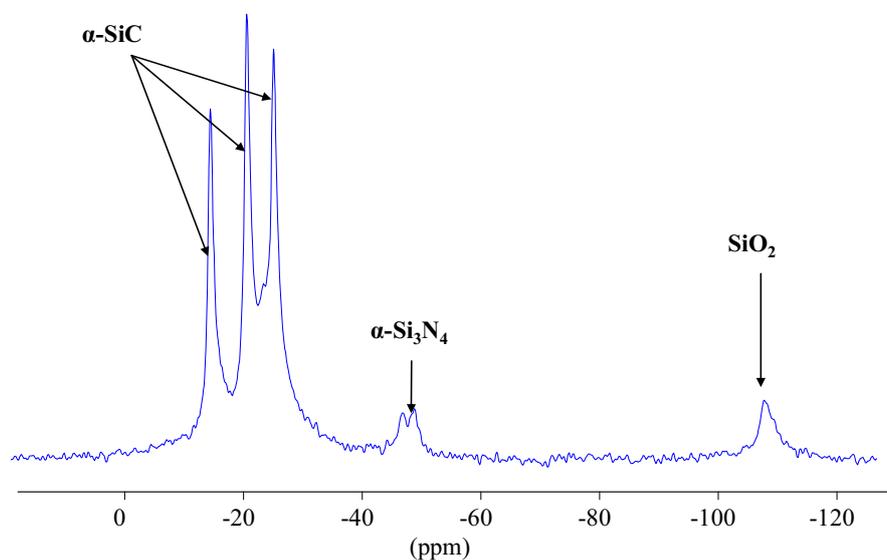
iv. RMN MAS de ^{29}Si 

Figure III-60. Spectre RMN MAS ^{29}Si de l'échantillon $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ (R) après oxydation

Sur le spectre RMN MAS ^{29}Si (figure III-60) nous retrouvons la signature de $\alpha\text{-SiC}$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ et de SiO_2 autour de -110ppm . On ne retrouve plus le signal correspondant à la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ qui est présente en faible teneur.

III.5.3.2. Effet de la corrosion dans une cellule d'électrolyse industrielle

i. Bilan matière après la corrosion

Ce bilan matière confirme les observations macroscopiques et met en évidence la corrélation entre oxydation et corrosion du matériau. Le matériau pré-oxydé présente un taux de dissolution quasiment double de celui mesuré pour un matériau brut.

	$\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R})$	$\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{RO})$
Perte de masse (%)	18.2	33.5

Tableau III-12. Pertes de masse des échantillons après corrosion

ii. Diffraction des rayons X

Le tableau ci-dessous rassemble les phases présentes dans les différentes zones des échantillons déterminées par diffraction X :

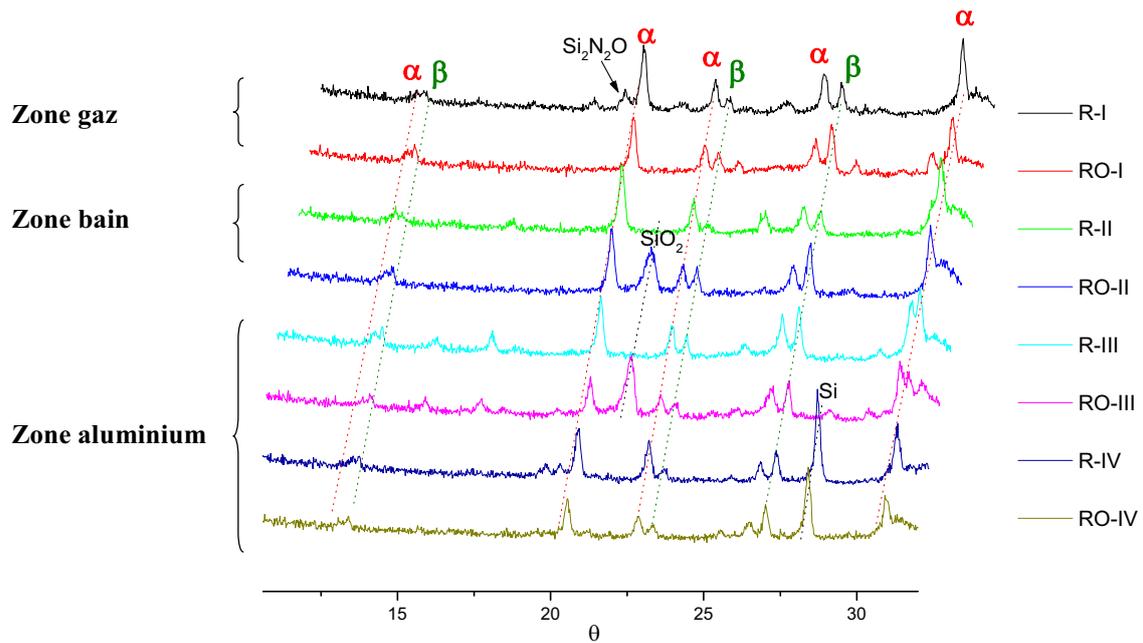
	SiC-Si₃N₄ (R)	SiC-Si₃N₄ (R) oxydé
Zone I	SiC, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , Si ₂ N ₂ O, Na ₅ Al ₃ F ₁₄	SiC, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄
Zone II	SiC, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄	SiC, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , SiO ₂
Zone III	SiC, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄	SiC, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , SiO ₂ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , Na ₃ AlF ₆
Zone IV	SiC, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , Si, Na ₃ AlF ₆ , NaF	SiC, α -Si ₃ N ₄ , β -Si ₃ N ₄ , Si, NaF

Tableau III-13. Phases cristallines présentes dans les deux échantillons étudiés

Contrairement aux caractérisations effectuées sur les dalles post-mortem (chapitre III-1), nous ne trouvons pas de phases silicatées et ce, dans les deux échantillons (oxydés et non oxydés). La présence de ces silicates de sodium avait été expliquée par la pénétration de sodium dégagé à l'interface aluminium-bain, dans la dalle (voir *fig. I-18*).

Zh. Wang et al. [19] ont proposé que le sodium qui attaque la dalle provienne surtout du bloc cathodique et non directement de la zone bain/aluminium. Dans le test que nous décrivons ici, il semble que le positionnement des barreaux dans la cuve ne puisse pas permettre la diffusion du sodium selon ce même schéma.

Afin d'illustrer l'évolution des deux phases α - et β -Si₃N₄ dans les deux échantillons et dans les différentes zones de la cuve, nous présentons ci-dessous les diffractogrammes X des deux échantillons corrodés dans les différentes zones de la cuve. Seulement les phases qui contiennent l'élément silicium sont indexées.



**Figure III-61. Diffractogrammes des échantillons SiC-Si₃N₄(R) avec (RO) et sans pré-
oxydation (R) après corrosion dans une cuve industrielle**

Les deux phases nitrures ont un rapport quasiment équivalent dans les deux échantillons. Si on tient compte du fait que la phase β -Si₃N₄ est minoritaire dans l'échantillon oxydé avant corrosion (3% en masse), il semble alors que la phase α -Si₃N₄ soit la plus réactive. L'intensité relativement importante des pics de la phase β -Si₃N₄ dans l'échantillon oxydé après corrosion semblerait confirmer l'hypothèse d'une transformation structurale de la phase α -Si₃N₄ vers β -Si₃N₄ [19]. Néanmoins si cette transformation est généralisée à l'échantillon non oxydé, alors l'intensité des pics de la phase α -Si₃N₄ devrait être aux moins le double dans l'échantillon oxydé, ce qui n'est pas le cas.

Zone gaz :

On remarque la disparition de la silice dans l'échantillon oxydé ce qui signifie que cette zone a subi une forte attaque par les gaz fluorés (NaAlF₄, HF).

Zone bain et Zone interface bain – aluminium liquide :

La silice est toujours présente dans l'échantillon pré-oxdé : même après un temps très long (120h) et en conditions industrielles, le bain n'arrive pas à dissoudre la totalité de la silice formée par oxydation.

Dans ces deux zones, la diffraction X a montré la présence de chiolite dans les deux échantillons. Le bain a donc pénétré dans la dalle et réagi chimiquement pour former de la chiolite dans les pores du matériau. La formation de chiolite indique que le bain est alors plus riche en NaF et donc plus basique.

Zone aluminium liquide :

Dans cette zone on remarque la présence de silicium (Si) dans les deux échantillons en quantité relativement importante. La disparition de la silice dans l'échantillon oxydé montre une réactivité plus importante de SiO_2 vis-à-vis de l'aluminium liquide que du bain électrolytique. La présence de silicium élémentaire dans les deux échantillons indique que l'aluminium a réagi aussi bien avec les grains de SiC que la phase Si_3N_4 .

Dans cette zone, on trouve du NaF dans les deux échantillons.

ii. Microscopie électronique environnemental (ESEM)

Les images ESEM et les analyses EDS que nous présentons sont effectuées sur la zone la plus corrodée dans les deux échantillons : la zone III.

Echantillon non oxydé :

Les images ESEM confirment que la phase liante est la phase la plus attaquée dans l'échantillon. La présence des gros « trous » et la géométrie « irrégulière » des grains de SiC observés, indiquent qu'il a subi une corrosion sévère.

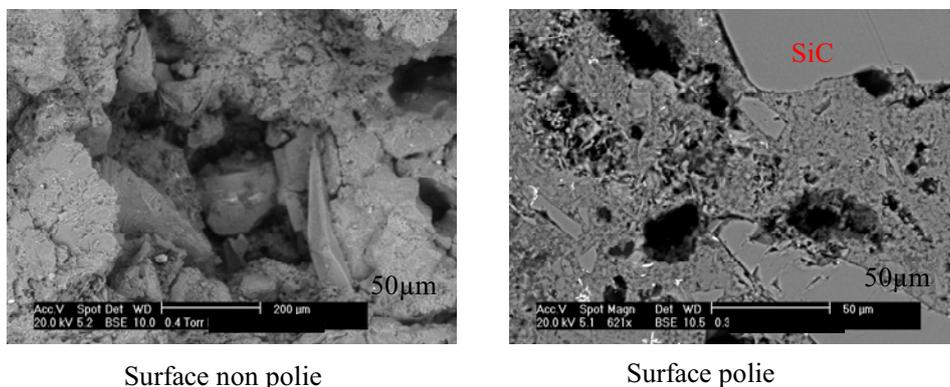


Figure III-62. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R})$ non pré-oxydé prélevé de la zone III

La cartographie X montre que la phase associant le Na, Al et F, qui ne peut être que la chiolite trouvé par DRX, est localisée sur la phase liante. On remarque que de cette phase existe seulement sur quelques zones et pas sur toute la surface de Si_3N_4 .

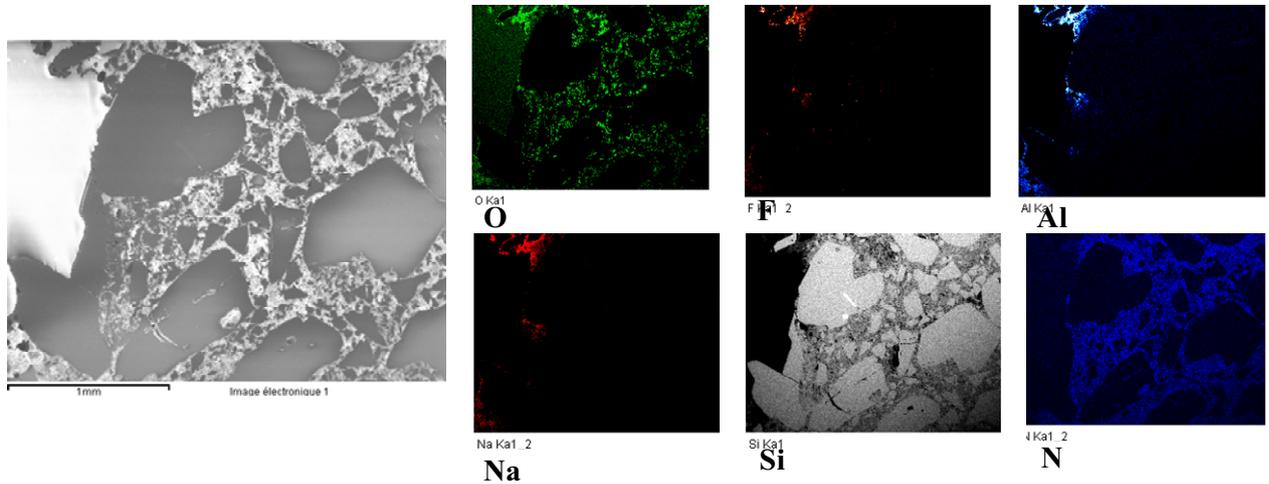


Figure III-63. Cartographie X de l'échantillon $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R})$ non pré-oxydé prélevé de la zone III

La cartographie X montre aussi la présence de l'oxygène, localisé essentiellement sur la phase liante, qui ne peut être que sous forme de silice et de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. La non détection de ces phases par DRX est due à leurs teneurs très faibles dans l'échantillon.

Echantillon pré-oxydé :

Comme dans l'échantillon oxydé, c'est la phase liante qui est plus corrodée. On remarque que les grains de SiC ont aussi subi une forte attaque.

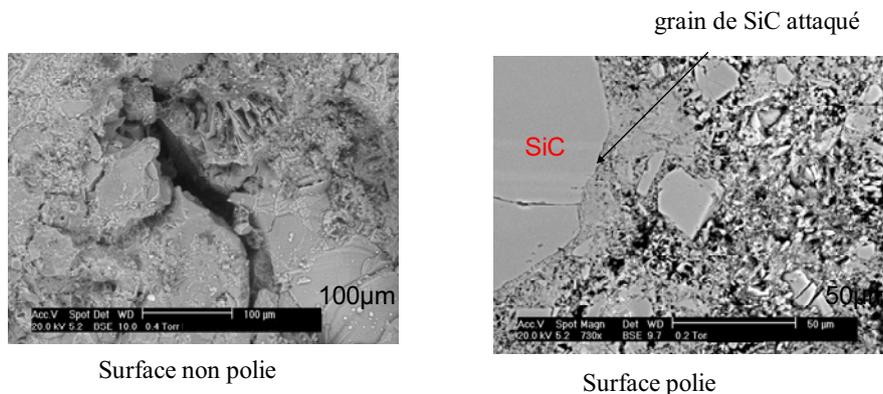


Figure III-64. Microstructure et analyses EDS de l'échantillon $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4(\text{R})$ pré-oxydé prélevé de la zone III

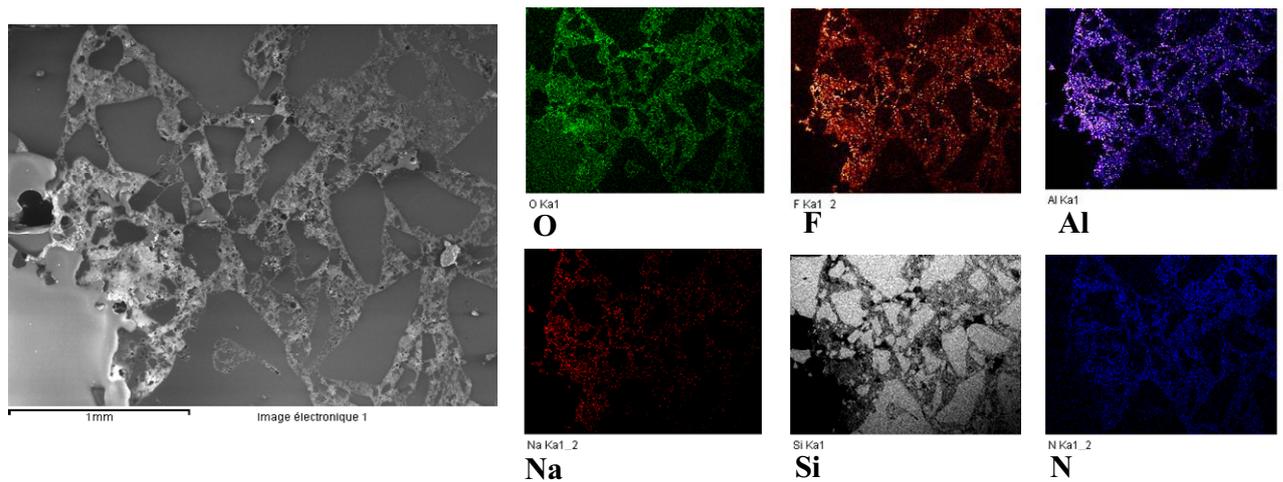


Figure III-65. Cartographie X de l'échantillon SiC-Si₃N₄(R) pré-oxydé prélevé de la zone III

La cartographie X confirme l'oxydation forte de l'échantillon. Une oxydation localisée dans la phase liante.

On remarque que les éléments chimiques constituant le bain (Na, Al, F) se retrouvent sur toute la phase liante.

iii. RMN MAS de ²⁹Si

Nous avons analysé par RMN MAS de ²⁹Si les deux échantillons étudiés précédemment. Nous retrouvons les signatures de α -SiC et β -Si₃N₄. On ne détecte pas le pic de la silice dans l'échantillon pré-oxydé (gamme des -110 ppm) en teneur trop faible

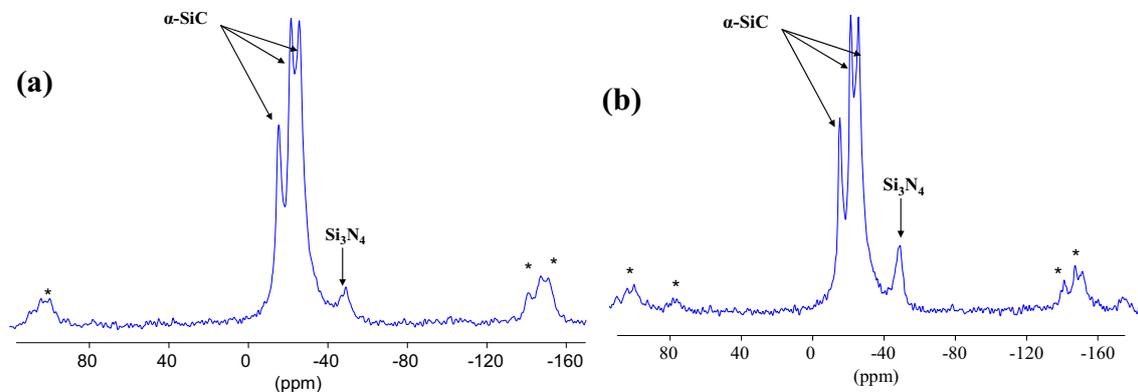


Figure III-66. Spectres RMN MAS ²⁹Si des deux échantillons (a) : non oxydé et (b) : pré-oxydé prélevés de la zone III (*) : bandes de rotation

III.5.4. Conclusion

Ce test en conditions industrielles sur des barreaux de réfractaire pré-oxydés sous vapeur d'eau, a montré clairement une accélération de la corrosion par ce type d'oxydation. La diffraction X a montré que la phase β - Si_3N_4 est la phase la plus sensible à l'oxydation humide, alors que nous n'avons pas détectée de phases silicatées ou aluminosilicatées par RMN MAS de ^{29}Si .

Dans la zone *gaz*, l'attaque est principalement due aux gaz fluorés (NaAlF_4 et HF) avec la formation de $\text{SiF}_4(\text{g})$.

Dans la zone *bain*, le bain attaque directement les phases constituant le réfractaire. Cette attaque est plus sévère à l'interface bain-aluminium. La combinaison entre ces deux attaques (bain et aluminium) et l'érosion provoquée par le mouvement de la nappe d'aluminium explique la forte corrosion de cette zone. La possibilité de formation des phases aluminosilicatées est envisageable, mais ces phases vont ensuite se redissoudre dans le bain.

Dans la zone *aluminium*, la moins attaquée, l'aluminium liquide réagit avec les constituants du réfractaire pour donner des phases aluminées (Al_2O_3 , Al_4C_3 et AlN) et de silicium.

L'absence des phases silicatées (types Na_2SiO_3) confirme que le sodium qui attaque la dalle provient essentiellement du bloc cathodique, et non directement de la zone d'électrolyte (bain et aluminium). Cette observation montre que ce test de corrosion ne représente pas l'état réel de la corrosion de la dalle. Une étape d'injection de sodium dans les échantillons réfractaires avant la corrosion s'avère nécessaire pour se rapprocher des vrais mécanismes de corrosion à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques

1. J.F. Stebbins, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicates and oxides in geochemistry and geophysics*. In: "Handbook of Physical Constants, v. 2", T.J. Ahrens, ed., American Geophysical Union, Washington D.C., 1995, pp. 303-332.
2. K. R. Kvan and H. A. Øye, *Light Metals*, 1997, pp. 313-320
3. U. Schwabe, L. R. Wolff, F. J. J. van Loo and G. Ziegler, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 9, 1992, pp. 407-415
4. R. Brener, F. Edelman and E. Y. Gutmanas, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 10, 1986, pp. 901-903

5. T. Iseki, T. Kameda, T. Maryama, J. Mater. Sci., 19, 1984, pp. 1692-1698
6. R. E. Loehman, Ceram. Bull., 68, 4, 1989, pp. 891-896
7. E. W. Dewing, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 30, N° 3, 1991, pp. 153-161
8. J. Thonstad, Journal of Electrochemical Society, Vol. 111, N° 8, 1964, pp. 959-965
9. A. Zymła, V. Zymła, T. Pawlik, M. Sopicka-Lizer, J.-B. Guillot, Rev. Met. Paris, N°5 May 2004, pp. 427-439
10. M. I. Mayer and F. L. Riley, J. Mater. Sci., 13, No. 6, 1978, pp. 1319-1328
11. A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, and B. M. Mogutnov, Inorganic Materials, vol. 36, N° 6, 2000, pp. 529-543. Translated from Neorganicheskie Materialy, Vol. 36, No. 6, 2000, pp. 647-662.
12. E. Skybakmoen, L. I. Stoen, J. H. Kvello, O. Darell, Light Metals, 2005, p. 773
13. Arve Solheim, Tor Grande, Ove Paulsen and Mari-Ann Einarsrud, Light Metals, 2001, pp. 265-271
14. J-F Gerbeau, *Problèmes mathématiques et numériques posés par l'électrolyse de l'aluminium*, thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1998.
15. O. J. Silijan, C. Schoning and T. Grande, JOM, May 2002, pp. 46-63
16. F. Simko and M. Boca, Helvetica Chimica Acta, vol. 90, 2007, pp. 1529-1537
17. G. Courbion, G. Ferey, J. Solide State Chem 1988, 76, pp. 426-431.
18. C. Martineau, M. Body, C. Legein, G. Silly, J.-Y. Buzaré, F. Fayon, Inorg. Chem. 2006, 45, pp. 10215-10223
19. Zh. Wang, E. Skybakmoen, T. Grande, J. Am. Ceram. Soc., 92 [6], 2009, p. 1296.

Chapitre IV :

Etude de la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques

IV. 1. Introduction

Les résultats que nous avons présentés dans les chapitres précédents ainsi que ceux évoqués dans la littérature montrent clairement que l'oxydation joue un rôle d'accélérateur dans la corrosion des réfractaires SiC-Si₃N₄(R). Cette oxydation ayant pour effet majeur la formation de silice ou de silicates, et connaissant la forte agressivité des bains fluorés envers ces oxydes il est important de connaître l'évolution de ces matériaux. Ce chapitre est consacré à l'étude de la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques. Cette dissolution sera suivie in situ dans le bain fondu par RMN haute température. Nous chercherons ainsi à suivre l'évolution des signaux des noyaux ²⁷Al, ²³Na et ¹⁹F pour différents ajouts de SiO₂ dans des bains « modèles » : cryolithe, cryolithe + Al₂O₃, et un bain de composition industrielle. Il aurait été intéressant de suivre le signal du silicium (²⁹Si) ou de l'oxygène (¹⁷O), mais leur faible abondance naturelle ainsi que leur faible abondance dans le mélange ne nous permettrait pas de les observer. Une solution serait d'enrichir la silice ajoutée en isotopes ²⁹Si, et ¹⁷O mais le coût d'une telle expérience nécessitait d'abord une première approche plus 'standard' sans enrichissement.

IV. 2. Préparation des échantillons

Comme nous l'avons décrit précédemment (Chap. II), l'ensemble des manipulations a été effectué en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Les échantillons ont été préparés à partir des produits chimiques commerciaux (Aldrich) de pureté supérieure à 99.9%. Les échantillons sont pesés (40 à 50 mg), broyés et insérés dans un creuset de nitrure de bore (BN) spécialement conçu pour la RMN haute température. Après refroidissement, à la fin de l'expérience de RMN haute température les creusets sont ouverts en boîte à gants pour récupérer l'échantillon qui est ensuite broyé et analysé par RMN MAS et par DRX.

IV. 3. Résultats expérimentaux

IV.3.1. Dissolution de la silice dans la cryolithe

IV.3.1.1. Analyse DSC

Afin de déterminer les différentes transitions de phase et fusions dans les mélanges Na₃AlF₆-SiO₂ étudiés nous avons mené une étude calorimétrique par DSC.

Nous présentons les résultats obtenus pour cinq compositions du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ (0, 5, 20, 30, 40 % mol SiO_2). Chaque échantillon a subi un cycle de traitement thermique (chauffage – refroidissement) de la température ambiante jusqu'à 1050°C , à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les échantillons solidifiés sont ensuite caractérisés par diffraction X et par RMN MAS.

i. Cryolithe

Le thermogramme de la cryolithe seule montre au cours du chauffage :

- une transition à 557°C ($\Delta H_f^0 = 18 \text{ J/g}$) qui correspond à la transformation allotropique $\alpha\text{-}\beta$ de la cryolithe ;
- le pic de fusion à 995°C ($\Delta H_f^0 = 411 \text{ J/g}$). La différence de température observée par rapport à la littérature, (1010°C) peut s'expliquer par un léger écart de composition confirmé par la présence de chiolite dans l'échantillon analysé.

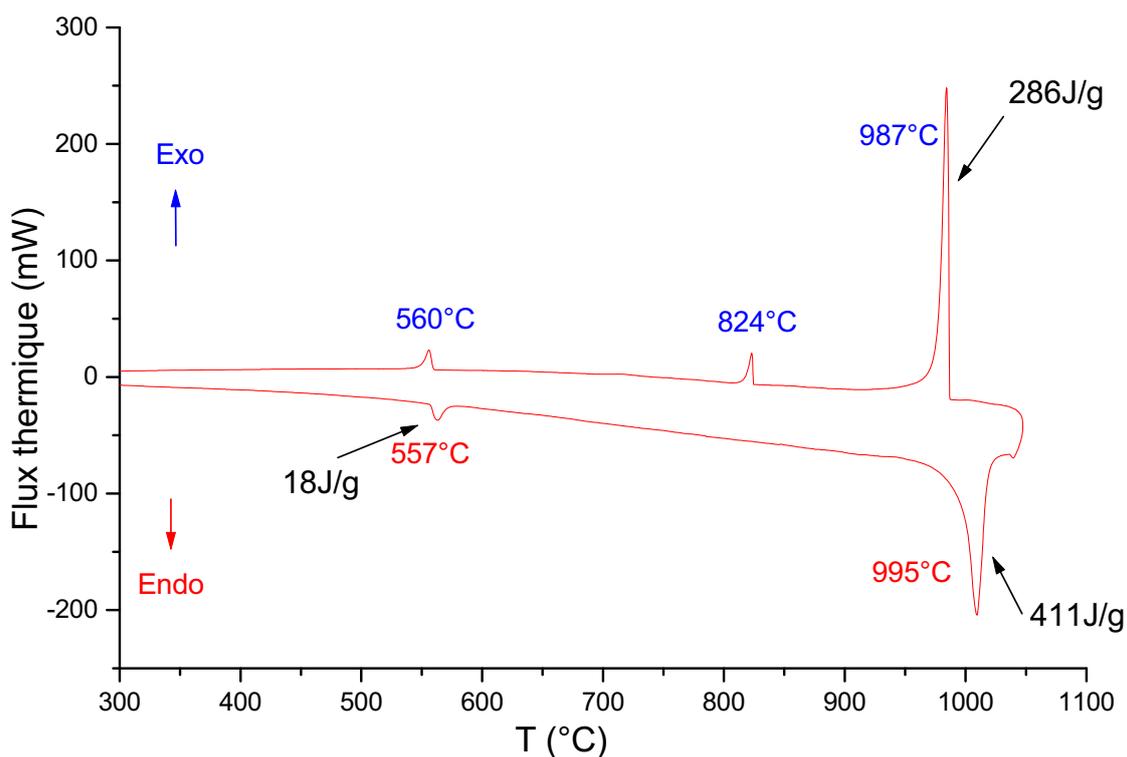


Figure IV-1. Thermogramme de la cryolithe

Lors du refroidissement, on observe :

- un premier pic de cristallisation à 987°C ($\Delta H_f^0 = -286 \text{ J/g}$);

- en plus de la transition β - α ($T=560^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_f^0=14 \text{ J/g}$), on note l'apparition d'un pic endothermique à 824°C ($\Delta H_f^0=242 \text{ J/g}$) qui peut être attribué à la transformation de phase β - γ de la cryolithe mentionnée par certains auteurs.

ii. Système cryolithe-silice

Quand on ajoute de la silice à la cryolithe, on retrouve les deux pics endothermiques au chauffage correspondant à la transition α - β de la cryolithe (la température de cette transition reste constante à 557°C sur tout le domaine de composition étudiée) et la fusion du mélange. On remarque une diminution de 10°C de la température de fusion lorsqu'on ajoute 5%mol de SiO_2 . Au delà de 5%mol en SiO_2 , la température de fusion du mélange reste quasiment constante.

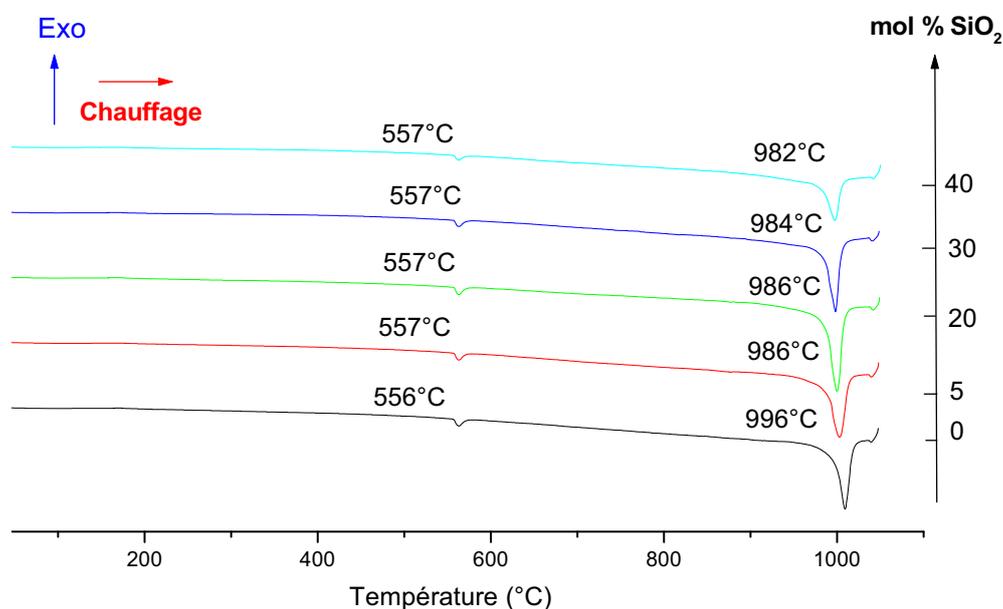


Figure IV-2. Thermogrammes du mélange $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ en fonction de la teneur en SiO_2 (chauffage)

Au refroidissement, on remarque que l'ajout de la silice modifie les températures de transitions des phases dans le mélange.

La température de premier pic de cristallisation augmente de 987°C dans la cryolithe pure à 993°C lorsqu'on ajoute 5mol% de silice. Lorsqu'on augmente la teneur de la silice ajoutée, cette température commence à baisser pour atteindre 970°C pour la composition qui contient 40mol% de SiO_2 .

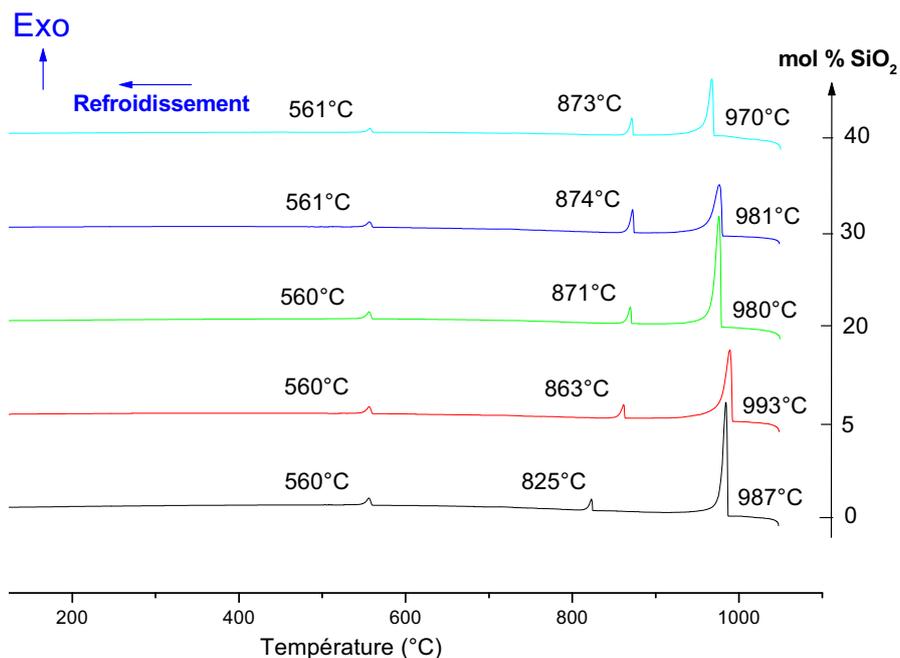


Figure IV-3. Thermogrammes du mélange Na₃AlF₆-SiO₂ en fonction de la teneur en SiO₂ (refroidissement)

On remarque aussi, le déplacement de deuxième pic de cristallisation de 825° à 871°C lorsqu'on ajoute 20mol% de silice. Même pour de fortes teneurs en silice, cette température reste ensuite quasiment constante. Le troisième pic à 560°C reste inchangé.

La caractérisation par diffraction X et par RMN MAS des différents échantillons analysés par DSC a montré la présence des deux phases : Na₃AlF₆ et NaF, mais aucune phase « oxyde » n'a été détectée.

IV.3.1.2. Etude par RMN haute température

Nous avons représenté sur la figure IV-4 les spectres RMN de l'aluminium 27 mesurés à 1010°C pour différentes teneurs en SiO₂. Le premier spectre (bleu) correspond à la cryolithe pure, sans ajout.

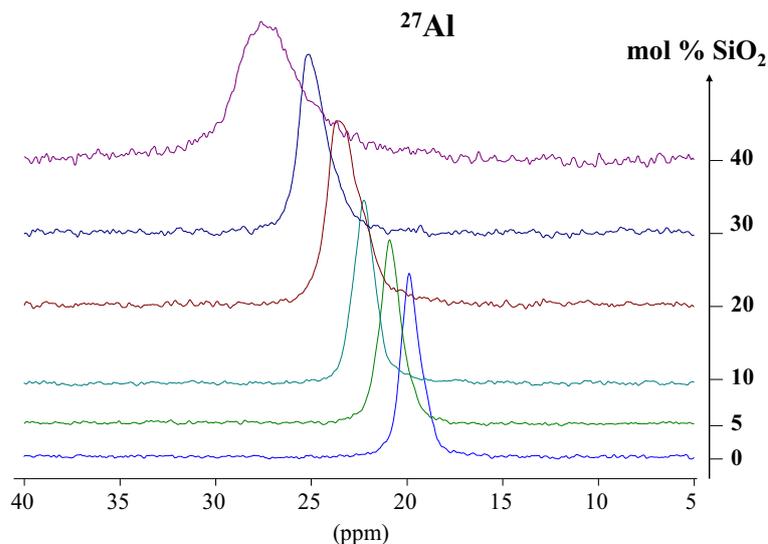


Figure IV-4. Spectres RMN HT de ^{27}Al dans le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ en fonction de la teneur en silice à 1010°C

On observe un déplacement du signal (une augmentation de déplacement chimique) de ^{27}Al avec l'ajout de SiO_2 , de 20 ppm dans la cryolithe fondue à 26 ppm pour 40 mol% de SiO_2 (16% en masse). Cette augmentation indique que l'environnement local moyen de l'aluminium est modifié par les ajouts de silice. On peut faire un parallèle avec les déplacements observés par Lacassagne et al. [1] dans le cas des mélanges cryolithe-alumine attribués à l'apparition des oxyfluorures d'aluminium $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ et $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ dans le milieu.

On remarque aussi un net élargissement des pics en fonction de la teneur en silice dans le bain, La largeur à mi hauteur mesurée est de 80Hz dans la cryolithe pure et 330Hz avec 40mol% de silice. Cet élargissement peut être expliqué par une augmentation de la viscosité du milieu.

Nous avons reporté sur la figure IV-5 les spectres RMN de ^{27}Al mesurés à haute température dans le binaire $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$.

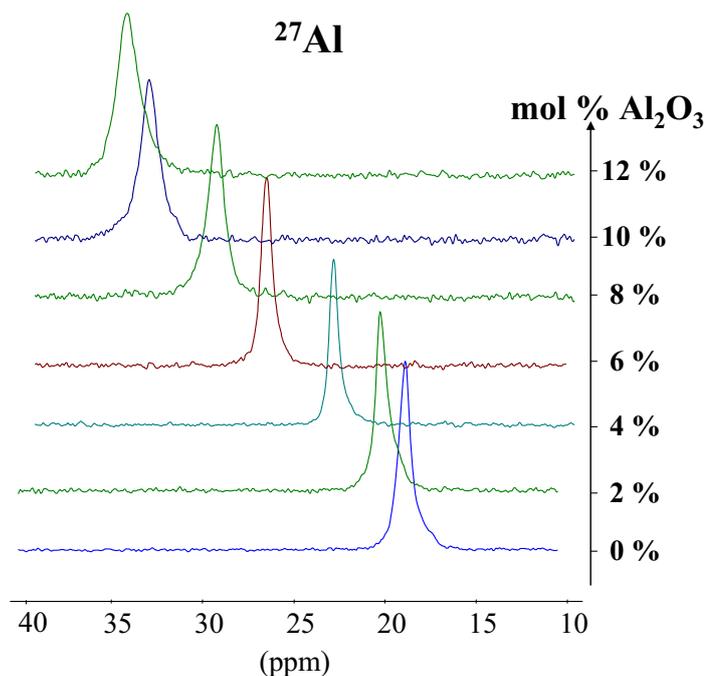


Figure IV-5. Spectres RMN HT de ^{27}Al dans le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la teneur en alumine à 1010°C

On observe un fort déplacement du pic vers les déplacements chimiques plus élevés quand la teneur en alumine augmente. Pour un ajout de 12 mol % en alumine (6 % en masse), le déplacement chimique de ^{27}Al atteint la valeur de 36 ppm. Dans le cas des ajouts de silice, même avec un ajout d'une quantité relativement importante de SiO_2 (16% en masse), le déplacement chimique de ^{27}Al ne dépasse pas la valeur 26 ppm. On remarque aussi que le pic de l'aluminium ne subit pas le même élargissement dans le cas de la dissolution d'alumine.

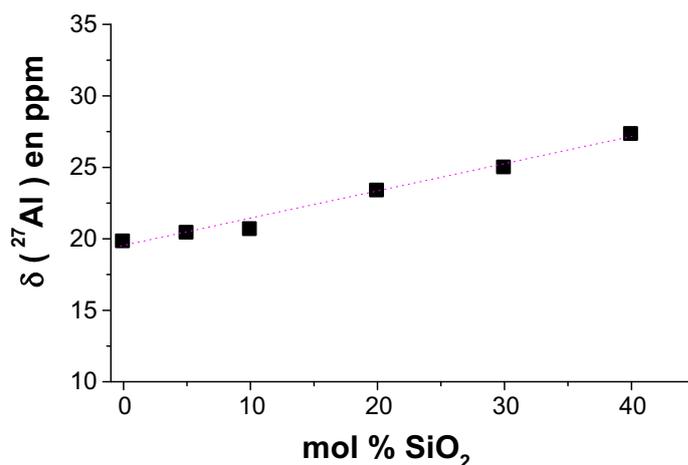


Figure IV-6. Variation des déplacements chimiques de ^{27}Al dans le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ en fonction de la teneur en silice à 1010°C

Lors de la dissolution de la silice il semble qu'à fortes teneurs en silice, le liquide devient plus complexe et que les espèces oxydées impliquant l'aluminium ne sont pas uniquement des oxyfluorures d'aluminium. Cette observation tendrait à confirmer la formation d'espèces $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{F}_i^{-(i+2z-4x-3y)}$ proposée par Siljan [4].

Pour les deux autres noyaux, ^{23}Na et ^{19}F , nous avons rapporté sur la figure IV-7 les évolutions de leurs déplacements chimiques en fonction de la quantité de SiO_2 ajoutée.

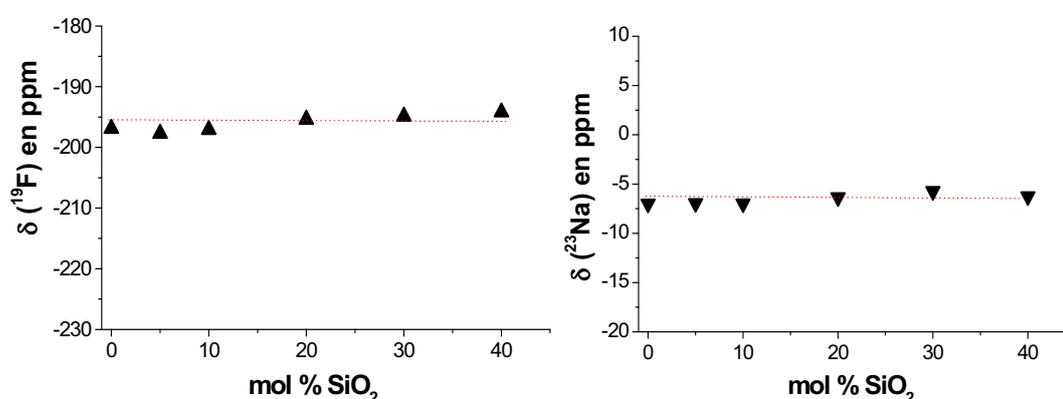


Figure IV-7. Variation des déplacements chimiques de ^{19}F et de ^{23}Na dans le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ en fonction de la teneur en silice à 1010°C

Les déplacements chimiques de ^{23}Na et du ^{19}F restent relativement constants sur tout le domaine de composition étudié, et égaux aux valeurs correspondant aux déplacements chimiques dans la cryolithe pure. On note aussi un élargissement des pics des trois noyaux étudiés à forte teneur en silice.

IV.3.1.3. Caractérisations des échantillons solidifiés

Les différentes compositions étudiées par RMN haute température sont solidifiées rapidement à température ambiante (arrêt du laser) et caractérisées par diffraction X et par RMN haute résolution solide (RMN MAS).

i. Diffraction X

Dans tous les échantillons étudiés, la caractérisation par diffraction X a montré la présence des deux phases cristallines : Na_3AlF_6 et NaF . On ne détecte aucune phase oxyde.

ii. RMN haute résolution solide (MAS)

Nous avons analysé par RMN MAS de ^{27}Al , ^{23}Na , ^{19}F et ^{29}Si l'échantillon solide issu de la composition à 30mol% en silice.

RMN MAS de ^{27}Al :

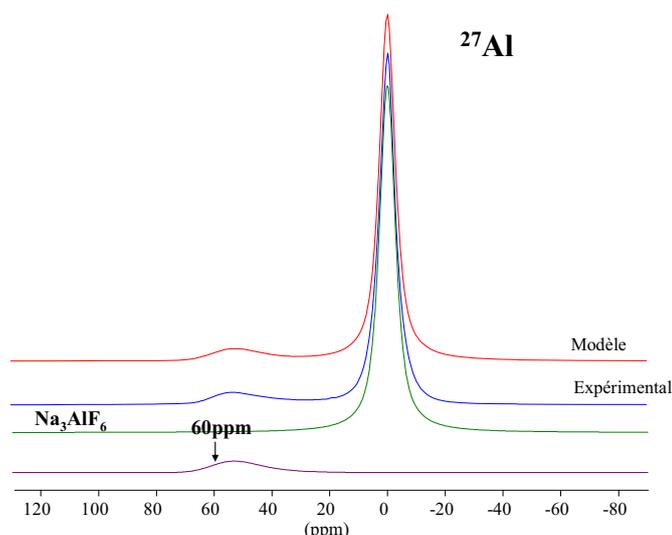


Figure IV-8. Spectre RMN MAS ^{27}Al de la composition Na_3AlF_6 -30mol% SiO_2 solidifiée.

Le spectre est constitué de deux pics : le pic de la cryolithe, intense et fin à -1ppm et une deuxième contribution large et de plus faible intensité, dont le maximum est situé autour de 60 ppm. On peut associer à cette valeur de déplacement chimique l'existence de sites Aluminium du type AlO_4^{5-} . Ce signal est large et semble caractériser une phase amorphe ou mal cristallisée et ce en quantité non négligeable comme le montre son intensité. D'autre part, aucun signal correspondant à une alumine ou à une phase aluminosilicatée cristallisées n'a été détecté par DRX.

Sur la figure IV-9 nous avons comparé les spectres RMN MAS ^{27}Al de deux échantillons contenant différents pourcentages de silice : 30 et 10 mol% SiO_2 .

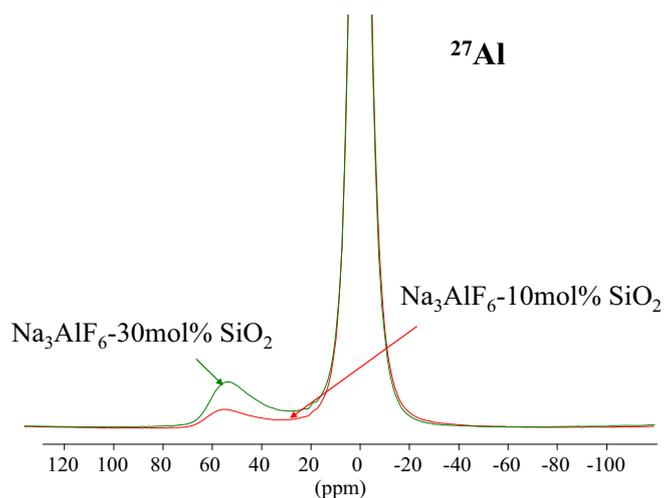


Figure IV-9. Spectres RMN MAS ^{27}Al des compositions $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-30mol\%SiO}_2$ et $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-10mol\%SiO}_2$ solidifiées

On remarque clairement que le pic « oxyde » pour la composition à 30mol% de SiO_2 est plus intense. Cette contribution augmente avec l'ajout de silice.

RMN MAS de ^{23}Na et de ^{19}F :

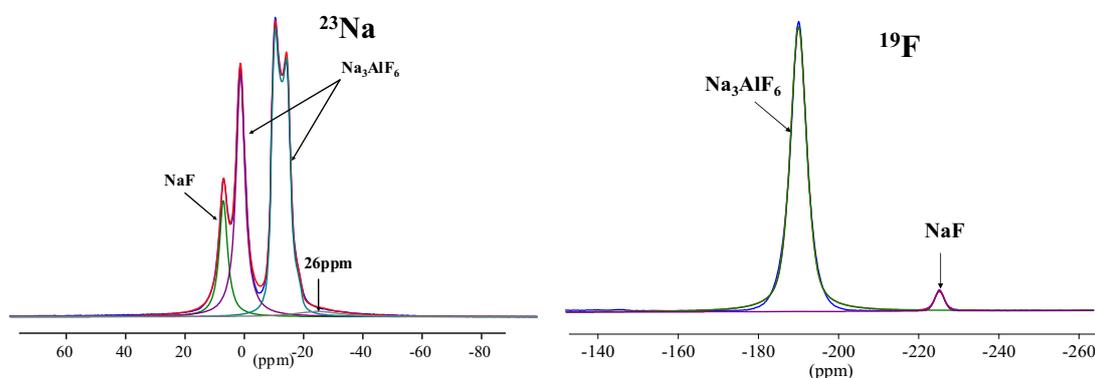


Figure IV-10. Spectres RMN MAS ^{19}F et de ^{23}Na dans $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-30mol\%SiO}_2$ solidifié

La RMN MAS de ^{23}Na confirme la présence de cryolithe avec ses deux sites sodium NaF_6^{5-} (Na^{VI}) à $\delta = 3\text{ppm}$ et NaF_8^{7-} (Na^{VIII}) à $\delta = -8\text{ppm}$. Un autre pic à 9 ppm indique la présence de NaF dans notre échantillon. La modélisation du spectre montre aussi la présence d'un pic moins intense et très large à -26ppm, dans la gamme de déplacement chimique des aluminosilicates de sodium. Cette valeur pourrait être attribuée à la signature de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [2]. Le spectre RMN MAS de ^{19}F est uniquement constitué du signal de la cryolithe à -190 ppm et de NaF à -225 ppm.

La comparaison des spectres RMN MAS ^{23}Na des deux compositions à 10 et à 30mol% de silice (**fig. IV-11**) montre que la quantité de NaF formée augmente avec l'ajout de la silice, le mélange devient alors plus basique.

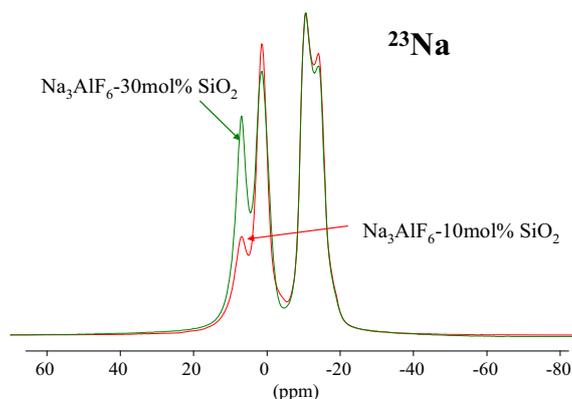


Figure IV-11. Spectres RMN MAS ^{23}Na des compositions $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-30mol\%SiO}_2$ et $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-10mol\%SiO}_2$ solidifiées

RMN MAS de ^{29}Si :

Le spectre RMN MAS de ^{29}Si (**fig. IV-12**) est constitué d'un seul pic très large (1500Hz) de faible intensité centré autour de -94ppm. Cette valeur de déplacement chimique correspond bien à la valeur reportée pour $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [3]. Cette observation ainsi que les spectres obtenus pour les autres noyaux confirment bien l'existence d'un aluminosilicate de sodium du type $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

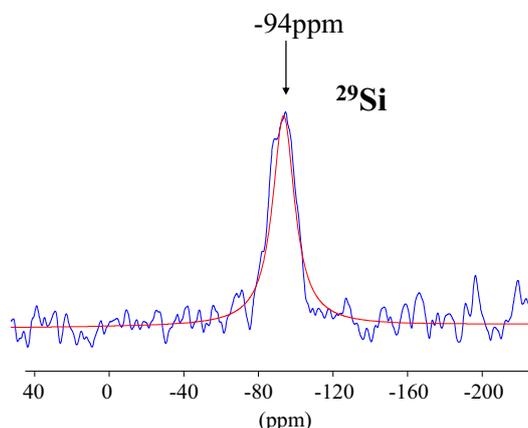
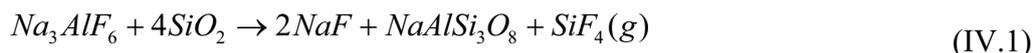


Figure IV-12. Spectre RMN MAS ^{29}Si de l'échantillon $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-30mol\%SiO}_2$ solidifié

La caractérisation des échantillons solidifiés a montré la présence de cryolithe, de NaF et de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite). D'après ces résultats, la réaction entre la cryolithe et la silice peut s'écrire sous la forme :



La réaction de la silice avec le bain appauvrit ce dernier en AlF_3 avec la formation de SiF_4 , d'une part et d'oxyfluorures dans le liquide d'autre part, exprimé au refroidissement par un enrichissement du bain en NaF.

IV.3.2. Etude de la dissolution de la silice dans le système cryolithe-alumine

IV.3.2.1. Etude par RMN haute température

Nous avons choisi d'étudier ce système afin de bien comprendre l'effet de l'alumine sur la dissolution de la silice dans la cryolithe. Dans la littérature, certains auteurs font part d'une augmentation de la solubilité d'un facteur 10 en présence d'alumine. Nous avons fixé la concentration en alumine à 5% en masse, proche de la teneur existant dans les bains cryolithiques industriels et nous avons fait varier la teneur en silice dans le mélange.

Toutes les mesures ont été effectuées à température constante à $T=1010^\circ\text{C}$.

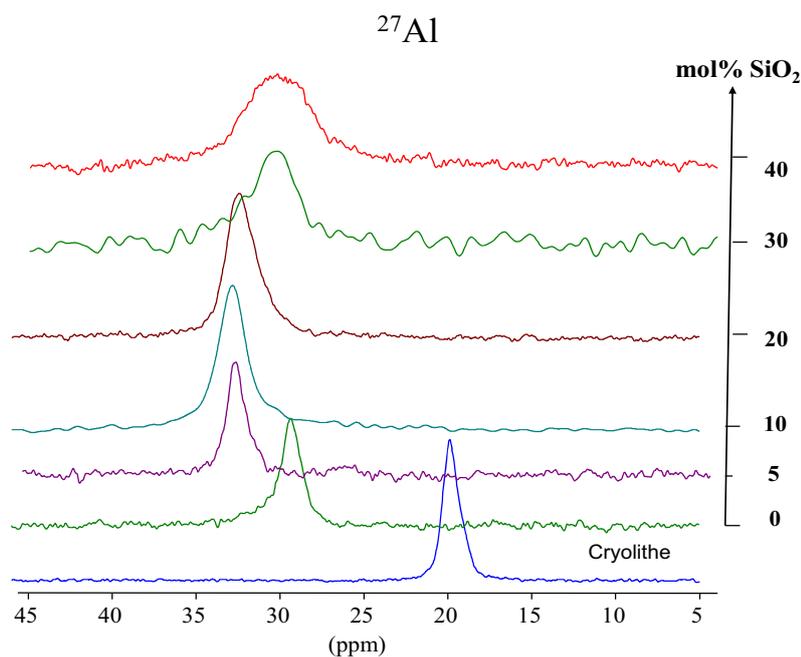


Figure IV-13. Spectres RMN HT de ^{27}Al dans le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3(5\text{wt}\%)\text{-SiO}_2$ en fonction de la teneur en silice (en bleu) spectre de la cryolithe pure à 1010°C)

Nous retrouvons (figure IV-13) le saut de déplacement chimique de 18ppm à 29ppm observé lors de l'ajout de 5wt% d'alumine à la cryolithe (spectre vert). Un ajout de 5mol% de silice dans ce mélange $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5wt%), ne provoque qu'un faible déplacement du pic de 2ppm. On remarque cette fois que même pour des ajouts plus importants de SiO_2 , le

déplacement chimique de ^{27}Al reste quasiment constant, l'environnement de l'aluminium n'est donc plus modifié avec l'ajout de silice. On constate néanmoins un fort élargissement des pics quand la teneur en silice dépasse 20mol%, indiquant cette fois encore que le liquide a subi une modification importante.

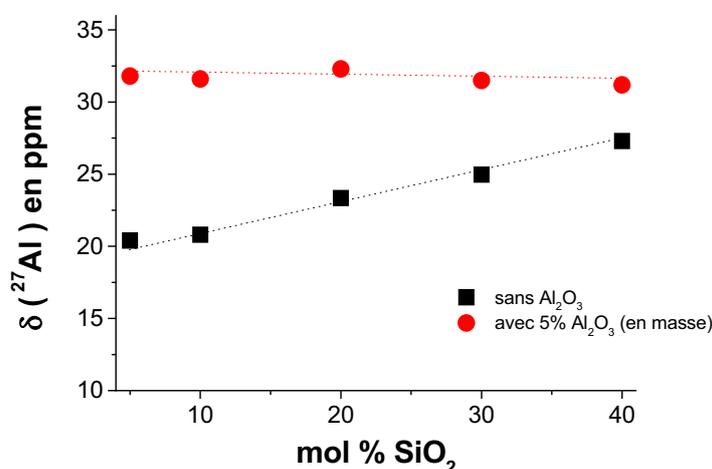


Figure IV-14. Variation des déplacements chimiques de ^{27}Al dans le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3(5\text{wt}\%)\text{-SiO}_2$ en fonction de la teneur en silice à 1010°C

Les évolutions des déplacements chimiques du ^{23}Na et de ^{19}F sont reportées dans la figure IV-15. Pour le sodium on remarque qu'à faible teneur en silice, le déplacement chimique reste constant, et est égal à la valeur correspondant au déplacement chimique de la cryolithe pure (-7ppm). Quand la teneur en silice dépasse 20mol%, on observe une légère augmentation de déplacement chimique (-3ppm) et qui reste ensuite constant même à des teneurs très élevées en silice. Cet écart peut être associé à l'existence dans le bain d'environnements différents pour le sodium.

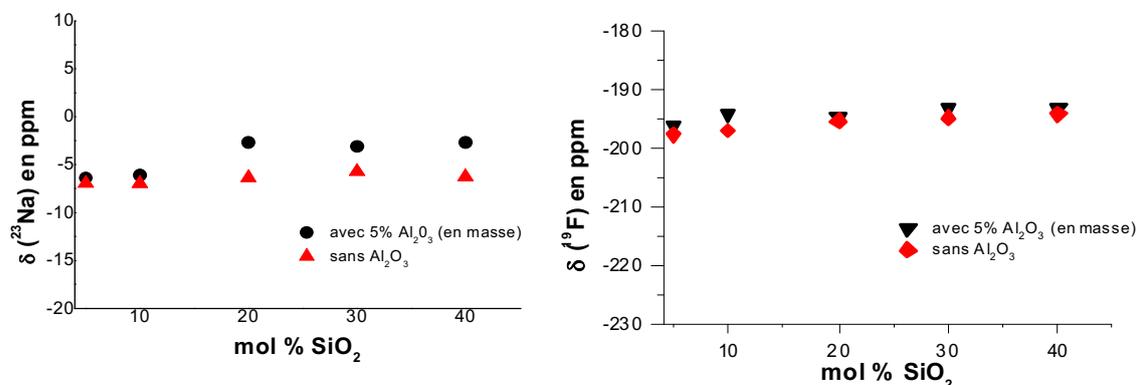


Figure IV-15. Variation des déplacements chimiques de ^{19}F et de ^{23}Na dans le système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3(5\text{wt}\%)\text{-SiO}_2$ en fonction de la teneur en silice à 1010°C

Le déplacement chimique du fluor reste constant autour de -195ppm, le déplacement de la cryolithe pure, quelque soit la concentration en silice.

IV.3.2.2. Caractérisations des échantillons solidifiés

i. Diffraction X

Dans tous les échantillons, la caractérisation par diffraction X a montré la présence de Na_3AlF_6 seule.

ii. RMN haute résolution solide (MAS)

Nous reportons sur la figure IV-16 la comparaison des spectres RMN MAS de ^{27}Al pour les deux compositions $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ (30mol%) et $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ (30mol%) avec 5% en masse d'alumine.

Les deux spectres sont similaires, sauf au niveau de l'intensité du pic de l'aluminosilicate. Ce pic est plus intense dans l'échantillon qui contient l'alumine. Cette augmentation ne peut être expliquée que par un accroissement de la dissolution de la silice et de sa stabilité avec l'ajout de Al_2O_3 . Ce résultat est en bon accord avec la littérature (Chapitre I).

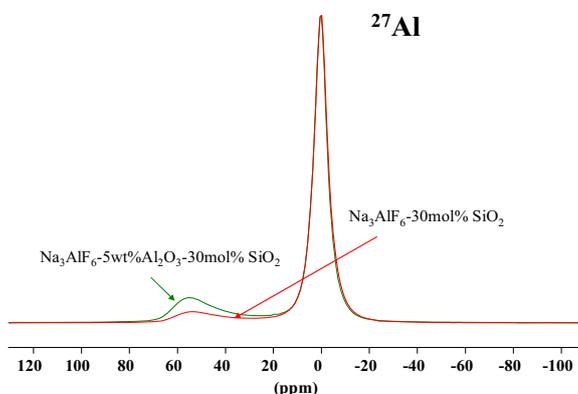


Figure IV-16. Spectre RMN MAS ^{27}Al pour les compositions $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5wt%)- SiO_2 (30mol%) et $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ (30mol%).

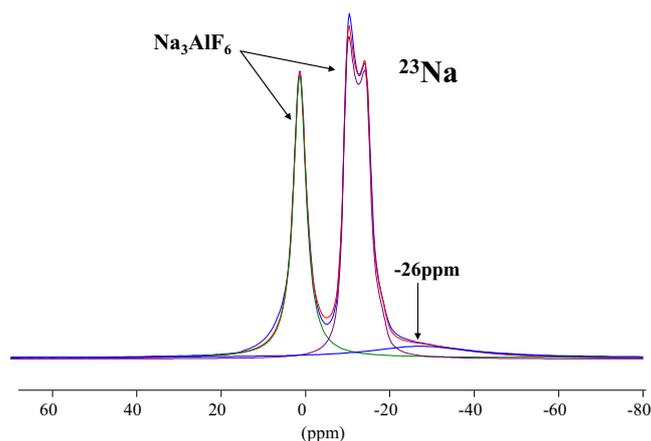


Figure IV-17. Spectres RMN MAS de ^{23}Na de la composition $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5wt%)- SiO_2 (30mol%).

On retrouve dans le spectre du ^{23}Na , la signature de la cryolithe et de la phase $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. La présence de cette phase est aussi confirmée par le spectre RMN de ^{19}Si , avec un signal centré autour de -94ppm.

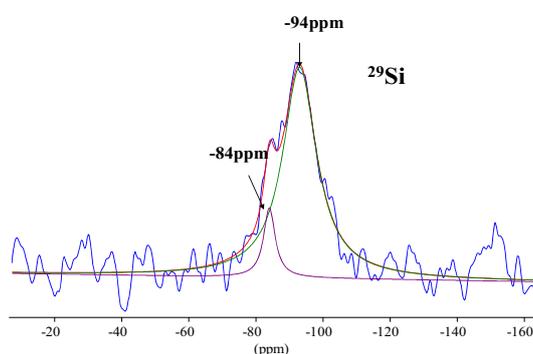


Figure IV-18. Spectres RMN MAS de ^{29}Si de la composition $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5wt%)- SiO_2

Malgré le faible rapport signal/ bruit, la qualité du signal permet néanmoins de faire apparaître la présence d'un autre signal à -84ppm, qui pourrait correspondre à une autre phase aluminosilicatée du type NaAlSiO_4 (néphéline). L'intensité très faible de ce signal montre que cette phase est présente en très faible quantité et donc indétectable par diffraction X.

Le spectre RMN MAS du ^{19}F ne met en évidence qu'une seule phase qui est la cryolithe. On ne retrouve pas cette fois de NaF dans le mélange.

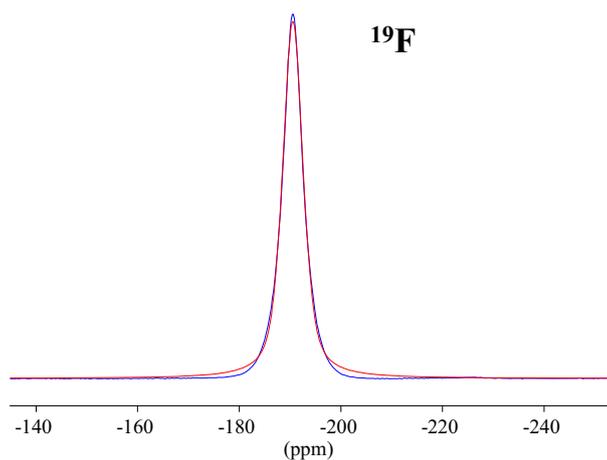


Figure IV-19. Spectres RMN MAS de ^{19}F de la composition $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5wt%)- SiO_2 (30mol%).

La formation de la néphéline peut être réalisée selon la réaction suivante :



IV.3.3. Etude de la dissolution de SiO_2 dans un bain de composition industrielle

Nous avons complété cette étude par la dissolution de silice dans un bain de composition proche de celle des cuves d'électrolyse (en % massique) : Na_3AlF_6 : 80.3%, AlF_3 : 11.7%, CaF_2 : 5%, Al_2O_3 : 3%.

IV.3.3.1. Etudes par RMN à haute température

Nous reportons ci-dessous les spectres de ^{27}Al enregistrés au cours de cette expérience en fonction de la teneur en silice ajoutée dans le bain.

Le déplacement chimique de l'aluminium reste constant autour de 28 ± 1 ppm, valeur mesurée dans le bain sans silice [1].

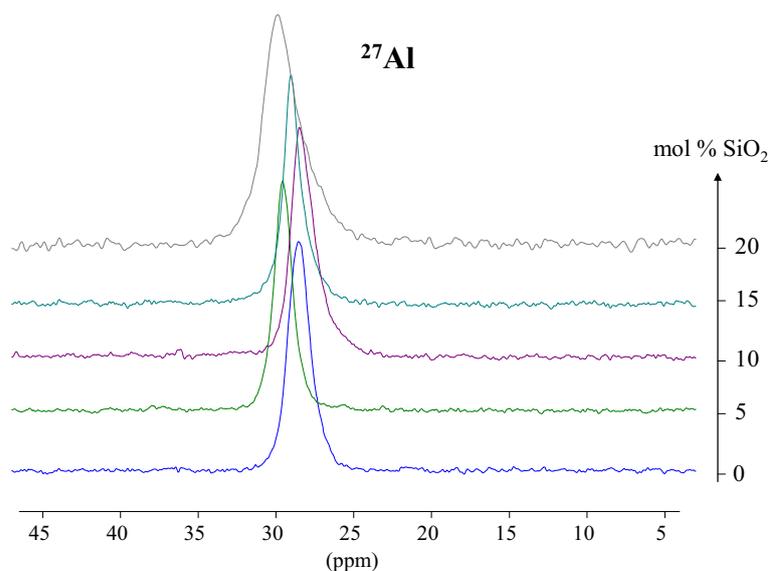


Figure IV-20. Spectres RMN HT de ^{27}Al dans le système bain- SiO_2 en fonction de la teneur en silice

On retrouve la même évolution que pour les mélanges contenant Al_2O_3 et SiO_2 avec un élargissement du spectre à forte teneur en silice (20mol%).

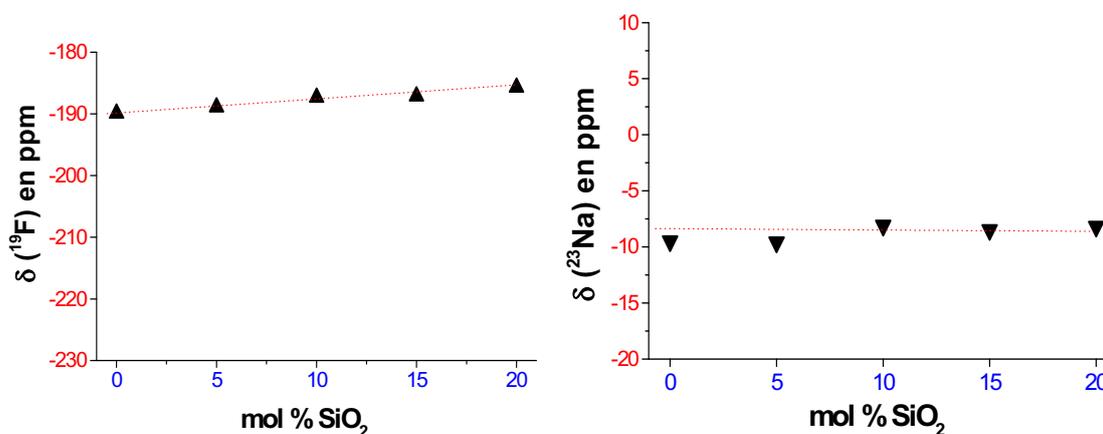


Figure IV-21. Evolution des déplacements chimiques mesurés pour de ^{23}Na et ^{19}F dans le bain pour différents ajouts de silice

Le déplacement chimique de ^{23}Na reste constant autour de -8 ± 1 ppm quelque soit la concentration en silice. Pour le fluor, en revanche on observe une légère augmentation de déplacement chimique, de -190 ppm dans la cryolithe fondue à -186 ppm pour 20 mol% de SiO_2 .

IV.3.3.2. caractérisations des échantillons solidifiés

i. Diffraction X

La caractérisation par diffraction du bain industriel après RMN haute température a montré la présence de cryolithe, chiolite et de CaF_2 . La composition du bain est en effet légèrement acide, de part l'excès en AlF_3 (11.7 mass%). Après l'ajout de la silice, on remarque la disparition de la phase chiolite dans tous les mélanges bain- SiO_2 . Ceci peut être associé à une augmentation de la basicité du bain associée à la formation de NaF .

ii. RMN haute résolution solide (MAS)

Le spectre RMN MAS ^{27}Al (*fig. IV-22*) obtenu pour l'échantillon de bain avec 20mol% de SiO_2 a mis en évidence la présence de cryolithe, de chiolite et d'une troisième contribution attribuée à $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. La chiolite est présente en très faible quantité ce qui pourrait expliquer qu'elle n'est pas détectée par DRX.

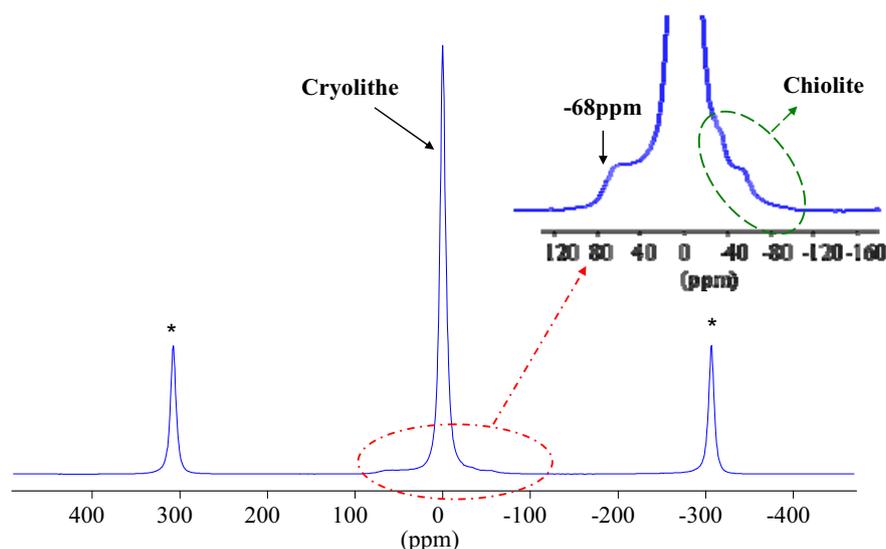


Figure IV-22. Spectres RMN MAS de ^{27}Al de la composition bain- SiO_2 (10mol%)

(*): bandes de rotations

Le spectre RMN MAS du sodium est à nouveau constitué principalement du signal de la cryolithe. On retrouve la présence d'un pic peu intense et large (1300Hz) à -24ppm,

correspondant à $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Ces résultats sont confirmés sur le spectre RMN MAS de ^{29}Si , avec la présence d'un pic large (1300Hz) centré autour de -96ppm.

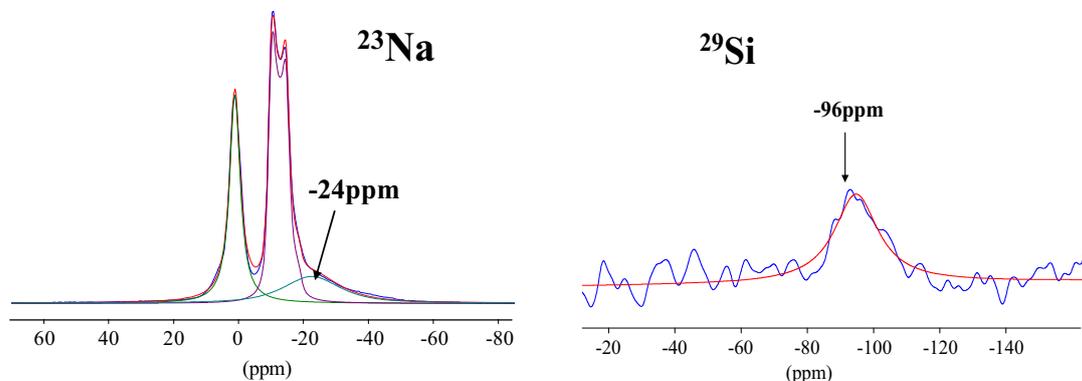


Figure IV-23. Spectres RMN MAS de ^{27}Al et de ^{29}Si de la composition bain- SiO_2 (20mol%)

IV. 4. Conclusion

Cette étude par RMN à haute température a permis de comprendre l'approche « microscopique » de la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques. Un des effets de cette dissolution est une augmentation de la basicité du bain et donc de son agressivité vis-à-vis des matériaux réfractaires. La réaction entre la silice et les bains cryolithiques a montré la formation de phases aluminosilicatées en majorité sous la forme d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). La néphéline (NaAlSiO_4) a été aussi détectée mais en très faible quantité. La formation de ces phases va accélérer la corrosion du réfractaire, du fait de leur solubilité non négligeable dans le bain cryolithique [5].

Références bibliographiques

1. V. Lacassagne, C. Bessada, P. Florian, S. Bouvet, B. Ollivier, J-P. Coutures, and D. Massiot, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, p. 1862.
2. Q. Zeng, H. Nekvasil, C.-P. Grey, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 5, pp. 883–896, 2000

3. J.F. Stebbins, *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicates and oxides in geochemistry and geophysics*. In: "Handbook of Physical Constants, v. 2", T.J. Ahrens, ed., American Geophysical Union, Washington D.C., 1995, pp. 303-332.
4. O.-J. Siljan, *Sodium Aluminium Fluoride Attack on Alumino-Silicate Refractories-Chemical Reactions and Mineral Formation* Dr. Ing. thesis, IUK-thesis: 61, Norwegian Technical University, Trondheim, Norway, 1990.
5. J. Rutlin and T. Grande, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [9], 1999, pp. 2538-2544

Conclusion générale

L'étude des échantillons post-mortem a montré que la présence du talus ou d'une dalle carbonée joue un rôle majeur dans la protection de la dalle lors d'une attaque directe par le bain et l'aluminium liquide, et d'une érosion forte par le mouvement de ces derniers.

La forte oxydation de la zone interface bain/gaz combinée à une dissolution par le bain et par les gaz fluorés justifie la forte corrosion subie dans cette zone. Cette corrélation entre oxydation (sèche et humide) et degré de corrosion a été montrée lors des essais réalisés à l'échelle du laboratoire et semi-industrielle.

La formation de phases silicatées et aluminosilicatées fragilise et accélère l'attaque du matériau. Le rôle du sodium comme accélérateur de la dégradation du matériau est confirmé par les fortes teneurs de silicates de sodium formés dans les échantillons post-mortem, et lors de l'essai réalisé au laboratoire avec ajout d'aluminium métallique.

Si notre étude et les travaux publiés par d'autres auteurs ont révélé que la phase nitrure est la phase la plus corrodée dans le matériau SiC-Si₃N₄, la réactivité des deux phases α - et β -Si₃N₄ reste toujours un sujet controversé.

Notre étude en laboratoire a montré que ces deux phases ont une réactivité différente en fonction de l'oxydation et de la composition du bain cryolithique. Suite à une oxydation « humide », la phase β -Si₃N₄ est plus attaquée par la vapeur d'eau, tandis que la littérature évoque que pour une oxydation sèche c'est α -Si₃N₄ qui est plus oxydée.

L'étude des échantillons post-mortem a montré que la corrosion était la plus importante au niveau des deux interfaces : bain/aluminium et bain/ gaz, la phase α -Si₃N₄ étant la plus réactive quelque soit la zone dans la cuve : bain, métal ou gaz.

Afin de compléter et de comprendre ces observations, les essais de corrosion effectués dans des bains modèles du système NaF-AlF₃ ont montré que la phase α -Si₃N₄ présente une résistance relativement forte à la corrosion par la chiolite et la cryolithe, tandis que β -Si₃N₄, est totalement attaquée par la cryolithe. Les essais avec un bain de composition industrielle ne nous ont pas permis de conclure sur la réactivité de ces deux phases, puisque la phase α -Si₃N₄ reste majoritaire dans tous les échantillons.

Les essais « semi-industriels », c'est-à-dire utilisant un barreau de réfractaire plongé dans une cuve d'électrolyse, ont montré que la phase α -Si₃N₄ restait majoritaire dans les deux échantillons étudiés (avec et sans oxydation). La possibilité d'une transformation structurale de la phase α -Si₃N₄ vers β -Si₃N₄ reste un sujet d'étude important.

L'absence de phases silicatées dans les échantillons corrodés à l'échelle semi-industrielle, semble en bon accord avec l'hypothèse que le sodium qui attaque la dalle

provient surtout du bloc cathodique et non directement de la zone électrolytique (bain et aluminium).

L'étude de la dissolution de la silice dans les bains cryolithiques a montré la formation de phases aluminosilicatées albites ou/et néphéline qui ont une solubilité importante dans les bains fluorés. La réaction entre le bain cryolithique et la silice présente dans les pores du réfractaire provoque une augmentation de la basicité du bain (augmentation de la teneur du NaF), et donc sa corrosivité vis-à-vis la dalle.

L'étude des échantillons « post-mortem » ainsi que les essais de corrosion en laboratoire réalisés sur le SiC-Si₃N₄(R) ont permis d'identifier les mécanismes majeurs de la corrosion :

- **dans la zone gaz** : cette partie de la dalle est exposée directement à deux phénomènes majeurs de corrosion :

- oxydation de la dalle (essentiellement de Si₃N₄) pour former de SiO₂ ;
- dissolution de SiO₂ (et Si₃N₄ et SiC mais plus faiblement) par les gaz fluorés, essentiellement HF(g) et NaAlF₄(g), pour former SiF₄(g).

La pénétration du sodium, qui provient du bloc cathodique et de la pâte de brasque, dans le réfractaire fragilise la dalle par la formation des phases silicatées. Dès que le talus, la dalle carbonée ou la pâte de brasque sont disparus, la dalle SiC-Si₃N₄ se retrouve directement en contact avec le bain cryolithique et la nappe d'aluminium liquide.

- **dans la zone bain** : la corrosion est due essentiellement à des réactions de dissolution des phases oxydes et silicatés, et des réactions de précipitation des phases aluminosilicatées (albite et néphéline), qui vont ensuite se re-dissoudre dans le bain.

- **dans la zone aluminium** : l'attaque par l'aluminium liquide provoque la formation de nouveaux composés (alumine, AlN, Al₄C₃, Si)

Cette étude a montré que le réfractaire SiC-Si₃N₄ (R) ne peut être utilisé que dans les cuves classiques (avec talus (R-100) ou une dalle carbonée (R-40)), pour lesquelles l'augmentation de la durée de vie, est en partie déterminée par la tenue des cotés.

Dans les futures cuves avec des cotés sans talus, et qui devront fonctionner plus que 5ans, le SiC-Si₃N₄(R) et plus généralement les SiC-Si₃N₄, ne sont certainement pas la solution la plus adaptée de part leur tenue en l'absence de talus ou de produit carboné en intrados.

Ces travaux ont soulevé d'autres questions, qui elles pourront éventuellement faire l'objet de travaux futurs.

Le présent travail, notamment la confirmation que la phase liante (Si_3N_4) est la phase la plus attaquée du matériau réfractaire, permet donc de proposer quelques voies de recherches futures :

- soit renforcer la résistance à la corrosion des dalles $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ par des traitements ou des revêtements de la surface intrados des dalles SiC qui est en contact avec l'environnement de la cuve. Une étude sur des réfractaires $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ qui présentent une teneur faible en Si_3N_4 (et riche en $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) serait intéressante,
- soit étudier de nouvelles formulations de matériaux à base de SiC . Le choix de cette fraction liante sera un sujet de recherche important.

Pour les essais industriels, le développement d'un test de corrosion avec une étape préliminaire d'attaque des échantillons réfractaires avec le sodium avant la pré-oxydation s'avère nécessaire pour évaluer l'effet du sodium sur la résistance du matériau, et s'approcher de la réalité d'une cuve industrielle.

En ce qui concerne la RMN haute température, les résultats obtenus pourraient être complétés par le suivi *in situ* de la dissolution d'une silice enrichie en isotopes ^{29}Si et/ou ^{17}O . En effet les isotopes observables pour la RMN du silicium (^{29}Si) et de l'oxygène (^{17}O) ont une abondance naturelle très faible et dans les conditions d'observation de nos expériences RMN haute température, il nous est difficile de détecter le signal de ces deux noyaux dans le liquide. L'utilisation d'une silice enrichie devrait permettre d'obtenir un signal en un temps relativement court et de le suivre au cours de la dissolution. La modification de l'environnement local de chacun des noyaux au cours de la dissolution dans le bain serait alors visible dans le liquide. Après refroidissement, il serait aussi possible d'obtenir une meilleure résolution des spectres et de mieux caractériser les phases formées minoritaires.. Ces enrichissements restent néanmoins très coûteux, aussi il pourra être mis en œuvre des techniques de haute résolution solide plus sophistiquées pour la caractérisation des bains solidifiés afin d'augmenter la sensibilité et la résolution des spectres et décrire plus finement les phases aluminosilicatées formées.

Enfin, pour établir un modèle cohérent et complet de la corrosion de la dalle $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$, une étude par modélisation thermodynamique des différents mécanismes de corrosion viendra compléter les interprétations des résultats de caractérisation physico-chimiques des échantillons étudiés dans cette thèse.

Abdellatif EL BAKKALI

Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium

Résumé :

L'aluminium est fabriqué en phase liquide à 1000°C dans une cuve à électrolyse par réduction de l'alumine dissoute dans un bain fluoré contenant essentiellement de la cryolithe Na_3AlF_6 .

Les parois latérales des cuves d'électrolyse sont revêtues par des briques réfractaires, dites « dalles de bordure », à base de SiC lié par Si_3N_4 . Ces dalles, qui déterminent en grande partie la durée de vie de la cuve d'électrolyse, sont soumises à la corrosion par le bain, l'aluminium liquide et les gaz fluorés dégagés.

Afin de contribuer à une meilleure connaissance des mécanismes de corrosion de ces dalles, l'étude des échantillons « post-mortem » prélevés des cuves industrielles a été effectuée. La mise au point d'un dispositif de simulation de corrosion en laboratoire a permis de suivre l'évolution du matériau en fonction de la composition de l'agent de corrosion.

Ces études ont permis de mettre en évidence la forte réactivité de la phase liante de la dalle dans tous les zones de la cuve. Le rôle majeur de sodium, qui provient du bloc cathodique et la pâte de brasque, comme accélérateur de la corrosion de la dalle a été confirmé. La corrélation entre l'oxydation et la corrosion a été démontrée. La dissolution de SiO_2 dans le bain fluoré a été étudiée par RMN haute température in situ et par RMN MAS à température ambiante sur les échantillons solidifiés. Nous avons montré la formation de phases aluminosilicatées (albite et néphéline) qui ont une solubilité non négligeable dans la cryolithe.

Mots clés : Electrolyse de l'aluminium, bain cryolithique, dalle de bordure, réfractaires SiC- Si_3N_4 , corrosion, RMN, haute température.

Contribution to the study of the corrosion of SiC refractories in aluminum electrolysis cells

Abstract:

Aluminum is produced in liquid phase at 1000 °C in an electrolysis cell by reduction of alumina dissolved in a bath containing essentially cryolite Na_3AlF_6 .

The sidewalls of the electrolysis cells are lined with refractory bricks, called « edge slabs », based on Si_3N_4 bonded SiC. These slabs, which largely determine the lifetime of the electrolysis cell, are submitted to corrosion by the bath, the liquid aluminum and fluoride gas released.

To contribute to a better understanding of the corrosion mechanisms of these slabs, the study of post-mortem samples from industrial cells has been completed. A specific furnace for corrosion measurements in molten fluorides has been developed in order to characterize the evolution of the refractory with the composition of the corrosion agent.

These studies highlight the high reactivity of the binding phase of the slab in all parts of the cell. The role of sodium, which comes from the cathode block and the ramming paste, and acts as an accelerator of corrosion has been confirmed. The correlation between oxidation and corrosion has been demonstrated. The dissolution of SiO_2 in the cryolitic bath has been studied in situ by NMR at high-temperature and by NMR MAS on solidified samples at room temperature. We have shown the formation of aluminosilicate phases (albite and nepheline) which have a significant solubility in cryolite.

Keywords: Aluminum electrolysis, cryolitic bath, edge slabs, SiC- Si_3N_4 refractories, corrosion, NMR, high temperature.



**Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation**



MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE
DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE