



**HAL**  
open science

# Étude par RMN à Haute Température de liquides fluorés dans le système cryolithe/aluminium

I. Nuta

► **To cite this version:**

I. Nuta. Étude par RMN à Haute Température de liquides fluorés dans le système cryolithe/aluminium. Matériaux. Université d'Orléans, 2005. Français. NNT: . tel-00594641

**HAL Id: tel-00594641**

**<https://theses.hal.science/tel-00594641>**

Submitted on 29 Jun 2011

**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.



# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE D'ORLEANS

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : Science des Matériaux

par

**Ioana NUTA**

*Étude par RMN à Haute Température de  
liquides fluorés dans le système  
cryolithe/aluminium*

Soutenue le 19 mai 2005, devant le jury composé de :

<b>Mme. Chantal LEBORGNE</b>	Professeur des Universités Université d'Orléans, FRANCE	<b>Président du jury</b>
<b>M. Bernard GILBERT</b>	Professeur des Universités Université de Liège, BELGIQUE	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Pierre TAXIL</b>	Professeur des Universités Université Toulouse 3, FRANCE	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Guy MATZEN</b>	Directeur de recherche CNRS-CRMHT – Orléans, FRANCE	
<b>Mme. Sylvie BOUVET</b>	Ingénieur EMRA Alcan CRV-Voreppe, FRANCE	<b>Examineurs</b>
<b>Mme. Catherine BESSADA</b>	Chargé de Recherche CNRS- CRMHT – Orléans, FRANCE	

*Cette thèse a été réalisée avec le soutien financier de la Région Centre*



## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé à Orléans au sein du Centre de Recherche sur les Matériaux à Hautes Températures (UPR 4212 du CNRS), grâce au soutien financier de la Région Centre. Ce laboratoire est dirigé par Monsieur Guy Matzen et je le remercie de m'y avoir accueillie pendant ces trois dernières années.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame Catherine Bessada, pour m'avoir confié ce sujet ambitieux dans le domaine des sels fondus. Je ne la remercierai jamais assez pour les nombreuses discussions fructueuses et son soutien aussi professionnel que personnel durant ces trois ans.*

*J'adresse un sincère remerciement à Messieurs Bernard Gilbert et Pierre Taxil pour avoir accepté de juger ce travail comme rapporteurs.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mesdames Sylvie Bouvet et Chantal Leborgne qui ont accepté d'être membres de mon jury.*

*Un chaleureux remerciement va à l'ensemble des personnes sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu être réalisé dans la présente forme :*

*Je tiens à remercier Monsieur Dominique Massiot pour les importants moyens RMN mis à ma disposition pour la réalisation de cette étude. Mes remerciements vont aussi à Aydar Rakhmatullin et Pierre Florian pour leurs précieux conseils en RMN.*

*Toutes les images ESEM présentées dans ma thèse sont réalisées avec l'aide d'Emmanuel Véron que je tiens à remercier très chaleureusement pour la qualité de son travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Monsieur André Douy pour son aide lors des expériences DSC et DRX ainsi que ses conseils scientifiques.*

*Je remercie également l'équipe technique de ce laboratoire (Messieurs Philippe Melin, Yanick Auger, Eric Labrude) pour la réalisation des creusets DSC.*

*Je veux remercier particulièrement mon petit groupe de « cantine » avec qui j'ai passé de très agréables moments, notamment à la pause « chocolat », Valérie (pour le partage du bureau), Vincent et François (mes dépanneurs en informatique), Tina (mon secours en arrosage des plantes) Anne-Marie et Marie-France (pour les trucs d'administration).*

*Enfin un très, très grand MERCI à toutes les personnes du laboratoire, actuelles ou déjà parties, pour leur amitié et les aides diverses, qui ont contribué énormément au bon déroulement de ce travail et à mon intégration dans ce nouveau pays.*

*Et pour mes parents : Țin să dedic această teză părinților mei, Elena și Ion, pentru a le mulțumi pentru tot ce au făcut pentru mine.*



# **SOMMAIRE**



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>-3-</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
<b>1 DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM METAL DANS LES BAINS CRYOLITHIQUES.....</b>	<b>- 5 -</b>
1.1 PRODUCTION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINIUM .....	- 5 -
1.2 DEFINITIONS .....	- 9 -
1.2.1 Rapport cryolithique.....	- 9 -
1.2.2 Acidité -Basicité .....	- 9 -
1.2.3 Surchauffe.....	- 10 -
1.3 INTERACTION ENTRE LE METAL ET LE BAIN .....	- 11 -
1.3.1 Brouillards métalliques .....	- 11 -
1.3.2 Dispersions métalliques .....	- 13 -
1.3.3 Solubilité du métal.....	- 16 -
1.3.4 Conclusion.....	- 17 -
1.4 APPROCHE STRUCTURALE DES BAINS CRYOLITHIQUES .....	- 18 -
1.4.1 Phases solides.....	- 18 -
1.4.2 Phases fondues .....	- 20 -
1.5 CONCLUSION.....	- 26 -
1.6 BIBLIOGRAPHIE.....	- 27 -
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>- 33 -</b>
2.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	- 33 -
2.2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	- 34 -
2.2.1 Rappels de RMN.....	- 34 -
2.2.2 Principales interactions .....	- 35 -
2.2.3 Acquisition du signal.....	- 38 -
2.2.4 RMN à haute température .....	- 40 -
2.2.5 RMN haute résolution solide à température ambiante : Rotation à l'Angle Magique.....	- 43 -
2.2.6 RMN et métaux .....	- 45 -
2.2.7 Acquisition des spectres .....	- 47 -
2.2.7.1 Spectres RMN à Haute Température .....	- 47 -
2.2.7.2 Spectres RMN MAS .....	- 48 -
2.2.7.3 Phases de références.....	- 50 -
2.3 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE .....	- 54 -
2.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ENVIRONNEMENTAL .....	- 56 -
2.5 DIFFRACTION DES RAYONS X.....	- 59 -
2.6 BIBLIOGRAPHIE.....	- 60 -
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>3 RESULTATS .....</b>	<b>- 65 -</b>
3.1 RMN A HAUTE TEMPERATURE.....	- 65 -
3.1.1 Fusion du métal .....	- 65 -
3.1.2 NaF.....	- 66 -
3.1.3 14%mol AlF <sub>3</sub> (eutectique NaF-Cryolithe).....	- 68 -
3.1.4 25%mol AlF <sub>3</sub> (Cryolithe).....	- 69 -
3.1.5 37.5%mol AlF <sub>3</sub> (Chiolite).....	- 70 -
3.1.6 50%mol AlF <sub>3</sub> (NaAlF <sub>4</sub> ) .....	- 72 -
3.1.7 Evolution des déplacements chimiques de <sup>27</sup> Al, de <sup>19</sup> F et de <sup>23</sup> Na dans les liquides du binaire NaF-AlF <sub>3</sub> en fonction de la composition. ....	- 73 -
3.1.8 Influence de la présence d'aluminium métallique.....	- 76 -
3.1.9 Conclusion.....	- 77 -
3.1.10 Bibliographie .....	- 78 -
3.2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS SOLIDIFIES A TEMPERATURE AMBIANTE...-	- 79 -
3.2.1 Observations.....	- 79 -

3.2.2	<i>Analyse microscopique</i> .....	- 81 -
3.2.2.1	NaF.....	- 81 -
3.2.2.2	25% mol AlF <sub>3</sub> (Cryolithe) .....	- 83 -
3.2.2.3	37.5% mol AlF <sub>3</sub> (Chiolite) .....	- 87 -
3.2.2.4	50% mol AlF <sub>3</sub> (NaAlF <sub>4</sub> ) .....	- 89 -
3.2.2.5	Conclusion.....	- 90 -
3.2.3	<i>RMN Haute Résolution Solide</i> .....	- 92 -
3.2.3.1	NaF.....	- 92 -
3.2.3.2	25% mol AlF <sub>3</sub> (Cryolithe) .....	- 94 -
3.2.3.3	37.5% mol AlF <sub>3</sub> (Chiolite) .....	- 98 -
3.2.3.4	Système NaF-AlF <sub>3</sub> .....	- 100 -
3.2.3.5	Conclusion.....	- 104 -
3.2.4	<i>Bibliographie</i> .....	- 106 -
3.3	ANALYSE THERMIQUE.....	- 107 -
3.3.1	NaF.....	- 107 -
3.3.2	25% mol AlF <sub>3</sub> (Cryolithe).....	- 109 -
3.3.3	37.5% mol AlF <sub>3</sub> (Chiolite).....	- 111 -
3.3.4	40 % mol AlF <sub>3</sub> .....	- 114 -
3.3.5	Conclusion.....	- 116 -
3.3.6	Bibliographie.....	- 117 -
<b>4</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>- 118 -</b>

## ANNEXES

# **INTRODUCTION**



## INTRODUCTION

### **Étude par RMN Haute Température de liquides fluorés dans le système cryolithe/aluminium**

Le sujet de cette étude concerne la production industrielle de l'aluminium. Le métal est produit par l'électrolyse de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dissoute dans un bain à base de cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) à une température proche de  $1000^\circ\text{C}$ . C'est un procédé continu dans lequel, au fur et à mesure de la dissolution de l'alumine, l'aluminium liquide formé, plus dense que le bain, se dépose au fond de la cuve d'électrolyse (la cathode). Le métal est donc en contact avec l'électrolyte et le carbone de la cathode. Il peut alors induire des réactions secondaires qui vont influencer négativement le rendement du procédé : la dissolution chimique du métal à l'interface aluminium/électrolyte et son transfert ultérieur dans l'électrolyte, l'oxydation de l'aluminium dissout due à la présence d'air, la réaction de l'aluminium métal avec le carbone des anodes... Ainsi, pour prévoir les propriétés physico-chimiques des bains cryolithiques et tenter d'éviter les réactions parasites, il est essentiel de connaître la structure et la concentration des différentes entités présentes dans les bains en fonction de la composition. C'est ce qui nous a conduits à l'étude du système ternaire Al-NaF- $\text{AlF}_3$ . Notre démarche s'articule selon deux approches : une approche in situ des bains fondus par RMN à haute température, suivie d'une caractérisation des phases solidifiées à température ambiante par différentes techniques expérimentales, microscopie, RMN Haute Résolution Solide et Diffraction des Rayons X. Nous avons aussi suivi les modifications thermiques par DSC, de la température ambiante jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$ .

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (CRMHT d'Orléans) spécialisé dans les matériaux et les techniques spectroscopiques à haute et très haute température.

Ce mémoire est présenté en trois chapitres :

Il débute par une introduction bibliographique présentant la production industrielle de l'aluminium, ainsi que l'état des connaissances sur les interactions entre le métal et le bain électrolytique. Nous y présentons aussi les approches expérimentales de la structure des bains du binaire NaF- $\text{AlF}_3$  à l'état liquide et à l'état solide effectué par spectroscopie Raman et RMN.

Dans le second chapitre sont présentées les techniques expérimentales ainsi que les voies de synthèses et caractérisations des échantillons étudiés.

Le troisième chapitre rassemble les résultats obtenus à haute température par RMN de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ . Pour les compositions sans ajout de métal nous avons complété le domaine de compositions aux basses teneurs en  $\text{AlF}_3$ , et calculé les proportions des espèces anioniques présentes dans les bains, pour les rapports cryolithiques élevés. Nous y décrivons les modifications de déplacements chimiques observées avec l'addition d'aluminium dans ces bains, selon les gammes de composition.

Nous présentons ensuite la caractérisation des échantillons solidifiés à température ambiante par différentes techniques expérimentales : Microscopie Electronique à Balayage Environnemental, RMN MAS de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$  et DRX. Ces techniques nous ont permis d'identifier et de quantifier les différentes phases cristallisées dans les bains après réaction avec le métal.

Une dernière partie est dédiée à l'analyse thermique de différentes compositions du diagramme par DSC jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$ . Cette démarche nous permet de confirmer et de mieux comprendre les résultats obtenus par RMN.

# **CHAPITRE I**

## **RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**

**DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM METAL  
DANS LES BAINS CRYOLITHIQUES**



# 1 DISSOLUTION DE L'ALUMINIUM METAL DANS LES BAINS CRYOLITHIQUES

Métal à la fois banal et précieux, l'aluminium joue un rôle capital dans de nombreux secteurs, de l'industrie aérospatiale à la robotique mais aussi dans l'industrie alimentaire, le sport ou le mobilier contemporain (Figure1-1). Le rapide développement de l'aluminium et sa contribution aux grandes évolutions techniques de notre époque sont dus à ses propriétés exceptionnelles [1]:

- Ses performances mécaniques sont comparables à celles de l'acier mais il est trois fois plus léger
- C'est un excellent conducteur de l'électricité et de la chaleur.
- Il résiste naturellement à la corrosion par l'air et par l'eau.
- Son inertie chimique et sa stabilité métallurgique en font un métal adapté à la protection et à la conservation des produits.
- Il se prête facilement aux traitements de surface.
- Il est 100% recyclable en gardant les mêmes caractéristiques.



(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure1-1. Applications de l'aluminium métal a) canettes et objets de cuisine; b) emballages pour l'industrie pharmaceutique; c) lignes de transmission et de distribution d'énergie électrique; d) VTT haute performance**

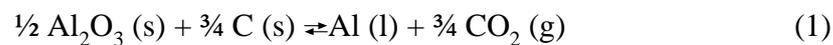
## 1.1 PRODUCTION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINIUM

### Le procédé

L'aluminium s'obtient industriellement selon le procédé Hall- Héroult. Il est nommé ainsi d'après ses deux inventeurs qui, en 1886, développent et brevettent simultanément aux Etats-Unis et en France la réduction électrolytique de l'alumine ( $Al_2O_3$ ) en aluminium métal et oxygène dans un bain contenant principalement de la cryolithe fondue ( $Na_3AlF_6$ ) à une

température proche de 1000°C. Certains additifs (AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, LiF, MgF<sub>2</sub>...) sont ajoutés dans l'électrolyte pour lui donner la densité, la conductibilité et la viscosité appropriées.

Sous l'effet du courant, l'oxygène se dirige vers l'anode formant des gaz carbonés (CO et CO<sub>2</sub>) et conduisant à la consommation graduelle des anodes. L'aluminium plus dense que le bain se dépose au fond de la cuve qui constitue la cathode. Ensuite, l'aluminium liquide est régulièrement prélevé par siphonage et est transporté à la fonderie où se fait "la mise à titre": on ajoute d'autres métaux dans des proportions précises, pour obtenir des alliages aux propriétés souhaitées. L'aluminium est ensuite dégazé en continu avant d'être solidifié sous des formes variées. L'équation chimique globale de la réaction s'écrit:



### **Le bain**

La composition moyenne d'un bain d'électrolyse utilisé industriellement est de: 83% de la cryolithe, 7% d'AlF<sub>3</sub>, 5% de CaF<sub>2</sub>, 5% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% massiques) pour une température de fonctionnement comprise entre 955°C et 965°C. Le bain doit avoir une température de fusion la plus basse possible et, dans le même temps, doit permettre une bonne dissolution de l'alumine en maintenant une densité inférieure à l'aluminium liquide pour que ce dernier puisse se déposer au fond de la cuve. En plus, il doit avoir une faible émission de vapeurs et une basse solubilité de l'aluminium métal. Il doit constituer une bonne séparation physique entre le métal produit à la cathode et le dioxyde de carbone formé à l'anode pour éviter tous contacts entre les deux. Une interface stable aluminium –bain réduit aussi les risques de court-circuit. L'électrolyte n'est pas consommé pendant l'électrolyse mais certaines pertes sont enregistrées par la vaporisation et l'hydrolyse où par sa pénétration dans le revêtement de la cathode.

### **L'alumine**

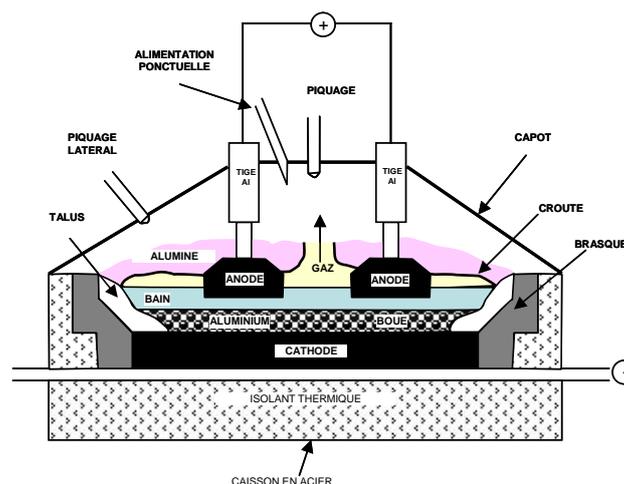
Pendant l'électrolyse, périodiquement et automatiquement est introduit une nouvelle dose d'alumine, la matière première pour l'aluminium. L'alimentation se fait en versant 1 à 2 kg d'alumine toutes les 2 min après une période de 2 h. Un bon fonctionnement de la cellule demande de maintenir la concentration en alumine entre 2 et 5% massique. Quand la concentration d'alumine est élevée, elle s'agglomère à la surface du métal liquide sous forme d'une « bouée » empêchant ainsi sa dissolution. Quand la concentration d'alumine est très faible (1.5 à 2%), l'électrolyse est modifiée: autour des anodes se forme, dans le même temps que le CO<sub>2</sub>, des gaz fluorés, principalement du CF<sub>4</sub> et du C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. Ils s'accumulent (dans un film)

et, du fait de leurs grands potentiels d'échauffement, produisent un survoltage de la cellule. C'est effet négatif s'appelle «effet anodique». La solution est d'ajouter de l'alumine et d'éliminer le fluor gazeux. Pendant l'électrolyse, l'alumine forme aussi une croûte solidifiée à la surface de l'électrolyte qui permet de conserver la chaleur dans la cellule. Dans les usines modernes, elle sert aussi pour la capture du fluorure d'hydrogène gazeux (HF) et des autres fluorures condensés, comme le tétrafluoroaluminate de sodium ( $\text{NaAlF}_4$ ), formé pendant l'électrolyse. Ces gaz qui sont captés par un système de ventilation sont épurés dans les centres de traitement où les fluorures se fixent à de l'alumine. Cette alumine enrichie en fluorures (« alumine secondaire ») est récupérée et renvoyée dans les cuves d'électrolyse.

### Les électrodes

L'arrivée de courant à la cathode se fait par des barres d'acier scellées préalablement dans les blocs de carbone semi vitrifiés, traversant le caisson en acier garni d'un isolant thermique. Parce que la nappe du métal liquide joue le rôle de cathode, dans l'industrie, le mot « cathode » désigne couramment, le container avec l'électrolyte et le bain de métal liquide.

Les anodes sont fabriquées de coke de pétrole et de brai (résidu pâteux de la distillation du pétrole). Deux types de technologie d'extraction sont utilisés dans l'industrie. Elles diffèrent par le design des anodes : type "Söderberg" et type "Pre-Bake". Actuellement, la technologie type "Pre-Bake" est la plus utilisée. Les anodes sont sous forme de blocs fixés à une tige d'aluminium. La Figure 1-2 est la représentation schématique d'une cuve d'électrolyse (technologie type «Pre-bake»).



**Figure 1-2: Schéma d'une cuve d'électrolyse d'alumine dans le procédé Hall- Héroult (technologie type «Pre- bake») [2]**

## L'efficacité de courant

L'énergie électrique nécessaire au procédé d'électrolyse est fournie sous forme de courant redressé avec une intensité atteignant 150 à 300 kA pour les installations les plus modernes et une tension aux bornes de la série de cuves (appelé «ligne») de 1000 V. La tension moyenne aux bornes d'une cuve est de l'ordre de -4 à -4.5 V. Une usine moderne pour la fabrication d'aluminium est constituée d'un montage de 150 à 250 cuves en série (Figure 1-3).



Figure 1-3. Une salle de cuves d'électrolyse chez Pechiney-Alcan [3]

L'efficacité de courant est liée à comment la cellule utilise le courant électrique pour réduire l'alumine en aluminium. Dans les cuves modernes, le rendement Faraday (le rapport de la masse d'aluminium produite et de la masse d'aluminium théoriquement déposable d'après la loi de Faraday) est de l'ordre de 95 % [5]. Il dépend de différentes variables comme la température du bain, sa composition, la densité du courant, la distance entre électrodes, le design de la cellule. Les pertes d'efficacité du courant sont dues à plusieurs phénomènes secondaires qui apparaissent pendant l'électrolyse et sont liés à la présence d'impuretés dans l'électrolyte, à la réaction du métal avec l'électrolyte, à des court-circuits dus au contact direct entre l'anode et de l'aluminium métal...etc. On trouvera une revue plus complète de l'état des connaissances sur l'électrolyse d'aluminium dans les différentes éditions du livre « Aluminium Electrolysis ».[4, 5].

## 1.2 DEFINITIONS

La cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) est un des composées solides du système binaire  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ . Le diagramme de phase [6, 7] de ce système est présenté dans la Figure 1-4. La cryolithe correspond à 25% mol  $\text{AlF}_3$  et 75% mol  $\text{NaF}$ . L'autre composé du système est la chiolite ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ). Il correspond à 37.5% mol  $\text{AlF}_3$  et 63.5% mol  $\text{NaF}$ .

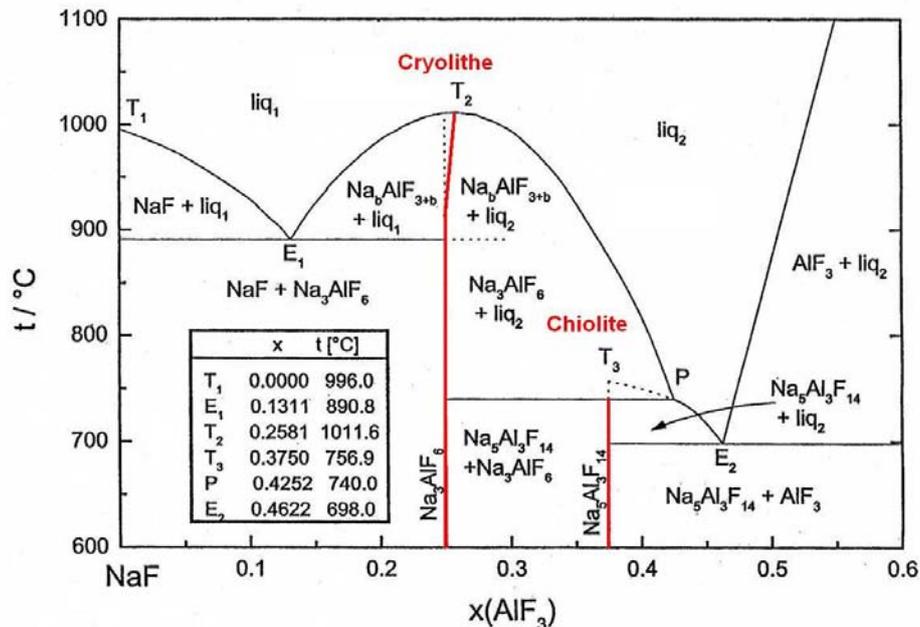


Figure 1-4. Le diagramme de phase du binaire  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  [6,7]

Les notions données ensuite (le rapport cryolithique, acidité -basicité, la surchauffe) sont des définitions couramment utilisées dans le milieu industriel.

### 1.2.1 Rapport cryolithique

On définit le rapport cryolithique (RC) comme le rapport des fractions molaires de  $\text{NaF}$  et d' $\text{AlF}_3$ :

$$RC = \frac{X(\text{NaF})}{X(\text{AlF}_3)}$$

La cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) a un rapport cryolithique de 3, la chiolite ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) un  $RC=1,7$ .

### 1.2.2 Acidité -Basicité

Les définitions communément adoptées dans le milieu industriel de l'acidité et de la basicité sont référencées par rapport à la cryolithe considérée comme neutre.

Les compositions du binaire  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  pour lesquelles  $X(\text{AlF}_3) > 0,25$  sont considérées comme acides ( $RC < 3$ ).

Les compositions du binaire NaF-AlF<sub>3</sub> pour lesquelles X(AlF<sub>3</sub>)<0,25 sont considérées comme basiques (RC>3).

### **1.2.3 Surchauffe**

C'est une notion couramment utilisée dans le milieu industriel pour définir la température de travail par rapport à la température de liquidus d'une composition donnée. On parle d'une surchauffe de x°C pour la température d'un bain quand elle a atteint  $T = T_{\text{liquidus}} + x^{\circ}\text{C}$ . Dans notre étude à RMN à haute température nous avons utilisé une valeur de surchauffe constante de 20°C. Dans les cuves industrielles la surchauffe est de l'ordre de 10 à 15°C.

### 1.3 INTERACTION ENTRE LE METAL ET LE BAIN

Parce que l'aluminium produit est en contact direct avec l'électrolyte, le carbone de la cathode et l'isolation de la cellule, certaines réactions indésirables peuvent avoir lieu entre le métal et ces différents éléments : la dissolution chimique du métal à l'interface aluminium/électrolyte et son transfert ultérieur dans l'électrolyte, l'oxydation de l'aluminium dissout due à la présence de l'air, la réaction de l'aluminium métal avec le carbone des cathodes, ou les pertes dans les parois de l'isolation...Ces réactions secondaires vont influencer négativement le rendement du procédé. Différentes études ont été menées pour tenter de comprendre ces réactions et de mieux cerner la solubilité de l'aluminium métal et son influence.

La solubilité du métal dans les bains cryolithiques a été abordée à partir de l'étude des deux phénomènes majeurs observés « visuellement » quand on ajoute un morceau d'aluminium métal à ces bains: l'apparition d'une sorte de «brouillard» métallique au-dessus de ces bains et la formation d'une dispersion de particules métalliques après solidification du bain.

A cause de la faible reproductibilité des résultats et leur interprétation contradictoire, la solubilité de l'aluminium dans les bains cryolithiques reste encore un sujet controversé.

#### 1.3.1 Brouillards métalliques

La cryolithe ou un mélange cryolithe- alumine, fondus, sont transparents. Quand on ajoute un morceau d'aluminium métal, dans un mélange  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$  fondu à  $1000^\circ\text{C}$ , une sorte de «brouillard» grisâtre est observé [8-13] au-dessus de ce bain après la complète fusion du métal. La production du brouillard continue pendant quelques minutes et persiste quand on ajoute l'aluminium ou pendant l'agitation du bain ou du métal liquide. Une formation de bulles de gaz a été observée dans le même temps. Graduellement, le bain devient opaque pendant la formation du brouillard.

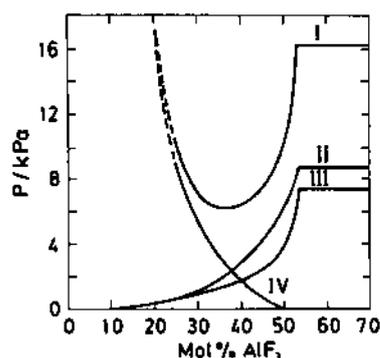
Quand l'expérience est faite dans une cellule électrolytique [11-16], le même phénomène est observé. Il se répète aussi dans le cas d'un mélange  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$  (10%)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  fondu à  $990^\circ\text{C}$ . Les auteurs ont remarqué que pendant l'électrolyse la formation du brouillard dépend de la densité du courant appliqué. Pour une densité de courant d'environ  $0.5 \text{ A/cm}^2$  la formation du brouillard est observée en début d'électrolyse. Il se forme autour de la cathode et s'étend rapidement dans l'électrolyte. Pour une densité de courant inférieure à  $0.1 \text{ A/cm}^2$  le brouillard n'apparaît pas. Le gaz ou les gaz dissouts à l'anode réagissent avec le

brouillard. Certains auteurs [15,17] ont observé que la formation du brouillard dépend du RC : pour les compositions riches en  $\text{AlF}_3$  peu de brouillard se forme pendant qu'un brouillard dense est observé pour les compositions riches en NaF. A la fin de l'électrolyse, le bain fondu devient de plus en plus clair et complètement transparent après 10 minutes.

Quand le brouillard déborde du creuset d'analyse il a tendance à couler au fond de la cellule car il est plus dense que le bain. Dans la lumière diffuse, il présente toujours une couleur grise uniforme. A partir de ces observations, les auteurs ont déduit que le brouillard était formé des fines particules métalliques. D'après les mesures de chronoampérométrie, en supposant que toutes les particules sont de l'aluminium, Haarberg et al [13] calculent leur taille par l'intégration des courbes de courant obtenues : les rayons obtenus sont entre 10-50  $\mu\text{m}$ . La nature de la cathode utilisée (acier, tungstène, graphite) n'a aucune influence sur la formation du brouillard [10-13,16].

Les mêmes expériences ont été faites avec d'autres métaux et il a été remarqué que le brouillard se forme uniquement si le point de fusion du métal est plus bas que la température de fusion du bain [13,16]. Cette observation a indiqué que la formation et le comportement du brouillard sont plutôt contrôlés par la convection et la diffusion que par la différence de densité.

Par l'analyse des vapeurs présentes au-dessus du bain NaF- $\text{AlF}_3$ -Al, Kvande [18-20] a déterminé la pression de vapeur totale en absence et en présence d'aluminium métal (Figure 1-5) par la méthode de transpiration et la méthode d'ébullition.

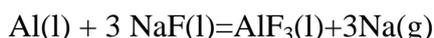


**Figure 1-5. Pression de vapeur dans le système NaF- $\text{AlF}_3$ -Al à 1027°C d'après Kvande [18-20]. I- pression totale en présence d'Al ; II- pression totale en absence d'Al ; III- pression partielle de l' $\text{AlF}_3$  ; IV- pression partielle de Na.**

Les espèces volatiles proposées au-dessus des bains NaF-AlF<sub>3</sub>-Al sont Na(g), Na<sub>2</sub>(g) et AlF(g). La pression de AlF a été calculée à partir des données thermodynamiques appliquées à la réaction :



La pression de sodium a été donnée ensuite par soustraction, conformément aux réactions :



Combinant les résultats expérimentaux des deux techniques, il démontre que les espèces volatiles avec du sodium sont composées principalement de sodium métallique et que Na<sub>2</sub>F, s'il existe, est en une faible quantité. Cette observation est soutenue aussi par des analyses chimiques, par spectrométrie de masse [21], par des analyses avec des traceurs radioactives <sup>24</sup>Na [22] et par les récentes données de spectroscopie Raman dans le cadre des travaux de thèse de F. Auguste [23] qui a démontré la présence de vapeurs de sodium au-dessus des bains cryolithiques en contact avec l'aluminium métal.

### 1.3.2 Dispersions métalliques

Dans les échantillons figés, Gerlach et al [24] et Chaudhuri [25] trouvent des particules d'aluminium métallique avec un diamètre de 1 à 15 µm. Dans les échantillons refroidis lentement, la taille des particules atteint jusqu'à 70 µm. Gerlach et al [24], à partir du calcul de la vitesse de précipitation de ces particules par la loi de Stokes\*, trouvent pour une gouttelette d'aluminium métallique un diamètre de 10 µm, une vitesse de 2·10<sup>-4</sup>·cm·s<sup>-1</sup>. Après avoir écarté l'hypothèse que ces particules étaient le résultat de la précipitation du métal dissout pendant la solidification, les auteurs ont conclu que ces particules se trouvaient sous la même forme dans le bain fondu.

Thonstadt et al [26] ont étudié la formation de dispersions par une agitation rapide du bain quand on introduit le métal en poudre. Dans les échantillons solidifiés, les particules solides trouvées ont un diamètre de 3 à 300 µm. Ils ont observé que les grosses particules ont tendance à se déposer au bas de la cuve et les petites particules voisines fusionnent. Autour de

---

\* Vitesse de chute (cm sec<sup>-1</sup>)  $V = (2gr^2)(d_1 - d_2) / 9\mu$ , où g = accélération due à la gravité (cm sec<sup>-2</sup>), r = rayon équivalent de la particule (cm), d<sub>1</sub> = densité de la particule (g cm<sup>-3</sup>), d<sub>2</sub> = densité du fluide (g cm<sup>-3</sup>), et μ = viscosité du fluide (dyne sec cm<sup>-2</sup>).

chaque particule métallique prédomine une couleur noire contrairement à la couleur grise de la masse de l'échantillon. Haarberg et al [13] observent aussi dans les bains cryolithe – alumine des gouttelettes ou des agglomérations de gouttelettes et estiment une taille moyenne de ~35-40  $\mu\text{m}$ .

Belyaev [27] et Balazs [28] par analyses aux rayons- $\gamma$  ont confirmé que le métal se trouve sous une forme métallique dans le mélange cryolithe–Al métal.

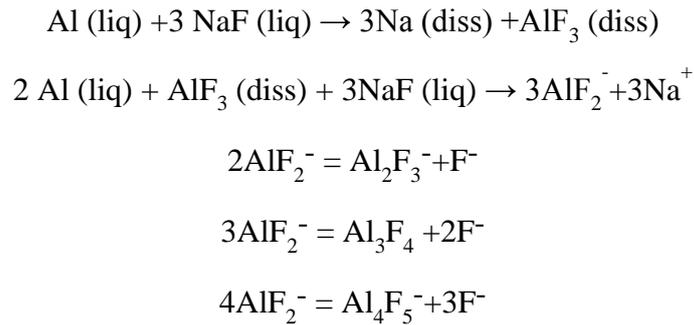
Pour déterminer la solubilité de l'Al métal dans un bain cryolithique deux méthodes sont utilisées en laboratoire :

- 1) l'analyse du métal dans les échantillons refroidis rapidement
- 2) la détermination de la perte de masse du métal

1) Dans la première méthode, l'échantillon analysé est prélevé dans la région du bain en contact avec l'Al métal. Après la solidification, le métal dissout sédimente sous forme de phases métalliques finement divisées. La quantité de métal qui se trouvait dans l'échantillon après son refroidissement rapide est évaluée par rapport au volume de gaz échappé après réaction de l'échantillon broyé avec HCl. Le volume de gaz échappé est déterminé volumétriquement. Utilisant différentes variantes de cette méthode, la solubilité de l'aluminium a été évaluée à environ 0.1% massique d'Aluminium [5, 29-33]. Les principales erreurs de cette méthode sont dues au fait qu'une partie du métal dissout peut être perdue pendant le refroidissement, ou sont liées au type d'échantillonnage.

2) La détermination de la perte de masse du métal est effectuée en pesant une pièce métallique avant et après son introduction dans un bain. En cas d'évaporation, les pertes sont données en fonction du temps et extrapolées au temps zéro. Avec cette méthode, les données sur la solubilité de l'aluminium dans les électrolytes à base de cryolithe peuvent varier de 0.1 à 2.8% massique d'Al [4,14, 24]. Dans cette méthode des erreurs considérables peuvent être dues à l'interaction du métal avec l'atmosphère du bain ou avec le matériel du creuset utilisé.

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, 5]. Dans cette direction, Odegard et al [31], utilisant les deux méthodes de détermination de la solubilité, proposent et analysent plusieurs modèles thermodynamiques pour la dissolution du métal. Ils concluent que le sodium est dissout dans l'électrolyte sous forme de sodium libre ( $\text{Na}$ ,  $\text{Na}^+ + e$ , ou  $\text{Na}_2^+$ ) pendant que l'aluminium dissout est présent sous forme d'espèces monovalentes  $\text{AlF}_2^-$ . Le modèle thermodynamique proposé serait:



En accord avec ce modèle, la concentration d'aluminium dissout (des espèces contenant d'Al et du Na) proposée est:

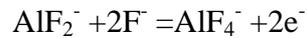
$$c_{\text{Al}} = c_{\text{Na(diss)}} + c_{\text{AlF}_2^-} + c_{\text{Al}_2\text{F}_3^-} + c_{\text{Al}_3\text{F}_4^-} + c_{\text{Al}_4\text{F}_5^-}$$

Pour déterminer séparément la quantité de sodium et d'aluminium solubilisés certains auteurs [29] ont traité les échantillons avec des réactifs spécifiques pour chaque métal. Les valeurs trouvées dans un mélange de rapport cryolithique  $RC=2.5$  sont d'environ 0.16% massique Na et d'environ 0.05% massique Al.

Par des courbes voltamétriques Saget et al.[34] ont montré que des espèces de l'aluminium monovalent sont oxydables électrochimiquement à différentes électrodes (platine, nickel, cuivre). L'obtention d'un palier limite de diffusion en fonction de la température et de la composition leur a permis de mesurer la solubilité propre de l'aluminium à 0.1% massique à 1015°C dans la cryolithe saturée en alumine ( $RC=2.3$ ). Pour une solubilité du même ordre de grandeur, plusieurs auteurs [35- 38] par des mesures de voltamétrie et par chronoampérométrie ont démontré que cette réaction d'oxydation est contrôlée par la diffusion. Dewing et Yoshida [35] ont trouvé que le métal dissout a un coefficient de diffusion de  $D_{\text{Al}} = 2.8 \pm 0.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pour un  $RC=2.3$  à 1000°C. Des valeurs similaires aussi élevées ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$ ) ont été rapportées par d'autres auteurs [4, 37, 38] qui sont d'un ordre de grandeur plus élevées que les valeurs attendues dans les sels fondus.

Des études de migration électrochimique du métal dissout dans les bains cryolithe–alumine à 1000°C [39] montrent que, au passage du courant, des espèces du type  $\text{AlF}_2^-$  se déplacent vers l'anode avec une vitesse proportionnelle au champ électrique appliqué. Leur mobilité a été déterminée à  $21 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1} / \text{V cm}^{-1}$  qui est encore une fois d'un ordre de grandeur plus élevée que les valeurs habituellement mesurées dans les sels fondus. Elle croit

fortement avec l'augmentation de la température et du RC. D'après les auteurs, l'oxydation anodique de l'aluminium dissout est exprimé par la réaction :



### 1.3.3 Solubilité du métal

Parmi les principaux facteurs qui influencent la solubilité du métal dans un bain cryolithique la composition joue un rôle important par son rapport cryolithique, le contenu en alumine et la nature des additifs ajoutés. Pour le domaine d'intérêt industriel (RC= 2 à 3), plusieurs auteurs [13, 31, 32, 36- 40] montrent que la solubilité totale du métal augmente avec l'augmentation du rapport cryolithique dans le bain. La solubilité est donnée entre 0.03 et 0.06% massique Al pour ce domaine. Ainsi, une augmentation de la teneur en  $\text{AlF}_3$  sera bénéfique pour réduire la solubilité totale du métal dans le bain.

L'effet de la quantité d'alumine sur la quantité totale de métal solubilisé est faible. Dans les bains avec un RC autour de 2.5 quand le contenu en alumine augmente de 2 à 10% massique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  il se produit une réduction de la solubilité totale du métal de 0.01% massique [13, 31, 32, 36, 40].

L'introduction d'additifs comme  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{MgF}_2$  diminue la solubilité d'Al et de Na dans les bains [13, 32, 36] pendant qu'un ajout de  $\text{NaCl}$  dans le bain a l'effet contraire [41]. Une équation empirique a été établie pour la concentration d'aluminium dans les bains de  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  avec ajouts de différents additifs [31]:

$$\log(c_{\text{Al}}) = 1.8251 - 0.5919/\text{RC} - 3.429 \cdot 10^3/T - 3.39 \cdot 10^{-3} \cdot c_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2.49 \cdot 10^{-2} \cdot c_{\text{LiF}} - 2.41 \cdot 10^{-2} \cdot c_{\text{MgF}_2} - 2.03 \cdot 10^{-2} \cdot c_{\text{CaF}_2}$$

où toutes les concentrations sont données en pourcentage massique et la température est en degrés Kelvin.

Un autre facteur qui influence la solubilité du métal est la température. A RC=3 la solubilité du métal augmente de 0.04 à 0.15% massique métal avec une augmentation de température de 970 à 1020°C suivant une courbe de type exponentielle d'après Wang et al. [32] contrairement à une variation de type linéaire enregistrée par certains auteurs [30, 31, 40].

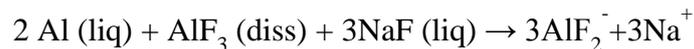
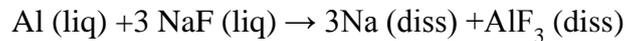
### 1.3.4 Conclusion

Un certain nombre de phénomènes ont été observés au cours de la dissolution de l'aluminium métallique dans les bains cryolithiques, principalement l'apparition d'un «brouillard» métallique au-dessus du bain et la dispersion de particules métalliques dans le bain solidifié. Ce brouillard dépend de la densité de courant appliqué et du rapport cryolithique. Il est formé de fines particules métalliques (de 10 à 50  $\mu\text{m}$ ) et n'est observé que si le point de fusion du métal est plus bas que la température de fusion du bain. Certains auteurs évoquent la présence de  $\text{Na}_2$ .

Les dispersions métalliques sont de tailles différentes selon la vitesse de refroidissement du bain : pour les échantillons figés, on parle d'un diamètre de 1 à 15  $\mu\text{m}$ , alors que dans les échantillons refroidis lentement, ce diamètre atteint jusqu'à 70  $\mu\text{m}$ .

La solubilité de l'aluminium métal dans les bains cryolithiques est faible et de l'ordre de 0.1% massique d'Aluminium. Elle augmente avec l'augmentation du rapport cryolithique et de la température. L'effet de la quantité d'alumine sur la quantité totale de métal solubilisé est faible. L'ajout d'additifs comme  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{MgF}_2$  diminue la solubilité du métal dans les bains alors que  $\text{NaCl}$  l'augmente.

D'après la plupart des études de solubilité, il est proposé la formation d'espèces contenant de l'aluminium et d'espèces contenant du sodium selon les réactions :



Il apparaît que la dissolution du métal revient à enrichir le bain en  $\text{AlF}_3$  avec un dégagement de sodium métallique.

## 1.4 APPROCHE STRUCTURALE DES BAINS CRYOLITHIQUES

L'interprétation des phénomènes observés lors de la dissolution de l'aluminium métal ne peut être donnée qu'avec une connaissance approfondie de la structure de ces systèmes tant à l'état liquide que solidifiés. Nous décrivons dans un premier temps les différents composés solides existant dans le système binaire NaF-AlF<sub>3</sub>, pour ensuite retracer les différentes études structurales des bains fondus par spectroscopie Raman et RMN.

### 1.4.1 Phases solides

Les phases solides stables du binaire NaF-AlF<sub>3</sub> sont : NaF, AlF<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (cryolithe), Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> (chiolite) [7] (Figure 1-4). Certains auteurs [5,42-45] mentionnent le composé NaAlF<sub>4</sub> existant en phase solide mais en réalité obtenu uniquement sous forme métastable, par trempe de la phase vapeur. En cas de refroidissement plus lent, il se forme un mélange de Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> et d'AlF<sub>3</sub>.

**NaF** a une structure cristalline appartenant au système cubique (*Fm-3m*) [46], similaire à l'halite (NaCl). Le sodium et le fluor sont tous les deux en coordinance 6 comme le montre la Figure 1-6. Son point de fusion est atteint à une température de 996°C [4].

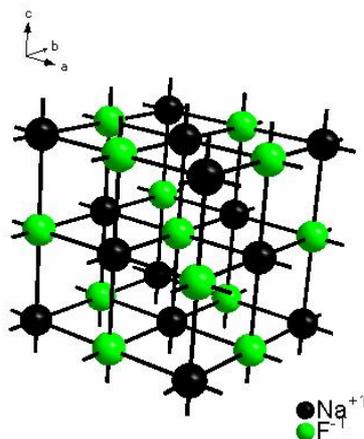


Figure 1-6. Structure de NaF [46].

Le composé **AlF<sub>3</sub>** a deux phases stables:  $\alpha$ - AlF<sub>3</sub> et  $\beta$ - AlF<sub>3</sub> et d'autres métastables :  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ - AlF<sub>3</sub> [47-51]. La phase  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub> a, à la température ambiante, une structure rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ , Figure 1-7,a) [47,48,51]. Sa structure est formée d'octaèdres [AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>] inclinés formant des chaînes en zigzag et liés entre eux par des atomes de fluor avec un angle de liaison Al-F-

Al égal à  $157.9^\circ$ . A  $460^\circ\text{C}$  [49], cette phase se transforme en  $\beta\text{-AlF}_3$  de structure cubique ( $Pm\text{-}3m$ , Figure 1-7,b) où les octaèdres sont aussi connectés par des atomes de Fluor; avec un angle de liaison Al-F-Al égal à  $180^\circ$ .

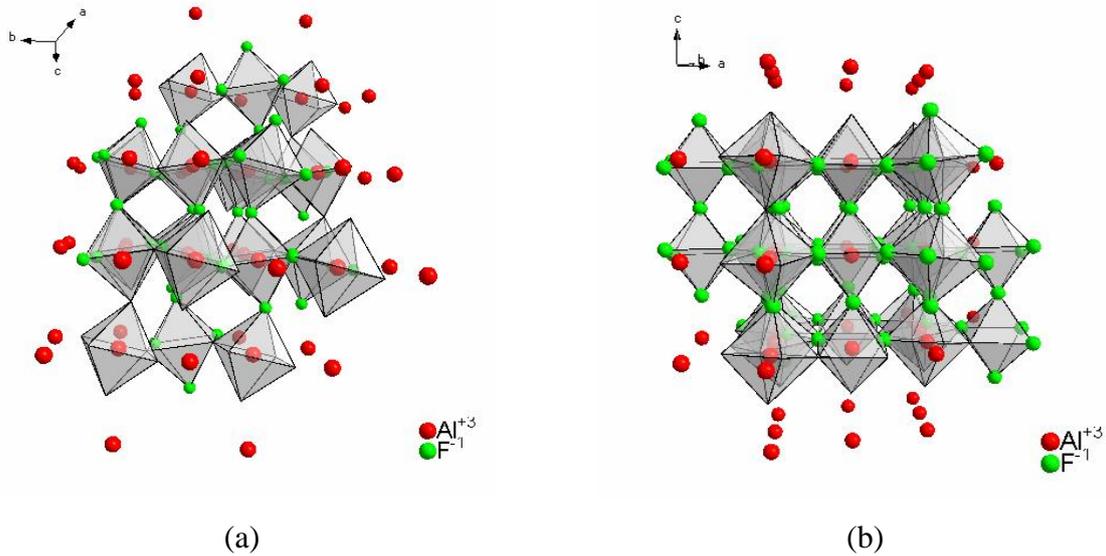


Figure 1-7. Structure de : (a)  $\alpha\text{-AlF}_3$ ; (b)  $\beta\text{-AlF}_3$  [51].

La cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) a une structure de type fluoroperovskite ( $\text{A}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{F}_3$ ) construite par l'alternance d'octaèdres  $[\text{AlF}_6^{3-}]$  et d'octaèdres  $[\text{NaF}_6^-]$  liés par leurs sommets. A température ambiante, la cryolithe présente une structure de type monoclinique ( $P2_1/n$ ) ( $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ ) [52]. Autour de  $550^\circ\text{C}$ , la cryolithe subit une transformation de phase de  $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  monoclinique ( $P2_1/n$ ) vers une structure type cubique ( $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  -  $Fm\text{-}3m$ ) [45, 53]. Dans la phase  $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  tous les octaèdres sont inclinés et les atomes de sodium interstitiels ont une coordinence de 8. Dans la phase  $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$  le sodium se trouve en coordinence 12. La cryolithe a une fusion congruente à  $1010^\circ\text{C}$ [5].

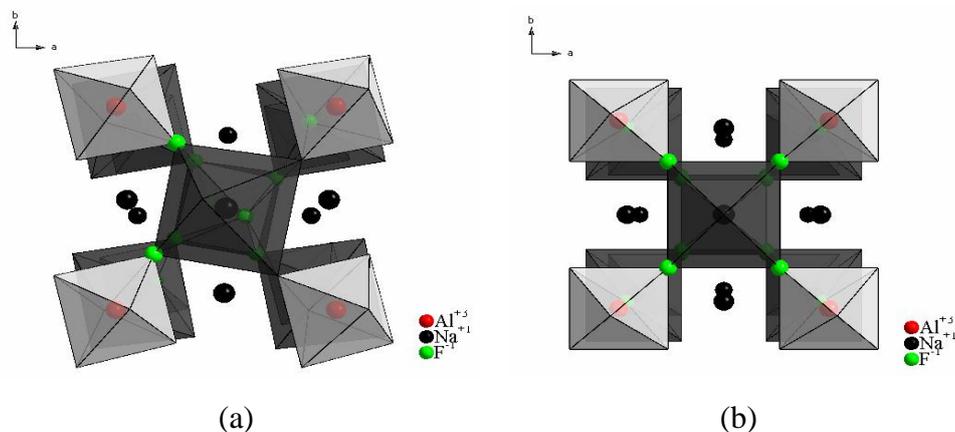


Figure 1-8. La structure de la cryolithe [54]: (a)  $\alpha\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ -monoclinique; (b)  $\beta\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ -orthorhombique (pseudo-cubique).

La chiolite ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) a une fusion incongruente à  $734^\circ\text{C}$ . Le solide formé lors de sa décomposition est la cryolithe. A température ambiante, la structure est de symétrie tétragonale ( $P4/mnc$ ) [50] formée de couches d'octaèdres  $[\text{AlF}_6^{3-}]$  (Figure 1-9) connectés par leurs sommets, alternant avec des couches d'octaèdres  $[\text{NaF}_6^{5-}]$  liés par leurs arêtes. Une partie des octaèdres  $[\text{AlF}_6^{3-}]$  (site notés Al#1) sont liés par des atomes de fluor pontants à quatre autres octaèdres  $[\text{AlF}_6^{3-}]$  ceux-ci ne partageant que deux sommets de F (site notés Al#2). La proportion entre atomes Al#1 et Al#2 est de 1:2. Des sodium en coordinance 8 (noté Na#1) localisés à l'intérieur des couches d'Al, sont liés à quatre octaèdres  $[\text{AlF}_6^{3-}]$ . Le site de sodium appartenant aux octaèdres  $[\text{NaF}_6^{5-}]$  liés par leurs arêtes est noté Na#2. La proportion de sites de Na (Na#1) en coordinance tétraédrique avec celles de coordinance octaédrique (Na#2) est de 1:4.

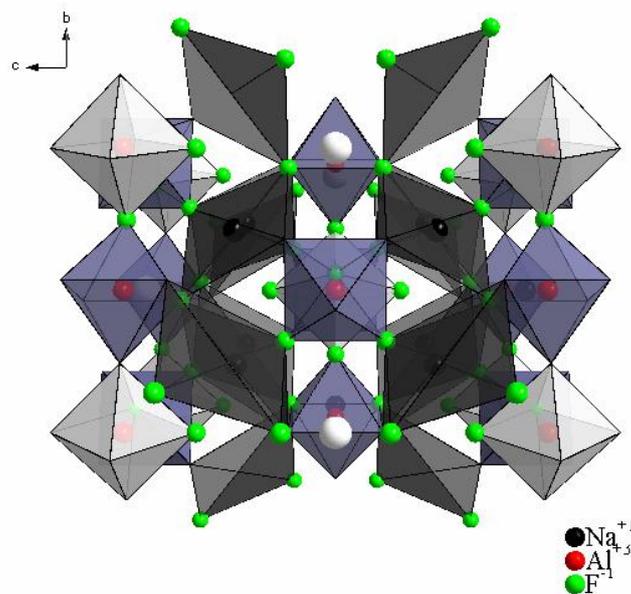
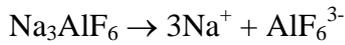


Figure 1-9 Structure de la chiolite [50].

#### 1.4.2 Phases fondues

La connaissance de la structure de ces bains en terme d'espèces anioniques est une des étapes incontournables à une meilleure compréhension de leurs propriétés. Mais, ces liquides sont corrosifs et agressifs envers de nombreux matériaux et leur étude expérimentale est souvent très délicate, de ce fait très peu développée.

Un premier schéma montrant comment la cryolithe se dissocie lors de la fusion et quelles sont les espèces chimiques présentes dans les bains cryolithiques a été proposé en 1924 par Arndt et al.[55] proposant une dissociation totale de la cryolithe en  $\text{Na}^+$  et  $\text{AlF}_6^{3-}$ :

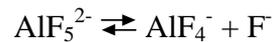


Ce schéma est maintenant unanimement reconnu mais la dissociation ultérieure de l'ion  $\text{AlF}_6^{3-}$  a été longtemps un sujet controversé. A ce sujet, en 1956, Grojtheim et al [56] introduit un nouveau modèle de dissociation pour l'ion  $\text{AlF}_6^{3-}$ :

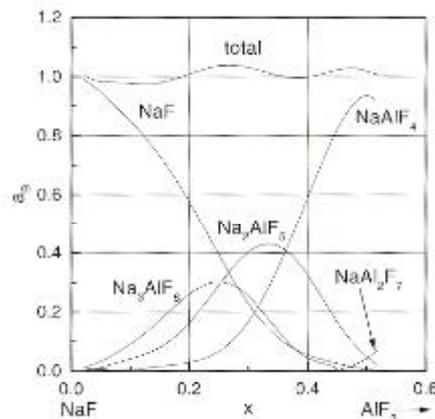


Ce modèle a été confirmé par des données de cryoscopie [57], de densité [58], de viscosité [59], de conductivité électrique [60], de potentiométrie [61] et de spectroscopie Raman [62, 63] jusque dans les années '80. La principale incertitude de ce modèle était toujours liée à la concentration des différents anions en fonction de la composition et de la température du bain.

In 1986, un nouveau schéma basé sur l'existence de l'espèce  $\text{AlF}_5^{2-}$  a été proposé par Dewing [64] à partir des données de modélisation thermodynamique.



En supposant que les activités sont égales aux fractions molaires, ils donnent en s'appuyant sur ce modèle, la variation des activités des différents complexes des bains fondus à 1020°C en fonction de la composition du binaire NaF- $\text{AlF}_3$  (Figure 1-10). La somme des activités est proche de l'unité ce qui indique un bon accord avec la réalité.



**Figure 1-10. Variation avec la composition des activités ( $a_B$ ) des différents complexes dans les bains fondus à 1020°C du binaire NaF- $\text{AlF}_3$  d'après Dewing [64]**

Xiang et Kvande [65] postulent également la présence d' $\text{AlF}_5^{2-}$  pour obtenir un bon accord entre les températures de liquidus mesurées et celles calculées grâce à ce modèle. Mais leurs quantités prédites d' $\text{AlF}_5^{2-}$  restent faibles par rapport à leur prédécesseur.

### Raman à Haute Température

Au vu des nouvelles propositions, Gilbert et Materne [66] analysent à nouveau par spectroscopie Raman les bains fondus du binaire  $\text{NaF-AlF}_3$  utilisant une cellule en graphite spécialement conçue pour l'étude de fluoroaluminates fondus [63] avec quatre ouvertures sans fenêtre. Dans le cas de la composition  $X_{\text{AlF}_3}^0 = 0.5$  le spectre Raman obtenu présente un pic principal intense et polarisé vers  $620 \text{ cm}^{-1}$  attribué à l'anion  $\text{AlF}_4^-$  tétraédrique. Cette assignation a été ultérieurement confirmée par différents auteurs [67-72]. Pour les compositions à faible teneur en  $\text{AlF}_3$  (Figure 1-11) les spectres Raman présentent un pic intense et polarisé vers  $555 \text{ cm}^{-1}$  qui fut originellement attribué à  $\text{AlF}_6^{3-}$  [62, 63]. Un examen minutieux de cette bande montre l'existence d'un épaulement vers  $515 \text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence d'un troisième complexe.

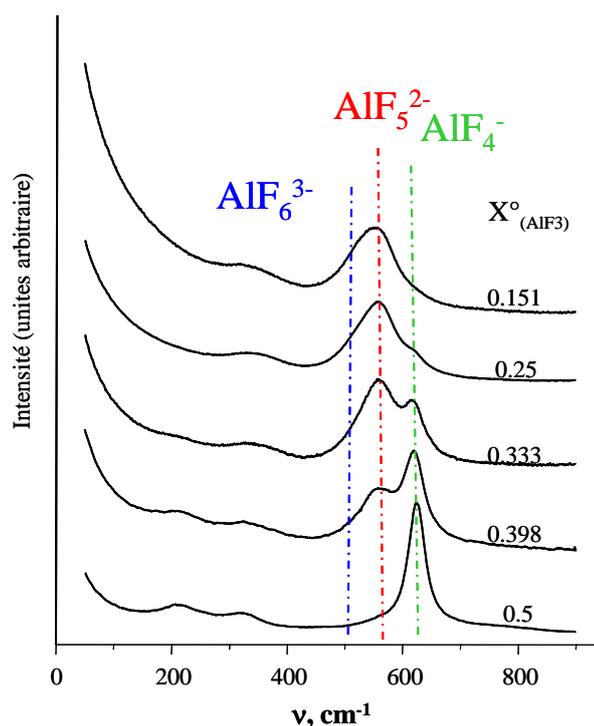


Figure 1-11. Spectres Raman Haute Température à  $1020^\circ\text{C}$  pour différentes compositions du binaire  $\text{NaF-AlF}_3$  d'après Gilbert et al. [66].

Attribuant la fréquence à  $515 \text{ cm}^{-1}$  à  $\text{AlF}_6^{3-}$  et celle vers  $560 \text{ cm}^{-1}$  à  $\text{AlF}_5^{2-}$  ils quantifient les espèces aluminofluorées présentes dans les bains, et calculent les constantes d'équilibre  $K_{\text{AlF}_6 \rightarrow \text{AlF}_5}$  et  $K_{\text{AlF}_5 \rightarrow \text{AlF}_4}$  des équations de ce modèle [71, 72]. Ces dernières varient en

fonction de la composition, preuve que le mélange n'est pas thermodynamiquement idéal. Ils déterminent les constantes d'équilibre à  $T=1020^{\circ}\text{C}$  [71],

$$K_{\text{AlF}_6 \rightarrow \text{AlF}_5} = 0.17 \cdot X_{\text{AlF}_3} + 0.006$$

$$K_{\text{AlF}_5 \rightarrow \text{AlF}_4} = 11.2 \cdot X_{\text{AlF}_3} + 0.4.$$

Nous reportons ci-dessous les courbes de distribution des espèces aluminofluorées publiées par ces auteurs (Figure 1-12) [66]. L'espèce  $\text{AlF}_6^{3-}$  est minoritaire sur l'ensemble du domaine de composition représenté, alors que l'espèce  $\text{AlF}_5^{2-}$  est majoritaire dans le domaine cryolithe – chiolite. Pour les compositions plus riches en NaF que la cryolithe, l'espèce  $\text{F}^-$  est prépondérante, alors que pour les compositions plus riches en  $\text{AlF}_3$  que la chiolite c'est l'espèce  $\text{AlF}_4^-$ .

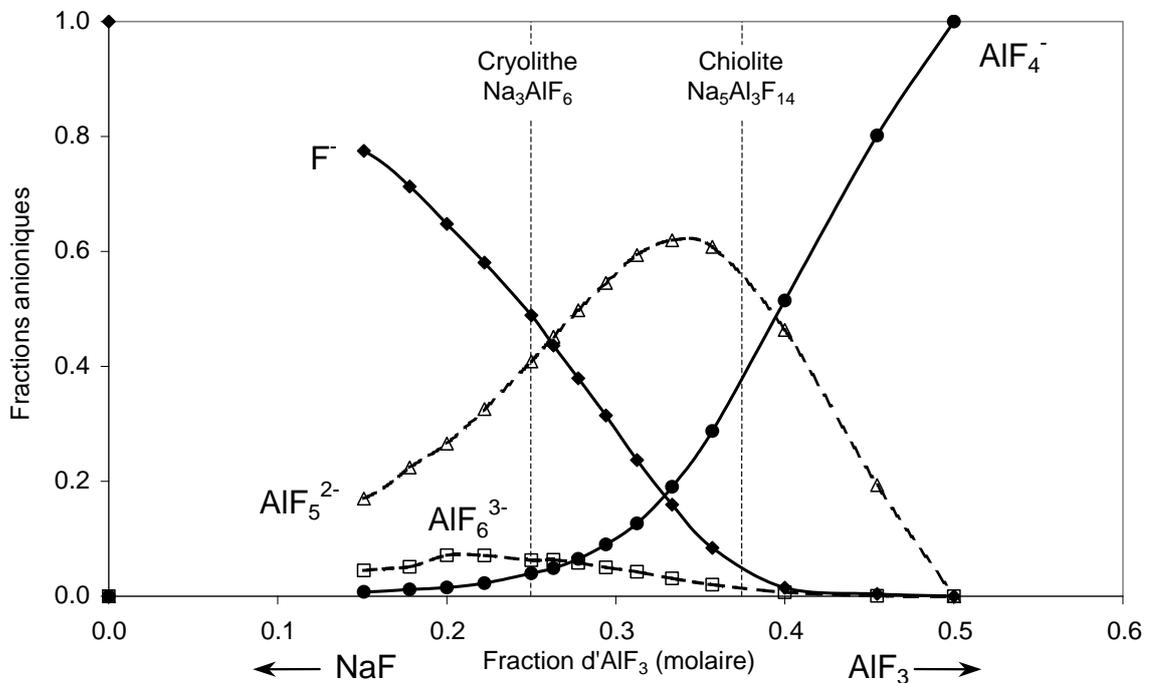


Figure 1-12. Courbes de distribution des différentes espèces présentes dans les bains de NaF- $\text{AlF}_3$  à  $1007^{\circ}\text{C}$  d'après Gilbert et al. [66]

### RMN à Haute Température

En 1995, Stebbins et al.[73] réalisent une première approche par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de  $^{27}\text{Al}$  à haute température sur quatre compositions du binaire NaF-  $\text{AlF}_3$  (cryolithe, chiolithe, eutectiques cryolithe-NaF, cryolithe-  $\text{AlF}_3$ ). Pour expliquer les valeurs des déplacements chimiques, ils concluent à la présence des espèces  $\text{AlF}_4^-$  et  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Ils soulignent les difficultés expérimentales, leurs manipulations se sont

déroulées sans tenir compte du caractère hygroscopique et volatil des mélanges et leur manque de référence sur les milieux aluminofluorés par RMN à haute température.

Des études plus approfondies sur ces milieux ont été réalisées ultérieurement par Vincent Lacassagne pendant son travail de thèse [74] au CRMHT d'Orléans dans le cadre d'une collaboration avec le groupe français Pechiney. Son objectif majeur a été de préciser la structure des bains cryolithiques à l'état fondu par RMN haute température. Il a utilisé le système de chauffage par laser CO<sub>2</sub> développé initialement au laboratoire [75-77] pour l'étude d'oxydes fondus, et l'a modifié afin de permettre l'observation de milieux fluorés dans des conditions opératoires stables. Le chauffage d'un bain cryolithique est assuré par un laser CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) de 120 W irradiant le fond d'un creuset en nitrure de bore qui contient l'échantillon. Le domaine de température s'étend de la température ambiante jusqu'à 1300°C. Un spectre RMN du bain fondu se présente sous forme d'un pic fin, de forme Lorentzienne indiquant que le système est en échange rapide à l'échelle des temps caractéristique de la technique (de l'ordre de  $10^{-9}$  s). Sa position donnée par le déplacement chimique ( $\delta$ ), est la moyenne de ceux de chacune des espèces présentes pondérées par leur abondance. Ainsi, la mesure des déplacements chimiques des trois noyaux informent sur leur environnement local moyen et permet de suivre l'évolution de la structure du liquide. Les évolutions des déplacements chimiques de <sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F et <sup>23</sup>Na en fonction de la teneur en AlF<sub>3</sub> à 1025° (sont reportées sur la Figure 1-13). Le déplacement chimique de <sup>27</sup>Al croît globalement avec la teneur en AlF<sub>3</sub> de 14 ppm (20% AlF<sub>3</sub>) à 20 ppm (25% AlF<sub>3</sub>). Il demeure quasiment constant pour les compositions comprises entre 25 et 40% d'AlF<sub>3</sub>, puis augmente jusqu'à 38 ppm pour la composition équimolaire NaAlF<sub>4</sub>. Pour <sup>23</sup>Na, l'évolution semble inversée, et le déplacement chimique décroît de 2.5 ppm à -17 ppm. L'évolution mesurée pour le fluor est en forme en cloche sur une gamme de déplacements chimiques comprise entre -228 et -190 ppm.

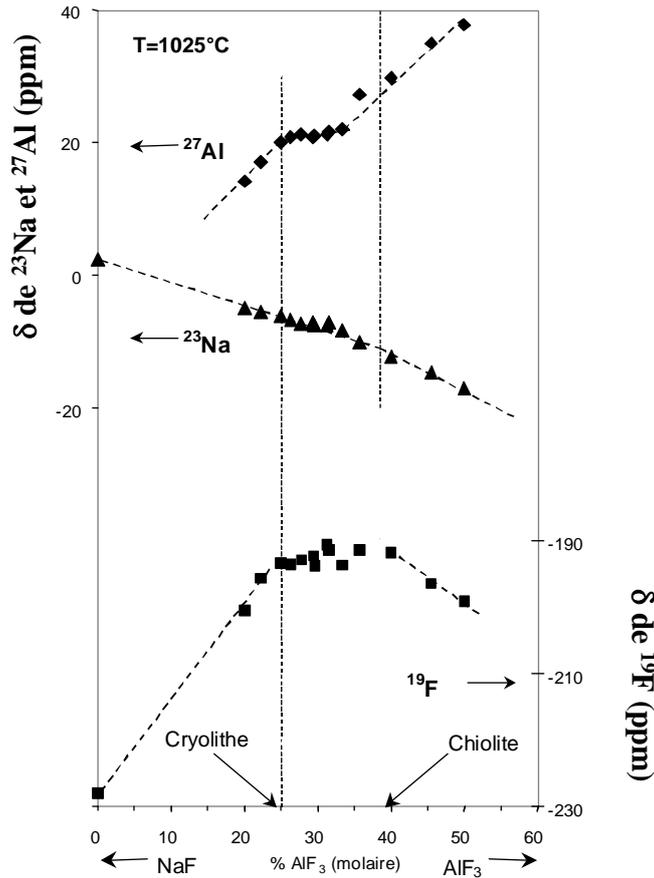


Figure 1-13. Déplacements chimiques de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{19}\text{F}$  pour différents mélanges NaF- $\text{AlF}_3$  fondus (thèse V.Lacassagne[74]).

Les déplacements chimiques mesurés ont été comparés aux valeurs calculées sur la base de l'existence des trois différents complexes  $\text{AlF}_x^{3-x}$  (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 [71] et des données thermodynamiques [78]. La proportion de chaque complexe est calculée à partir de l'expression :

$$\delta_{\text{Al}} = X_{\text{AlF}_6^{3-}}^{\text{Al}} \delta_{\text{VI}}^{\text{Al}} + X_{\text{AlF}_5^{2-}}^{\text{Al}} \delta_{\text{V}}^{\text{Al}} + X_{\text{AlF}_4^-}^{\text{Al}} \delta_{\text{IV}}^{\text{Al}}$$

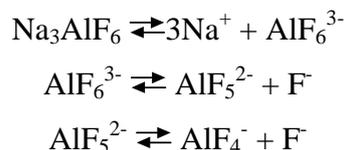
$X_{\text{AlF}_6^{3-}}^{\text{Al}}$  est la fraction atomique de l'espèce  $\text{AlF}_6^{3-}$  déterminée à partir par des fractions anioniques déduits des données Raman de Gilbert et al. [71]), et  $\delta_{\text{VI}}^{\text{Al}}$  est le déplacement chimique de  $^{27}\text{Al}$  mesuré pour cette espèce.

Connaissant les déplacements chimiques des différentes espèces, il a été possible de recalculer les valeurs des déplacements chimiques et de les comparer aux valeurs mesurées. L'accord est très bon et confirme la pertinence du modèle à trois espèces dans les bains.

## 1.5 CONCLUSION

La nature des espèces chimiques présentes dans les cuves d'électrolyse est toujours un sujet de recherche parce elles gouvernent le comportement des bains cryolithiques à haute température pour le procédé d'obtention de l'aluminium métal. De nombreux efforts ont portés sur une meilleure caractérisation structurale de ces milieux, mais les difficultés expérimentales liées à la manipulation des fluorures fondus limitent considérablement le nombre d'études.

Les études expérimentales par spectroscopie Raman combinées aux données de RMN à haute température ont permis de beaucoup progresser dans la connaissance des espèces aluminofluorées présentes dans les bains du binaire NaF-AlF<sub>3</sub>. Le modèle de dissociation de la cryolithe à haute température impliquant la présence de trois espèces anioniques AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup> et AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> et F<sup>-</sup> a été confirmé par ces deux techniques :



L'objectif de notre travail, a été de caractériser les modifications structurales liées aux interactions entre le métal et le bain en utilisant le même type de démarche. Nous avons combiné une approche *in situ* par RMN haute température afin de caractériser par l'évolution des spectres des différents noyaux du système, <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na et <sup>19</sup>F, l'influence du métal sur les espèces en présence dans les bains du système NaF- AlF<sub>3</sub>, et ce sur une large gamme de compositions s'étendant de 0 à 50 mol% d'AlF<sub>3</sub>.

Les compositions solidifiées à température ambiante sont ensuite caractérisées par différentes techniques : microscopie (Microscope Electronique à Balayage Environnemental), RMN MAS de <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na et <sup>19</sup>F et DRX afin de déterminer les phases en présence après refroidissement.

Nous avons complété cette étude par Analyse thermique (DSC) de différents mélanges du système afin de suivre en température l'influence de la présence de métal fondu, par l'observation et la comparaison des températures et enthalpies des transformations existant dans les systèmes avec et sans aluminium métal.

## 1.6 BIBLIOGRAPHIE

- [1] I.Grinberg, « *L'aluminium, un si léger métal* », Ed. Gallimard, France, (2003).
- [2] Site web de Alcoa (<http://www.alcoa.com>).
- [3] Site web de Pechiney-Alcan (<http://www.alcan.com>).
- [4] K.Grjotheim, C.Krohn, M.Malinovsky, K.Matiakovsky, J.Thonstadt, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process", 2<sup>nd</sup> ed., Ed. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, (1982).
- [5] J.Thonstadt, P.Fellner, G.M.Haarberg, J.Hives, H.Kvande, A.Sterten, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process", 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium -Verlag, Düsseldorf, Germany, (2001).
- [6] J.-L.Holm, B.-L.Holm, *Acta Chem.Scand.*, **27**, 1410, (1973).
- [7] A.Solheim, A.Sterten, *Proceedings of Ninth International Symposium on Light Metals Production*, Edited by J.Thonstad, NTNU, Trondheim, Norway, 225, (1997).
- [8] W.E. Haupin, R.S. Danchik, J.F. Luffy, *Light Metals*, 159, (1976).
- [9] Q.Zhuxian, F.Liman, K.Grojtheim, H.Kvande, *J. App. Electrochem.*, **17**, 707 (1987).
- [10] G.M.Haarberg, L. Støen, T.Støre, J.Thonstadt, *Proceedings of VII Al Symposium*, September 25-27, Donovaly, Slovakia, p.79-83, (1995).
- [11] G.M.Haarberg, T.Støre, J.Thonstadt, S.Pietrzyk, A.Silny, *Proceedings of X Al Symposium*, September 21-23, Stara Lesna, Slovakia, (1999).
- [12] W.E. Haupin, *Light Metals*, 395, (1999).
- [13] G.M.Haarberg, J.Thonstadt, S.Pietrzyk, J.J.Egan *Light Metals*, 1083 (2002).
- [14] A.I.Zhurin, *Legkie Metally*, **5**, [6], 27 (1937).
- [15] A.Vajna, *Bull.Soc.France Electriciens*, **14**, 93 (1952).
- [16] G.M.Haarberg, S.R.Johansen, J.Melaas, R.Tunold, *Proceedings of VII Int. Symposium Molten Salts*, vol.**90**, [17], 449, (1990).
- [17] T.G.Pearson, J.Waddington, *J.Discuss. Faraday Soc.***1**, 307 (1947).
- [18] H.Kvande, *Light Metals*, 171 (1980).
- [19] H.Kvande, *High Temp.-High Press.*, **14**, 245 (1982).
- [20] H.Kvande, *High Temp.-High Press.*, **15**, 51 (1983).
- [21] J.J.Stokes, W.B.Franck, *Extractive Metallurgy of Aluminium*, Vol.2, Ed. Interscience, New York, 3, (1963).
- [22] K.Grjotheim, *Alluminio*, **22**, 679, (1953).

- [23] 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).
- [24] J. Gerlach, W. Schmidt, H. Schmitt, *Erzmetall*, **20**, 111 (1967).
- [25] K. B. Chaudhuri, *J. Electrochem. Soc.*, **20** Issue 3, 381 (1973).
- [26] J. Thonstad, S. Rolseth, *Molten Salts, Proceedings of The Electrochemical Society*, May, 393, (1976).
- [27] A. I. Belayev, *Tsvetnii Metal*, **4** (4), 40 (1961).
- [28] E. Balazs, *Proceedings Hung. Research Inst. Non-Ferrous Metals*, 203 (1968).
- [29] W. E. Haupin, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 232, (1960).
- [30] J. Thonstad, *Can. J. Chem*, **43**, 3429, (1965).
- [31] R. Odegard, A. Sterten, J. Thonstadt, *Light Metals*, 389 (1987).
- [32] X. Wang, R. D. Peterson, E. N. Richards, *Light Metals*, 323 (1991).
- [33] J. Thonstadt, S. Rolseth, J. Rodseth, O. Lund, J. Tonheim, V. Danielik, P. Fellner, J. Hives *Light Metals*, 441, (2001).
- [34] J. P. Saget, V. Pichon, J. Badoz-Lambling, *Electrochimica Acta*, **20**, Issue.11, 825 (1975).
- [35] E. W. Dewing and K. Yoshida, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **15** (4), 299 (1976).
- [36] M. M. Vetyukov, V. B. Vinokurov, *Non ferrous metals*, **47** No.6, 40 (1974).
- [37] R. Odegard, *Electrochimica Acta*, **33** (4), 527 (1988).
- [38] E. Y. L. Sum, M. Skylas-Kazacos, *Electrochimica Acta*, **36** (1), 31 (1991).
- [39] J. Thonstadt, R. Oblakowski, *Electrochimica Acta*, **25**, Issue.2, 223 (1980).
- [40] K. Yoshida, E. W. Dewing, *Metallurgical Transactions*, 3, 1817, (1972).
- [41] O. P. Bersimenko, M. M. Vetyukov, *Sov. J. Non-Ferrous Met.* **8** (5), 71 (1967).
- [42] E. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2041 (1954).
- [43] G. Garton, B. M. Wanklyn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2461 (1965).
- [44] M. Bruno, O. Herstad, J. L. Holm, *Acta Chem. Scand.*, **52**, 1399 (1998).
- [45] M. Bruno, O. Herstad, J. L. Holm, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **56**, 51, (1999).
- [46] P. Cortona, *Physical Review B*, **46**, (4), 2008 (1992).
- [47] J. Ravez, A. Mogus-Milankovic, J. P. Chaminade, P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin*, **19** (10), 1311, (1984).
- [48] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, J. L. Fourquet, M. Leblanc, R. J. Burriel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 5663, (1990).
- [49] A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. De Pape, H. Duroy, J. L. Fourquet, *J. Solid State Chemistry*, **77** (1), 96 (1998).

- [50] C.Jacobini, A.Leble, J.J.Rousseau, *J.of Solid State Chemistry*, **36**, 297 (1981).
- [51] P.J.Chupas, M.F.Ciraolo, J.C.Hanson, C.P.Grey, *J.Am.Chem.Soc.*, **123**, 1694 (2001).
- [52] F.C.Hawthorne, R.B.Ferguson, *Canadian Mineralogist*, **13**, 377, (1975).
- [53] E.G. Steward, H.P.Rooksby, *Acta Crystallogr.*, **6**, 49, (1953).
- [54] H.Yang, S.Ghose, D.Hatch, *Phys.Chem. Minerals*, **19**, 528, (1993).
- [55] K.Arndt, W. Kalass, *Z. Electrochem.*, **30**,12 (1924).
- [56] K.Grjotheim, "Contribution to the theory of the Aluminium Electrolysis", Trondheim, (1956).
- [57] M.Rollin, M.Rey, *Bull. Soc.Chim.de France*, **9**, 2785 (1966).
- [58] W.B.Franck, P.A.Foster, *J. Phys.Chem*, **64**, 95 (1960).
- [59] K.Torklep, H.Oye, *Light Metals*, 373 (1979).
- [60] W.B.Franck, P.A.Foster, *J. Phys.Chem*, **64**, 310 (1960).
- [61] A.Sterten, I.Maeland, *Acta Chem Scand.*, **A39**, 241 (1985).
- [62] B.Gilbert, G.Mamantov, G.Begun, *Inorg.Nucl.Chem.Letters*, **10**, 1123 (1974).
- [63] B.Gilbert, G.Mamantov, G.Begun, *J.Chem. Phys.* **62**, 950, (1975).
- [64] E.W.Dewing, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Molten Salts*, Ed.The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ., **86-1**, 262 , (1986).
- [65] N.F. Xiang, H.Kvande, *Acta Chem. Scand.*, **A40**, 622, (1986).
- [66] B.Gilbert, T.Materne, *Appl.Spectrosc.*, **44**, 299 (1990).
- [67] E.Tixon, E.Robert, B.Gilbert, *Appl.Spectrosc.*, **48**, 1477 (1993).
- [68] M.H.Brooker, J.Johnson, A.Shabana, J.Wang, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Symposium on Molten Salts*, Ed.The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ., **94-13**, 235 , (1994).
- [69] M.H.Brooker, *Proceedings of the International H.A.Oye Symposium*, Ed. NTNU, Trodheim, Norway, 431, (1995).
- [70] B.Gilbert, E.Robert, E.Tixon, J.E.Olsen, T.Ostvold, *Light Metals*, 181, (1995).
- [71] B.Gilbert, E.Robert, E.Tixon, J.E.Olsen, T.Ostvold, *Inorg.Chem.* **35**, 4198 (1996).
- [72] E.Robert, J.E.Olsen, B.Gilbert, T.Ostvold, *Acta Chem. Scand.* **51**, 379, (1997).
- [73] J.F.Stebbins, I.Farnan, N.Dando, S.Y.Tzeng, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**, 3028, (1995).
- [74] V.Lacassagne, « *Approche structurale par Résonance Magnétique multi nucléaire des milieux fondus cryolithe- alumine* », thèse de doctorat, Université de Orléans, (1998).
- [75] F. Taulelle, J.-P. Coutures, D. Massiot, J.-P. Rifflet, *Bull. Magn. Reson.*, **11**, 1989, pp 318-320.
- [76] D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J.-P. Coutures, *Solid State Ion.*, **37**, 1990, pp 223-229.

[77] L. Bonafous, B. Ollivier, Y. Auger, H. Chaudret, C. Bessada, D. Massiot, I. Farnan, J.-P. Coutures, *J. Chim. Phys.*, 92, 1995, pp 1867-1870.

[78] P.A.Foster, W.B.Franck, *J.Electrochem.Soc.*, **107**, 997, (1960).

# **CHAPITRE II**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



## 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 2.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Deux types d'échantillons ont été étudiés dans ce travail : des compositions du système NaF-AlF<sub>3</sub> et les mêmes compositions auxquelles a été ajouté un morceau d'Aluminium métallique. Les compositions choisies pour l'analyse sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Technique	AlF <sub>3</sub> , (%mol)																		
RMN HT	0	5	10	14	15	18	20	23	25	28	30	33	35	37.5	40	43	45	46	50
DSC	0	25	37.5	40															

Les échantillons ont été préparés à partir d'AlF<sub>3</sub> (Inland 99,9%, bi-sublimé à 1000°C) et de NaF (Aldrich 99,99%). Pour la composition de 25%mol AlF<sub>3</sub> nous avons utilisé de la cryolithe naturelle d'Ivigtut. Le métal utilisé est de l'aluminium ultra pur (4N) fourni par Pechiney-Alcan.

Pour éviter toute oxydation et pollution, les échantillons sont préparés et mis dans les creusets spécialement conçus pour la RMN et le DSC dans une boîte à gants sous argon où la teneur en eau n'excède pas 2 ppm.

Les échantillons pour l'analyse RMN à haute température sont préparés à partir de 70 mg de mélanges auxquels on ajoute un morceau d'aluminium métal de 2.5 à 3 mg.

A l'issue de l'expérience de RMN à Haute Température les creusets sont ouverts à l'air et l'échantillon récupéré pour être analysé par Microscopie Electronique à Balayage Environnemental. Les échantillons sont ensuite broyés et analysés par RMN MAS et DRX à température ambiante.

Pour les expériences de DSC, les creusets sont remplis avec 170 mg de mélange et un morceau de métal de masse comprise entre 4.5et 5 mg.

## 2.2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

### 2.2.1 Rappels de RMN

La *Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)* permet d'obtenir des informations à l'échelle atomique en manipulant les spins nucléaires avec l'aide de champs magnétiques intenses.

Les spins nucléaires proviennent des particules élémentaires (neutrons, protons) qui constituent les noyaux atomiques. Les noyaux ayant un nombre de nucléons et/ou un nombre de protons impairs présentent une rotation autour de leur axe « nord-sud » appelé « spin ». Ces particules sont animées d'un mouvement de rotation sur elles-mêmes avec un moment cinétique de spin  $\vec{I}$ , ce qui engendre un moment magnétique  $\vec{\mu}$  :  $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau et  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$  est la constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s)).

Pour un noyau de spin  $I$ , il existe  $(2I+1)$  états d'énergie définis chacun par un nombre magnétique  $m$  tel que  $-I \leq m \leq I$ , en variant d'une unité.

En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique a une orientation quelconque et tous les niveaux d'énergie sont dégénérés. L'application d'un champ magnétique externe statique  $\vec{B}_0$  provoque l'orientation préférentielle du moment magnétique, parallèle ou antiparallèle au champ  $\vec{B}_0$ , ce qui induit des états plus ou moins stables. Il y a levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, c'est l'effet Zeeman.

L'écart d'énergie entre les niveaux est de  $\Delta E = |\gamma \hbar B_0| = h\nu$ . Il est alors possible d'induire  $2I$  transitions  $\langle m-1 \leftrightarrow m \rangle$  entre ces niveaux, si le système est soumis à une radiation électronique  $B_1$  de fréquence  $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ , correspondant à la fréquence de résonance ou fréquence de Larmor du noyau considéré.

Dans le Tableau 2.2-1 sont rapportées les valeurs de  $\gamma$  pour les noyaux utilisés dans cette étude et les valeurs des fréquences de Larmor correspondantes pour un champ magnétique de 9.4 T.

Noyau		Abondance naturelle	Rapport gyromagnétique	Spin	Fréquence Larmor à B <sub>0</sub> =9.4T
Symbole	A	(%)	$\gamma, 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	I	$\nu_0, \text{ MHz}$
F	19	100	25.16	1/2	376.5
Na	23	100	7.08	3/2	105.8
Al	27	100	6.97	5/2	104.3

Tableau 2.2-1. Caractéristiques RMN des noyaux étudiés

### 2.2.2 Principales interactions

Si le système est soumis à une radiation électronique B<sub>1</sub> il est possible d'induire des transitions RMN entre les niveaux d'énergie du spin nucléaire. Ces interactions qui ne dépendent que des champs externes et ne donnent pas d'informations sur le matériau sont les *interactions externes (RF)*.

Les informations sur un noyau au niveau de l'échelle atomique sont contenues par ses interactions avec son environnement : on les appelle *les interactions internes*. La condition de résonance est très légèrement modifiée suivant la nature de son environnement chimique pour chaque type de noyau observé. On parlera ainsi de perturbation de l'interaction dominante du fort champ magnétique principal (*interaction Zeeman*). Dans les solides isolants diamagnétiques, on peut distinguer quatre principaux types de perturbations ou d'interactions qui diffèrent par leurs caractéristiques physiques et par leurs intensités : déplacement chimique, dipolaire, couplages scalaire et quadripolaire. Ces interactions sont toutes anisotropes, c'est-à-dire que leurs effets dépendent de l'orientation du motif structural dans le champ principal B<sub>0</sub>.

L'interaction *de déplacement chimique* traduit l'écrantage du champ magnétique principal par les électrons de liaison, elle est donc liée à la nature et à la géométrie de la sphère de coordinance du noyau observé : nombre et nature des premiers voisins, angles et distances de liaisons. Cette interaction provoque le déplacement de la raie de résonance et elle est proportionnelle au champ principal appliqué :

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma)$$

où  $\sigma$  est le tenseur d'écrantage On peut l'exprimer indépendamment de B<sub>0</sub> en partie par million (ppm) de la fréquence de résonance d'un produit de référence ( $\nu_{\text{ref}}$ ) (Ex : solution aqueuse de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1M pour <sup>27</sup>Al):

$$\delta_{(ppm)} = \left[ \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \right] \times 10^6$$

où  $\nu$  est la fréquence de résonance mesurée expérimentalement. Cette interaction possède une contribution isotrope et une anisotrope.

L'interaction **dipolaire** décrit 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. Les interactions dipolaires sont soit *homonucléaires* (entre noyaux de même nature) soit *hétéronucléaires* (entre noyaux de natures différentes). L'effet de cette interaction sur les spectres est d'élargir les raies.

L'interaction **de couplage scalaire (ou couplage J)** traduit le couplage avec un noyau voisin porteur d'un spin nucléaire via les électrons de liaison. Elle est la plus faible entre toutes les interactions, mais elle permet de faire la part entre la proximité spatiale et la connectivité par liaison chimique.

L'interaction **quadripolaire** n'apparaît que pour les noyaux de moments quadripolaires non nuls, porteurs de spins nucléaires supérieurs à 1/2. Elle traduit l'interaction entre le moment quadripolaire nucléaire,  $eQ$ , et le gradient de champ électrique à la position du noyau observé (Tableau 2.2-1). Cette interaction dépend du tenseur de gradient de champ électrique  $V$  et son paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  caractérise l'écart de symétrie du gradient de champ électrique par rapport à la symétrie cylindrique et prend des valeurs comprises entre 0 et 1.

On définit une constante de couplage quadripolaire  $C_Q$ :

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} = \frac{e Q V_{zz}}{h} \quad \text{où } e \text{ est la}$$

charge de l'électron ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C) ou la fréquence correspondante  $\nu_Q$ :

$$\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}$$

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 matériaux contenant des électrons de conduction, ceux-ci peuvent fortement interagir avec le spin nucléaire via une interaction de contact qui produit un changement de la raie de résonance appelée **déplacement de Knight** (angl. *Knight shift*)[79]. Cette interaction donne d'importantes informations sur la nature de la densité d'états de Fermi.

Ces interactions ainsi que leurs ordres de grandeurs sont présentées dans le Tableau 2.2-2.

Interaction	Origine physique	Intensité (Hz)
RF	Interaction avec le champ radiofréquence	$10^3$ - $10^5$
Zeeman	Interaction avec le champ magnétique principal	$10^7$ - $10^9$
Déplacement chimique	Ecrantage du champ magnétique principal par les électrons	$10^2$ - $10^5$
Dipolaire	Interaction entre spins voisins 'spatialement'	$10^3$ - $10^4$
Couplage scalaire (J)	Interaction entre spins nucléaires liés chimiquement	$1$ - $10^3$
Quadripolaire	Interaction du moment quadripolaire nucléaire avec le gradient de champ électrique ( $I > 1/2$ )	$10^3$ - $10^7$
Déplacement Knight	Interaction avec les électrons de conduction via une interaction de contact	$10^2$ - $10^5$

Tableau 2.2-2. Interactions rencontrées en RMN du solide [80]

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 (Figure 2-1), l'orientation des cristallites est aléatoire. Ainsi les spectres statiques de poudre résultant sont composés de raies larges correspondant à la somme de toutes les raies traduisant l'ensemble des orientations possibles.

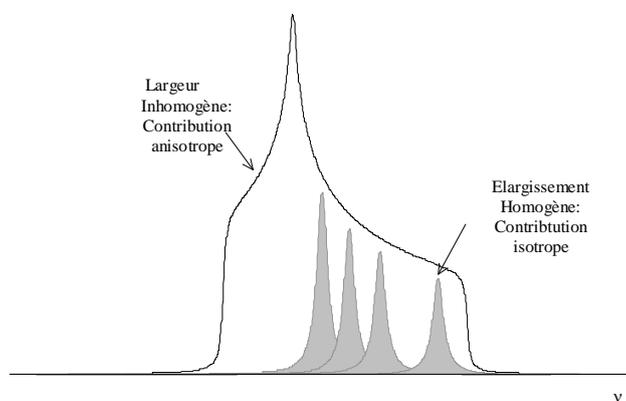


Figure 2-1. Spectre de poudre théorique pour un spin  $1/2$

Dans un milieu fondu (Figure 2-2), l'ensemble des interactions avec les plus proches voisins est moyenné par les mouvements rapides des atomes ainsi il n'y aura plus de forme spécifique liée aux interactions quadripolaires du second ordre ou d'élargissement dipolaire et on obtient des raies fines.

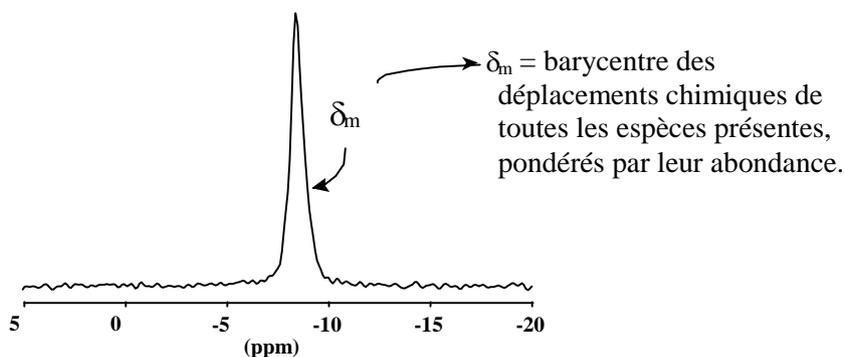


Figure 2-2. Spectre d'un milieu fondu

### 2.2.3 Acquisition du signal

Les étapes principales de l'acquisition du signal RMN pour une impulsion simple, sont représentées par la Figure 2-3. Au départ, tous les spins sont alignés suivant le champ principal  $\vec{B}_0$ , ce qui correspond à une aimantation macroscopique maximale orientée selon l'axe Z (la période de l'**Equilibre**). On excite le système de spins en appliquant un champ magnétique radiofréquence  $\vec{B}_1$ , perpendiculaire au champ principal  $\vec{B}_0$  ( la période de l'**Excitation**). Cette impulsion se fait à une fréquence de résonance proche de celle du noyau observé pendant un temps d'impulsion très court (de 0,5 à 50  $\mu\text{s}$ ). Après l'impulsion radiofréquence, un temps d'attente avant l'acquisition du signal (temps mort  $\sim 8$  à 10  $\mu\text{s}$ ), est nécessaire pour supprimer la traînée d'impulsion et permettre à l'électronique de basculer du mode d'émission au mode de réception. En effet, l'intensité de la fin d'impulsion, de l'ordre d'une centaine de Volts, est très supérieure à celle du signal RMN détecté, qui n'est que d'une dizaine de  $\mu\text{V}$ . L'aimantation nucléaire bascule d'un angle proportionnel à l'intensité de  $\vec{B}_1$  et au temps d'impulsion. A la fin de l'excitation, l'aimantation revient à sa position d'équilibre par un mouvement de précession autour de  $\vec{B}_0$  : c'est ce signal de précession libre (FID: Free Induction Decay) qui est la mesure RMN. Le spectre s'obtient par transformée de Fourier de ce signal (la période de l'**Acquisition**).

Dans une expérience réelle, la séquence RMN est répétée un grand nombre de fois pour améliorer le rapport signal/bruit par la sommation des FIDs. Le délais de recyclage de la séquence RMN dépend du temps de relaxation du noyau et du temps d'impulsion.

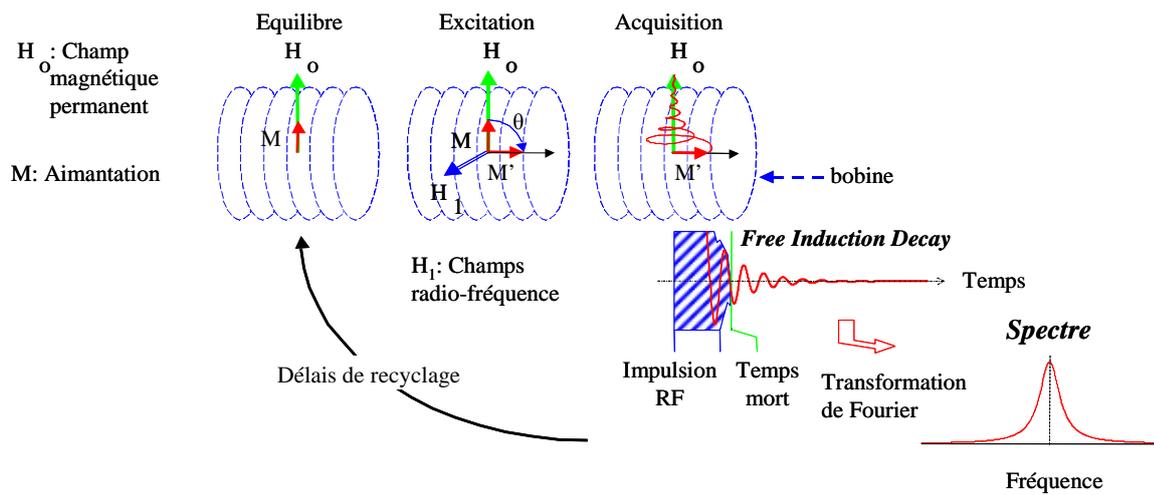


Figure 2-3. Description schématique d'une expérience RMN à une impulsion

## 2.2.4 RMN à haute température

### Principe

Dans les milieux fondus, les différentes espèces existant dans le bain sont en « échange rapide » à l'échelle de temps de la RMN. 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). Dans le cas général de la présence d'espèces  $A_i$  ( $F^-$ ,  $AlF_4^-$ ,  $AlF_5^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$  par ex.) avec des fractions atomiques  $X_{A_i}^N$  d'atome N ( $^{19}F$  par ex.) dans  $A_i$ , le déplacement chimique du noyau N peut s'écrire

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

où  $\delta^N(A_i)$  est le déplacement chimique du noyau N dans l'espèce  $A_i$

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

Nous avons reporté sur la Figure 2-4, les spectres obtenus dans la chiolite fondue, pour les trois noyaux  $^{27}Al$ ,  $^{19}F$  et  $^{23}Na$ .

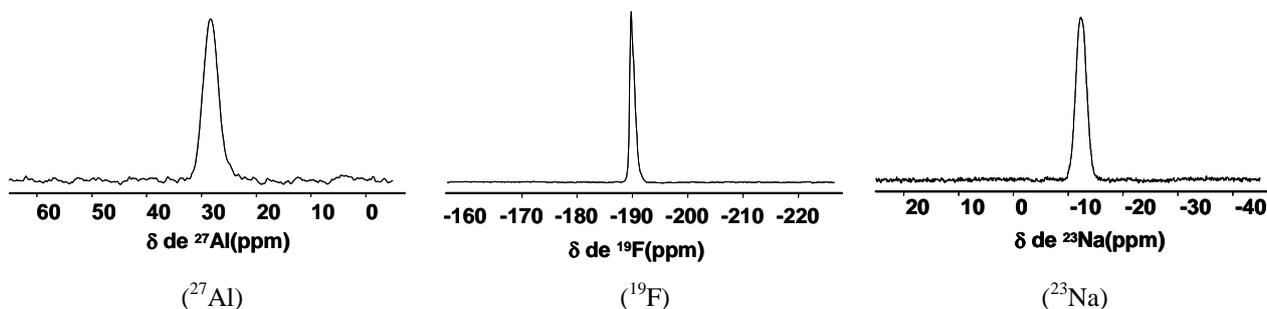


Figure 2-4. Spectres RMN de  $^{27}Al$ ,  $^{23}Na$  et  $^{19}F$  dans la chiolite ( $Na_5Al_3F_{14}$ ) fondue à  $890^\circ C$

La position des pics RMN correspondrait ainsi à une distribution des espèces anioniques en présence :  $F^-$ ,  $AlF_6^{3-}$ ,  $AlF_5^{2-}$  et  $AlF_4^-$  de 5, 1, 55 et 39 % respectivement. La détermination de ces proportions ne peut se faire, pour ce nombre élevé d'espèces complexes que par la combinaison des données RMN obtenues pour les 3 noyaux avec les valeurs déduites des spectres Raman.

## Montage expérimental à Haute Température

Les milieux fluorés sont très difficilement manipulables du fait de leur nature hygroscopique et leur forte action corrosive envers de nombreux matériaux. Leur étude nécessite aussi des températures de travail élevées, ce qui rend encore plus difficile leur analyse expérimentale. L'étude structurale par RMN à haute température a été faite avec le montage développé dans notre laboratoire et utilisé par V.Lacassagne dans sa thèse [75- 87] dont le schéma est présenté ci-dessous ( Figure 2-5) :

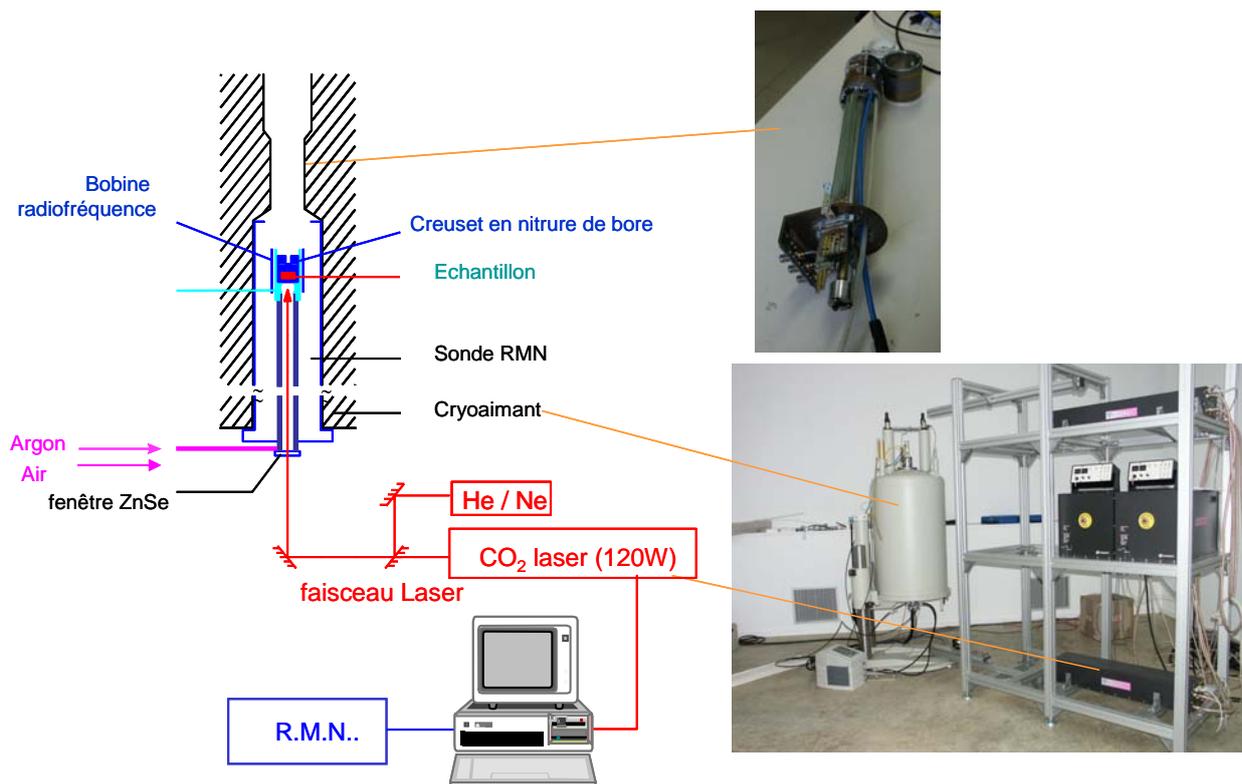


Figure 2-5. Montage Expérimental Haute Température par chauffage Laser

Le dispositif utilisé associe une sonde spécialement modifiée pour soutenir un creuset en nitrure de bore, à un laser CO<sub>2</sub> de puissance, comme source de chauffage, irradiant le fond du creuset. Le spectromètre utilisé est un spectromètre Bruker DSX 400 correspondant à un champ magnétique de 9,4T. Dans la sonde, la bobine radiofréquence (émetteur-récepteur de la sonde R.M.N.) en cuivre est protégée des hautes températures par un manchon en zircone stabilisée à l'yttrium. La technique de chauffage par laser permet d'atteindre des températures élevées (jusqu'à 1400°C) très rapidement (la stabilité thermique du creuset est atteinte en moins de 5 minutes) avec une faible puissance thermique (laser de 120W,  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ). L'échantillon est contenu dans un creuset en nitrure de bore de haute pureté (NB AX05, Carborundum) (Figure 2-6) (diamètre extérieur 9 mm, hauteur 14 mm) dont l'étanchéité est

assurée par un bouchon à vis. Le creuset est protégé de toute oxydation par une circulation d'argon assurant la stabilité du nitrure de bore pour les températures supérieures à 800°C.

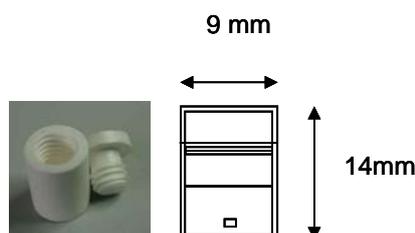


Figure 2-6. Creuset RMN Haute température en nitrure de bore

Une circulation d'un courant d'air à température ambiante protège les caractéristiques électriques de la bobine radiofréquence et des composants électroniques au cours des enregistrements. La puissance laser est pilotée par ordinateur et est reliée à la température de l'échantillon par une relation linéaire obtenue par étalonnage dans l'aimant, avec des conditions opératoires identiques à celles utilisées lors des expériences. La température est enregistrée en fonction de la puissance laser à l'aide d'un thermocouple placé dans le creuset rempli de poudre de BN. Le graphe (Figure 2-7) représente l'étalonnage du laser au chauffage et au refroidissement avec un thermocouple de type K (chromel/alumel).

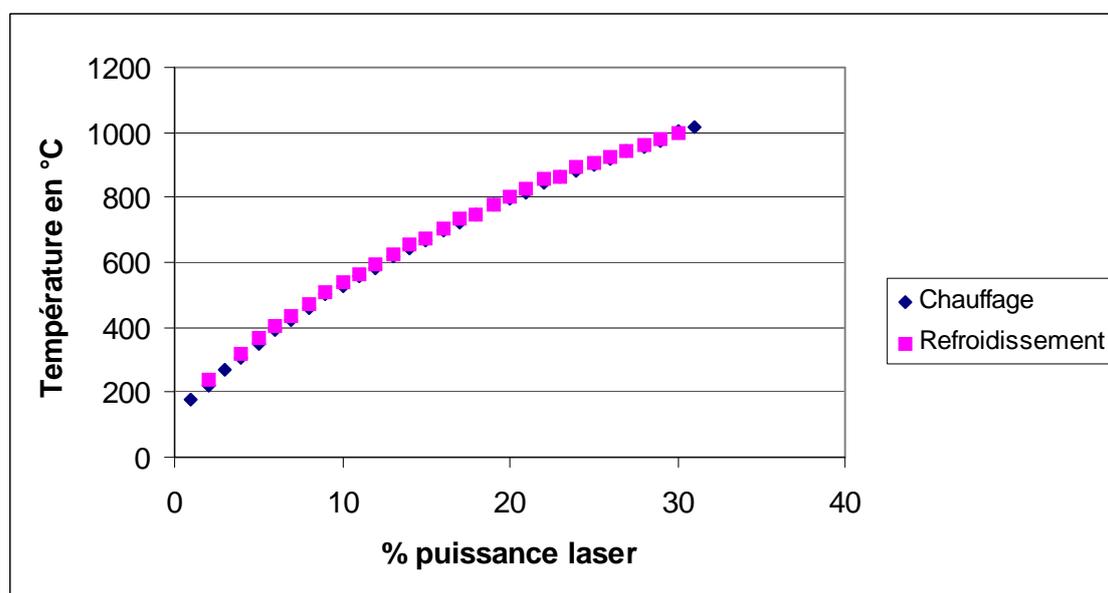
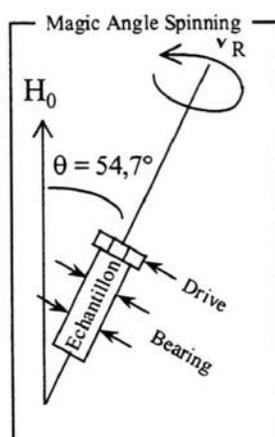


Figure 2-7. Etalonnage de la puissance du laser au chauffage et au refroidissement

En respectant les mêmes conditions que la procédure d'étalonnage, on peut atteindre de précision sur la température de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

### 2.2.5 RMN haute résolution solide à température ambiante : Rotation à l'Angle Magique

Dans les solides, pour obtenir des spectres résolus on utilise des techniques dites de haute résolution solide qui permettent d'atténuer les élargissements inhomogènes. 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 (où MAS- pour Magic Angle Spinning) [88, 89]. Elle consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe faisant un angle  $\beta = 54,74^\circ$  (l'angle magique) par rapport au champ statique  $H_0$  (Figure 2-8).



**Figure 2-8: Représentation schématique de la Rotation à l'Angle Magique**

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 raie 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  $1/2$  (ex :  $^{19}\text{F}$ ), le spectre est constitué de raies isotropes dont les positions, indépendantes de la vitesse de rotation, donnent le déplacement chimique isotrope ( $\delta_{\text{iso}}$ ) de chaque site.

Dans le cas d'un spin supérieur à  $1/2$  (ex :  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ), 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 élargissement supplémentaires (termes de perturbations de second ordre), inversement proportionnels au champ principal, qui ne sont pas moyennés par la rotation à l'angle magique. Les spectres obtenus dans ces conditions restent larges.

Le signal RMN peut prendre des formes différentes suivant la vitesse de rotation de l'échantillon. Si la fréquence de rotation ( $\nu_r$ ) est supérieure à celle des interactions, la réponse spectrale se présente sous la forme d'une raie fine, isotrope. Par contre si la vitesse de rotation est plus faible ou du même ordre de grandeur, un peigne des bandes de rotation associé à chaque raie isotrope apparaît sur le spectre et les positions de ces bandes de rotation varient avec la vitesse (Figure 2-9). Les bandes de rotation soulignent l'enveloppe du spectre statique.

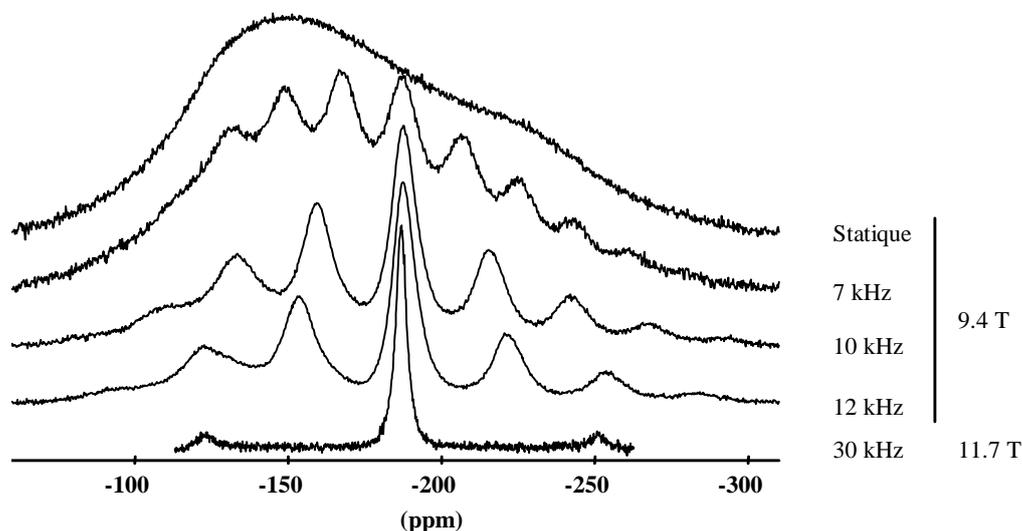


Figure 2-9. Spectre de  $^{19}\text{F}$  dans la cryolithe naturelle, en fonction de différentes vitesses de rotation [74]

Dans le cas des spins  $> 1/2$  ( $^{27}\text{Al}$  et  $^{23}\text{Na}$ ) et en présence de forts couplages quadripolaires, les spectres présentent souvent de forts recouvrements des différentes composantes, ce qui rend leur interprétation et leur quantification difficiles.

Dans le cas des fluoroaluminates étudiés, en plus des interactions quadripolaires, on doit aussi tenir compte d'un fort couplage dipolaire avec les atomes de fluor autour de l'atome observé, provoquant un élargissement plus important du spectre même pour une très grande vitesse de rotation. Pour supprimer l'effet de ces interactions, nous avons utilisé une séquence de découplage pendant l'acquisition MAS qui conduit ainsi à un important affinement des spectres de  $^{27}\text{Al}$  et  $^{23}\text{Na}$ . Le découplage consiste à irradier tous les  $^{19}\text{F}$  à l'aide d'un troisième champ  $\vec{B}_2$ , tournant autour de  $\vec{B}_0$  à la fréquence de résonance de ce noyau pendant qu'on observe l'autre noyau ( $^{27}\text{Al}$  ou  $^{23}\text{Na}$ ). Ainsi les  $^{19}\text{F}$  absorbent de l'énergie et n'exercent plus

d'influence sur les noyaux voisins. Dans notre étude nous avons utilisé une séquence de découplage TPPM (Two Pulses Phase Modulation) [90, 91] et conservé les mêmes paramètres que Vincent Lacassagne [92].

### 2.2.6 RMN et métaux

L'application de la RMN à l'étude des matériaux métalliques ou des alliages présente un certain nombre de particularités par rapport à la RMN des solides pour les mêmes noyaux observés [80, 93-99]. Les études RMN sur les métaux sont conditionnées par la taille des particules métalliques dans l'échantillon. Le champ radiofréquence est capable de pénétrer à l'intérieur d'une pièce métallique sur, environ, 50µm. Si l'échantillon est une pièce de métal de dimensions supérieures, seuls les noyaux situés dans une couche de cette épaisseur participent à la résonance magnétique nucléaire et le signal résultant est trop faible pour être détecté. Ce phénomène est dû à une propriété des métaux appelée « effet de peau ou effet Kelvin» (angl. *skin effect*). Les courants à haute fréquence ne se propagent pas dans les conducteurs comme un courant continu ou de basse fréquence. Au lieu d'utiliser la totalité de la section du conducteur, ils se cantonnent dans les couches proches de la surface du conducteur. La densité de courant décroît de façon exponentielle au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface. L'épaisseur moyenne de la "peau" dans laquelle circulent les courants de haute fréquence peut être estimée à l'aide de la formule:

$$e = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi \cdot \mu_0 \mu_r \cdot f}{\rho}}}$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide ( $4\pi \cdot 10^{-7}$ ),  $\mu_r$  la perméabilité magnétique relative du conducteur,  $f$  la fréquence en Hz,  $\rho$  la résistivité du conducteur en  $\Omega \cdot m$  ( $2.65 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  pour l'aluminium). Ce phénomène est d'autant plus important que le conducteur est plus gros, plus conducteur, et que la fréquence est plus élevée. Pour les hautes fréquences, le centre du conducteur ne transporte pratiquement plus de courant. L'effet Kelvin a pour conséquence d'augmenter l'effet Joule puisque le courant n'utilise qu'une section du conducteur plus petite que la section réelle, et la résistance apparente se trouve augmentée.

Pour améliorer le faible signal RMN dû à ces effets de peau, la solution est d'augmenter le rapport surface/volume de l'échantillon en utilisant des formes de métal finement divisées : des poudres fines, des fils, des feuillets ou des films métalliques minces [93,94]. Si la dimension de l'échantillon est comparable à la profondeur de peau, la réponse RMN est très

complexe et est inexploitable [94]. Knight [79] en 1949 a montré que le signal RMN du métal se trouve à plus haute fréquence que pour la même espèce nucléaire située dans un matériau non- métallique. Ce déplacement s'appelle le « déplacement de Knight » (angl. *Knight shift*). Il est dû aux interactions hyperfines (les interactions entre les moments nucléaires et les champs électromagnétiques extranucléaires). Ce déplacement  $K$  est défini par la relation  $K = \Delta\nu/\nu = a \chi_P \Omega / g \mu_B \mu$  où  $a$  est la constante de couplage hyperfine pour les électrons  $s$ ,  $\Omega$  est le volume atomique. La susceptibilité paramagnétique de Pauli est donnée par la relation:  $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$  où  $\mu_B$  est le magnéton Bohr et  $N(E_F)$  est la densité d'état sur la surface Fermi. A plus hautes fréquences, le déplacement d'un métal est [95] directement proportionnel au champ appliqué. Le déplacement est de l'ordre de 0.1% de la fréquence RMN et indépendant de la température.

Dans la littérature [80], aucune étude n'a été reportée à ce jour sur l'aluminium métallique dans les milieux fluorés. Les seules données portent sur les déplacements de Knight de l'aluminium et du sodium métallique dans des matériaux métalliques de structure cubique, à 1640 ppm et 1120 ppm, respectivement [96]. Dans notre étude le signal de l'Al métallique apparaît à 1650 ppm (Figure 2-10).

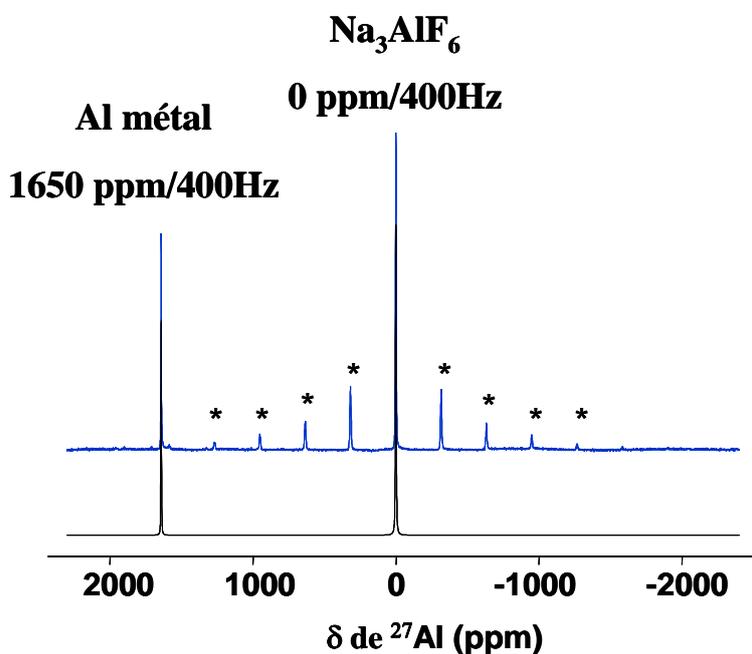


Figure 2-10. Spectre RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  à 20 KHz de la composition 14%mol  $\text{AlF}_3$  avec ajout d'aluminium métallique (après l'expérience RMN Haute température). En haut (bleu) : spectre expérimental ; en bas (noir): modélisation ; (\*-bandes de rotation).

## 2.2.7 Acquisition des spectres

### 2.2.7.1 Spectres RMN à Haute Température

Deux types d'échantillons ont été étudiés par RMN à haute température, avec et sans ajout d'aluminium métal. Le domaine de compositions étudiées s'étend de 0 à 50 mol% de  $\text{AlF}_3$  (Tableau 2.2-3).

$\text{AlF}_3$ (%mol)	0	5	10	14	15	18	20	23	25	28	30	33	35	37.5	40	43	45	46	50
T (°C)	1010	1000	990	1010	980	970	990	990	1030	990	970	990	970	890	750	830	810	730	760

Tableau 2.2-3. Compositions du binaire NaF- $\text{AlF}_3$  et températures des expériences RMN

Les conditions d'acquisition RMN des spectres sont données dans le Tableau 2.2-4. 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. 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 à simple impulsion de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{23}\text{Na}$  environ toutes les 4 minutes sur le même échantillon. Cela nécessite le 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. Dans le cas des compositions contenant de l'aluminium métal, nous avons suivi le signal en fonction du temps et de la température afin de mieux séparer les effets de la solubilité du métal sur le pic RMN, des effets de température. On limite l'acquisition autour de 15 minutes pour éviter l'évolution du système, ensuite on coupe le laser et l'échantillon est refroidi rapidement à la température ambiante.

Noyau	Fréquence de Larmor (MHz) à 9T	Conditions d'acquisition RMN à Haute Température			
		P1	D1	Ns	Prg
		μs	s		
<sup>19</sup> F	376,46	10	1	8	zg
<sup>23</sup> Na	105,86	20	0,5	64	zg
<sup>27</sup> Al	104,28	20	0,5	64	zg

**Tableau 2.2-4. Conditions d'acquisition des spectres RMN à haute température (T<sub>r</sub>+20°C)**

P1 : temps d'impulsion (μs)

D1 : délais de recyclage (s)

Ns : nombre d'expériences accumulées.

Prg : programme d'impulsion utilisé : zg (expérience à une impulsion).

### 2.2.7.2 Spectres RMN MAS

Les spectres RMN MAS de <sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F et <sup>23</sup>Na sont acquis dans des conditions opératoires telles que les noyaux des différentes phases ont la même sensibilité et un bon rapport signal/bruit (

Tableau 2.2-5). Toutes les mesures ont été effectuées sur le spectromètre Bruker DSX 400 (9.4T) utilisant une sonde MAS Bruker pour la très haute vitesse avec un rotor de 2.5mm. Les vitesses utilisées sont comprises entre 20 et 35 KHz. Comme les valeurs de déplacement chimique de l'aluminium dans les composés aluminofluorés et le métal ne sont pas dans la même région, pour l'enregistrement des spectres RMN MAS de l'<sup>27</sup>Al nous avons choisi une fenêtre spectrale très large (500MHz) pour avoir la signature de l'Aluminium sous les deux formes.

Noyau	Fréquence de Larmor (MHz) à 9T	Conditions d'acquisition RMN MAS				
		P <sub>1</sub> (μs)	D <sub>1</sub> (s)	NS	SWH (MHz)	Prg
<sup>19</sup> F	376,46	2.8	15	64	100	zg
<sup>23</sup> Na	105,86	0.5	1	10000	100	hpdec
<sup>27</sup> Al	104,28	0.5	1	36000	500	hpdec

**Tableau 2.2-5 Conditions d'acquisition des spectres RMN MAS à température ambiante (la vitesse de rotation est de 20 KHz).**

P1 : temps d'impulsion (μs)

D1 : délais de recyclage (s)

Ns : nombre d'expériences accumulées.

SWH : largeur de la fenêtre spectrale (MHz)

Prg : programme d'impulsion utilisée : zg (expérience à une impulsion)

hpdec (découplage 19F TPPM)

Les déplacements chimiques de <sup>19</sup>F, <sup>23</sup>Na et <sup>27</sup>Al pour tous les spectres sont donnés par rapport à CFC<sub>3</sub>, NaCl et Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1 M respectivement. La modélisation a été faite avec le programme DMFit, développé par D.Massiot et coll.[100-102].

### 2.2.7.3 Phases de références

Les spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$  des différents composés solides du binaire NaF- $\text{AlF}_3$  (NaF, cryolithe, chiolite et  $\text{AlF}_3$ ) sont donnés dans la Figure 2-11.

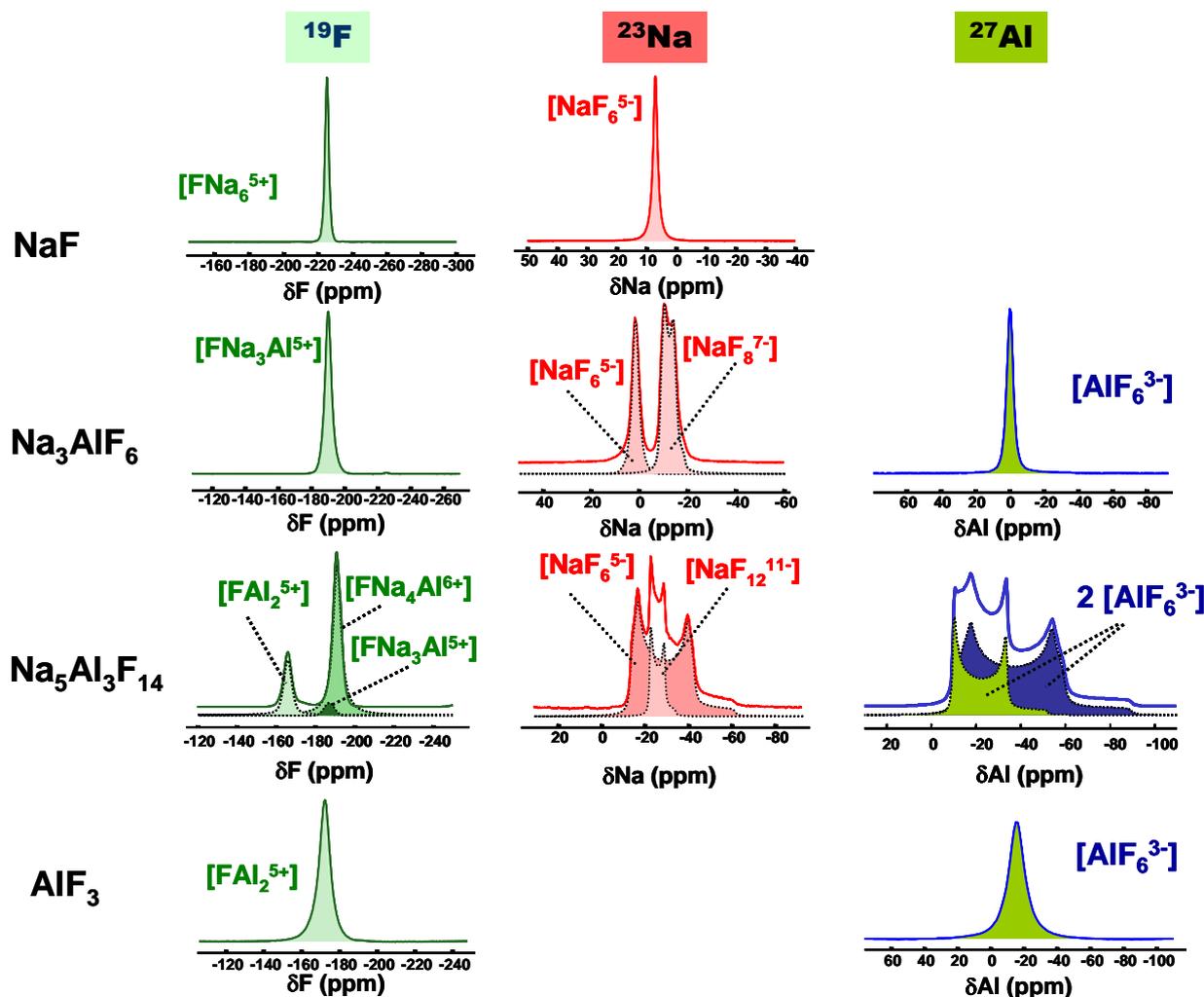


Figure 2-11. Spectres RMN MAS de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$  des composés solides du binaire NaF- $\text{AlF}_3$ .

Les paramètres des différents sites [74, 103-108] sont donnés pour chaque noyau dans les Tableau 6, 7 et 8.

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

Composé	Site	$\delta$ de $^{19}\text{F}$ (ppm)			
		Notre étude	[74]	[105]	[107]
NaF	$\text{FNa}_6^{5+}$	-225	-221	–	–
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{FNa}_3\text{Al}^{5+}$	-190	-189	–	–
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{FNa}_3\text{Al}^{5+}$ (F#1)	-187	-187	–	-189.5
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{FNa}_4\text{Al}^{6+}$ (F#2)	-191.3	-190	–	-191.4
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{FAl}_2^{5+}$ (F#3)	-166	-162	–	-165
$\alpha\text{-AlF}_3$	$\text{FAl}_2^{5+}$	-173	-174	-172	–

Tableau 2.2-6. Déplacement chimique de  $^{19}\text{F}$  dans des composés solides de référence

**Cryolithe** : le spectre RMN MAS  $^{19}\text{F}$  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 [52]. Lacassagne et al [74] enregistrant des spectres de RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  à différentes vitesses de rotation (Figure 2-9) ont 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  $^{23}\text{Na}$  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  $\text{NaF}_8^{7-}$ .

Composé	Site	$\delta$ de $^{23}\text{Na}$ (ppm)					$\nu_Q$ (kHz)					$\eta$				
		Notre étude	[74]	[103]	[106]	[108]	Notre étude	[74]	[103]	[106]	[108]	Notre étude	[74]	[103]	[106]	[108]
NaF	$\text{NaF}_6^{5-}$	7.6	7	7.2	-	-	200	47	0	-	-	0	0	0	-	-
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{NaF}_6^{5-}$ (Na#1)	2.2	1	2.4	4	2	240	240	0	450	420	0	0	0	1	0.6
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{NaF}_8^{7-}$ (Na#2)	-8	-12	-9.3	-8	-9	700	700	1150	725	715	0,28	0,28	0.75	0.25	0.3
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{NaF}_6^{5-}$ (Na#1)	-7	-7	-	-6	-9	1600	1600	-	1600	1590	0,12	0,12	-	0.15	0.1
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{NaF}_{12}^{11-}$ (Na#2)	-20.5	-21	-	-21	-24	770	770	-	750	740	0	0	-	0	0

**Tableau 2.2-7. Paramètres RMN pour  $^{23}\text{Na}$  dans les composés solides de référence : déplacement chimique ( $\delta$ ), fréquence de couplage quadripolaire ( $\nu_Q$ ) et paramètre de asymétrie ( $\eta$ )**

Le spectre RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de la cryolithe présente un seul pic à  $\delta^{\text{Al}} = 0$  ppm correspondant au site  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

**Chiolite** : le spectre RMN MAS de  $^{19}\text{F}$  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  $\text{F}\#1 : \text{F}\#2 : \text{F}\#3 = 1 : 0.5 : 0.25$ .

Le spectre RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  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.

Composé	Site	$\delta$ de $^{27}\text{Al}$ (ppm)					$\nu_Q$ (kHz)					$\eta$				
		Notre étude	[74]	[103]	[104]	[108]	Notre étude	[74]	[103]	[104]	[108]	Notre étude	[74]	[103]	[104]	[108]
$\alpha\text{-AlF}_3$	$\text{AlF}_6^{3-}$	-16.5	-15	-13.2	-	-16	120	0	420	-	4.8	0	0	0	-	0
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{AlF}_6^{3-}$	0	-1	1.4	0	0	80	70	300	90	90	0	0	0	0	0.9
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{AlF}_6^{3-}$ (Al#1)	-1,5	-1,5	-1	-1	-4	1150	1200	1230	1185	1200	0,13	0,13	0	0	0.15
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{AlF}_6^{3-}$ (Al#2)	-2,8	-2,8	-3	-3	-9	900	900	975	900	880	0	0	1	0	0

**Tableau 2.2-8. Paramètres RMN pour  $^{27}\text{Al}$  dans les composés solides de référence : déplacement chimique ( $\delta$ ), fréquence de couplage quadripolaire ( $\nu_Q$ ) et paramètre de asymétrie ( $\eta$ )**

Le spectre RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  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  $\delta^{Al} = -2.8$  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.

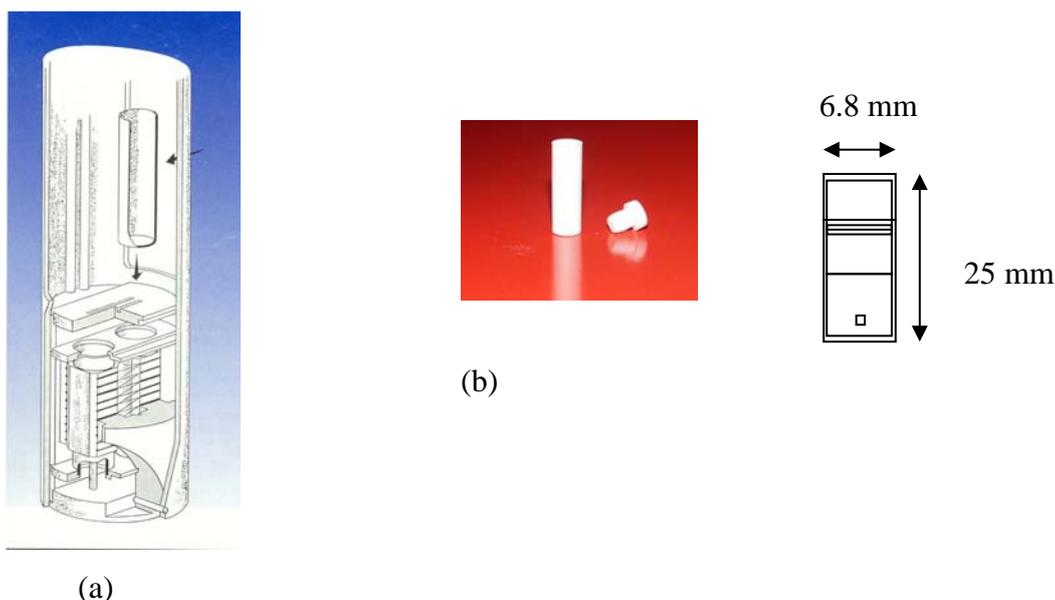
**$\alpha-AlF_3$**  : les spectres RMN MAS de  $^{19}F$  et  $^{27}Al$  sont constitués d'une seule raie à  $\delta^F = -173$  ppm et  $\delta^{Al} = -16.5$  ppm respectivement.

Ces spectres sont utilisés par la suite pour la caractérisation des phases formées dans les échantillons solidifiés du système NaF- $AlF_3$ -Al, obtenus par refroidissement rapide à la fin de l'expérience RMN à haute température. Les spectres expérimentaux sont déconvolués afin de caractériser les différentes phases en présence et leurs proportions. A partir du rapport des intensités relatives de chaque composante du signal RMN, nous obtenons directement les fractions atomiques dans chacune des phases, que nous pouvons alors facilement transformer en fractions molaires.

### 2.3 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE

L'analyse Enthalpique Différentielle ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry [110] permet d'enregistrer les réactions et 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.

L'appareil utilisé (SETARAM HFDSC 1400) (Figure 2-12,a) 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 2-12. Multi-Detector High-Temperature Calorimeter –SETARAM a) capteur DSC fluxmétrique; b) creuset BN**

Avant toute mesure quantitative, le calorimètre a été étalonné pour obtenir une constante d'étalonnage par  $\text{mcal (unité d'aire)}^{-1}$  et pour fixer une échelle de température exacte. Des métaux de grande pureté dont les enthalpies de fusion sont connues sont employés comme étalons. Le calibrage de l'appareil est fait par rapport au point de fusion de Au, Ag et Al, Zn, Pb et Sn.

Malgré l'importance des milieux fluorés, les études sont très rares [111-48] du fait des problèmes expérimentaux (corrosivité, hygroscopicité). Des creusets adaptés (Figure 2-12,b) ont été fabriqués dans notre laboratoire suivant le même principe que celui des creusets utilisés en RMN haute température: des creusets cylindriques en BN fermés par un bouchon à vis. Leur géométrie a été imposée par l'appareil: diamètre extérieur 6.8 mm, hauteur 22 mm sans bouchon. Le BN utilisé est du BN de haute pureté sans liants oxyde (BN AX05 Carborundum) afin d'éviter toutes les interactions avec les bains fluorés.

Le traitement thermique subi par l'échantillon est un chauffage à 5°C/min jusqu'à 1070°C suivi d'un refroidissement effectué à la même vitesse jusqu'à 20°C. Chaque échantillon a subi deux traitements thermiques successifs. Les analyses ont été effectuées sous balayage d'argon à 1.5 bars afin d'assurer un environnement inerte autour des creusets et de l'échantillon.

Les thermogrammes obtenus sont traités à l'aide d'un logiciel SETARAM pour déterminer les températures et les enthalpies des différents événements thermiques subis par l'échantillon. Le début d'un effet endothermique (*onset point*) est calculé comme le point d'intersection entre la tangente à la ligne de base et celle au sommet du pic (*peak top*) (Figure 2-13). L'incertitude de la température est  $\pm 2^\circ\text{C}$  mais on enregistre un écart de  $\pm 20\%$  sur les valeurs d'enthalpie. L'étalonnage fait en creusets de nitrure de bore coïncide avec l'étalonnage fait en creusets d'alumine.

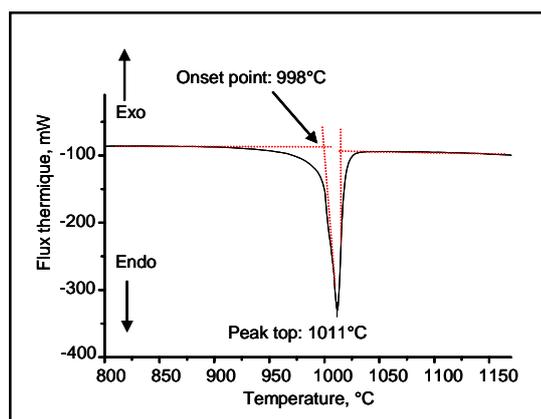


Figure 2-13. Pic de fusion de la cryolithe naturelle

## 2.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ENVIRONNEMENTAL

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 [114]. Le balayage se fait avec un faisceau très fin d'électrons. Suite aux interactions électron/matière, divers rayonnements sont émis tels que des électrons secondaires, des électrons primaires rétrodiffusés et des photons X (Figure 2-14). Chacun d'entre eux est utilisé pour réaliser l'image correspondante qui contiendra des informations spécifiques.

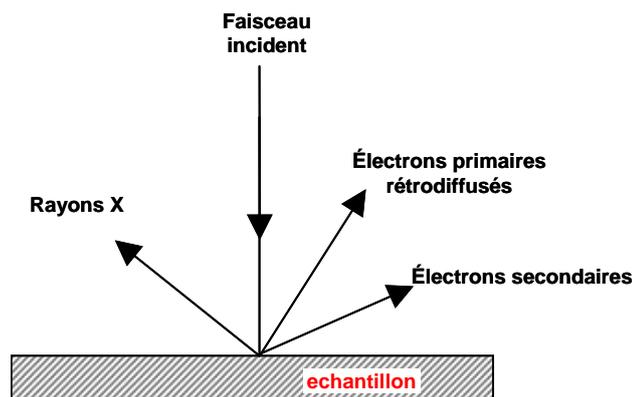


Figure 2-14. Interactions électron/matière.

La résolution dépend en particulier du volume d'échantillon sous la surface d'où provient le rayonnement considéré. Le volume d'interaction (Figure 2-15) dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

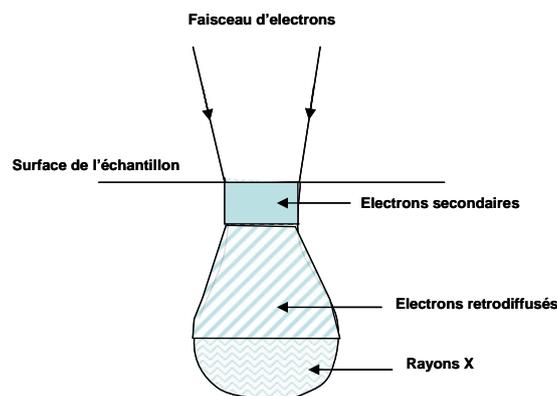
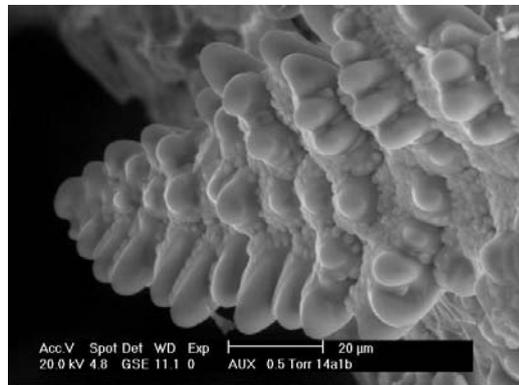


Figure 2-15. Représentation schématique du volume d'interaction électrons - matière

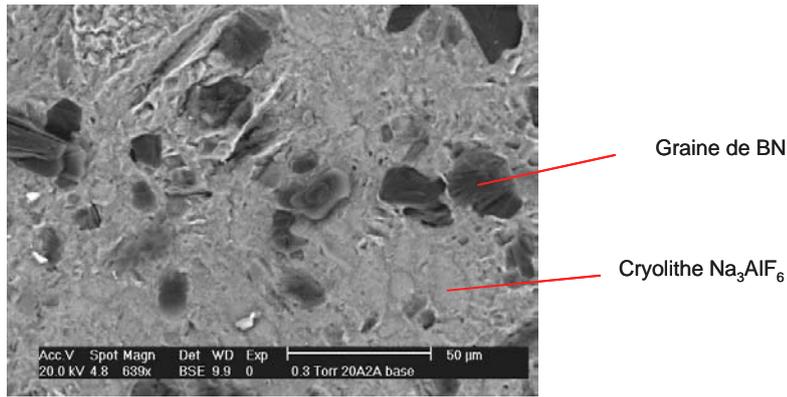
Dans les couches profondes de l'échantillon, ces divers rayonnements sont absorbés, alors que pour les couches plus proches de la surface, ils pourront sortir de l'échantillon et atteindre les détecteurs correspondants. Ils fournissent ensuite un signal électrique à partir duquel l'image est réalisée.

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.



**Figure 2-16. Image en électrons secondaires (GSE-gaseous secondary electron) (composition 14% mol  $\text{AlF}_3$ ).**

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 (6-10 nm). 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 2-17). La difficulté intervient quand l'échantillon est fortement accidenté. L'image BSE peut amener à une fausse interprétation car les deux informations (contraste topographique et contraste chimique) se superposent.



**Figure 2-17. Image en électrons rétrodiffusés (BSE=BackScattered Electrons)  
(composition 20% mol  $\text{AlF}_3$ ).**

Si les électrons incidents ont une énergie suffisante, ils peuvent éjecter des électrons des couches K, L ou M créant ainsi une lacune. La désexcitation de l'atome, par la transition d'un électron d'une couche externe vers cette lacune, libère de l'énergie sous la forme d'un photon X. Ce rayonnement est capté par le détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry). On peut former une image à l'aide du rayonnement X caractéristique d'un des éléments de l'échantillon. On obtient ainsi la carte de répartition de l'élément considéré dans l'échantillon.

L'un des avantages majeurs du MEB Environnemental est son caractère non destructif. Cette méthode permet une observation directe de l'échantillon sans métallisation préalable.

Dans cette étude nous avons utilisé un microscope à balayage environnemental PHILIPS ESEM XL 40. Le gaz utilisé est de l'air à des pressions de travail inférieure à 1 Torr (« Low Vacuum ») afin de minimiser la dispersion du faisceau primaire tout en neutralisant les effets de charge. La distance de travail est fixée à 10 mm et la tension d'accélération choisie est 20 kV. Après l'observation de l'échantillon en contraste topographique et contraste chimique, une analyse qualitative des phases en présence est effectuée par EDS. On enregistre des cartographies X pour déterminer la répartition des éléments chimiques sur l'échantillon.

## 2.5 DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des Rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallines dans un échantillon.

Les analyses sont réalisées avec un diffractomètre Philips PW 1729 équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ ) et fonctionnant en géométrie  $\theta$ -  $2 \theta$ . La source de rayons X est une anticathode en cuivre. L'échantillon de poudre est comprimé manuellement sur une plaque creuse, puis cette plaque est placée dans l'appareil.

L'analyse qualitative des phases cristallines (qu'elles soient majoritaires ou minoritaires) a été effectuée en indexant les diagrammes obtenus avec l'aide d'un logiciel EVA (soc.Sokabim) et de la base de données JCPDS. (ex.Figure 2-18).

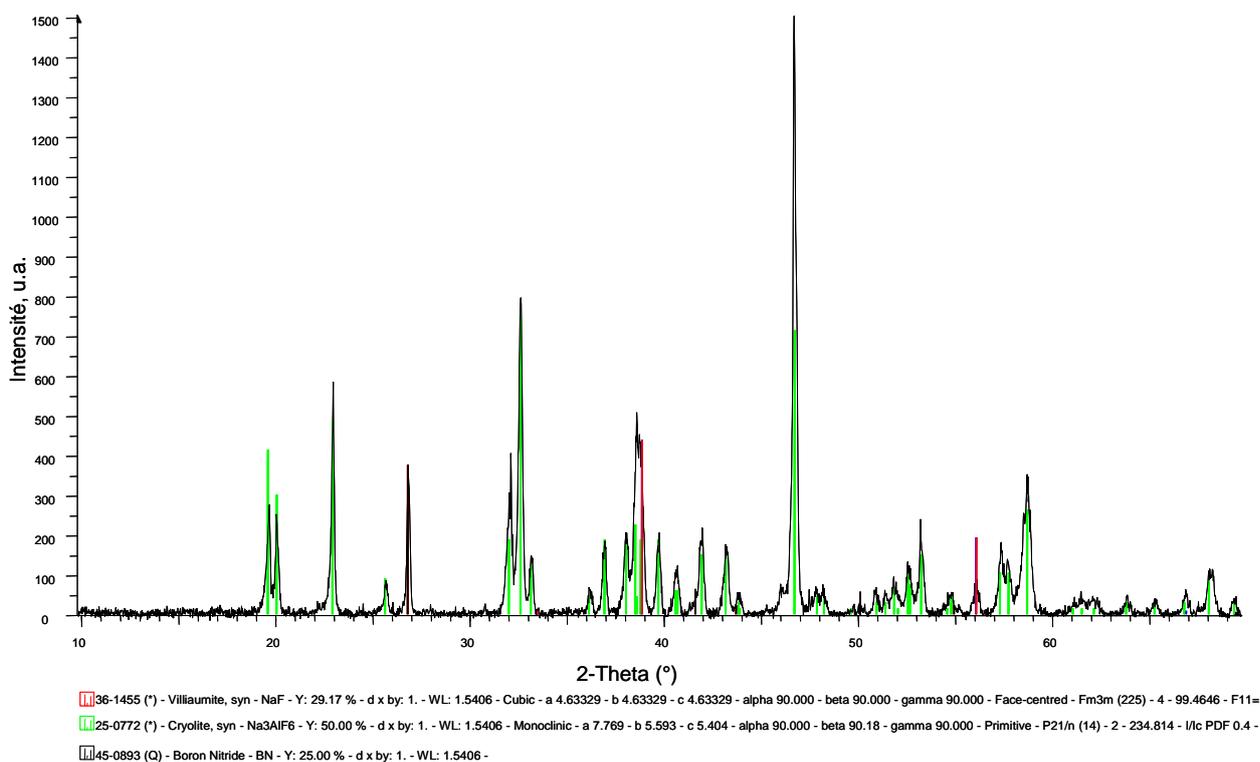


Figure 2-18 Diagramme DRX pour la composition 20%mol  $\text{AlF}_3$  + 80%mol  $\text{NaF}+\text{Al}$  métal

## 2.6 BIBLIOGRAPHIE

- [79] W.D. Knight, *Phys.Rev.*, **76**, 1259 (1949).
- [80] K.J.D.MacKenzie, M.Smith "Multinuclear solid-state NMR of Inorganic Materials", Pergamon Materials Series, Elsevier Science (2002)
- [81] F. Taulelle, J.-P. Coutures, D. Massiot, J.-P. Rifflet, *Bull. Magn. Reson.*, 11, 1989, pp 318-320.
- [82] D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J.-P. Coutures, *Solid State Ion.*, 37, 1990, pp 223-229.
- [83] L. Bonafous, B. Ollivier, Y. Auger, H. Chaudret, C. Bessada, D. Massiot, I. Farnan, J.-P. Coutures, *J. Chim. Phys.*, 92, 1995, pp 1867-1870
- [84] V.Lacassagne, C.Bessada, B.Ollivier, D.Massiot, P.Florian, J.P.Coutures, *C.R.Acad. Sci. Paris*, t. **325**, Series II b, 91 (1997).
- [85] V.Lacassagne, C.Bessada, D.Massiot, P.Florian and J.-P.Coutures, *J.Chim. Phys.*, **95**, 322 (1998).
- [86] V.Lacassagne, « *Approche structurale par Résonance Magnétique multi nucléaire des milieux fondus cryolithe- alumine* », thèse de doctorat, Université de Orléans, (1998).
- [87] C.Bessada, V.Lacassagne, D.Massiot, P.Florian and J.-P.Coutures, E.Robert, B.Gilbert, *Z.Naturforsch.*, **54a**, 162 (1999).
- [88] E.R.Andrew, A.Bradbury, G.Eades, *Nature*, **183**, 1659, (1959).
- [89] I.G.Lowe, *Phys Rev.Letters*, **2**, 285, (1959).
- [90] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. W. Lakshmi, and R. G. Griffin, *J. Chem. Phys.* **103**, 6951 (1995).
- [91] M.Ernst, *J. Magn. Reson*, **162**, 1, (2003).
- [92] V. Lacassagne, P. Florian, V. Montouillout, C. Gervais, F. Babonneau and D. Massiot, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **36**, 956, (1998).
- [93] B.V. Rollin and J.Hatton, *Phys. Rev.*, **74**, 346 (1948).
- [94] N. Bloembergen, *Pysica*, **15**, 588 (1949).
- [95] W.D. Knight, *Solid State Phys.*, **2**, 93 (1956).
- [96] L.E.Drain, *Metallurgical Reviews*, **12**(119), 195, (1967).
- [97] E.R.Andrew, E.Szczesniak, *Prog. NMR Spectr.*, **28**, 11, (1995)
- [98] G.Kunath-Fandrei, T.J.Bastow, C. Jaeger, M.E.Smith, *Chemical Physics Letters*, **234**, 431, (1995).
- [99] J.J.van der Klink, H.B.Brom, *Prog. NMR Spectr.*, **36**, 89, (2000)

- [100] D.Massiot, V.Montouillout, F.Fayon, P.Florian, C.Bessada, *Chem. Phys. Letters*, **272**, 295, (1997).
- [101] D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, I.King, S.Le Calvé, B.Alonso, JO.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G.Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, **40**, 70, (2002).
- [102] D.Massiot, *DMfit03 program* ; disponible sur le site web <http://crmht-europe.cnrs-orleans.fr>
- [103] P.J. Dirken, J.B.H. Jansen, R.D. Schuiling, *Am. Miner.*, **77**, 718 (1992).
- [104] D.R. Spearing, J.F. Stebbins, I. Farnan, *Phys. Chem. Min.*, **21**, 373 (1994).
- [105] J.CC.Chan, H.Eckert, *J. Non-Cryst. Solids*, **284**, 16, (2001).
- [106] J.Stebbins, I.Farnan, N.Dando, S.Y.Tzeng, *J.Am.Ceram.Soc*, **75** [11], 3001, (1992).
- [107] L.S. Du, A.Samoson, T.Tuherm, C.P.Grey, *Chem.Mater.* **12**, 3611, (2000).
- [108] G.Silly, C.Legain, J.Y. Buzaré, F.Calvayrac, *Solid State NMR*, **25**, 241 (2004).
- [109] F.C.Hawthorne, R.B.Ferguson, *Canadian Mineralogist*, **13**, 377, (1975).
- [110] Documentation technique sur l'appareil SETARAM HFDSC 1400.
- [111] JANAF Thermochemical Tables, 1978 Supplement, *J.PHys.Chem.Ref.Data* 7(3), 793 (1978).
- [112] J.L.Holm, *High Temperature Science* 6, 16, (1974).
- [113] Ph. Daniel, A.Bulou, M. Rousseau, J.Nouet, J.L.Fourquet, M.Lebanc, R.J. Burriel, *J.Phys.:Condens.Matter*, **2**, 5663, (1990).
- [114] Jean-Luc Martin et Amand George, « *Caractérisations expérimentales des matériaux II-Analyse par rayons X, électrons et neutrons* », *Traité des Matériaux*, Volume 3, Ed. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998.



# **CHAPITRE III**

## **RESULTATS**



## 3 RESULTATS

### 3.1 RMN A HAUTE TEMPERATURE

#### Introduction

L'étude de la dissolution de l'aluminium métallique dans le système binaire NaF-AlF<sub>3</sub> a été menée par RMN à Haute Température afin d'examiner directement dans le liquide les évolutions de la structure des bains, et la formation de nouvelles espèces.

Nous avons dans un premier temps complété les données RMN obtenues sur le binaire lors des travaux de V.Lacassagne, en étendant la gamme de compositions caractérisées aux basses teneurs en AlF<sub>3</sub> (0-20mol%) [84-121].

Nous avons enregistré pour chaque composition, les spectres des trois noyaux sans et avec addition de métal. La comparaison des spectres obtenus nous permet de suivre l'effet de la dissolution du métal sur la distribution des espèces dans le liquide, et ce, en fonction de la composition de 0 à 50 mol% AlF<sub>3</sub> [4,5].

Nous avons choisi de décrire d'abord plus précisément les évolutions observées dans le cas des compositions clés du binaire NaF-AlF<sub>3</sub> (NaF, eutectique NaF-Cryolithe, Cryolithe, chiolite), les résultats obtenus pour l'ensemble des compositions sont présentés ensuite et collectés en fonction de la teneur en AlF<sub>3</sub>.

#### 3.1.1 Fusion du métal

Pour les différents échantillons étudiés nous n'avons jamais observé le signal de l'aluminium métal, du fait des effets de peau décrits dans le chapitre 2.2.6. Afin de visualiser la fusion du métal par RMN de <sup>27</sup>Al, nous avons alors mélangé une poudre d'aluminium (Ø 15µm) à une poudre de MgO inerte vis-à-vis du métal fondu. Dans ce cas, les particules de métal sont suffisamment petites pour permettre leur observation par RMN et nous pouvons détecter l'évolution du signal du métal lors de sa fusion. Nous avons reporté sur la Figure 3-1 la comparaison des spectres <sup>27</sup>Al du métal solide à température ambiante par RMN MAS, et fondu à 700°C. Nous remarquons que les déplacements chimiques mesurés sont très proches : 1640 ppm pour l'aluminium solide, et 1630 ppm pour le liquide.

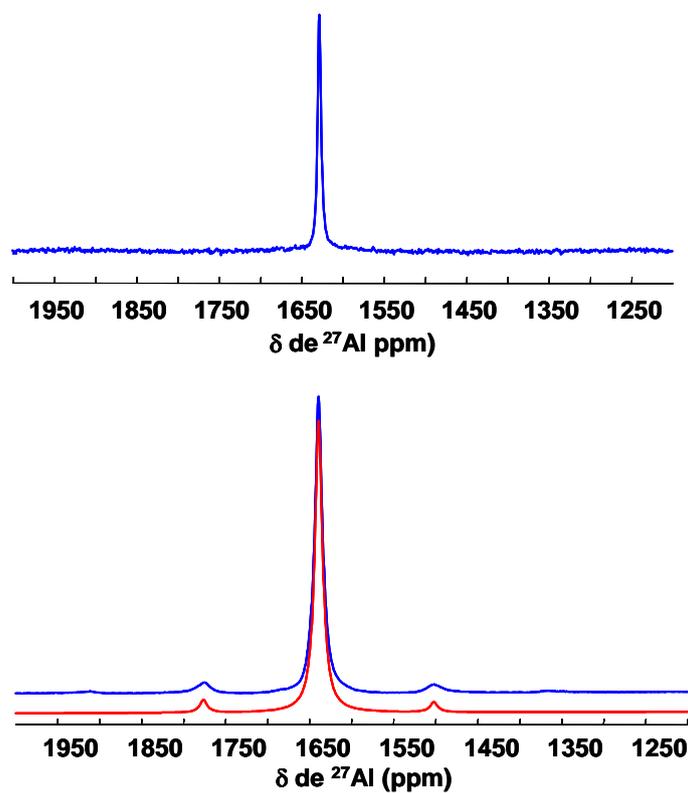


Figure 3-1. Comparaison des spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  pour l'aluminium solide à température ambiante (spectre du bas) et liquide à  $700^{\circ}\text{C}$ .

### 3.1.2 NaF

La Figure 3-2 représente les spectres RMN du fluor et du sodium obtenus pour l'échantillon de NaF à  $1010^{\circ}\text{C}$ , à différents temps de chauffage. Ces enregistrements nous permettent de mieux contrôler toute éventuelle évolution de composition pendant la durée du chauffage.

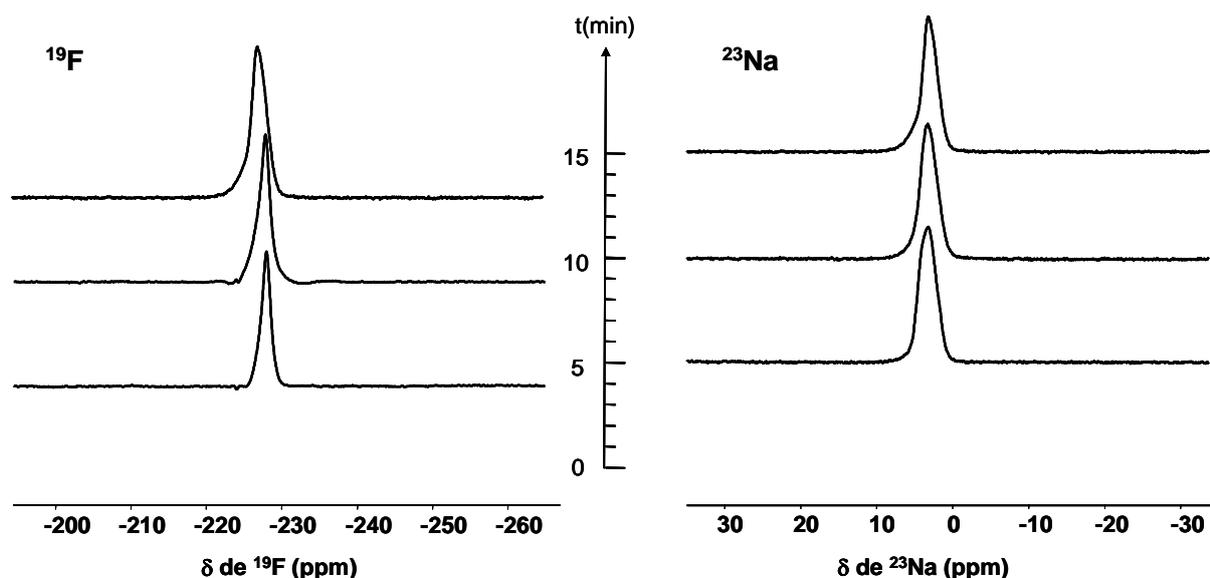


Figure 3-2. Spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  et  $^{23}\text{Na}$  de NaF à  $1010^\circ\text{C}$  pour différentes durées de chauffage.

Les spectres obtenus pour les deux noyaux se composent d'un pic fin unique dont la position, à  $-228$  ppm et  $5$  ppm pour le  $^{19}\text{F}$  et le  $^{23}\text{Na}$ , respectivement, n'est pas modifiée au cours du temps. On ne note aucun élargissement.

Sur les spectres enregistrés pour l'échantillon contenant le métal, on observe un déplacement de  $17$  ppm du signal du fluor qui apparaît alors à  $-211$  ppm (**Error! Reference source not found.**). Le signal est légèrement déplacé au cours du chauffage et se stabilise à  $-206$  ppm au bout de  $10$  minutes.

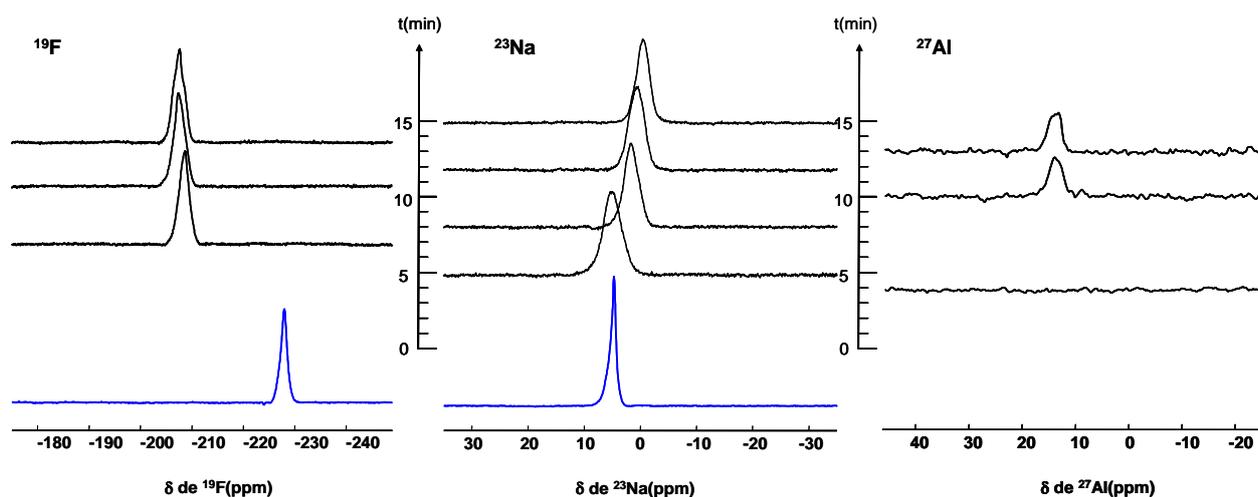


Figure 3-3. Spectres RMN de NaF+Al métal à  $1010^\circ\text{C}$  (le spectre de NaF pur sans Al est représenté en bleu.)

Dès le début du chauffage, on observe un élargissement du signal de  $^{23}\text{Na}$  (350Hz), mais sans déplacement par rapport au signal de l'échantillon sans métal. Le pic se déplace ensuite jusqu'à 0 ppm au cours du chauffage.

Après 10 minutes à  $1010^\circ\text{C}$ , nous avons détecté un signal d' $\text{Al}^{27}$  de faible intensité, apparaissant vers 14 ppm. Cette valeur de déplacement chimique peut être attribuée à la présence d'espèces aluminofluorées dans le bain et confirme la réaction de l'aluminium métallique avec le bain initialement composé uniquement de NaF.

### 3.1.3 14%mol $\text{AlF}_3$ (eutectique NaF-Cryolithe)

Nous avons reporté dans la Figure 3-4, les spectres obtenus pour les 3 noyaux au cours du chauffage de l'échantillon à  $1010^\circ\text{C}$ . Le signal de l' $\text{Al}^{27}$  apparaît dans le liquide à 14.4 ppm. Ce pic n'évolue ni en position ni en largeur pendant le chauffage. Le signal du  $^{19}\text{F}$  est positionné à -207.6 ppm, pour une largeur à mi-hauteur d'environ 500 Hz. Pour le  $^{23}\text{Na}$ , le signal est fin et situé à -3.5 ppm.

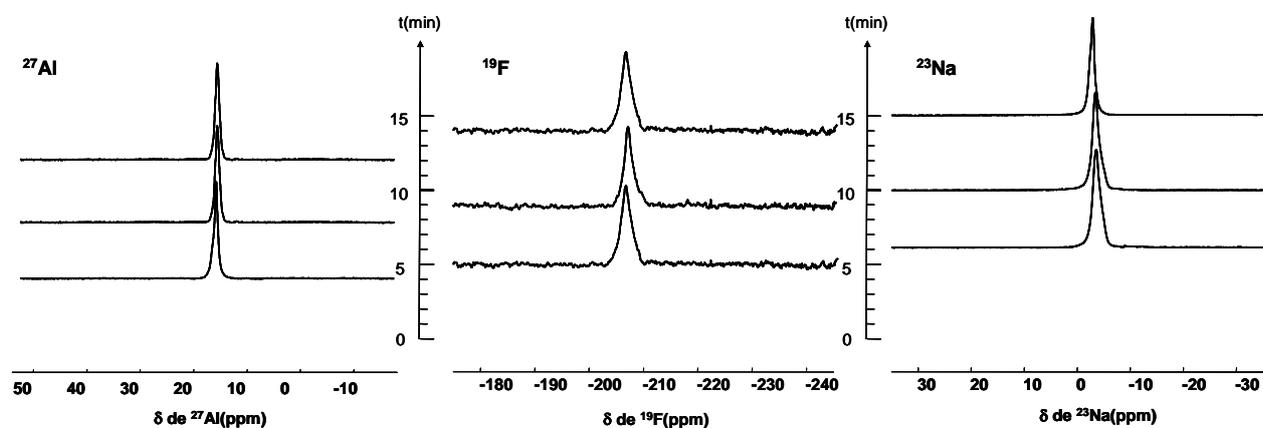
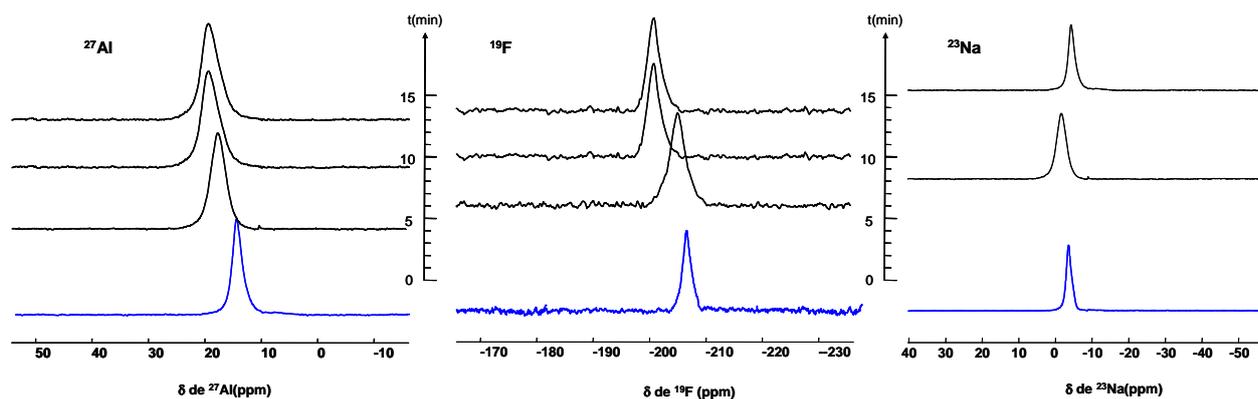


Figure 3-4 Spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{23}\text{Na}$  de la composition 14%mol  $\text{AlF}_3$ +86%mol NaF à  $1010^\circ\text{C}$

Lorsque l'on ajoute de l'aluminium métallique à cette composition, (Figure 3-5) la position du pic de l' $\text{Al}^{27}$  apparaît à 16.5 ppm, et se déplace jusqu'à 19 ppm. On observe aussi un élargissement de la raie de 100 à 300 Hz.



**Figure 3-5 Spectres RMN de la composition 14%mol  $\text{AlF}_3$ +86%mol  $\text{NaF}$ +Al métal à  $1010^\circ\text{C}$**   
(en bleu le spectre de la composition sans métal.)

Le signal du fluor apparaît à -203 ppm et se stabilise à -198 ppm après 10 minutes de chauffage associé à un élargissement de 500 à 800Hz. Dans le cas du  $^{23}\text{Na}$ , nous n'observons qu'un léger déplacement de l'ordre de 3 ppm et un élargissement de la raie (300 Hz).

### 3.1.4 25%mol $\text{AlF}_3$ (Cryolithe)

La figure ci-dessous (Figure 3-6) représente les spectres RMN des trois noyaux,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  et de  $^{23}\text{Na}$  obtenus à  $1030^\circ\text{C}$ , pour la cryolithe naturelle, en fonction de la durée de chauffage. Le spectre de l'aluminium à  $1030^\circ\text{C}$ , est un pic de 100 Hz centré sur 17.5 ppm. Le spectre de  $^{19}\text{F}$  est positionné à -198 ppm pour une largeur à mi-hauteur d'environ 100 Hz. Le spectre de  $^{23}\text{Na}$  est situé à -7.5 ppm. Les spectres des différents noyaux n'évoluent pas au cours du chauffage, et les paramètres RMN obtenues pour les trois noyaux sont en bon accord avec ceux obtenus par Lacassagne et al [84-121].

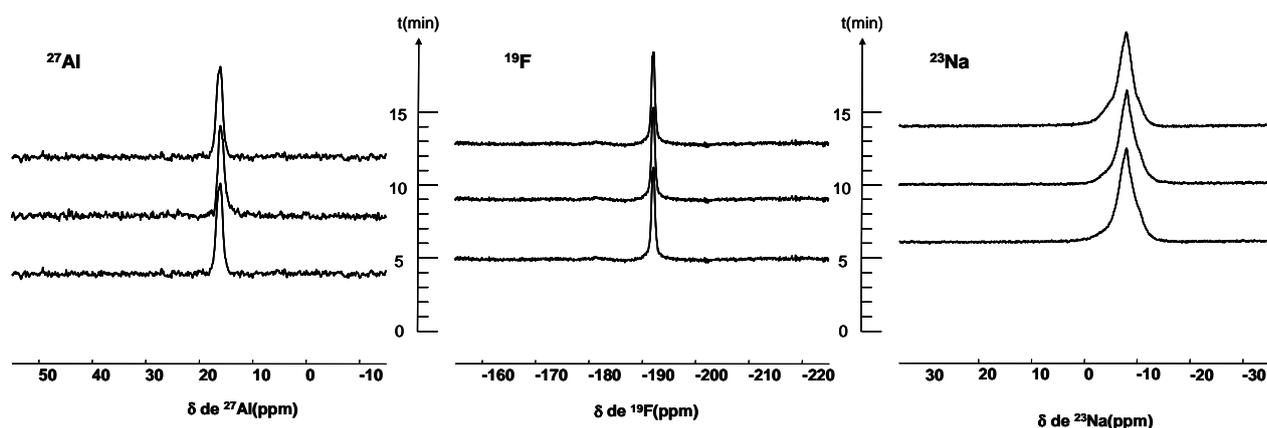


Figure 3-6. Spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{23}\text{Na}$  de la cryolithe à  $1030^\circ\text{C}$ .

La Figure 3-7 montre les spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  pour la composition cryolithe + aluminium métal. On observe un élargissement de la raie (de 100 à 300Hz) associé à un déplacement chimique plus élevé à 21 ppm, qui se stabilise à 23.5 ppm après 10 minutes de chauffage.

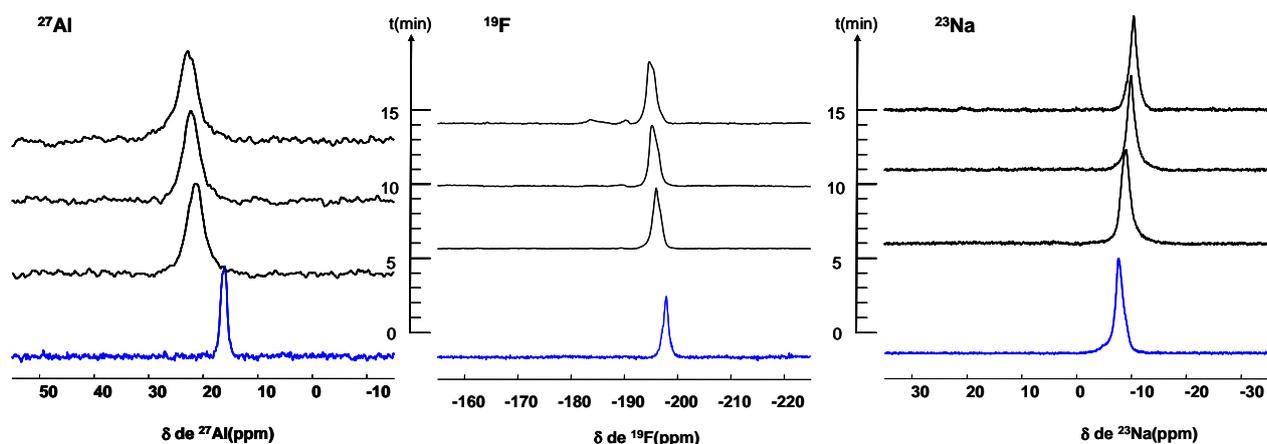


Figure 3-7. Spectres RMN de la cryolithe+Al métal à  $1030^\circ\text{C}$  (en bleu le spectre de la cryolithe sans métal)

Le signal du fluor est déplacé à -195 ppm, et n'évolue plus par la suite au cours du chauffage. Lorsqu'on introduit de l'aluminium métal dans le bain on remarque que, au début du chauffage, la position du pic de  $^{23}\text{Na}$  est la même que dans la cryolithe pure. Cette position est ensuite légèrement modifiée au cours du temps et varie de -7.5 à -10 ppm.

### 3.1.5 37.5%mol $\text{AlF}_3$ (Chiolite)

Dans le cas de la composition 37.5%mol  $\text{AlF}_3$ +63.5%mol  $\text{NaF}$  correspondant à la chiolite, le spectre de  $^{27}\text{Al}$  (Figure 3-8) à  $890^\circ\text{C}$  apparaît à 27.3 ppm pour une largeur à mi-

hauteur de 200 Hz. Pour le  $^{19}\text{F}$ , le déplacement chimique est de  $-191$  ppm pour une largeur de 400 Hz et, à  $-12$  ppm pour le  $^{23}\text{Na}$ . Les signaux des trois noyaux sont stables pendant toute la durée du chauffage (15 minutes à  $890^\circ\text{C}$ ).

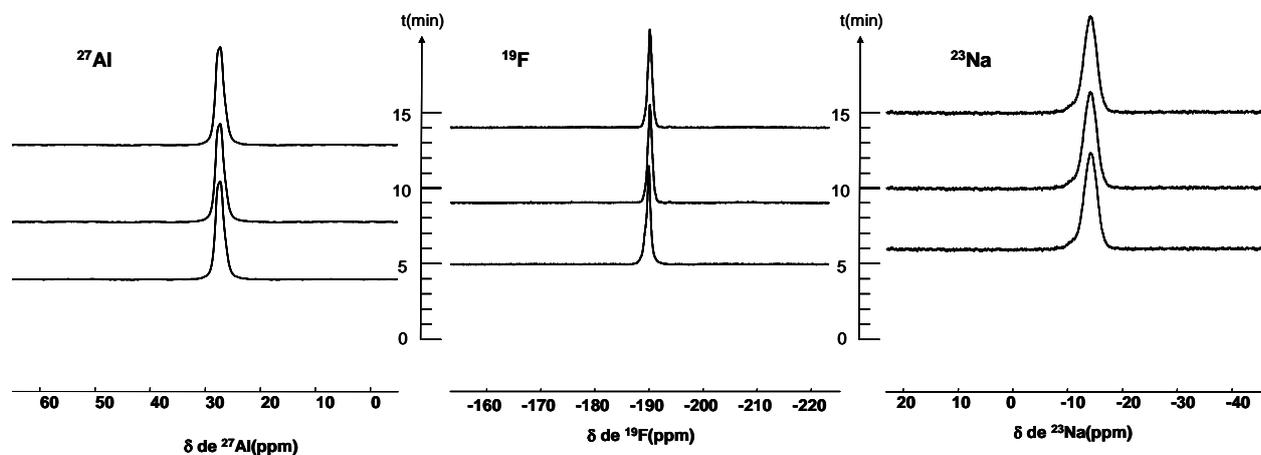


Figure 3-8. Spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{23}\text{Na}$  de la composition 37.5%mol  $\text{AlF}_3$ +63.5%mol  $\text{NaF}$  à  $890^\circ\text{C}$ .

Quand on ajoute de l'aluminium métal à cette composition, on observe un pic large (500Hz), à 29 ppm à comparer avec les 27 ppm mesurés dans l'échantillon sans métal. Le spectre de  $^{19}\text{F}$  apparaît à  $-192$  ppm et est légèrement plus large. Aucun changement n'est observé dans le cas du  $^{23}\text{Na}$ . Le spectre garde la même largeur (200 Hz) et la même position ( $-12$  ppm).

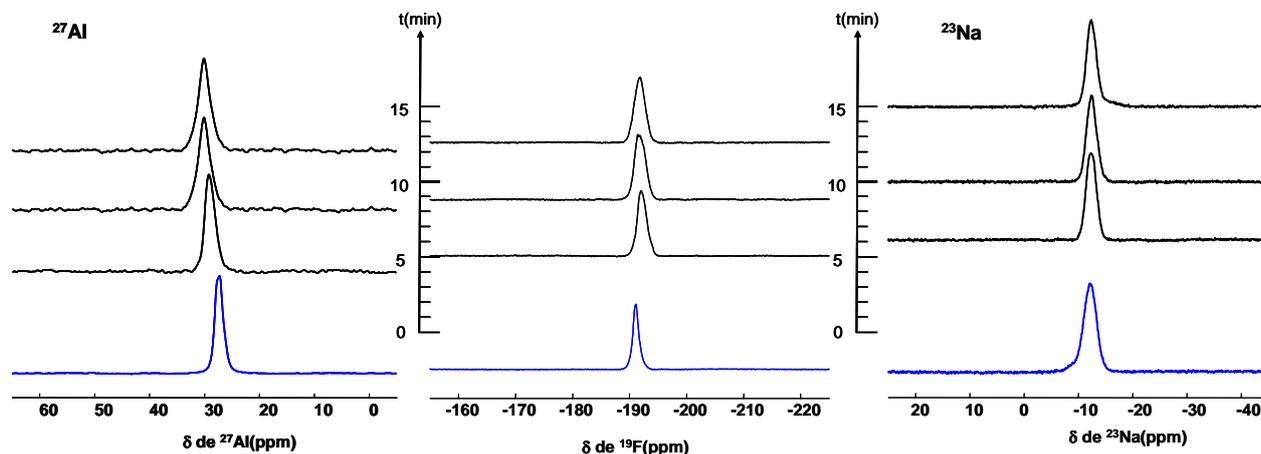


Figure 3-9 Spectres RMN de la composition 37.5%mol  $\text{AlF}_3$ +63.5%mol  $\text{NaF}$ +Al métal à  $890^\circ\text{C}$   
(en bleu le spectre de la composition sans métal).

### 3.1.6 50%mol AlF<sub>3</sub> (NaAlF<sub>4</sub>)

La figure ci-dessous (Figure 3-10) représente les spectres RMN de <sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F et de <sup>23</sup>Na à 760°C, pour la composition 50%mol AlF<sub>3</sub>+50%mol NaF, en fonction de la durée de chauffage. Pour <sup>27</sup>Al, dans le liquide on observe un pic fin centré à 40 ppm. Le spectre du fluor est positionné à -199 ppm pour une largeur à mi-hauteur d'environ 100 Hz. Pour le sodium, le signal est situé à -17.6 ppm et n'évolue pas pendant le chauffage.

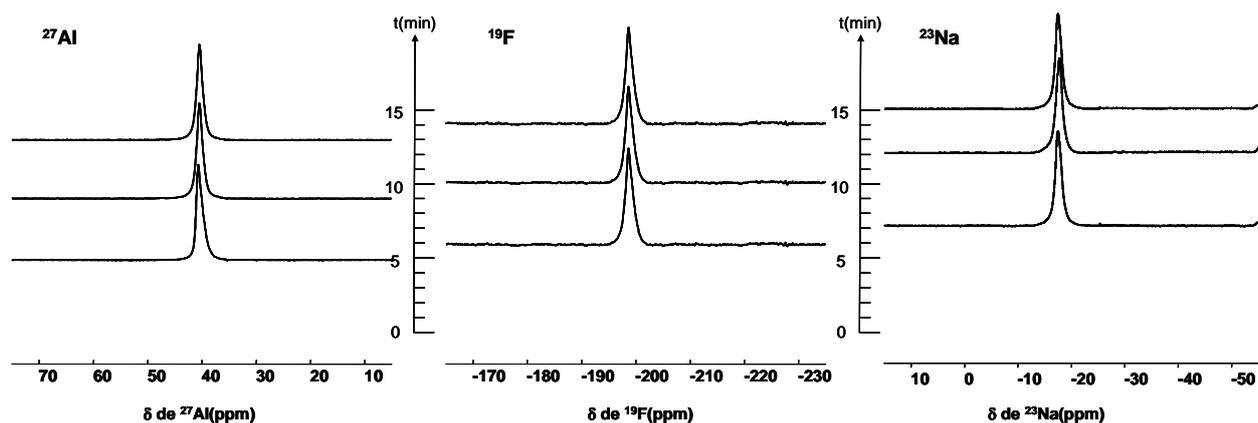


Figure 3-10. Spectres RMN de <sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F et <sup>23</sup>Na de la composition 50%mol AlF<sub>3</sub>+50%mol NaF à 760°C

Quand on ajoute de l'aluminium métal à cette composition, les spectres des trois noyaux (Figure 3-11) ne sont pas modifiés ni en position, ni en largeur.

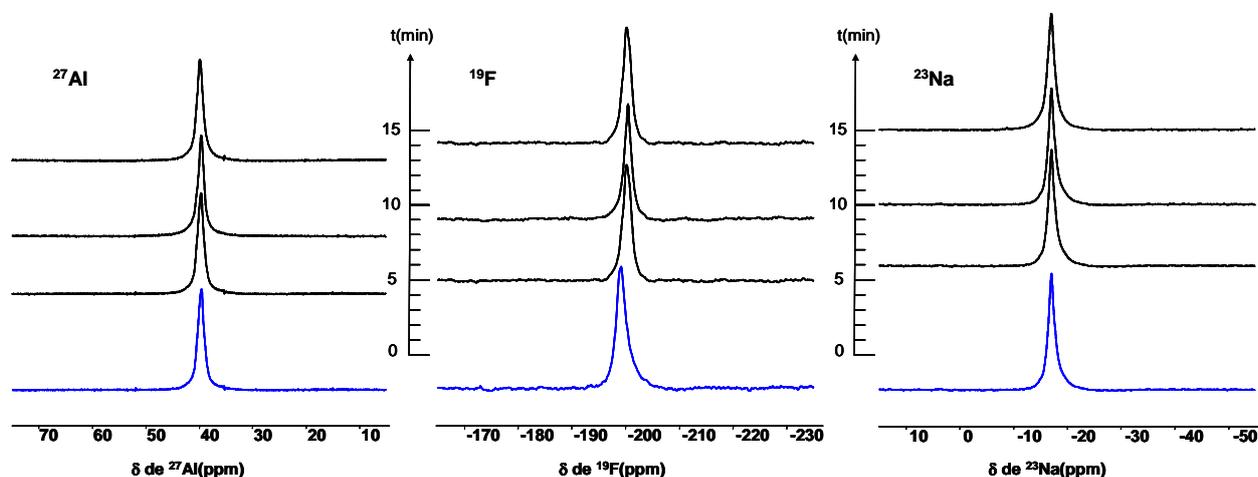


Figure 3-11. Spectres RMN de <sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F et <sup>23</sup>Na de la composition 50%mol AlF<sub>3</sub>+50%mol NaF+Al métal à 760°C (en bleu le spectre de la composition sans métal).

### 3.1.7 Evolution des déplacements chimiques de $^{27}\text{Al}$ , de $^{19}\text{F}$ et de $^{23}\text{Na}$ dans les liquides du binaire NaF-AlF<sub>3</sub> en fonction de la composition.

Nous avons reporté dans un premier temps sur la Figure 3-12, les valeurs des déplacements chimiques RMN mesurées pour les trois noyaux  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{19}\text{F}$  dans les mélanges fondus du binaire NaF-AlF<sub>3</sub> sans ajout de métal. Les valeurs de Lacassagne [84-121] sont aussi reportées dans ce diagramme afin de montrer le bon accord des deux séries de mesures.

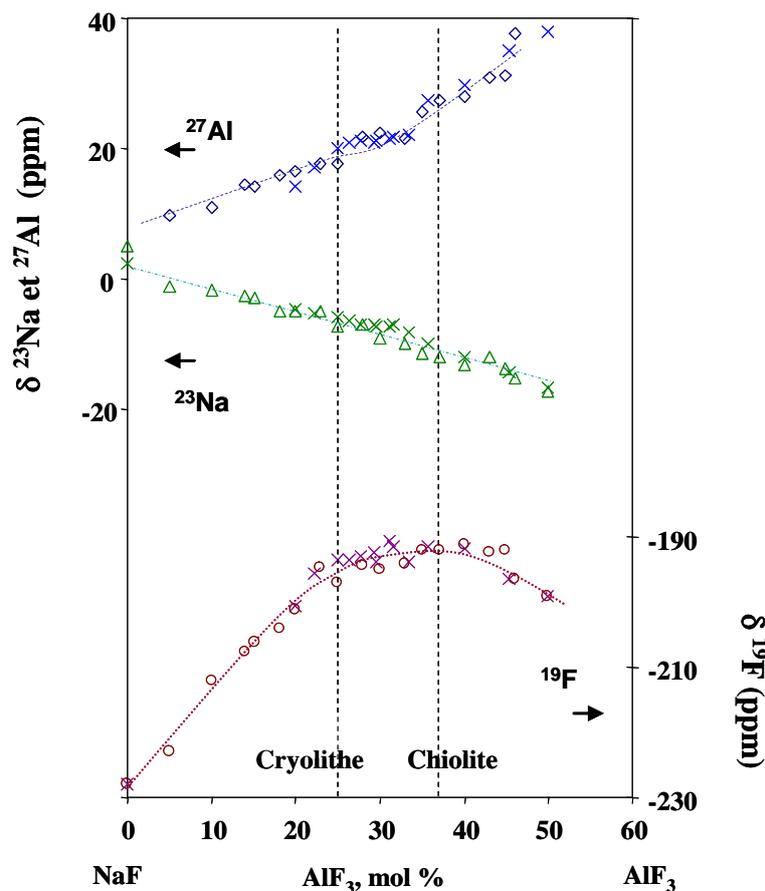


Figure 3-12. Evolution des déplacements chimiques de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ , dans le système NaF-AlF<sub>3</sub>. (comparaison avec les données de Lacassagne (x)[74]).

Le déplacement chimique de  $^{27}\text{Al}$  croit avec la teneur en AlF<sub>3</sub> sur tout le domaine de composition étudié. Le déplacement chimique de  $^{23}\text{Na}$  diminue continûment de la composition NaF à la composition NaAlF<sub>4</sub>, de 5 ppm à -17.6 ppm. Les déplacements chimiques de  $^{23}\text{Na}$  publiés [74] ont montré que cette diminution de déplacement chimique signe une augmentation de la coordinence moyenne du sodium.

Les nouvelles données confirme l'évolution du déplacement chimique de  $^{19}\text{F}$  par une courbe en forme de cloche, avec une zone de stabilité sur le domaine de composition cryolithe – chiolite. La gamme totale des déplacements chimiques de  $^{19}\text{F}$  observée pour ces compositions est [-228, -199 ppm] et correspond à celle observée par Lacassagne [74].

Les nouveaux résultats que nous avons obtenus dans cette étude permettent d'étendre les données RMN sur le domaine alors inexploré des basses teneurs en  $\text{AlF}_3$ , correspondant aux rapports cryolithiques élevés ( $\text{RC} > 4$ ). On montre que dès les très faibles teneurs en  $\text{AlF}_3$ , le liquide est constitué de plus d'une espèce. Les évolutions de déplacement chimique pour les 3 noyaux ne peuvent en aucun cas s'expliquer par l'existence seule du complexe  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

A partir des valeurs de déplacements chimiques mesurées dans cette gamme de composition où nous avons supposé l'existence des seules espèces  $\text{AlF}_6^{3-}$  et  $\text{AlF}_5^{2-}$ , nous avons calculé les proportions anioniques de ces deux espèces en présence.

Le déplacement chimique mesuré est la moyenne des valeurs de chacune des espèces présentes pondérées par leur abondance.

soit pour l'aluminium :

$$\delta_{\text{Al}} = X_{\text{AlF}_6^{3-}}^{\text{Al}} \cdot \delta_{\text{VI}}^{\text{Al}} + X_{\text{AlF}_5^{2-}}^{\text{Al}} \cdot \delta_{\text{V}}^{\text{Al}} \text{ avec } X_{\text{AlF}_6^{3-}}^{\text{Al}} + X_{\text{AlF}_5^{2-}}^{\text{Al}} = 1,$$

$X_{\text{AlF}_6^{3-}}^{\text{Al}}$  est la fraction d'atome d'aluminium de l'espèce  $\text{AlF}_6^{3-}$  et  $\delta_{\text{VI}}^{\text{Al}}$  est le déplacement chimique de  $^{27}\text{Al}$  dans cette espèce. Nous avons utilisé la même démarche que V.Lacassagne pour choisir les déplacements chimiques des différentes espèces dans les mélanges fondus à haute température:

- $\delta_{\text{Al}}^{\text{VI}} = 2$  ppm : valeur mesurée dans la cryolithe solide juste avant la fusion ( $980^\circ\text{C}$ ).
- $\delta_{\text{Al}}^{\text{IV}} = 40$  ppm : déplacement chimique du bain fondu ( $T=1030^\circ\text{C}$ ) de composition  $\text{NaAlF}_4$ , où seule l'espèce  $\text{AlF}_4^-$  existe dans la phase liquide.
- $\delta_{\text{Al}}^{\text{V}} = 21$  ppm : correspondant à une valeur moyenne entre  $\delta_{\text{Al}}^{\text{VI}}$  et  $\delta_{\text{Al}}^{\text{IV}}$  :  $\delta_{\text{Al}}^{\text{V}} \approx \frac{\delta_{\text{Al}}^{\text{VI}} + \delta_{\text{Al}}^{\text{IV}}}{2}$ .

Cette valeur est en accord avec celle publiée par Kohn *et al* (21 ppm) [124] obtenue dans un verre de jadéite dopé avec de cryolithe.

Dans le cas du fluor, nous devons aussi considérer la contribution du fluor libre, non négligeable surtout dans ce domaine de concentration.

$$\delta_{\text{F}} = X_{\text{F}^-}^{\text{F}} \cdot \delta_{\text{F}^-}^{\text{F}} + X_{\text{AlF}_6^{3-}}^{\text{F}} \cdot \delta_{\text{VI}}^{\text{F}} + X_{\text{AlF}_5^{2-}}^{\text{F}} \cdot \delta_{\text{V}}^{\text{F}}$$

A partir de la connaissance des fractions atomiques, et des bilans de conservation, nous pouvons calculer les fractions molaires anioniques et les comparer aux valeurs déterminées par Raman pour les plus fortes teneurs en  $\text{AlF}_3$ .

Les fractions molaires anioniques sont données par la relation :

$$x_i = \frac{n_i^0}{\sum n_i^0} \text{ où } n_i^0 \text{ est le nombre de moles initial de l'espèce } i$$

Conservation de l'aluminium :  $[\text{AlF}_3]_0 = n_6 + n_5$

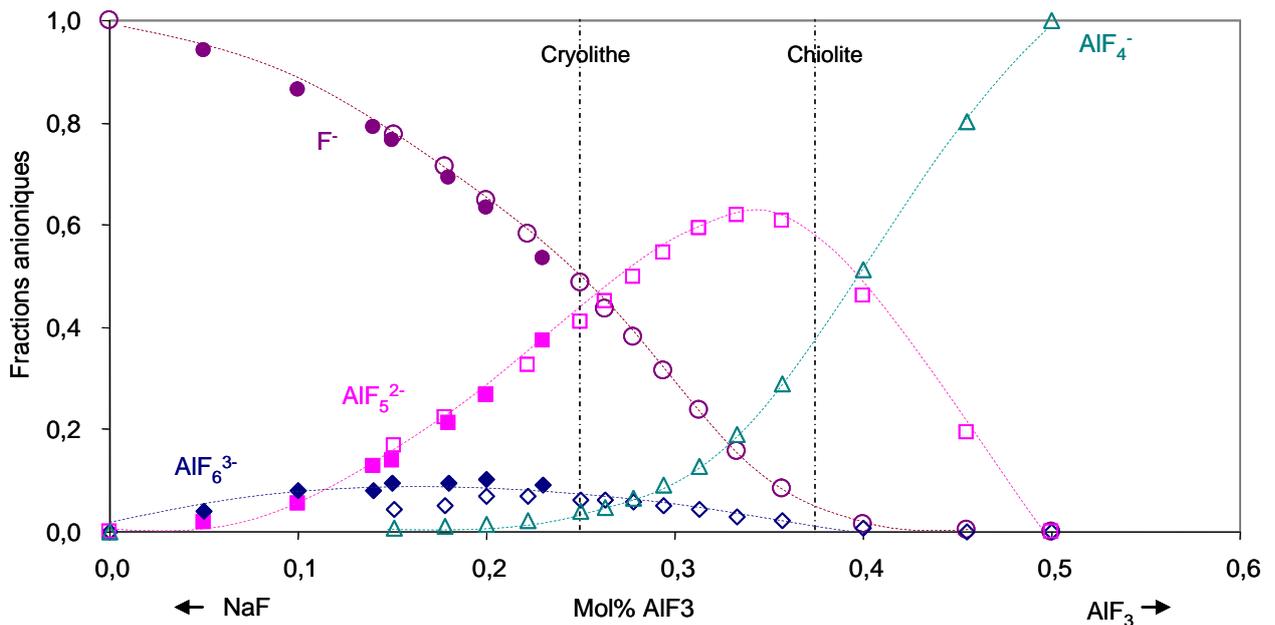
Conservation du fluor :  $3[\text{AlF}_3]_0 + [\text{NaF}]_0 = 6n_6 + 5n_5 + n_F$

Et  $n_T = n_6 + n_5 + n_F$ .

Les fractions anioniques déduites des déplacements chimiques mesurés pour  $\text{RC} > 4$ , montrent une teneur non négligeable en  $\text{AlF}_5^{2-}$  sur le domaine de compositions 0-20mol%  $\text{AlF}_3$  et confirment la dissociation de l' $\text{AlF}_6^{3-}$  en  $\text{AlF}_5^{2-}$  selon le modèle proposé



et longtemps défendu par B.Gilbert et al [66-72].



**Figure 3-13. Fractions molaires anioniques des différentes espèces en présence dans les bains du système NaF-AlF3 . les symboles "vides" correspondent aux données issues des expériences Raman du groupe de B.Gilbert et al [66-72]**

Le léger écart observé de 15 à 20% mol  $\text{AlF}_3$  entre les données issues du Raman et celles déduites des déplacements chimiques mesurés peut s'expliquer par la présence d'une faible proportion d' $\text{AlF}_4^-$  non prise en compte dans nos calculs.

### 3.1.8 Influence de la présence d'aluminium métallique

Nous avons cette fois comparé sur la Figure 3-14 les déplacements chimiques de  $^{27}\text{Al}$ , de  $^{19}\text{F}$  et de  $^{23}\text{Na}$  mesurés dans les bains fondus pour les compositions du système  $\text{NaF-AlF}_3$  avec et sans ajout de métal.

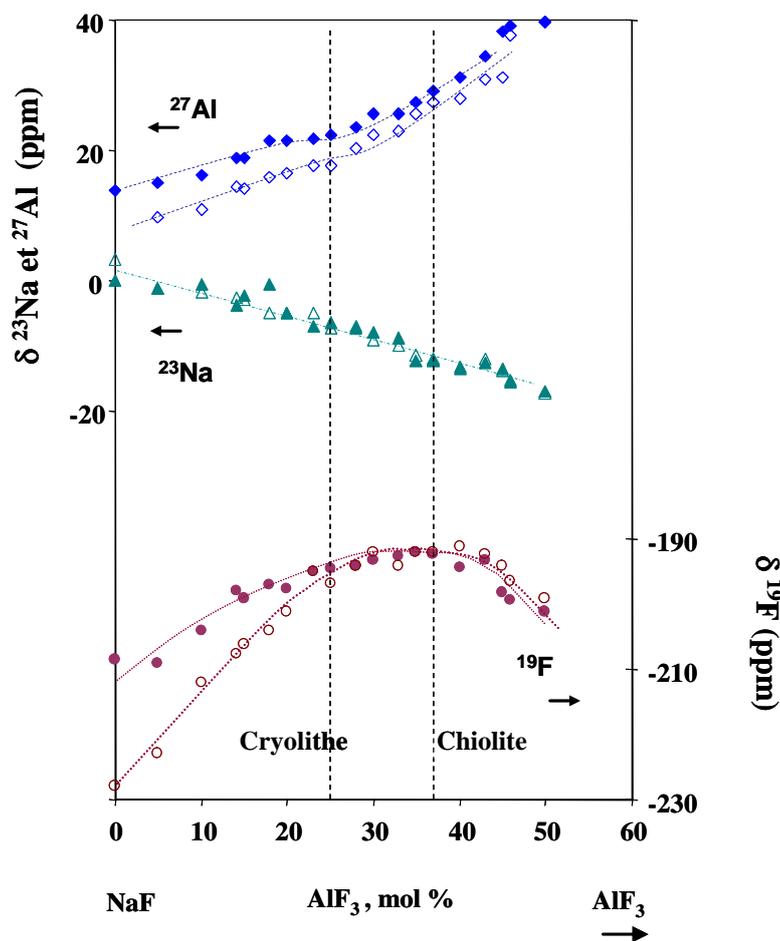


Figure 3-14. Comparaison entre l'évolution de déplacement chimique de  $^{27}\text{Al}$ , de  $^{19}\text{F}$  et de  $^{23}\text{Na}$  des compositions du système  $\text{NaF-AlF}_3$  avec celles du système  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}$ .

On note une augmentation du déplacement chimique de  $^{27}\text{Al}$  et de  $^{19}\text{F}$  qui dépend de la teneur en  $\text{AlF}_3$ , alors que dans le cas du sodium, on ne mesure aucune différence. Cette augmentation du déplacement chimique est surtout significative entre 0 et 25 mol %  $\text{AlF}_3$ , où l'écart est d'environ 5 ppm pour le  $\delta^{27}\text{Al}$ . Cet écart se réduit rapidement ensuite à  $\sim 2$  ppm au dessus de 25 mol %  $\text{AlF}_3$ .

Pour le fluor, on note toujours une courbe en cloche, mais décalée de 13 ppm dans le domaine 0-15 mol %  $\text{AlF}_3$ . Ce décalage décroît rapidement lorsqu'on augmente la teneur en  $\text{AlF}_3$ . Pour les compositions supérieures à 25 mol %  $\text{AlF}_3$ , on ne distingue plus d'effet sur le déplacement chimique.

L'évolution enregistrée pour les deux noyaux,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{19}\text{F}$  signe une modification de la structure locale des bains du système  $\text{NaF-AlF}_3$ , lors de la dissolution du métal. Cette modification concerne l'environnement des atomes de fluor et d'aluminium et peut s'expliquer par une réaction chimique créant de nouvelles espèces aluminofluorées modifiant alors les fractions molaires des espèces en présences [4, 5].

### 3.1.9 Conclusion

Notre étude RMN à haute température a permis de compléter l'approche structurale des bains du binaire  $\text{NaF-AlF}_3$  notamment pour les basses teneurs en  $\text{AlF}_3$  où nous avons pu calculer les proportions des espèces anioniques en supposant dans ce domaine de composition l'existence uniquement de  $\text{AlF}_6^{3-}$  et  $\text{AlF}_5^{2-}$ . On montre ainsi que ces bains ne peuvent être décrits uniquement par l'existence d' $\text{AlF}_6^{3-}$ , et que pour les rapports cryolithiques élevés, nous devons tenir compte de la présence d' $\text{AlF}_5^{2-}$ , résultats tout à fait en accord avec les résultats Raman publiés par le groupe de B.Gilbert.

Nous avons pu aussi suivre l'évolution des bains lors de la réaction de l'aluminium avec les différentes compositions étudiées. Les déplacements chimiques mesurés pour les différents noyaux, nous permettent de décrire un enrichissement du bain en  $\text{AlF}_3$ . Nous observons un comportement très dépendant de la composition comme il est décrit dans la littérature. Pour les faibles teneurs en  $\text{AlF}_3$ , nous observons un effet important sur le déplacement chimique des noyaux  $^{27}\text{Al}$  et  $^{19}\text{F}$  alors que le sodium n'est pas influencé. Cette évolution va dans le sens de la formation d'espèces aluminofluorées dans le liquide. A partir des spectres obtenus pour la composition  $\text{NaF}$ , il apparaît que les espèces formées sont essentiellement des espèces correspondant aux bains à plus forte teneur en  $\text{AlF}_3$ . La valeur de 15 ppm mesurée par RMN de  $^{27}\text{Al}$  dans l'échantillon de  $\text{NaF}$  + aluminium, est difficilement attribuable à la formation d'une espèce de coordinance plus basse,  $\text{AlF}_2^-$  dont la signature devrait correspondre à un déplacement chimique beaucoup plus élevé.

Pour les fortes teneurs en  $\text{AlF}_3$ , nous n'observons pas de modification des spectres RMN. Ce qui nous permet de conclure à l'absence de réaction chimique entre l'aluminium et le bain.

Afin de mieux comprendre les évolutions observées, nous avons choisi de caractériser les phases formées dans les échantillons solidifiés à la suite des expériences RMN à haute température.

### 3.1.10 Bibliographie

- [115] V.Lacassagne, C.Bessada, B.Ollivier, D.Massiot, P.Florian, J.P.Coutures, *C.R.Acad. Sci. Paris*, t. **325**, Series II b, 91 (1997).
- [116] V.Lacassagne, « *Approche structurale par Résonance Magnétique multi nucléaire des milieux fondus cryolithe- alumine* », thèse de doctorat, Université de Orléans, (1998).
- [117] V.Lacassagne, C.Bessada, D.Massiot, P.Florian and J.-P.Coutures, *J.Chim. Phys.*, **95**, 322 (1998).
- [118] V. Lacassagne, P. Florian, V. Montouillout, C. Gervais, F. Babonneau and D. Massiot, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **36**, 956 (1998).
- [119] V.Lacassagne, C.Bessada, P.Florian, S.Bouvet, B.Ollivier, J.P.Coutures and D.Massiot, *J.Phys.Chem. B*, **106**, 1862 (2002).
- [120] C.Bessada, V.Lacassagne, D.Massiot, P.Florian and J.-P.Coutures, E.Robert, B.Gilbert, *Z.Naturforsch.*, **54a**, 162 (1999).
- [121] E.Robert, V.Lacassagne, C.Bessada, D.Massiot, B.Gilbert, J-P.Coutures, *Inorg.Chem.* **38**, 214 (1999).
- [122] K.Grjotheim, C.Krohn, M.Malinovsky, K.Matiakovsky, J.Thonstadt, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process", 2<sup>nd</sup> ed., Aluminium -Verlag, Düsseldorf, Germany, (1982).
- [123] J.Thonstadt, P.Fellner, G.M.Haarberg, J.Hives, H.Kvande, A.Sterten, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process", 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium -Verlag, Düsseldorf, Germany, (2001).
- [124] S.C.Kohn, R.Dupree, M.G.Morutza, C.M.B.Henderson, *Am.Miner.*, **76**, 309, (1991).
- [125] B.Gilbert, T.Materne, *Appl.Spectrosc.*, **44**, 299 (1990).
- [126] E.Tixon, E.Robert, B.Gilbert, *Appl.Spectrosc.*, **48**, 1477 (1993).
- [127] B.Gilbert, E.Robert, E.Tixon, J.E.Olsen, T.Ostvold, *Light Metals*, 181, (1995).
- [128] B.Gilbert, E.Robert, E.Tixon, J.E.Olsen, T.Ostvold, *Inorg.Chem.* **35**, 4198 (1996).
- [129] E.Robert, J.E.Olsen, B.Gilbert, T.Ostvold, *Acta Chem. Scand.* **51**, 379, (1997).

## 3.2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS SOLIDIFIES A TEMPERATURE AMBIANTE

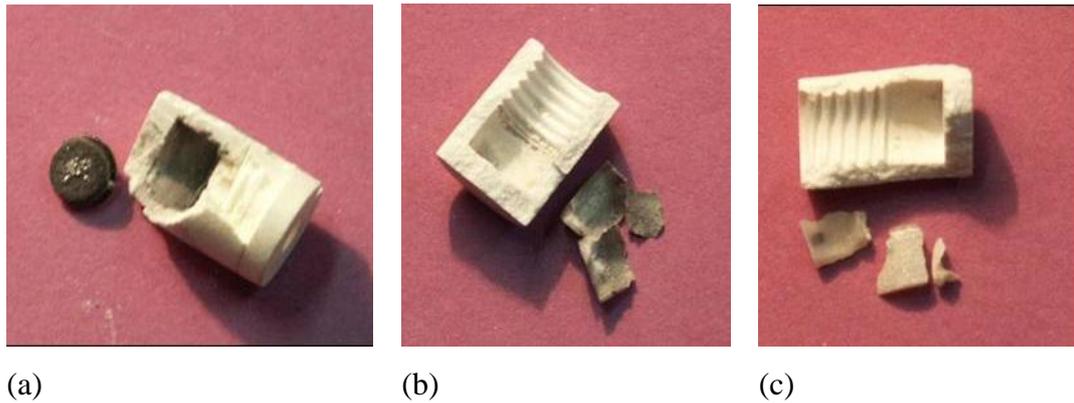
### 3.2.1 Observations

Les bains du binaire NaF-AlF<sub>3</sub> solidifiés ont une couleur blanche comme le montre la Figure 3-15.



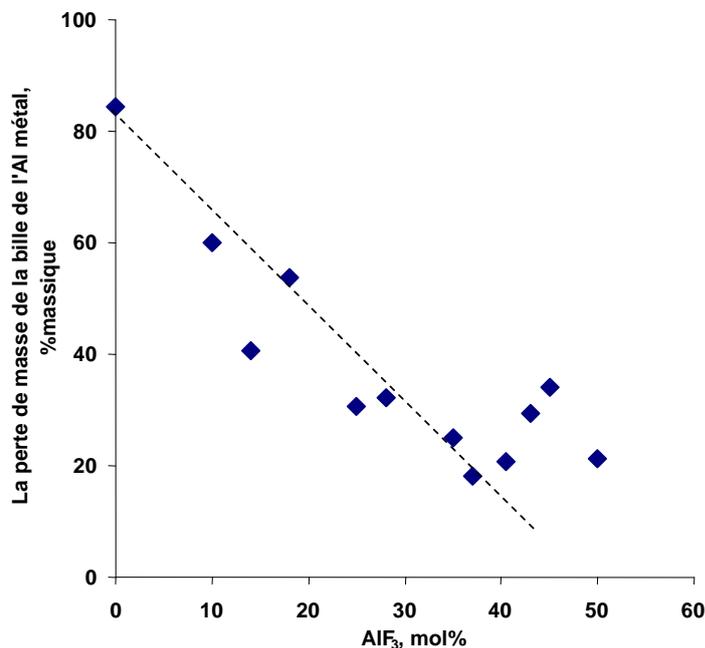
**Figure 3-15.** Aspect de l'échantillon après ouverture du creuset RMN (37%mol AlF<sub>3</sub>).

Les échantillons contenant de l'aluminium métal sont gris surtout dans la région autour de la bille de métal. Cette couleur est en bon accord avec les observations faites par d'autres auteurs [4-13]. On remarque aussi que les nuances de gris, dans cette région, varient en fonction de la teneur en AlF<sub>3</sub> du bain. Dans le cas des compositions riches en NaF (Figure 3-16) on observe qu'il y a eu une forte réaction et le bain prend une couleur gris plus foncé (à noir) répandue dans toute la masse de l'échantillon. On distingue aussi quelques éclats métalliques. Pour les compositions ayant une teneur en AlF<sub>3</sub> supérieure à 18% mol, le gris devient plus clair (Figure 3-16, b) dans la masse de l'échantillon. Dans le cas des compositions riches en AlF<sub>3</sub> (>35% mol AlF<sub>3</sub>) (Figure 3-16, c), la réaction entre l'aluminium métal et le bain est faible, et on n'observe une légère coloration grise uniquement autour de l'emplacement de la bille métallique.



**Figure 3-16. Echantillons du binaire NaF- $\text{AlF}_3$  contenant de l'aluminium métal après refroidissement :**  
 (a) 5%mol  $\text{AlF}_3$  ; (b) 20%mol  $\text{AlF}_3$  ; (c) 50%mol  $\text{AlF}_3$ .

La bille métallique est récupérée et pesée pour évaluer sa perte de masse. La perte de masse de l'aluminium métal enregistrée est donnée en fonction de la composition du bain, en pourcentage massique, dans la Figure 3-17, pour une masse initiale de 3 mg. La variation avec la composition montre que la perte de masse décroît avec l'ajout d' $\text{AlF}_3$  dans le bain. Ce résultat est en bon accord avec les données de la littérature [4-13].



**Figure 3-17. Variation de la perte de masse de la bille d'aluminium métal avec la composition**

Pour les compositions à plus de 40% mol  $\text{AlF}_3$ , la bille d'aluminium est en partie perdue sous forme de particules métalliques qu'on ne peut pas extraire du bain, ce qui explique les dispersions des valeurs dans ce domaine de compositions.

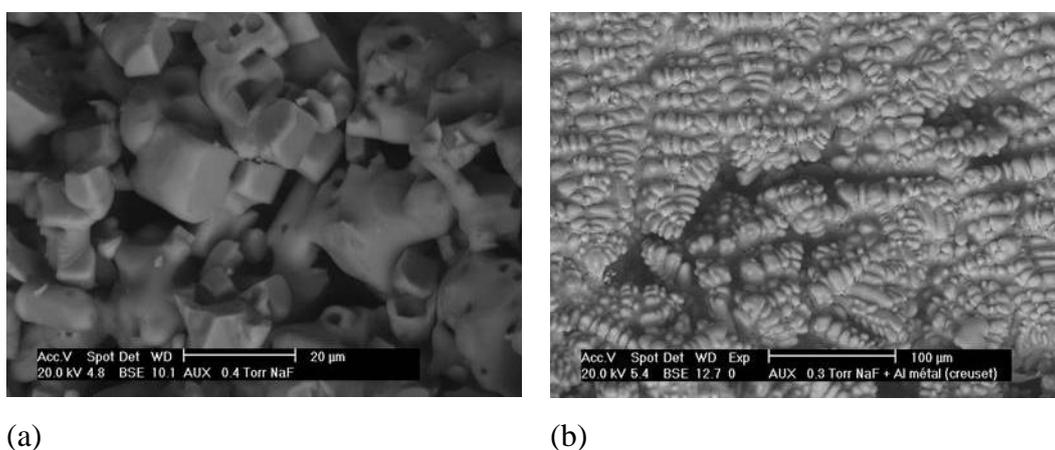
## 3.2.2 Analyse microscopique

### Introduction

L'étude par Microscopie Electronique à Balayage Environnementale a pour but de visualiser les changements de morphologie et de composition, produits par l'ajout du métal et après solidification des bains à température ambiante. Pour les compositions contenant du métal, nous avons focalisé notre observation sur la région proche de l'emplacement de la bille. La cartographie X nous permet d'obtenir des informations sur la composition chimique et sur la distribution de chaque élément chimique dans la région analysée. L'étude microscopique a été faite pour toutes les compositions analysées par RMN à haute température mais nous ne présentons ici que certaines compositions significatives du binaire NaF-AlF<sub>3</sub> (0, 25, 37, 50% mol AlF<sub>3</sub>) où l'on peut montrer les différents types de réaction qui ont eu lieu.

#### 3.2.2.1 NaF

L'image ESEM de l'échantillon de NaF, (Figure 3-18, a) montre une structure de grains cubiques liés entre eux.

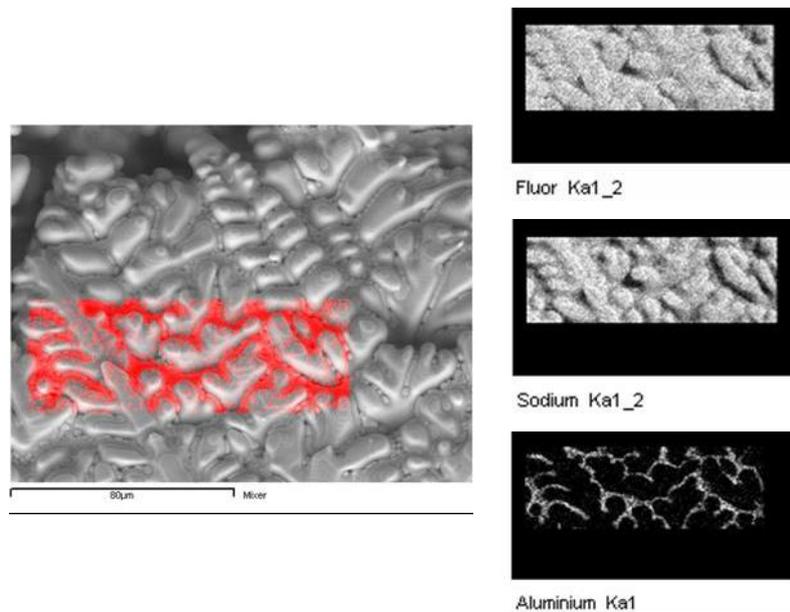


**Figure 3-18. Image ESEM de l'échantillon :a) NaF ; b) NaF+Al métal**

La forme des grains équiaxes [133] indique une distribution uniforme de germes de cristallisation dans le liquide et un refroidissement isotherme pour toute la masse de l'échantillon.

L'image ESEM de l'échantillon de NaF avec aluminium métal est montrée sur la Figure 3-18, b. La texture de l'échantillon est complètement différente. Nous observons cette fois une structure principale de type dendritique ainsi qu'une phase secondaire située entre les bras des dendrites.

La cartographie X (Figure 3-19) de cette zone montre que les bras des dendrites contiennent uniquement du F et du Na identifiant ainsi la structure de NaF. La phase qui les entoure contient du F, du Na et de l'Al. L'analyse ultérieure de cet échantillon par Diffraction des Rayons X a révélé la présence de cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Ainsi, on en déduit que la phase répandue autour des dendrites est de la cryolithe.

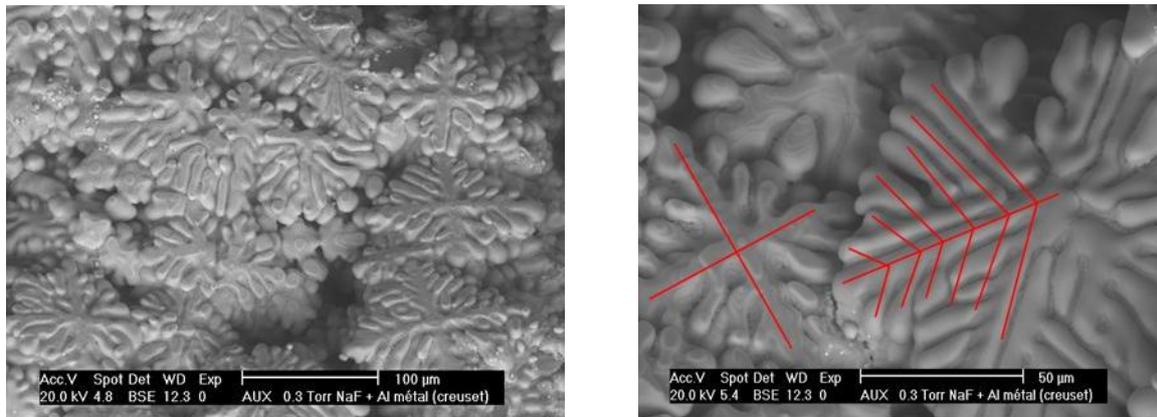


**Figure 3-19. Image ESEM de NaF+Al métal et cartographie X de la zone sélectionnée : en rouge la distribution de l'Al sur la surface.**

*Remarque :*

Ce type de croissance se produit lorsque le germe solide est nettement plus froid que la solution [133,134]. Lorsque un germe solide apparaît spontanément dans un liquide sous-refroidi, il a d'abord une forme sphérique puis, à partir d'un certain rayon critique, le solide se dépose selon un système d'axes trirectangles. Ce sont les axes primaires de la dendrite ; ensuite un système d'axes secondaires se superpose au premier, bientôt suivi par un système ternaire, etc... Les lobes ou pétales des dendrites se développent, dont le nombre dépend de la symétrie sous-jacente du cristal. Dans le cas d'une structure avec une symétrie cubique, six lobes croissent dans chacune des directions cristallographiques principales du cristal (Figure 3-20). Dans ce cas, la difficulté d'évacuer la chaleur de cristallisation favorise la croissance de dendrites qui vont chercher assez loin les zones froides du liquide. La vitesse de croissance des germes dépend de la « surfusion » du liquide et de la tension superficielle de l'interface

liquide-solide. Quand la « surfusion » est importante, les germes qui se développent sont denses et il est difficile de distinguer les axes des dendrites primaires (Figure 3-20).

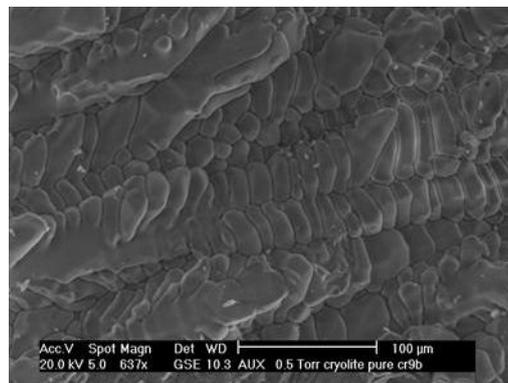


**Figure 3-20. Image des germes dendritiques de NaF dans l'échantillon NaF-Al métal**

Les inhomogénéités existant dans le mélange formé de NaF, de cryolithe et de métal, ayant chacun un point de cristallisation différent, peuvent expliquer ce type de croissance qui diffère fortement de l'échantillon de NaF.

### 3.2.2.2 25% mol $\text{AlF}_3$ (Cryolithe)

La cryolithe naturelle (Figure 3-21) présente une structure composée de grains arrondis collés entre eux et disposés sous forme des ramifications.

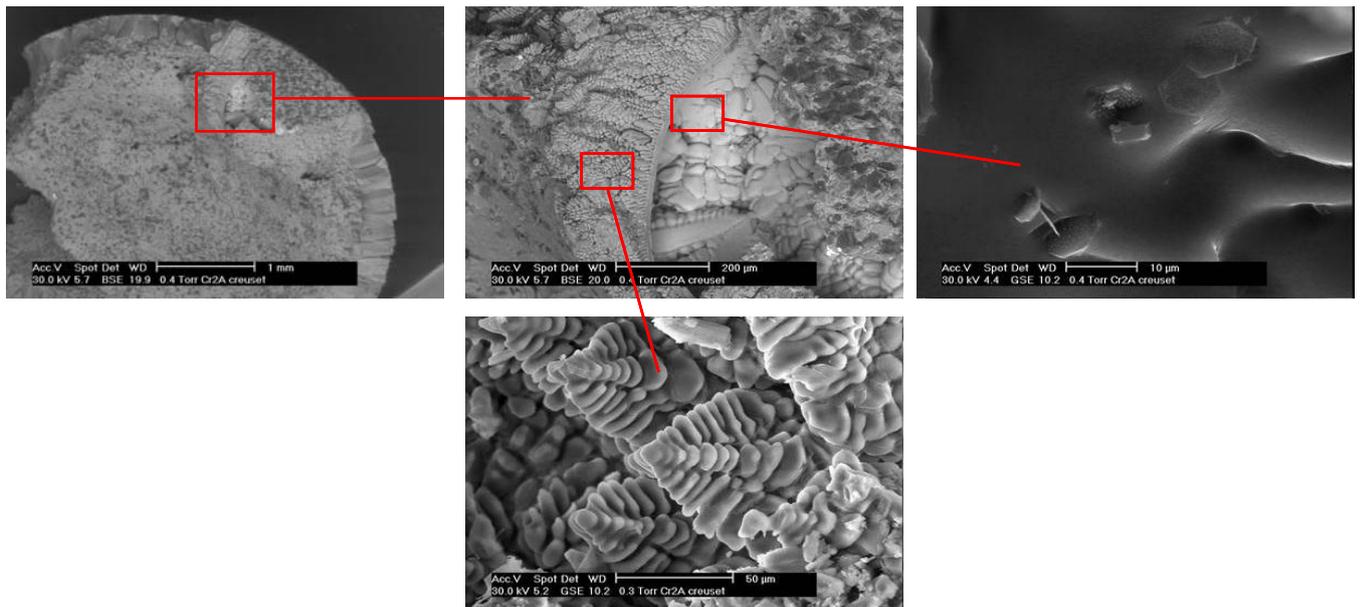


**Figure 3-21. L'image ESEM de la cryolithe**

L'étude ESEM de la cryolithe avec aluminium métal a été menée sur plusieurs échantillons ayant subi différents traitements thermiques :

(a) Echantillon chauffé dans le liquide (1030°C) pendant environ 15 minutes et refroidi brusquement par l'arrêt du laser :

L'échantillon est présenté dans la Figure 3-22. La bille métallique n'a pas été extraite et elle est complètement recouverte par la composition. On peut le remarquer par une zone plus blanche sur l'image en électrons secondaires. Dans le détail de cette région on peut remarquer une cristallisation de type dendritique, inhomogène. Ce fait peut être expliqué par le fort gradient thermique dans les zones limitrophes de la bille.



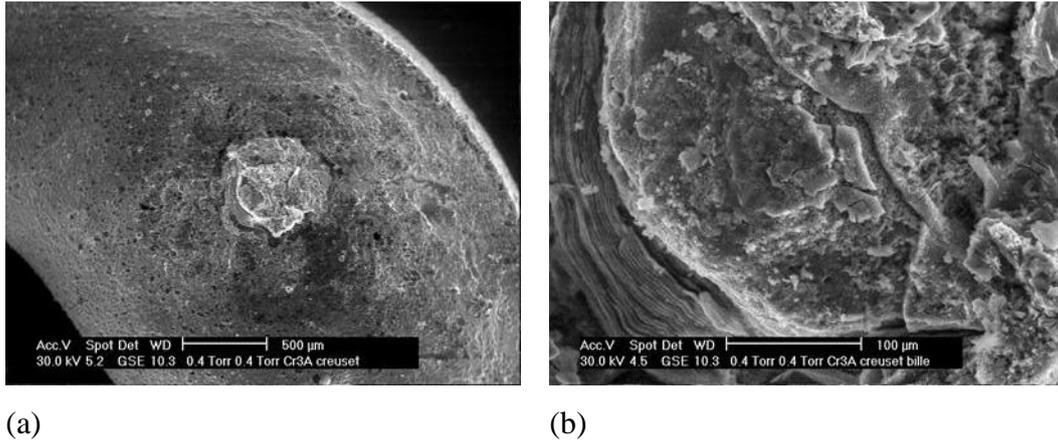
**Figure 3-22. Echantillon (a) cryolithe+Al– refroidissement rapide-  
(a) échantillon entier ; b) agrandissement de la zone où il était placé la bille ; c) et d) détails de la région autour de la bille.**

L'analyse EDX indique la présence d'Al, de F et de Na dans les deux zones grises. Comme la masse atomique de la cryolithe est plus basse que celle de la chiolite, en déduit que la zone gris plus foncé est la cryolithe et la zone plus claire est la chiolite. On note aussi la présence de formes hexagonales d'environ 5 µm. Ces formes sont attribuées à des particules métalliques dispersées et oxydées à température ambiante.

On confirme par ces observations, pour un refroidissement rapide, que la réaction de l'aluminium avec la cryolithe forme essentiellement de la chiolite et une faible proportion de petites dispersions métalliques ( $\phi = 5 \mu\text{m}$ ) dans l'échantillon solidifié.

(b) Echantillon chauffé dans le liquide (1030°C) pendant environ 15 minutes et refroidi doucement, par paliers de 100°C toutes les 5 minutes (Figure 3-23(a)) :

On observe cette fois une masse compacte cristallisée qui peut expliquer le refroidissement lent subi de l'échantillon. Dans l'ensemble de l'échantillon on observe des régions de différentes couleurs : du gris clair à des régions plus noires. L'analyse EDX indique la présence d'Al, F et Na dans les deux zones de gris et permet de déduire comme dans le cas précédent que la zone plus noire est la cryolithe et la zone claire, la chiolite.



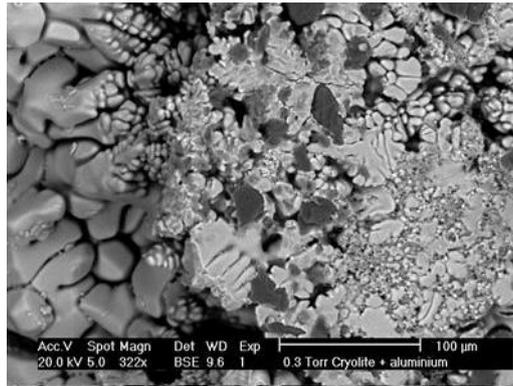
**Figure 3-23. Echantillon de cryolithe +Al – refroidissement lent-  
a) échantillon entier ;b) bille métallique.**

Autour de la bille métallique (Figure 3-23(b)) on peut observer que la chiolite est disposé en couches lamellaires concentriques. La surface de la bille est en partie couverte par ces couches. La partie aciculaire présente est la surface métallique [134] de la bille.

Comme dans le cas précédent, le métal a réagit avec le bain de cryolithe formant de la chiolite. On observe qu'une méthode différente de refroidissement n'influence pas la cristallisation du métal, elle ne change que la texture du bain.

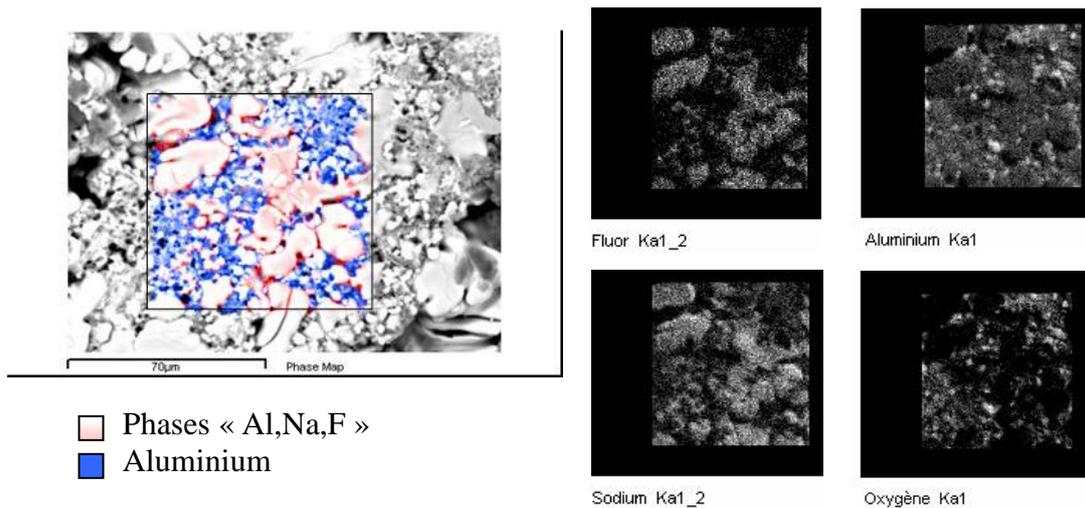
(c) Echantillon chauffé à partir de 400°C jusqu'à la fusion (1030°C) par paliers de 100°C toutes les 5 minutes et refroidi rapidement par l'arrêt du laser (Figure 3-24) :

On observe une la texture formées de dendrites et la présence des petits grains sphériques.



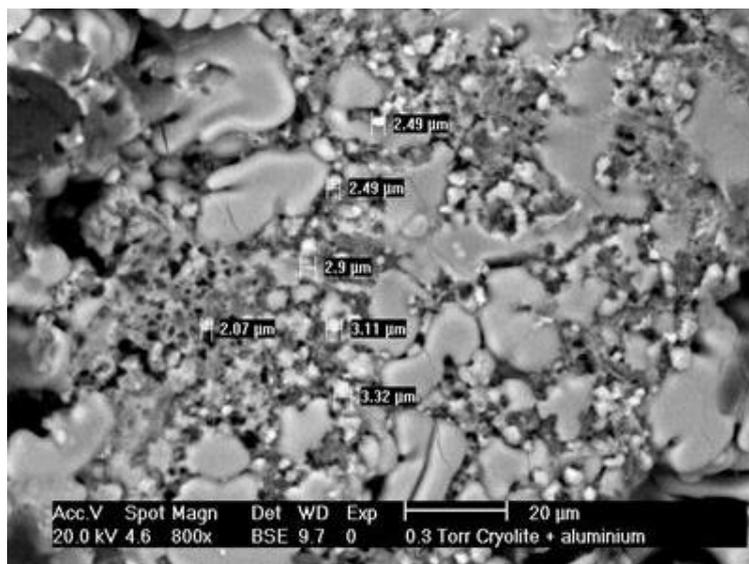
**Figure 3-24. Echantillon de cryolithe +Al –chauffage lent et refroidissement rapide-**

Nous sommes focalisés sur la partie où se trouvent ces petits grains. Par cartographie X (Figure 3-25) on observe qu'ils sont riches en aluminium. La distribution de l'oxygène nous permet de confirmer la présence du métal, cet oxygène étant du à l'oxydation inévitable du métal lors de la manipulation de l'échantillon à l'air sous forme d' $Al_2O_3$  [135]. Ainsi, par la présence de l'oxygène, on identifie l'emplacement de l'aluminium métallique.



**Figure 3-25 Cartographie X de l'échantillon de cryolithe +Al métal –chauffage et refroidissement lents-**

Ces sphères ont une taille maximum de 3 µm (Figure 3-26).

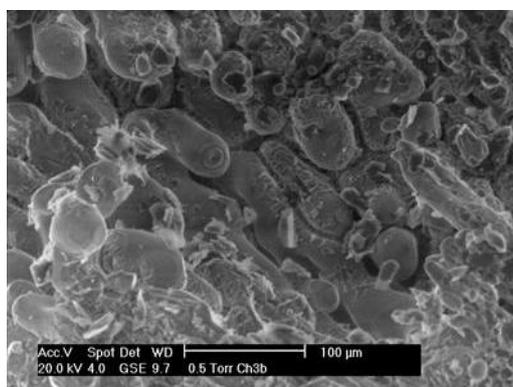


**Figure 3-26. Image ESEM de la cryolithe+Al métal indiquant la distribution de l'aluminium métallique**

D'après les analyses des différents échantillons solidifiés de cryolithe contenant de l'aluminium métal et ayant subi différents traitements thermiques, on note la formation de chiolite. Nous avons observé la présence de chiolite et des dispersion de fines particules métalliques ( $<5 \mu\text{m}$ ) dans les bains refroidis rapidement.

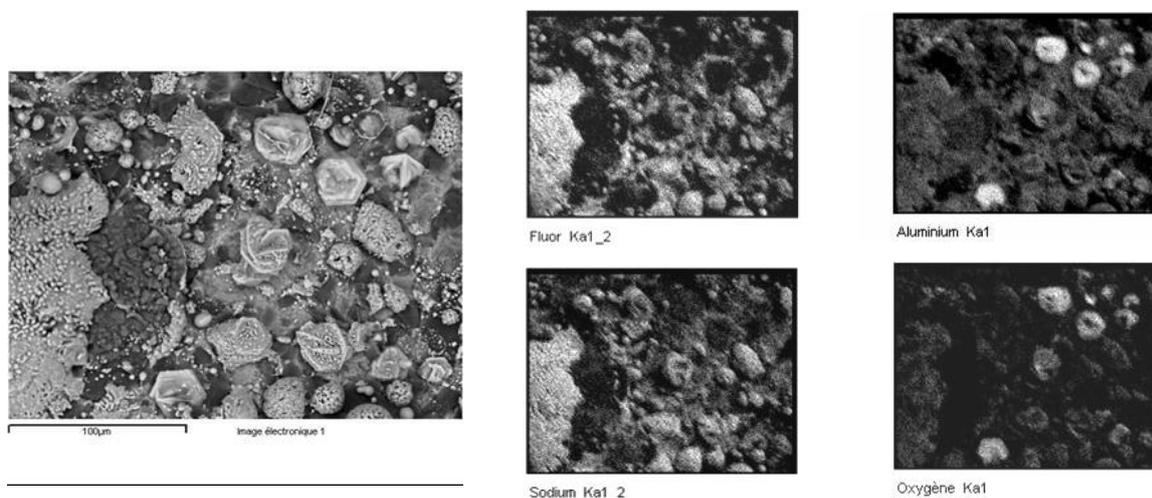
### 3.2.2.3 37.5% mol $\text{AlF}_3$ (Chiolite)

Dans l'échantillon contenant 37.5% mol  $\text{AlF}_3$  (chiolite), l'analyse microscopique (Figure 3-27) révèle une structure en bâtons rangés parallèlement.



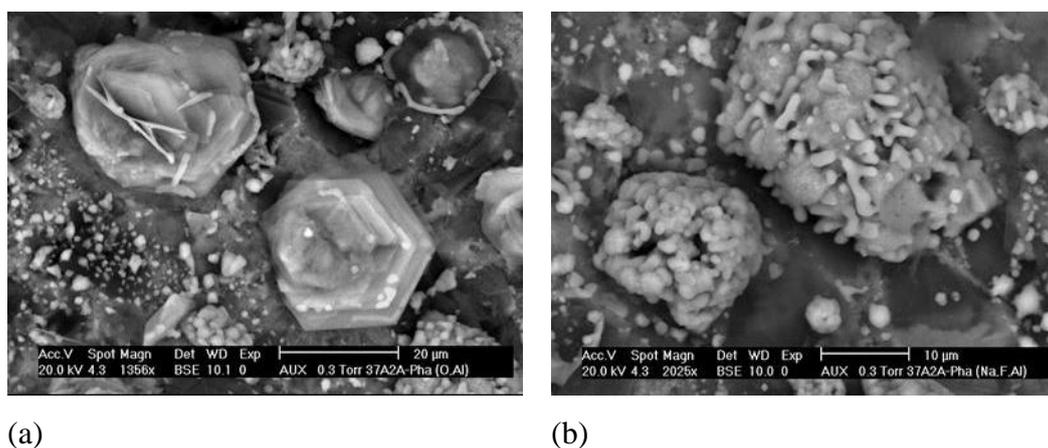
**Figure 3-27. Image ESEM de l'échantillon avec 37.5% mol  $\text{AlF}_3$  (chiolite).**

L'image ESEM de la même composition contenant de l'aluminium métal (Figure 3-28) montre la présence de petits grains et de formations rosacées hexagonales qui sont disposées sur une masse compacte sans morphologie particulière.



**Figure 3-28** Image ESEM de l'échantillon avec 37.5%mol  $\text{AlF}_3$  (chiolite)+Al métal et sa cartographie X

La cartographie X de cette zone indique la présence d'aluminium et d'oxygène dans les formations rosacées et permet d'attribuer ainsi ces conformations à l'alumine. Une vue du relief de ces formations est donnée dans la Figure 3-29(a), avec des tailles de  $\sim 5$  à  $\sim 35 \mu\text{m}$ . La phase compacte environnante, est essentiellement de la chiolite (Figure 3-29(b)).



**Figure 3-29.** Image ESEM de l'échantillon chiolite+Al métal : a) phase métallique ; b) chiolite.

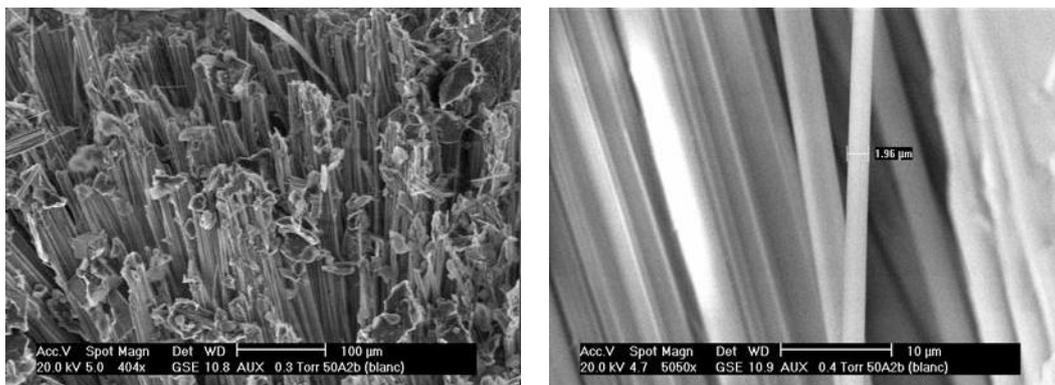


**Figure 3-30** Détail d'une particule « métallique »

Cette morphologie en feuillet (Figure 3-31) [136,137] est observée quand la différence entre la température du germe de cristallisation et la température du bain est faible, on observe dans ce cas une croissance uniquement sur ses faces latérales. Ce phénomène est expliqué par le fait que la température de fusion de la chiolite est proche de la température de fusion de l'aluminium métal.

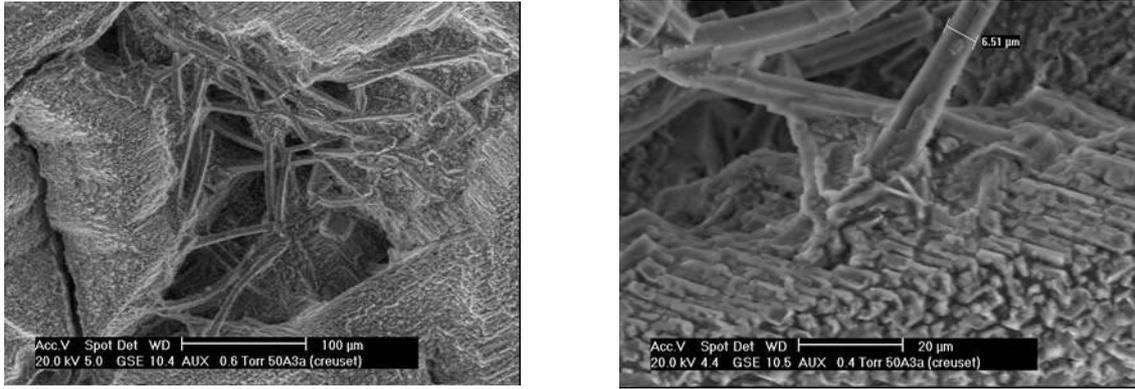
#### 3.2.2.4 50% mol $\text{AlF}_3$ ( $\text{NaAlF}_4$ )

La composition 50% mol  $\text{AlF}_3$  (Figure 3-32) après refroidissement est constituée d'aiguilles rangées parallèlement. La taille de ces aiguilles est d'environ 2  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3-32.** Image ESEM de la composition 50% mol  $\text{AlF}_3$ .

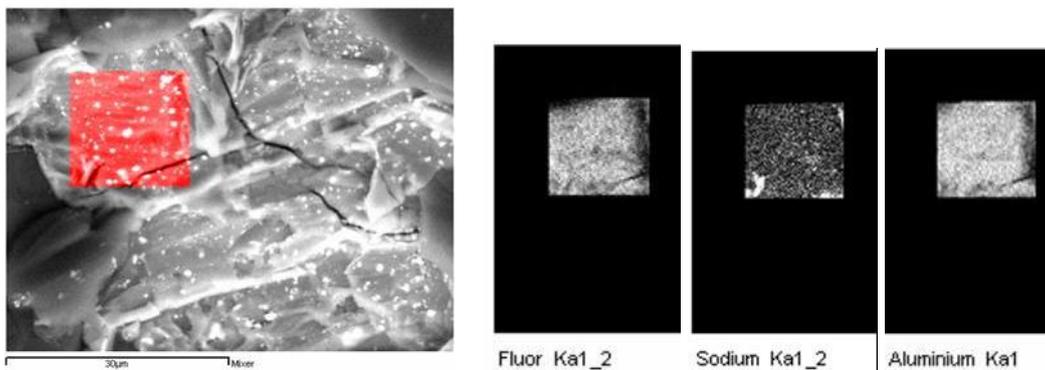
Quand on ajoute du métal (Figure 3-33), la structure aciculaire est maintenue. L'image montre une faible proportion des baguettes avec un diamètre plus grand ( $\sim 7 \mu\text{m}$ ) et une phase ayant une structure compacte arrangée sous forme de « terrasses ».



**Figure 3-33. Image ESEM 50%mol  $\text{AlF}_3$  +Al métal**

La distribution de F, Na et Al (Figure 3-34) ne montre pas de déséquilibre des proportions de chaque élément et traduit la conservation de la composition de départ. *Le sodium apparaît faiblement distribué du fait de la présence d'un relief pointu (dans le coin en bas à gauche) et l'intensité importante du signal dans cette région fait abaisser le signal des régions voisines.*

Note : Les petits points blancs sur l'image sont des effets de charge.



**Figure 3-34. Cartographie X de la composition 50%mol  $\text{AlF}_3$  +Al métal**

On n'observe pas de changements de morphologie visibles en accord avec une faible réaction entre le bain et le métal.

### 3.2.2.5 Conclusion

L'étude microscopique a permis d'observer différents types de refroidissement dans les bains après réaction avec le métal. Selon la composition du bain, le métal réagit différemment. L'aluminium métal dans un bain de NaF produit un enrichissement du bain en  $\text{AlF}_3$  traduit par la présence de cryolithe à température ambiante. Dans le cas de la cryolithe, on observe aussi

la signature d'un enrichissement en  $AlF_3$  du bain. On a remarqué aussi que selon le type de traitement thermique la bille métallique a soit une réaction très localisée soit elle se disperse sous forme de fines particules métalliques dans le bain. Pour la chiolite, le métal produit principalement une dispersion de particules de tailles variant jusqu'à environ  $30\ \mu m$ . Pour les compositions plus riches en  $AlF_3$ , la réaction entre le bain et le métal n'est pas détectable par microscopie.

### 3.2.3 RMN Haute Résolution Solide

#### Introduction

Les différentes compositions étudiées par RMN haute température sont solidifiées rapidement à température ambiante (par arrêt du laser) et caractérisées par RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{19}\text{F}$ , ainsi que par diffraction des Rayons X, afin de contrôler la nature et la proportion des phases formées.

La résolution des spectres RMN MAS dans les compositions étudiées permet de caractériser les phases présentes dans les différents échantillons à partir de la connaissance des spectres des phases de référence (NaF, Cryolithe, Chiolite,  $\text{AlF}_3$ ). Les spectres ont été acquis dans les mêmes conditions. Nous pouvons à partir de la modélisation de ces spectres RMN quantifier les espèces présentes. L'aire intégrée d'un pic étant proportionnelle au nombre de noyaux qui lui sont associés, en comparant les aires intégrées des raies associées à chaque phase, nous pouvons atteindre la proportion de noyaux de ces phases, et de là les fractions molaires.

#### 3.2.3.1 NaF

Le spectre RMN MAS  $^{19}\text{F}$  (Figure 3-37) obtenu pour l'échantillon NaF avec Al métal présente deux pics : un à -225 ppm qui correspond à la signature du site Fluor dans NaF et un à -189 ppm, signature de la cryolithe.

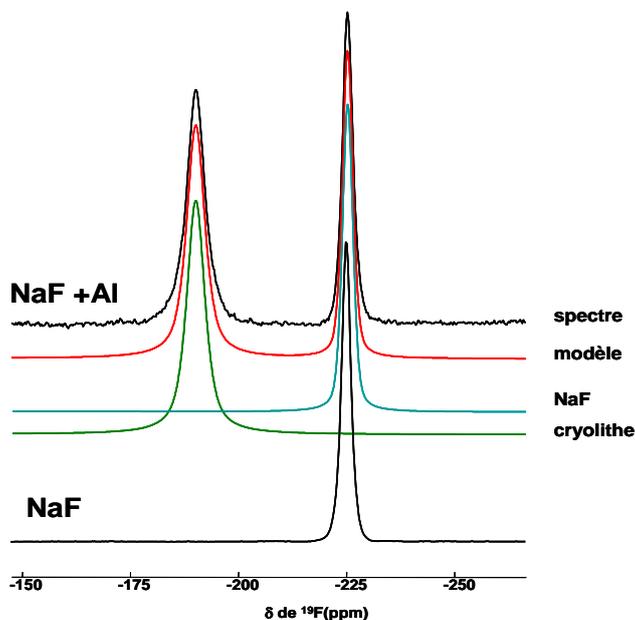


Figure 3-35. Spectre RMN MAS  $^{19}\text{F}$  de NaF+Al métal

Le mélange de NaF / cryolithe, obtenu après le refroidissement de cet échantillon, est aussi mis en évidence sur le spectre MAS du  $^{23}\text{Na}$  (Figure 3-36) avec la présence du pic de NaF à 7 ppm et les deux pics correspondants aux deux sites de la cryolithe,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  à 2 et -8 ppm.

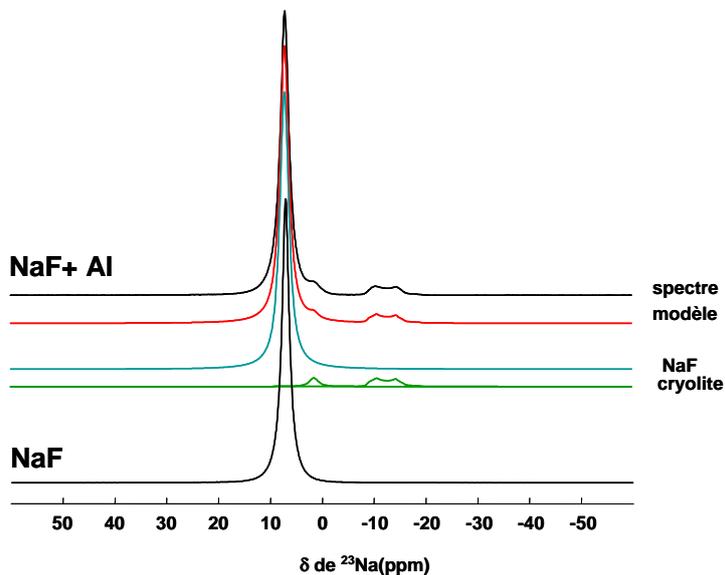


Figure 3-36. Spectre RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  de NaF+Al métal

Le spectre MAS de  $^{27}\text{Al}$  est présenté sur la Figure 3-37 pour une fenêtre spectrale très large permettant de visualiser les deux signatures de l'aluminium 27 dans cet échantillon.

Le signal de l'aluminium métal est observé à 1650 ppm. Le signal de la cryolithe est constitué d'une raie fine à 0 ppm et d'une série de bandes de rotation correspondant à un couplage quadripolaire faible de l'ordre de 80kHz.

La détection du signal de l'aluminium à cette composition permet d'attester la présence de petites particules (<50 $\mu\text{m}$ .) de métal dans l'échantillon refroidi.

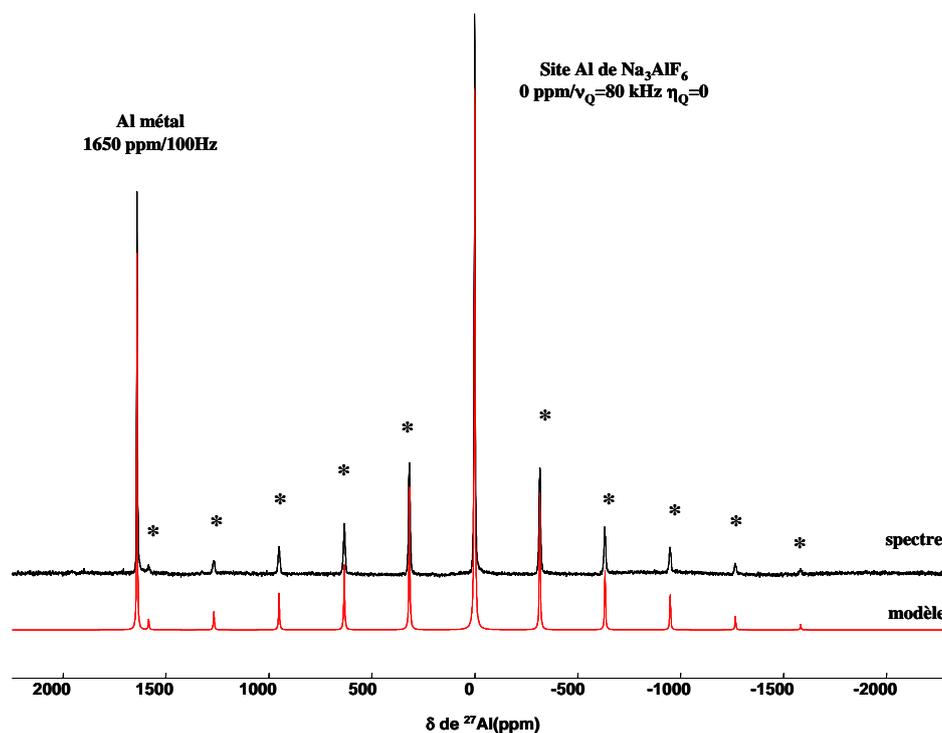


Figure 3-37 Spectre RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de NaF+Al métal.  
(\*-bandes de rotation).

La présence de la cryolithe dans cet échantillon est confirmée par DRX (Figure 3-38).

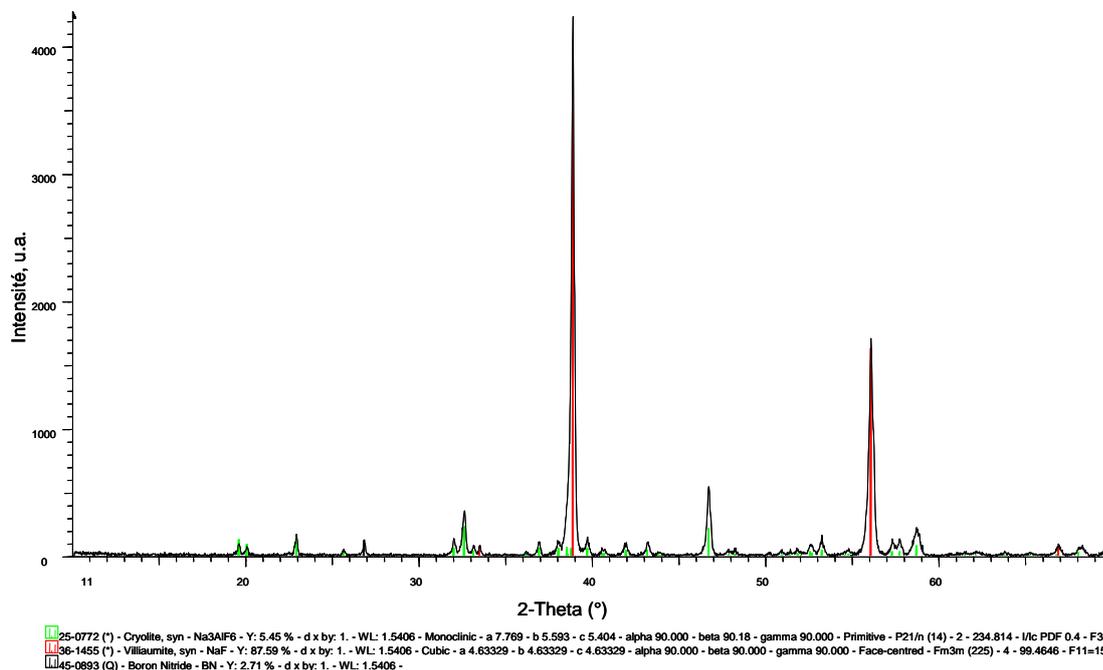


Figure 3-38 Diagramme DRX pour la composition NaF+Al métal

### 3.2.3.2 25%mol $\text{AlF}_3$ (Cryolithe)

La modélisation du spectre RMN MAS  $^{19}\text{F}$  (Figure 3-39) de la composition cryolithe+Al métal nous permet de conclure à l'existence de deux types de sites de fluor : les sites F de la cryolithe dans le signal à -190 ppm et ceux de la chiolite (F#1, F#2, F#3). La

modélisation du spectre a été menée en respectant les proportions relatives de ces 3 sites, à partir de la présence du petit signal à -166ppm.

L'existence de la chiolite dans l'échantillon refroidi confirme l'enrichissement en  $\text{AlF}_3$  du bain après la réaction avec l'aluminium métal, comme nous l'avons observé précédemment dans le cas de  $\text{NaF}+\text{Al}$ .

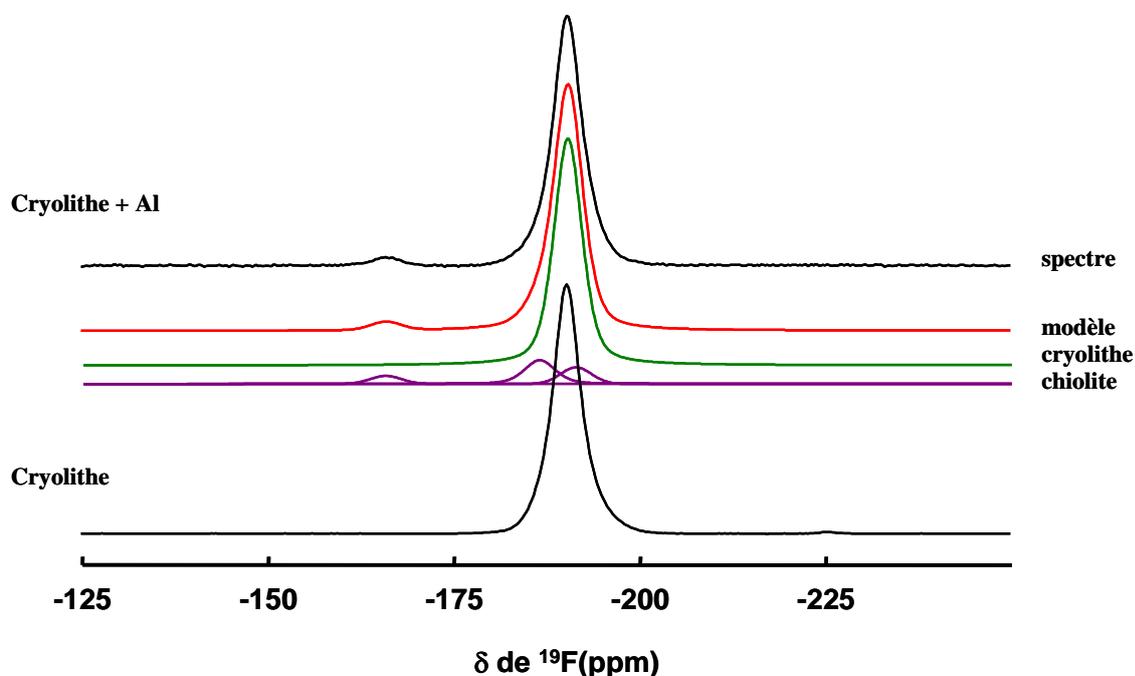


Figure 3-39. Spectre RMN MAS  $^{19}\text{F}$  de cryolithe+Al métal

Nous retrouvons la signature de la chiolite dans le spectre MAS  $^{23}\text{Na}$  (Figure 3-40) de cette composition. Le spectre est constitué en plus des deux composantes de la cryolithe à 2 et -8 ppm, de deux signaux de faibles intensités correspondant à des couplages quadripolaires élevés et caractéristiques des sites Na#1 et Na#2 de la chiolite à -7ppm et -20.5 ppm.

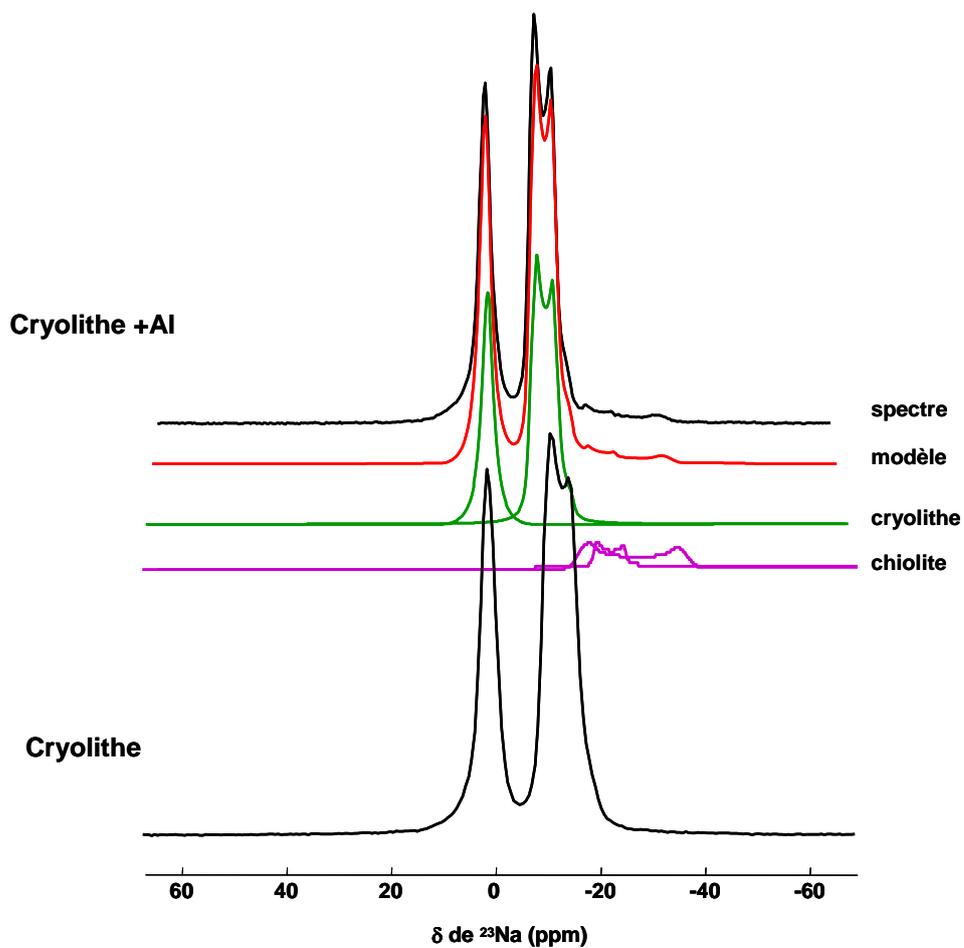


Figure 3-40. Spectre RMN MAS  $^{23}\text{Na}$  à 20 kHz pour cryolithe+Al métal

La modélisation du spectre MAS de  $^{27}\text{Al}$  (Figure 3-41) confirme la présence de cryolithe, de chiolite et d'aluminium métallique.

La faible intensité du pic de l'aluminium métallique peut s'expliquer soit par la présence d'une faible proportion des petites particules par rapport à des plus grosses non détectables soit par la plus faible solubilité du métal dans cette composition comparé à NaF

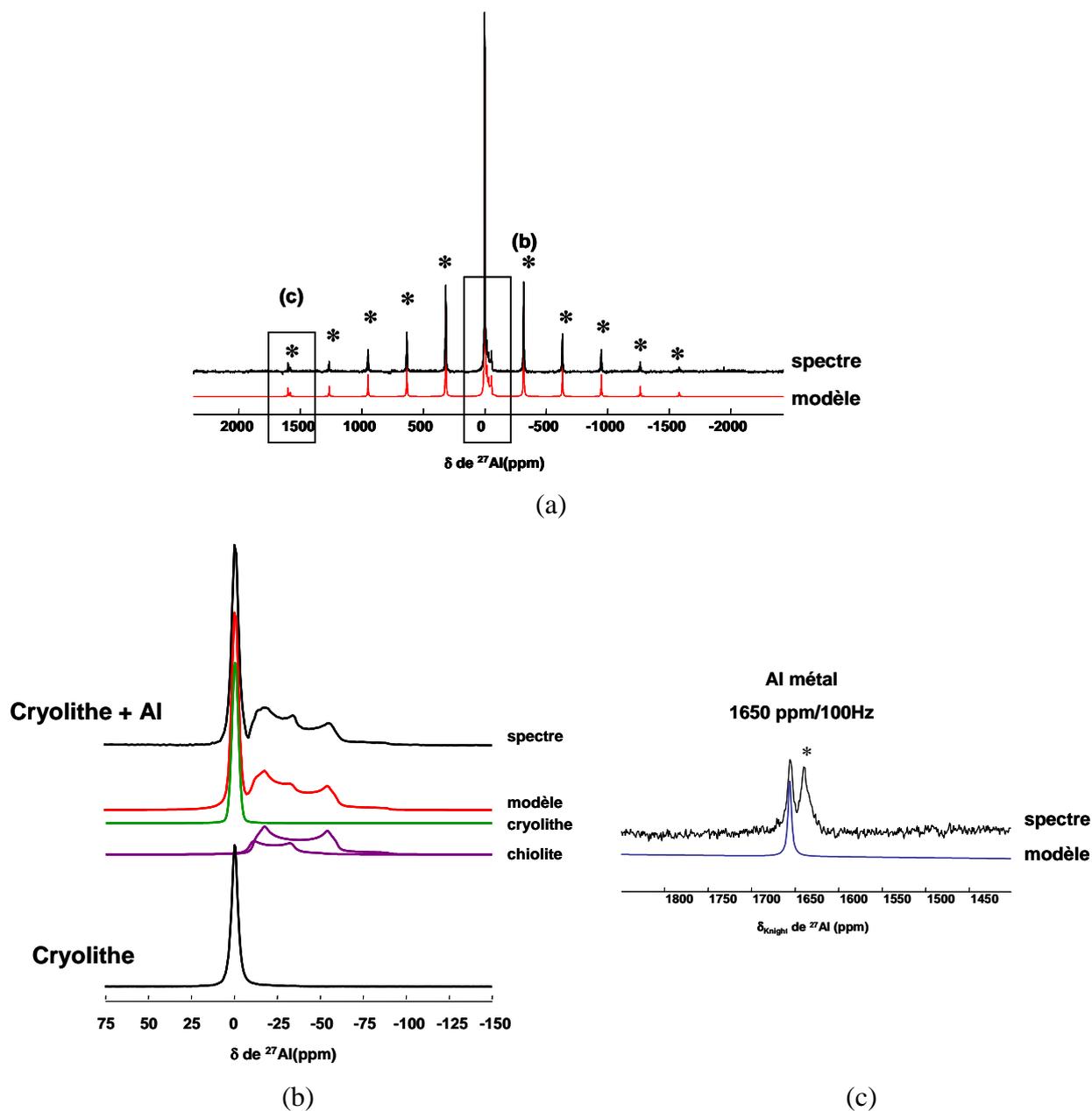


Figure 3-41. Spectre RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  pour la cryolithe+Al métal : a) spectre entier ; b) transition centrale ; c) Al métallique (\*-bandes de rotation).

La présence de chiolite dans cet échantillon est confirmée par DRX (Figure 3-42).

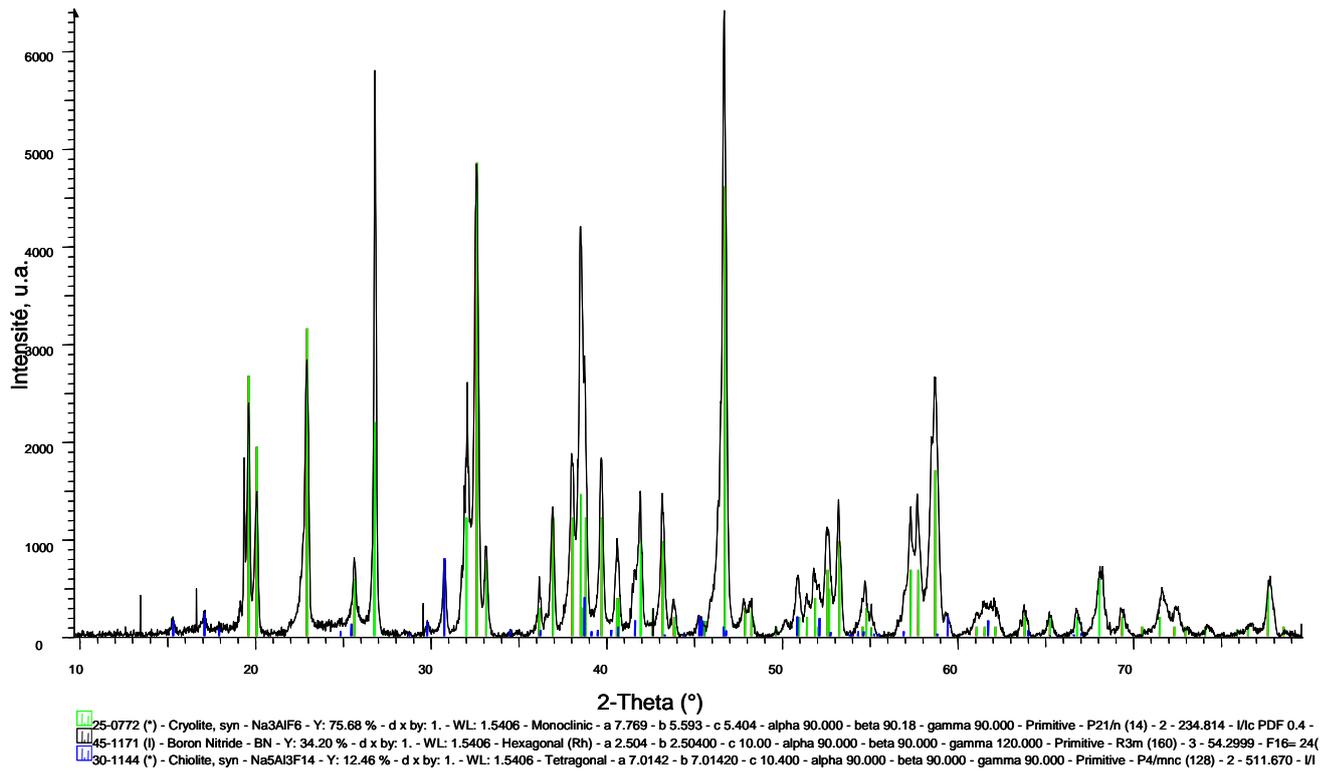


Figure 3-42. Diagramme DRX pour la composition cryolithe naturelle+Al métal

### 3.2.3.3 37.5%mol AlF<sub>3</sub> (Chiolite)

Nous avons regroupé les spectres MAS des différents noyaux observés, <sup>19</sup>F, <sup>23</sup>Na et <sup>27</sup>Al sur la Figure 3-43. Ces spectres sont caractéristiques de la chiolite. Aucune autre phase n'est détectable sur le spectre.

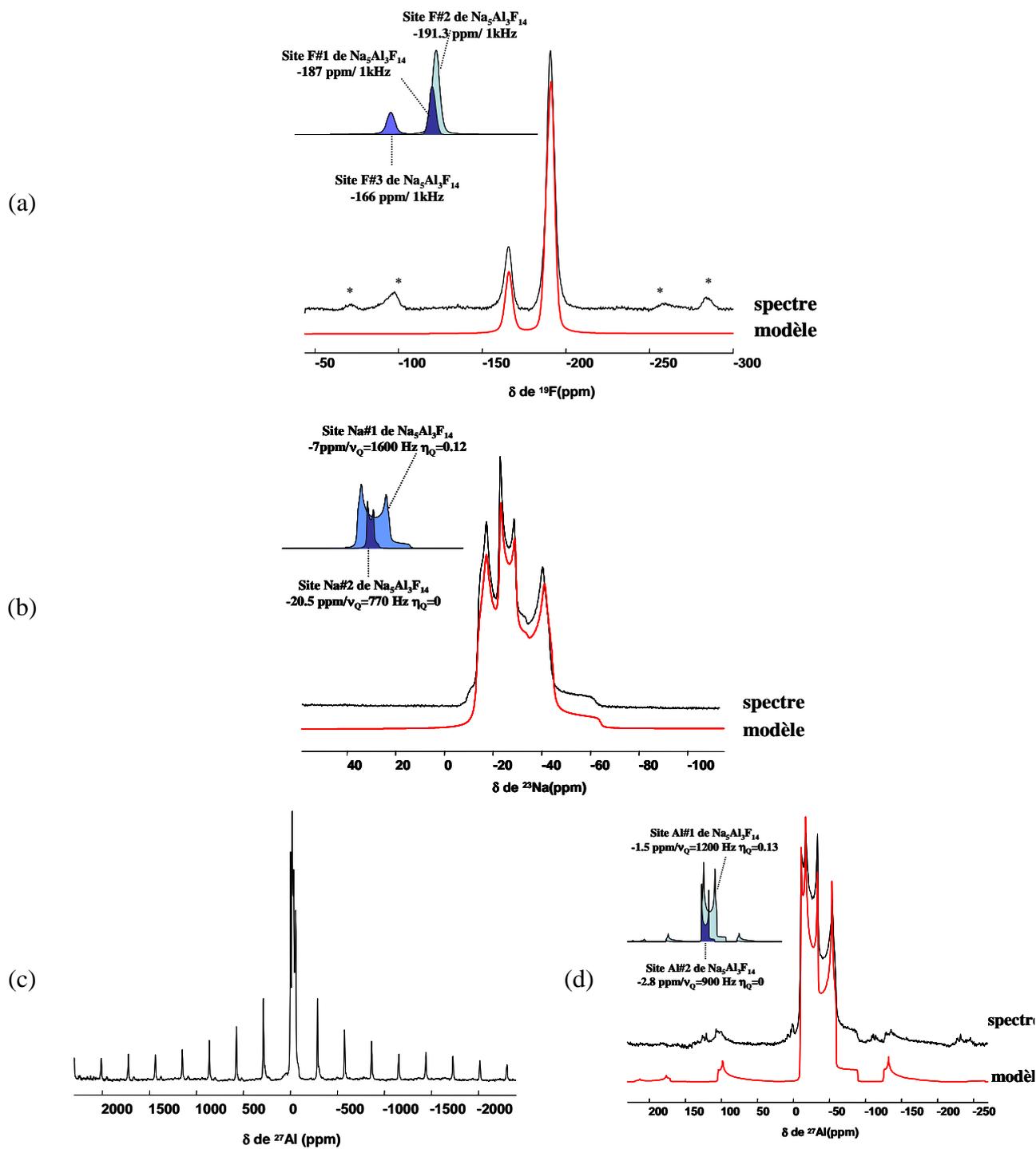
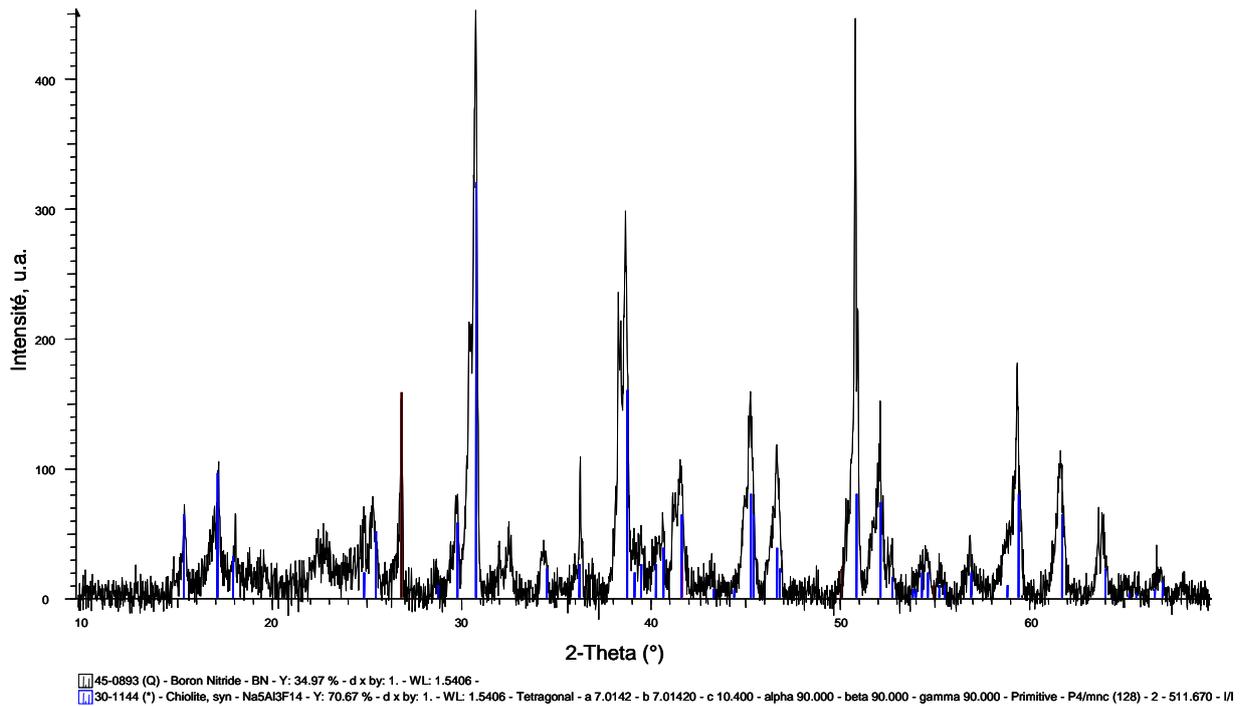


Figure 3-43. Spectres RMN MAS à 20 kHz de la composition 37.5%mol  $\text{AlF}_3$ +63.5%mol  $\text{NaF}$ +Al métal:

a)  $^{19}\text{F}$ ; b)  $^{23}\text{Na}$ ; c)  $^{27}\text{Al}$ -spectre entier ; d)  $^{27}\text{Al}$  - transition centrale. (\*-bande de rotation).

Le diagramme DRX de cette composition est présenté dans la Figure 3-44.



**Figure 3-44 Diagramme DRX de la composition 37.5%mol AlF<sub>3</sub>+63.5% mol NaF+Al métal**

### 3.2.3.4 Système NaF-AlF<sub>3</sub>

Nous avons analysé de la même façon l'ensemble des compositions solidifiées après les expériences RMN à haute température. Nous pouvons ainsi extraire les proportions de chacune des phases présentes en fonction de la composition et comparer cette évolution à celle déterminée pour le système sans métal.

Nous décomposons le binaire en trois domaines de compositions : 0-25mol% AlF<sub>3</sub>, 25-37mol% et 37-50 mol% AlF<sub>3</sub>, ces trois domaines peuvent être décrits par l'existence des différentes phases du système : NaF+ cryolithe, cryolithe + chiolite et chiolite + AlF<sub>3</sub> dont nous retrouvons la signature sur les spectres MAS des différents noyaux.

Des la composition NaF, l'ajout de métal dans le bain provoque la formation de cryolithe comme nous l'avons montré précédemment. La proportion de cryolithe est systématiquement supérieure à celle des échantillons sans métal. De la même façon, la présence de chiolite est détectée à plus basses teneurs en AlF<sub>3</sub>. Pour les compositions supérieures à 37mol% AlF<sub>3</sub>, nous n'observons plus de différences. Nous avons reporté sur les Figure 3-45 et Figure 3-46 les évolutions des spectres MAS de <sup>19</sup>F et <sup>23</sup>Na en fonction de la composition.

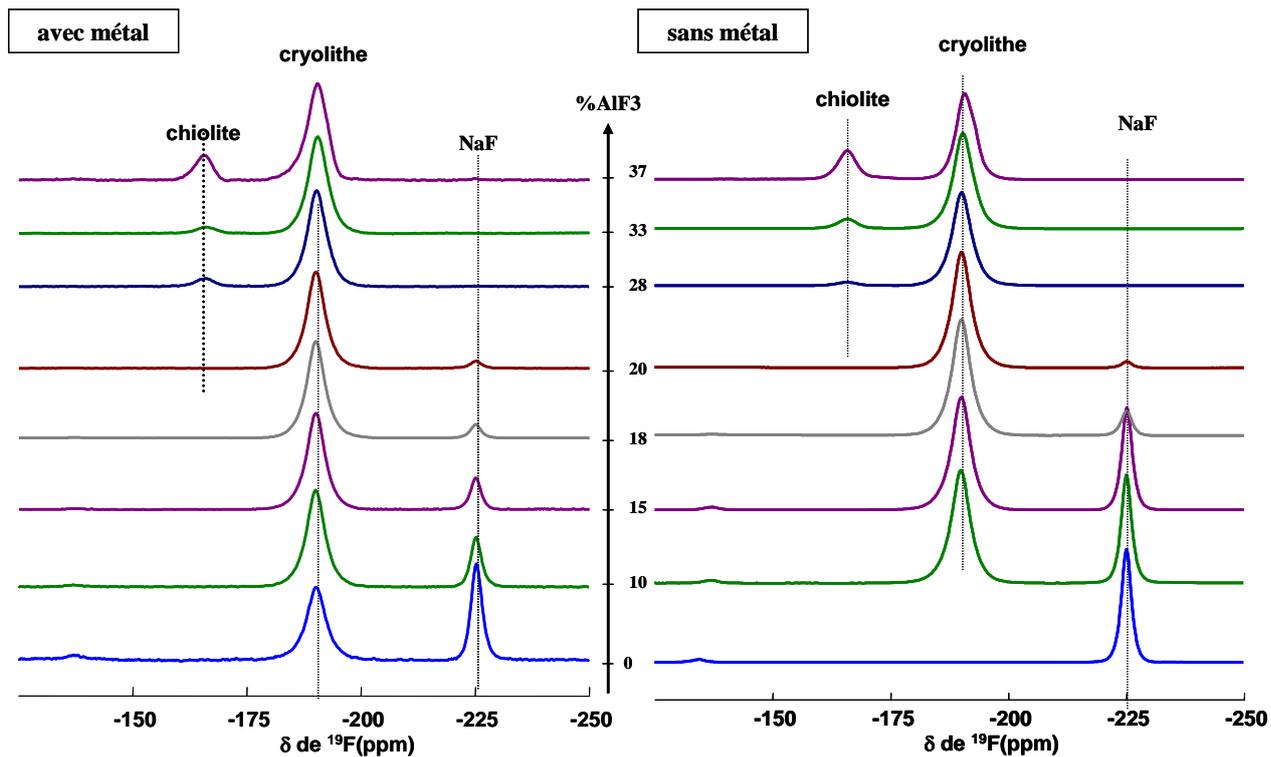


Figure 3-45 Evolution des spectres  $^{19}\text{F}$  dans les bains  $\text{NaF-AlF}_3$  avec et sans métal.

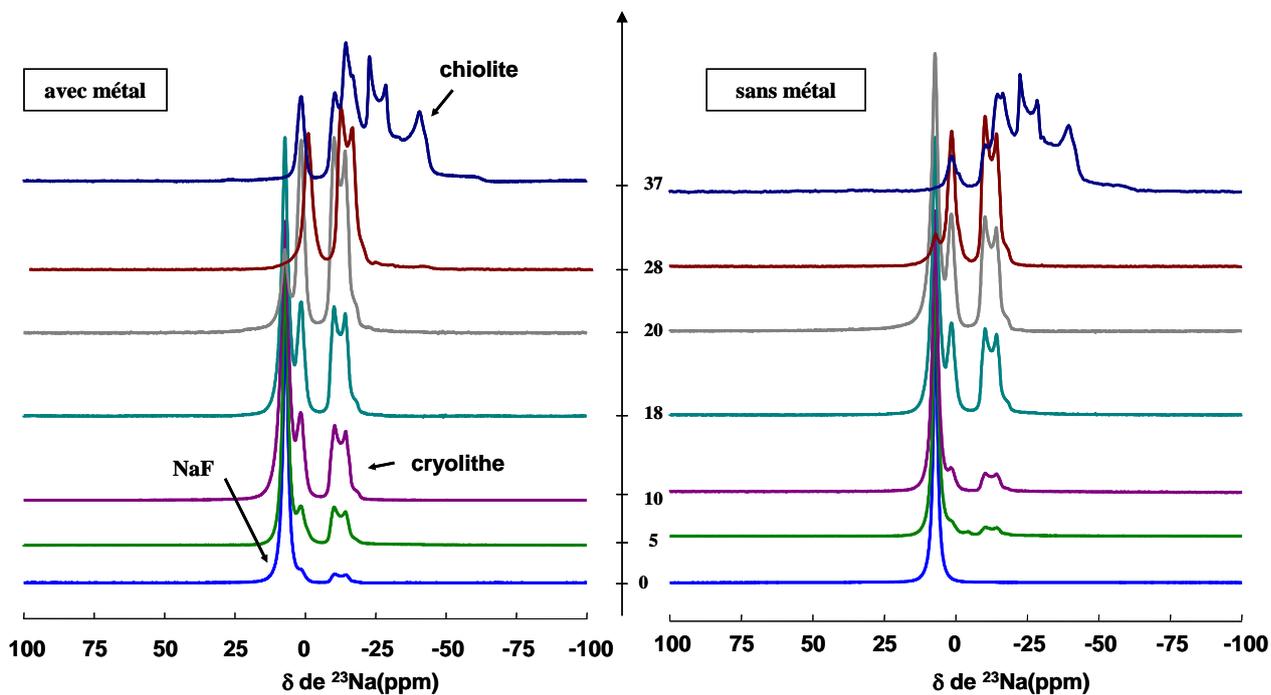


Figure 3-46. Evolution des spectres  $^{23}\text{Na}$  dans les bains  $\text{NaF-AlF}_3$  avec et sans métal.

A partir du rapport des intensités relatives des différents signaux déterminé par la modélisation des spectres expérimentaux, nous pouvons calculer la proportion de chacune des phases dans le système et comparer les différentes compositions avec et sans métal.

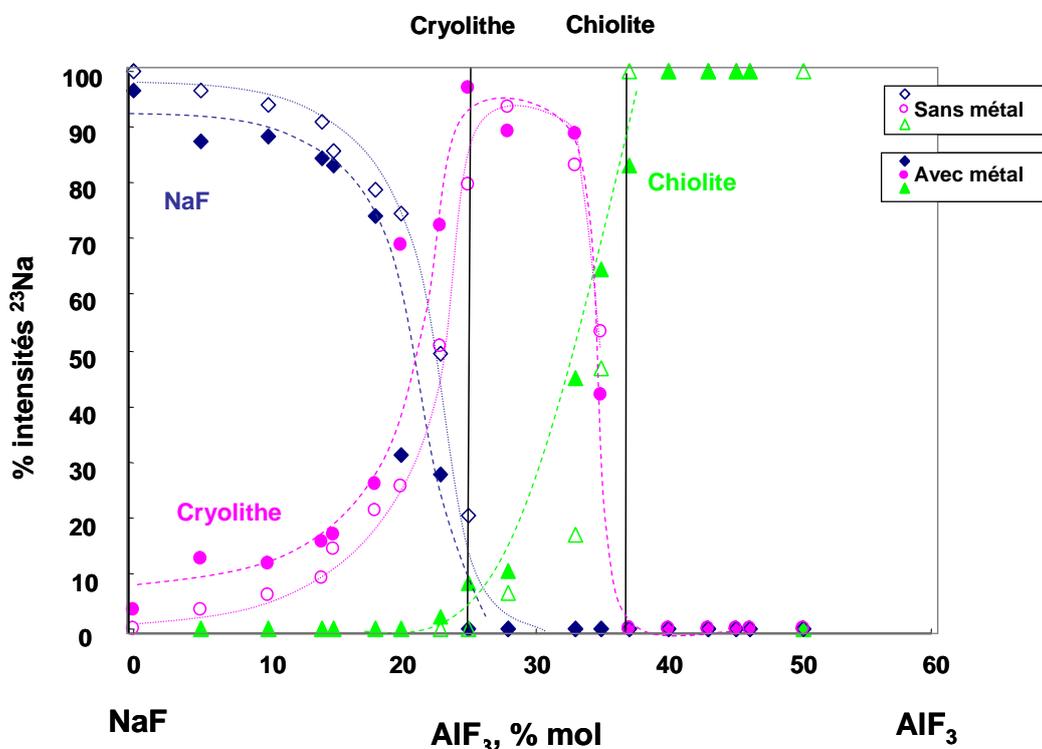


Figure 3-47 Evolution des proportions des différentes phases à partir des % intensités  $^{23}\text{Na}$  (avec et sans Al) (les symboles pleins concernent les échantillons avec du métal)

Dans le mélange 35 mol%  $\text{AlF}_3$  par exemple, les spectres MAS de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{19}\text{F}$  sont caractéristiques de la présence des deux phases cryolithe et chiolite. Le spectre de  $^{23}\text{Na}$  indique que 41% des noyaux de sodium sont dans la cryolithe et 59 % dans la chiolite. Nous pouvons en déduire les proportions molaires de chacune des phases, soit 53.7% de cryolithe et 86.3 mol % de chiolite soit 0.68 NaF - 0.32  $\text{AlF}_3$  dans le binaire NaF- $\text{AlF}_3$ . Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs obtenues à partir des spectres de  $^{27}\text{Al}$  (0.67 – 0.33). Ce calcul est étendu à l'ensemble des compositions avec et sans métal. Nous observons, une modification de ces intensités relatives ce, quelque soit le noyau dans le domaine de composition inférieur à 37mol%  $\text{AlF}_3$ . Ces différences sont faibles mais significatives, et permettent de compléter les résultats obtenus in situ à haute température.

Nous avons reporté sur la Figure 3-48 les évolutions en compositions déterminées à partir des spectres RMN MAS  $^{19}\text{F}$ . Il apparaît un « excès » d' $\text{AlF}_3$  pour les compositions inférieures à 30 % qui est un peu surestimé. Nous pouvons cependant tracer une évolution en

fonction de la teneur en  $\text{AlF}_3$  qui montre bien l'influence de la composition sur la réaction du métal. A basse teneur, nous avons une augmentation de la teneur en  $\text{AlF}_3$  alors qu'à plus fortes teneurs le système n'évolue pas.

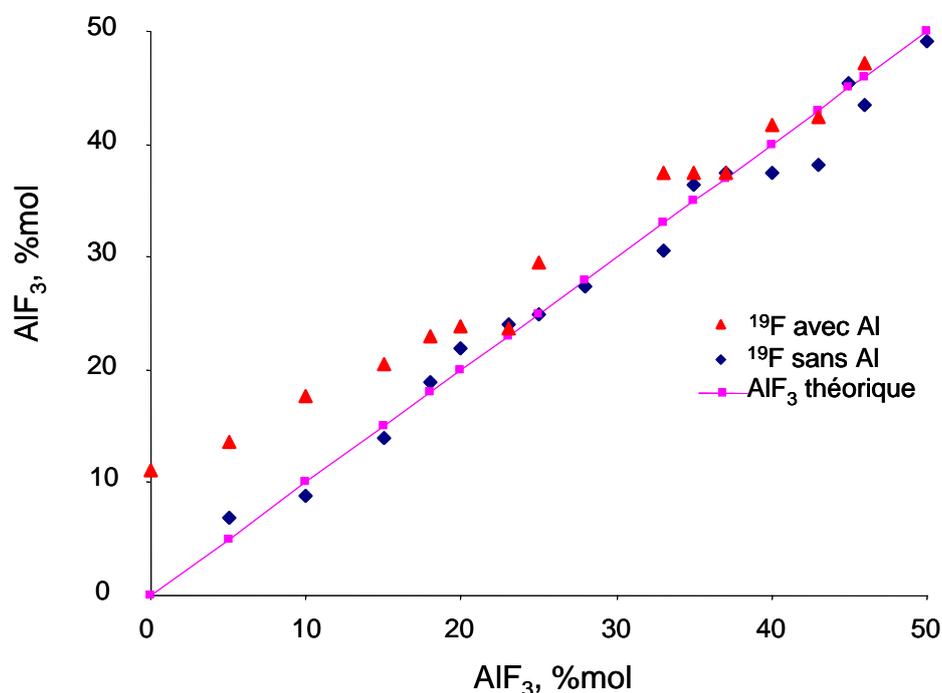


Figure 3-48. Evolution des compositions à partir des % intensités  $^{19}\text{F}$  (avec et sans Al)

Lorsqu'on augmente la teneur en  $\text{AlF}_3$ , on remarque sur les spectres MAS  $^{27}\text{Al}$  dans le domaine 0-25% mol  $\text{AlF}_3$ , que le signal du métal à 1650 ppm décroît en intensité. Cette observation est tout à fait conforme avec la dépendance en composition de la solubilité du métal qui diminue avec la teneur en  $\text{AlF}_3$ .

Nous pouvons attribuer cette diminution à différentes possibilités liées à la présence de dispersions métalliques dans l'échantillon : soit la disparition de ces petites particules, par réaction avec le bain, soit la présence de particules plus grosses, et de plus en plus difficilement détectables par RMN. Nous n'observons aucune différence pour les compositions à teneur élevée en  $\text{AlF}_3$ . Il apparaît néanmoins sur les spectres MAS de  $^{27}\text{Al}$  une composante large visible à 70 ppm à fort couplage quadripolaire que l'on peut attribuer à la présence d'un oxyde, vraisemblablement une alumine. La présence de cette alumine est due à l'oxydation de l'échantillon lors de son broyage. On peut considérer que l'apparition de cette phase oxydée dans cette gamme de compositions est liée à la présence d'aluminium dans les échantillons solidifiés. On ne distingue pas de tel signal pour les compositions moins riches en  $\text{AlF}_3$ , par contre on détecte le signal de l'aluminium métal non oxydé. On peut alors tenter d'expliquer ce comportement par rapport à la présence de particules métalliques plus ou

moins grosses dans l'échantillon. Cette observation est tout à fait conforme aux observations effectuées par microscopie pour les compositions à fortes teneurs en  $\text{AlF}_3$ .

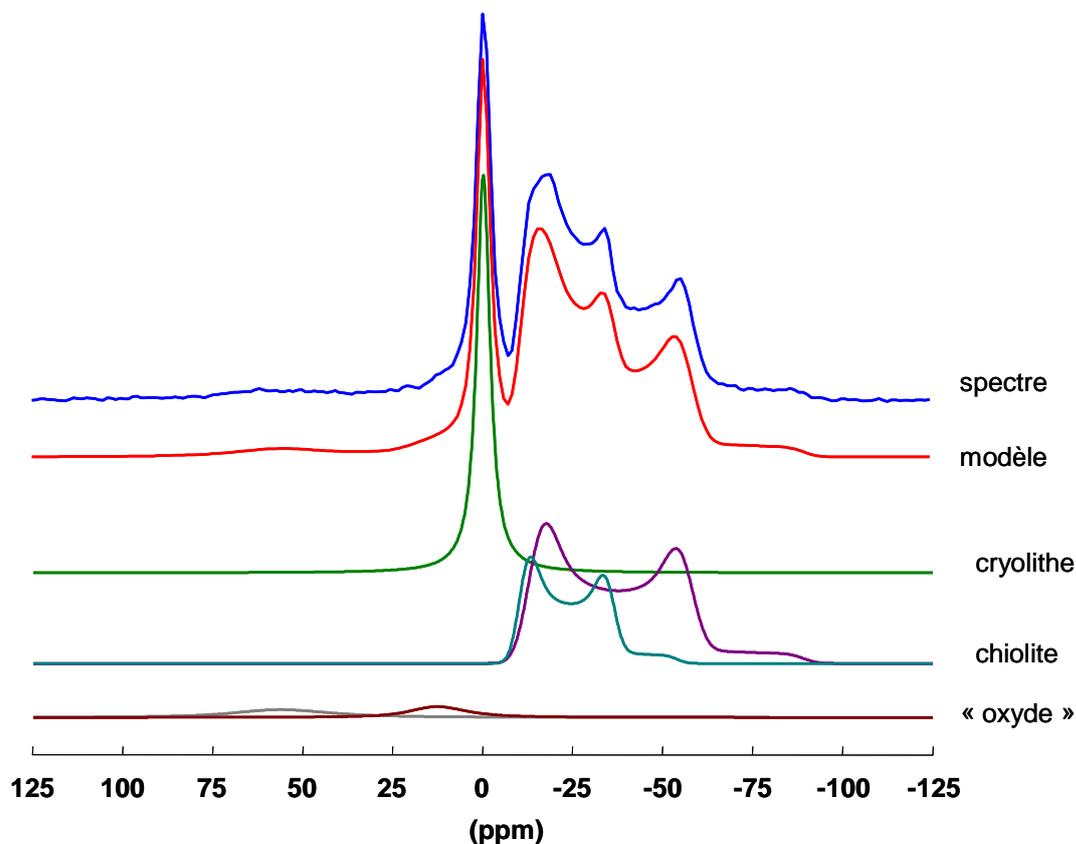


Figure 3-49. Spectre MAS  $^{27}\text{Al}$  de la composition 35% $\text{AlF}_3$  + Al.

### 3.2.3.5 Conclusion

La caractérisation des échantillons solidifiés par RMN MAS et DRX nous a permis de confirmer les modifications observées par microscopie à température ambiante, dues à la réaction entre l'aluminium et le bain. La comparaison des spectres obtenus pour les mêmes compositions avec et sans addition d'aluminium métal nous permet de décrire différents effets en fonction des domaines de compositions. Pour les compositions inférieures à 25% mol  $\text{AlF}_3$ , l'ajout de métal coïncide avec un enrichissement du bain en  $\text{AlF}_3$ . Pour la composition NaF, l'ajout de métal dans le bain provoque la formation de cryolithe. La présence de chiolite est détectée à plus basses teneurs en  $\text{AlF}_3$ . Pour les compositions supérieures à 37mol%  $\text{AlF}_3$ , nous n'observons plus de différences.

Le signal du métal n'a été observé par RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$ , que pour les compositions inférieures à 20mol% d' $\text{AlF}_3$ . La présence de ce signal à 1650 ppm, indique que le métal est présent sous forme de fines particules disséminées dans l'échantillon. Pour les teneurs en  $\text{AlF}_3$  supérieures, la signature du métal est cette fois indirecte et s'exprime par la présence d'un

signal d'alumine visible autour de 70 ppm. Ces observations sont en bon accord avec les résultats de microscopie et confirme l'existence de grosses particules de métal dans ces bains. Ces particules ont été facilement oxydées lors des différentes manipulations (à l'air) et leur détection est alors clairement signée par la présence d'alumine dans les bains solidifiés.

### 3.2.4 Bibliographie

- [130] K.Grjotheim, C.Krohn, M.Malinovsky, K.Matiakovsky, J.Thonstadt, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process", 2<sup>nd</sup> ed., Aluminium -Verlag, Düsseldorf, Germany, (1982).
- [131] J.Thonstadt, P.Fellner, G.M.Haarberg, J.Hives, H.Kvande, A.Sterten, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process", 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium -Verlag, Düsseldorf, Germany, (2001).
- [132] G.M.Haarberg, J.Thonstadt, S.Pietrzyk, J.J.Egan *Light Metals*, 1083 (2002).
- [133] P.Pelcé, "Théorie des formes de croissance", EDP Sciences et CNRS Editions, Les Ulis et Paris, France (2000).
- [134] « Cours de métallographie des alliages métalliques » Site Web du Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée, Montpellier (<http://www.lpmc.univ-montp2.fr/>).
- [135] M.Kucharik, M.Boca, C.Bessada, " Do sodium oxofluoroaluminates exist in the solid state?", *European Journal of Inorganic Chemistry*,(2005).
- [136]C.G.Levi, V. Jayaram, J.J. Valencia, R.Mehrabian, *J. Mater.Res.* **3** (5), Sep/Oct, (1988).
- [137] V.Sarou-Kanian, « Etude expérimentale de la combustion des gouttes d'aluminium en convection forcée : Influence de l'atmosphère gazeuse », thèse à l'Université de Orléans, (2003).
- [138] V.Lacassagne, thèse de doctorat, Université de Orléans, (1998).
- [139] P.J. Dirken, J.B.H. Jansen, R.D. Schuiling, *Am. Miner.*, **77**, 718 (1992).
- [140] D.R. Spearing, J.F. Stebbins, I. Farnan, *Phys. Chem. Min.*, **21**, 373 (1994).
- [141] J.CC.Chan, H.Eckert, *J. Non-Cryst. Solids*, **284**, 16, (2001).
- [142] J.Stebbins, I.Farnan, N.Dando, S.Y.Tzeng, *J.Am.Ceram.Soc*, **75** [11], 3001, (1992).
- [143] L.S. Du, A.Samoson, T.Tuherm, C.P.Grey, *Chem.Mater.* **12**, 3611, (2000).
- [144] G.Silly, C.Legein, J.Y. Buzaré, F.Calvayrac, *Solid State NMR*, **25**, 241 (2004).

### 3.3 Analyse thermique

#### Introduction

Afin de compléter la caractérisation des phases formées en présence d'aluminium dans les bains du système NaF-AlF<sub>3</sub>, nous avons mené une étude calorimétrique par DSC pour différentes compositions importantes du diagramme, afin de mieux visualiser les transformations de phases lors du chauffage. Nous avons développé un creuset adapté à l'étude des fluorures fondus, sur le modèle des creusets utilisés en RMN à haute température. Ce creuset est en Nitrure de bore et fermé par un bouchon à vis (une description plus détaillée est donnée au chapitre 2). Le creuset est rempli et fermé en boîte à gants afin d'éviter toute contamination du mélange avant expérience.

Nous présentons les résultats obtenus pour quatre compositions du binaire NaF-AlF<sub>3</sub> (0, 25, 37,5, 40 % mol AlF<sub>3</sub>), en comparant les thermogrammes des compositions avec et sans ajout de métal. Chaque échantillon a subi deux traitements thermiques successifs (chauffage – refroidissement) de la température ambiante jusqu'à 1050°C, à 5°C/min. Le premier chauffage correspond à l'homogénéisation du mélange par fusion. Nous observons ensuite au deuxième chauffage les différentes transitions et fusions dues aux phases formées dans l'échantillon. Du fait des phénomènes de surfusion observés au refroidissement, nous ne présenterons que la partie chauffage du traitement thermique.

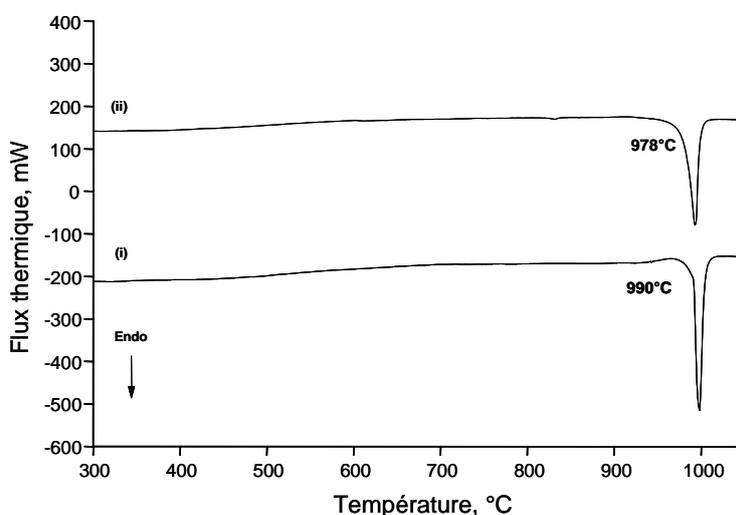
L'aire des pics, indiquant l'enthalpie d'une transition de phase, est calculée par le logiciel par rapport à la masse totale de l'échantillon mais nous n'avons aucune indication sur le pourcentage réel de l'échantillon concerné par cette transition. Pour cette raison nous donnons pour tous les pics observés les valeurs exprimées en J/g pour permettre une comparaison des ordres de grandeur. Dans le cas des composés définis, nous pouvons par contre donner les valeurs en kJ/mol pour avoir une comparaison avec la littérature.

Les échantillons solidifiés sont ensuite caractérisés par DRX. Par cette analyse, la détection des phases minoritaires existant dans l'échantillon est limitée (> 3% massique), ce qui explique que nous ne détecterons pas les phases présentes en faible proportion.

#### 3.3.1 NaF

Le thermogramme obtenu pour NaF est présenté dans la Figure 3-50(i). On observe un effet endothermique à 990°C caractéristique de sa fusion, avec une enthalpie mesurée de

$\Delta H_f^0 = 22.3 \text{ kJ/mol}$  ( $\Delta H_f^0 = 531 \text{ J/g}$ ). Dans la littérature [111] la fusion du NaF est signalée à  $996^\circ\text{C}$  ( $\Delta H_f^0 = 33.3 \text{ kJ/mol}$ ).



**Figure 3-50. Thermogrammes obtenus pour NaF (i) premier chauffage ; (ii) deuxième chauffage.**

La différence entre les valeurs données par la littérature et celles obtenues dans notre étude peut être due à différents facteurs comme la méthode d'analyse employée, le type d'appareil où l'utilisation des creusets en nitrure de bore.

Au deuxième chauffage (Figure 3-50,ii), la fusion de NaF commence à plus basse température ( $978^\circ\text{C}$ ) avec une enthalpie  $\Delta H_f^0 = 25.2 \text{ kJ/mol}$  ( $\Delta H_f^0 = 600 \text{ J/g}$ ). Cet abaissement de température reste injustifié mais on peut évoquer un possible réaction à haute température entre le bain et une faible quantité de poudre BN. Récemment, Fischer et Jansen [146] ont réussi à synthétiser un composé  $\text{Na}_3\text{N}$ , à partir de NaF et BN par réaction en phase gazeuse. Ils précisent qu'il n'est pas possible de l'obtenir par des réactions conventionnelles à l'état solide parce qu'il est extrêmement labile et se décompose rapidement.

Pour l'échantillon contenant de l'aluminium (Figure 3-51), au premier chauffage on voit apparaître le pic de fusion de l'aluminium métal à  $657^\circ\text{C}$  et la fusion du bain à  $985^\circ\text{C}$ . Cette faible différence de température indique que le métal réagit rapidement avec le système, avant la fusion. Au deuxième chauffage, on observe à  $559^\circ\text{C}$  un effet endothermique qui correspond à la transition  $\alpha$ - $\beta$  de la cryolithe. Le pic endothermique à  $869^\circ\text{C}$  peut être attribué à l'apparition du liquide eutectique (13%  $\text{AlF}_3$  :  $E_1 = 890.8^\circ\text{C}$  sur le diagramme de phase NaF- $\text{AlF}_3$ ). Ce pic est suivi d'un autre pic endothermique à  $938^\circ\text{C}$  que l'on attribue à la fusion d'une composition d'environ 5 % mol  $\text{AlF}_3$ .

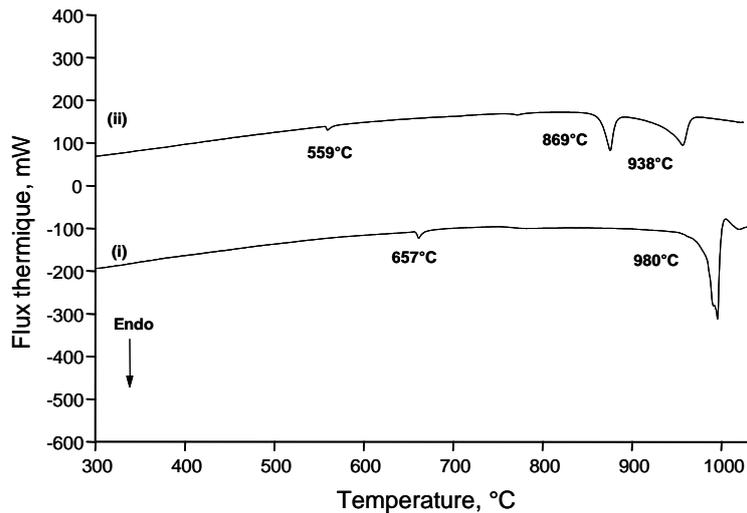


Figure 3-51. Thermogrammes obtenus pour NaF+Al;  
(i) premier chauffage; (ii) deuxième chauffage.

Après refroidissement, l'analyse DRX de cet échantillon (Figure 3-52) confirme le mélange de NaF et de cryolithe.

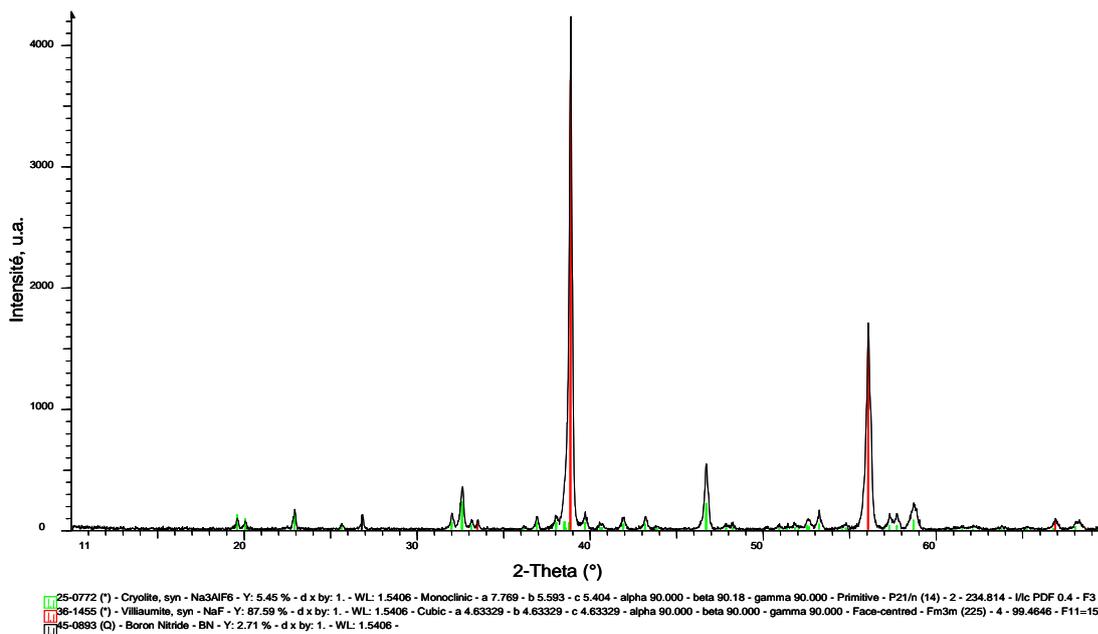
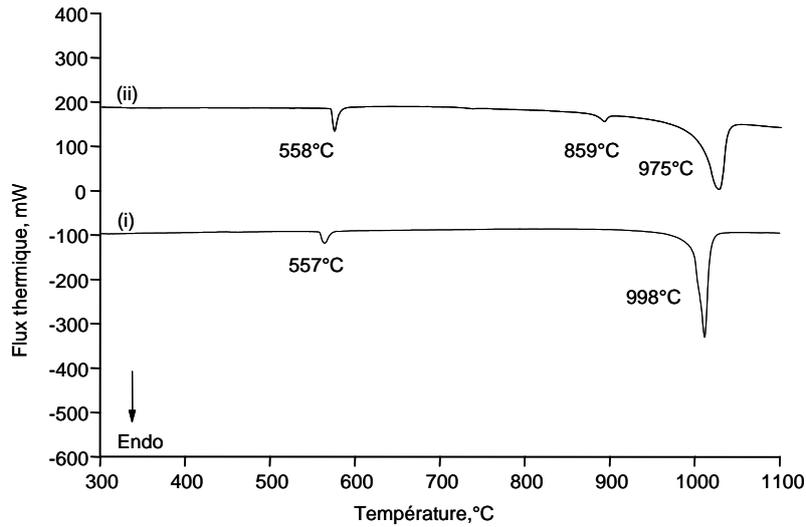


Figure 3-52. Diagramme DRX de NaF+Al métal

### 3.3.2 25% mol AlF<sub>3</sub> (Cryolithe)

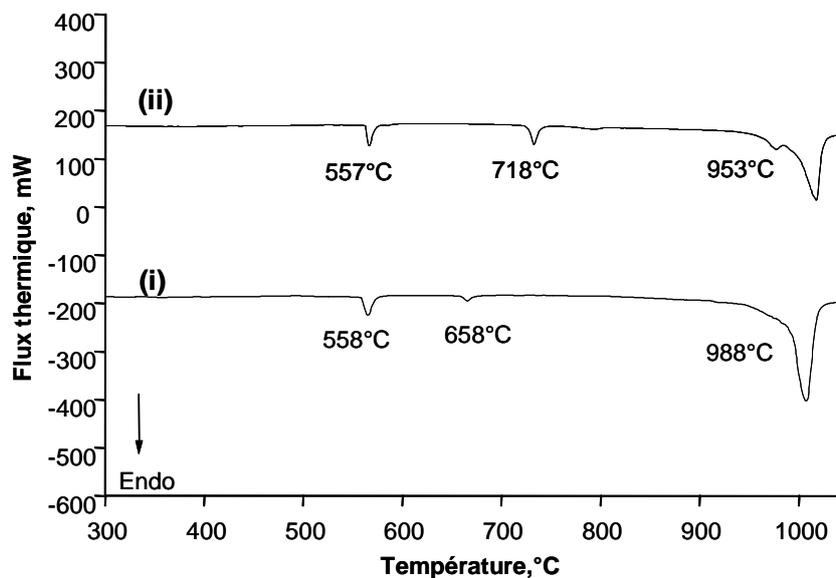
Le thermogramme de la cryolithe (Figure 3-53, (i)) montre au premier chauffage le pic de la transformation  $\alpha$ - $\beta$  à 557°C et le pic de fusion à 998°C  $\Delta H_f^0 = 56.7$  kJ/mol ( $\Delta H_f^0 = 270$  J/g). Cette différence de température observée par rapport à la littérature [111], (1010°C) peut s'expliquer par la présence d'impuretés dans la cryolithe naturelle.



**Figure 3-53. Thermogrammes DSC de la cryolithe.**  
 (i) premier chauffage (ii) deuxième chauffage

Lors du deuxième chauffage (Figure 3-53, (ii)), en plus de la transition  $\alpha$ - $\beta$ , on note l'apparition d'un pic endothermique à 859°C qui peut être attribué à la transformation de phase  $\beta$ - $\gamma$  de la cryolithe mentionnée par certains auteurs [4]. L'apparition du pic de fusion se fait à une température plus basse que lors du premier chauffage, à 975°C ( $\Delta H_f^0 = 51$  kJ/mol ( $\Delta H_f^0 = 242$  J/g)).

Quand on ajoute du métal à la cryolithe, au premier chauffage (Figure 3-54, i) on retrouve le pic à 558°C, le pic de fusion du métal à 658°C et la fusion du bain à 988°.

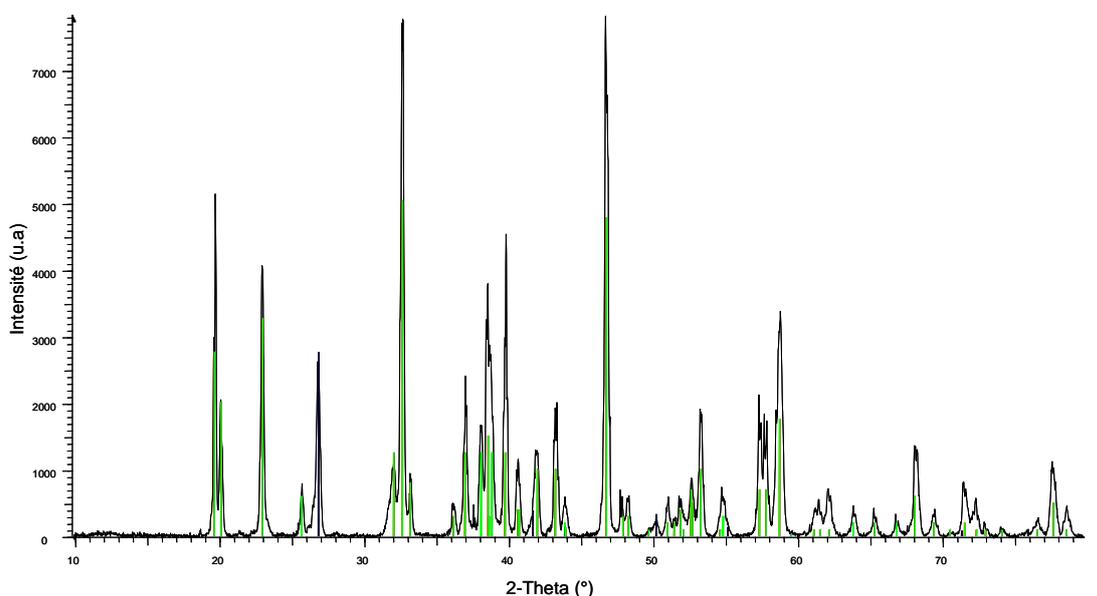


**Figure 3-54. Thermogrammes DSC obtenus pour la cryolithe+Al métal.**  
 (i) premier chauffage (ii) deuxième chauffage

L'abaissement de la température de fusion de 10°C et la forme du pic, qui ne correspond plus à une fusion congruente indiquent que le métal fondu a déjà réagi avec la cryolithe avant la fusion.

Au deuxième chauffage, le pic de la transition  $\alpha$ - $\beta$  de la cryolithe est suivi d'un nouveau pic endothermique à 718°C ( $\Delta H = 23.5$  J/g). Ce pic peut être attribué à l'apparition du liquide peritectique (P=740°C) du système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{AlF}_3$ . A 953°C on observe un pic de fusion de faible intensité qui est suivi par la fusion du bain à 983°C  $\Delta H_f^0 = 30$  kJ/mol ( $\Delta H_f^0 = 142$  J/g).

Dans cet échantillon, la réaction entre l'aluminium et le bain ne concerne qu'une zone limitée de l'échantillon, ce qui expliquerait la présence des deux pics de fusion correspondant à deux types de bains. Le diagramme DRX de cet échantillon (Figure 3-55) montre uniquement la présence de cryolithe. L'absence de nouvelles phases peut indiquer que leur proportion est au dessous du seuil de détection des rayons X.



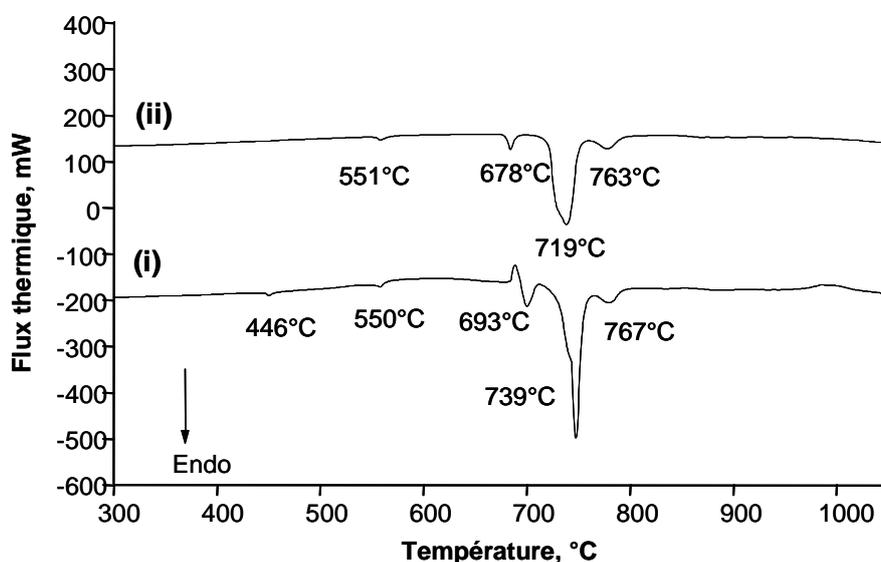
25-0772 (\*) - Cryolite, syn -  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  - Y: 64.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 7.769 - b 5.593 - c 5.404 - alpha 90.000 - beta 90.18 - gamma 90.000 - Primitive - P21/n (14) - 2 - 234.814 - I/c PDF 0.4 - 73-2095 (C) - Boron Nitride - BN - Y: 35.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 2.50399 - b 2.50399 - c 6.66120 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P-6m2 (187) - 2 - 36.1700 - I/c P

Figure 3-55 Diagramme DRX de la cryolithe+Al métal.

### 3.3.3 37.5%mol $\text{AlF}_3$ (Chiolite)

Le thermogramme (Figure 3-56, i) obtenu au premier chauffage présente à 446°C un faible effet endothermique que l'on peut associer à la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  d' $\text{AlF}_3$  [49-51] (les mélanges n'ont pas été préfondus avant l'expérience). On retrouve ensuite la transformation  $\alpha$ - $\beta$  de la cryolithe à 550°C. A 693°C a lieu un phénomène exothermique suivi immédiatement d'un pic de fusion. Cet effet peut être interprété comme la formation de

la chiolite dans le bain suivie de l'apparition du liquide eutectique (E<sub>2</sub>) du système Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub>. La fusion du bain s'étend de 739°C jusqu'à 775°C.



**Figure 3-56. Thermogrammes obtenus pour la composition de la chiolite (37,5 %mol AlF<sub>3</sub>)**  
(i) premier chauffage (ii) deuxième chauffage

Au deuxième chauffage (Figure 3-56(ii)), le pic de la transformation de phase d'AlF<sub>3</sub> n'apparaît plus. La transition  $\alpha$ - $\beta$  de la cryolithe est suivie par la fusion eutectique à 678°C. Le pic de la fusion peritectique débute à 719°C et est suivie de la fusion de la chiolite à 763°C.

Quand on ajoute de l'aluminium métal à cette composition (Figure 3-57(i)), au premier chauffage on retrouve la transformation de phase d'AlF<sub>3</sub> à 446°C, la transition  $\alpha$ - $\beta$  de la cryolithe à 549°C, le pic de fusion du métal à 656°C, la température de l'eutectique du système Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub> à 694°C, la fusion peritectique à 734°C et la fusion de la chiolite à 764°C.

Lors du deuxième chauffage (Figure 3-57(ii)), le thermogramme est très similaire à celui de l'échantillon sans métal avec la transition  $\alpha$ - $\beta$  de la cryolithe à 549°C, le pic de fusion du métal à 648°C et la fusion de l'eutectique à 679°C. A 719°C la fusion du bain ( $\Delta H_f^0 = 231$  J/g) est suivie de la fusion de la chiolite à 761°C. On peut remarquer ici que le thermogramme est presque similaire à celui de la composition sans métal indiquant qu'il n'y a pas eu de réaction chimique avec le bain. On peut par contre expliquer les légers abaissements de température de fusion par la présence de dispersions métalliques dans le bain et détectées par les autres techniques qui aurait le même effet que des impuretés.

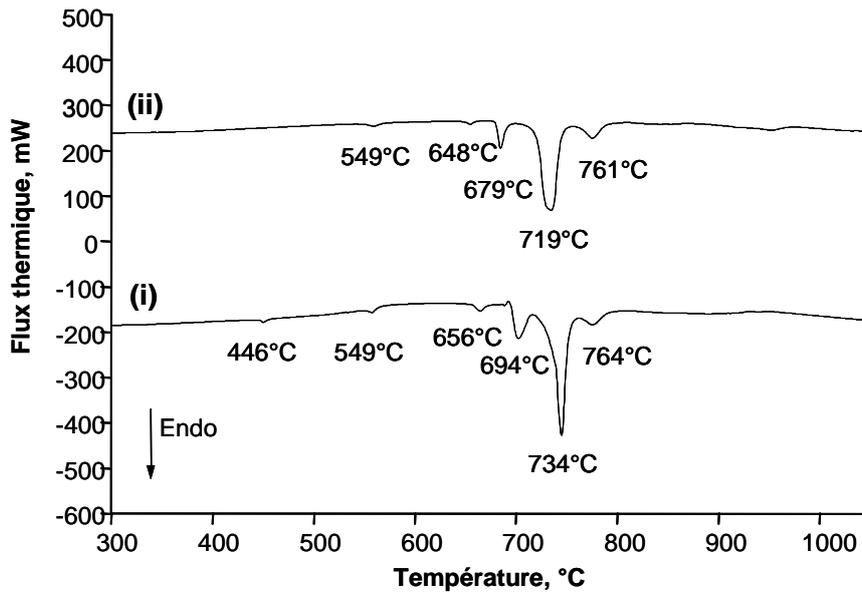


Figure 3-57 Thermogrammes obtenus pour la composition de la chiolite (37,5 %mol  $\text{AlF}_3$ ) +Al métal.  
 (i) premier chauffage (ii) deuxième chauffage

Après le refroidissement de ce bain, l'analyse DRX (Figure 3-58) montre la présence d'un mélange de cryolithe- chiolite- $\text{AlF}_3$ .

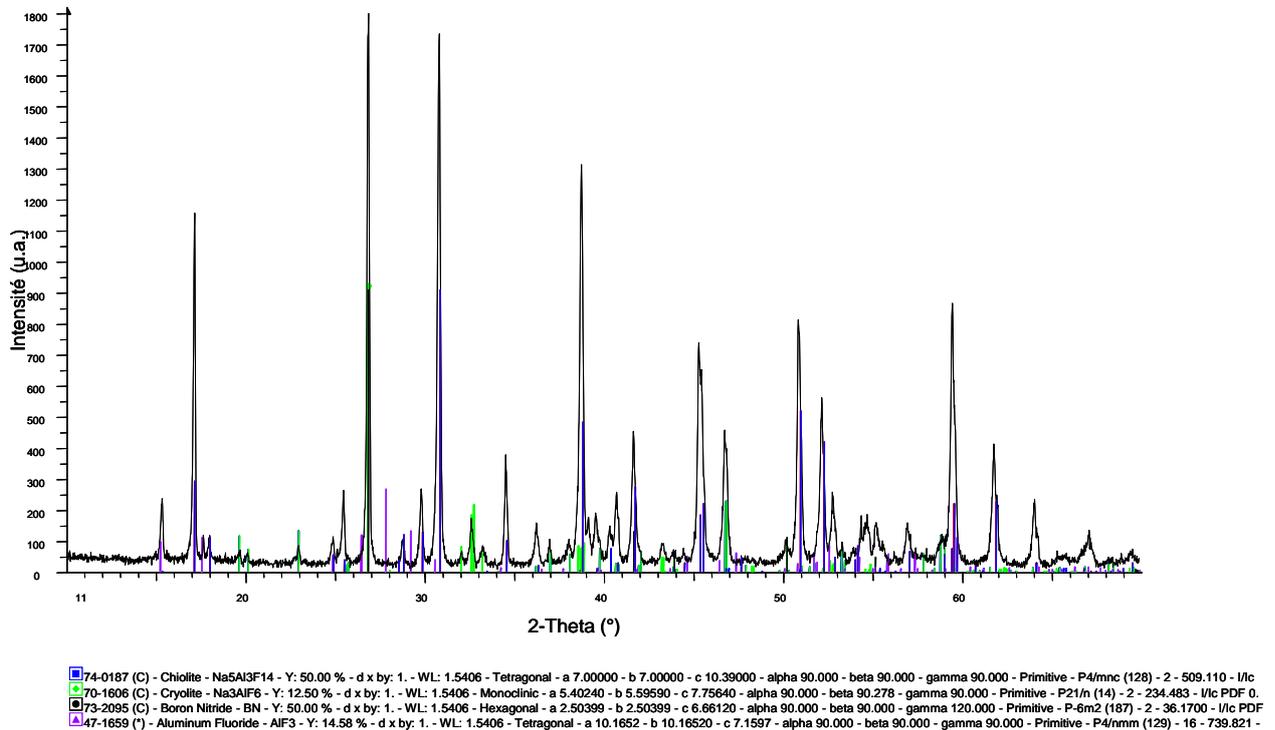


Figure 3-58. Diagramme DRX de la chiolite+Al métal.

### 3.3.4 40 %mol AlF<sub>3</sub>

Au premier chauffage (Figure 3-59(i)) nous retrouvons les successions de transitions observées pour la composition de la chiolite : la transition  $\alpha$ - $\beta$  de AlF<sub>3</sub> à 447°C, la transition  $\alpha$ - $\beta$  de Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> à 552°C, la formation de la chiolite à 683°C suivi rapidement par l'apparition du liquide eutectique du système Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub> (E<sub>2</sub>) et la fusion du bain à 734°C.

Au deuxième chauffage (Figure 3-59 (ii)) nous retrouvons la transition  $\alpha$ - $\beta$  de la cryolithe à 553°C, la fusion du liquide eutectique à 678°C et la fusion du bain à 719°C.

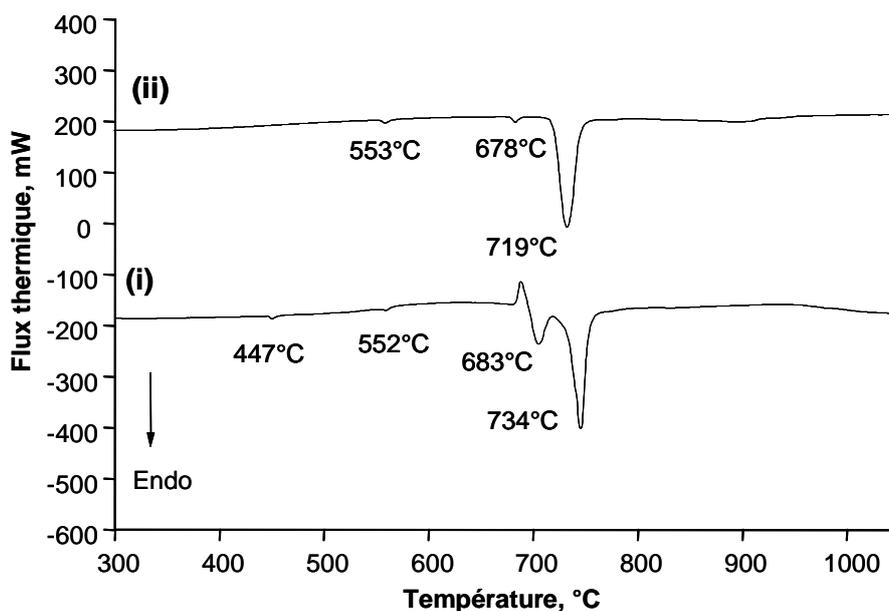


Figure 3-59. Thermogrammes DSC obtenus pour la composition 40%mol AlF<sub>3</sub>.  
(i) premier chauffage (ii) deuxième chauffage

Pour l'échantillon avec Aluminium métal, (Figure 3-60(i)), le thermogramme obtenu au premier chauffage présente à 447°C la transformation  $\alpha$ - $\beta$  AlF<sub>3</sub>, à 548°C, la transformation  $\alpha$ - $\beta$  Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, la fusion du métal à 657°C. A 697°C, l'apparition du liquide eutectique du système Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub> et à 730°C, la fusion du bain.

Le thermogramme obtenu lors du deuxième chauffage (Figure 3-60, ii), est quasiment identique, on retrouve la transition  $\alpha$ - $\beta$  de la cryolithe à 548°C et le pic de fusion du métal à 657°C, suivi du liquide eutectique à 678°C et la fusion du bain à 721°C.

Pour cette composition, on observe uniquement un effet sur les températures de fusion mais pas de réaction entre l'aluminium et le bain.

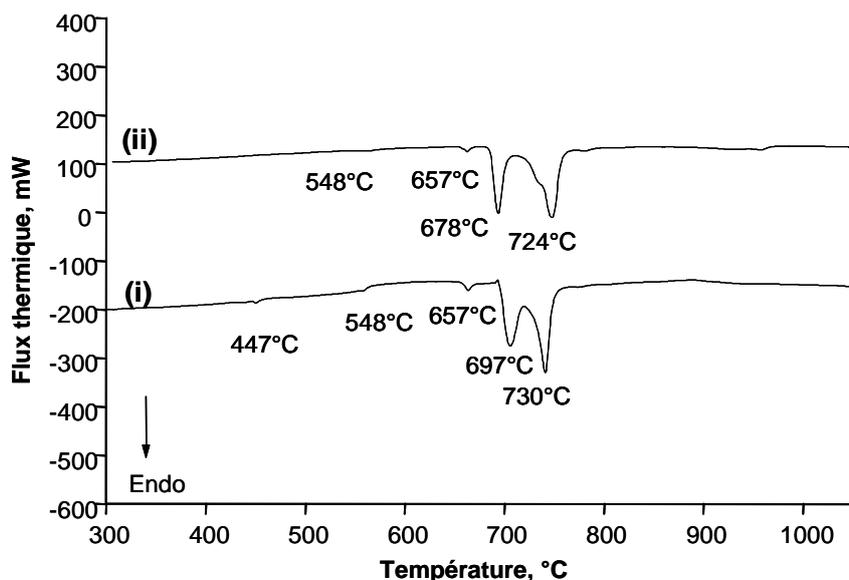
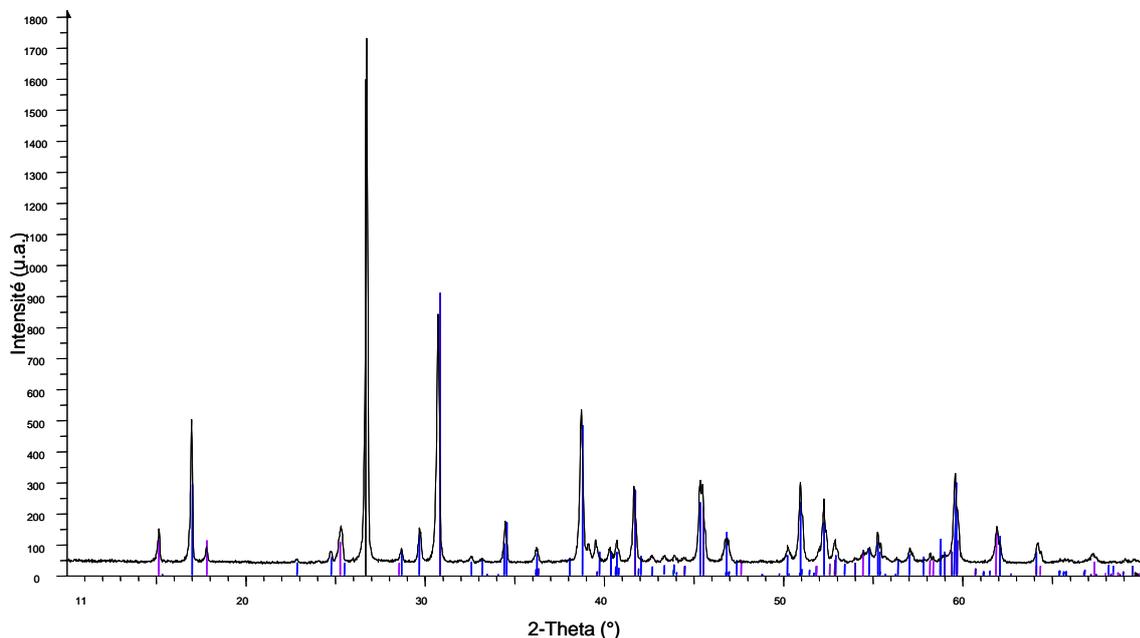


Figure 3-60. Thermogrammes obtenus pour la composition 40%mol  $\text{AlF}_3$  +Al métal.  
(i) premier chauffage (ii) deuxième chauffage

Le diagramme de RX de cette composition montre que la présence d'un mélange de chiolite et  $\text{AlF}_3$ .



■ 74-0187 (C) - Chiolite -  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 7.00000 - b 7.00000 - c 10.39000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P4/mnc (128) - 2 - 509.110 - I/c  
■ 73-2095 (C) - Boron Nitride - BN - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 2.50399 - b 2.50399 - c 6.66120 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P-6m2 (187) - 2 - 36.1700 - I/c PDF  
▲ 47-1659 (\*) - Aluminum Fluoride -  $\text{AlF}_3$  - Y: 14.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 10.1652 - b 10.16520 - c 7.1597 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P4/nmm (129) - 16 - 739.821 -

Figure 3-61 Diagramme DRX de 40%mol  $\text{AlF}_3$  +Al métal.

### 3.3.5 Conclusion

L'étude calorimétrique par DSC jusqu'à 1050°C, a permis d'enregistrer les réactions et transformations de phases observées dans les bains du système NaF-AlF<sub>3</sub> avec et sans ajout d'aluminium métal. Malgré la faible réaction du métal avec ces bains, nous avons pu observer certaines modifications. Ces observations sont en accord avec les résultats décrits précédemment et montrent clairement l'influence de la composition sur la réaction entre le métal et le bain. Nous notons l'enrichissement du bain en AlF<sub>3</sub>, avec la formation de cryolithe à la composition de NaF, et de chiolite lors de l'ajout d'aluminium dans la cryolithe.

Pour des compositions très riches en AlF<sub>3</sub>, nous observons seulement de faibles modifications des températures, et pouvons conclure que le métal n'a pas réagi chimiquement avec le bain et est cette fois uniquement sous forme de particules dispersées.

### 3.3.6 Bibliographie

- [145] JANAF Thermochemical Tables, 1978 Supplement, *J.Phys.Chem.Ref.Data* 7(3), 793 (1978).
- [146] D. Fischer, J.Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1755 (2002)
- [147] K.Grjotheim, C.Krohn, M.Malinovsky, K.Matiakovsky, J.Thonstadt, "Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process", 2<sup>nd</sup> ed., Ed. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, Germany, (1982).
- [148] A.LeBail, C.Jacoboni, M.Leblanc, R.De Pape, H.Duroy, J.L.Fourquet, *J.Solid State Chemistry*, **77** (1), 96 (1998).
- [149] J.Ravez, A.Mogus-Milankovic, J.P.Chaminade, P.Hagenmuller, *Materials Reserch Bulletin*, **19** (10), 1311, (1984).
- [150] P. Daniel, A.Bulou, M. Rousseau, J.Nouet, J.L.Fourquet, M.Leblanc, R.J. Burriel, *J.Phys.:Condens.Matter*, **2**, 5663, (1990).
- [151] P.J.Chupas, M.F.Ciraolo, J.C.Hanson, C.P.Grey, *J.Am.Chem.Soc.*, **123**, 1694 (2001).



# **CONCLUSION**

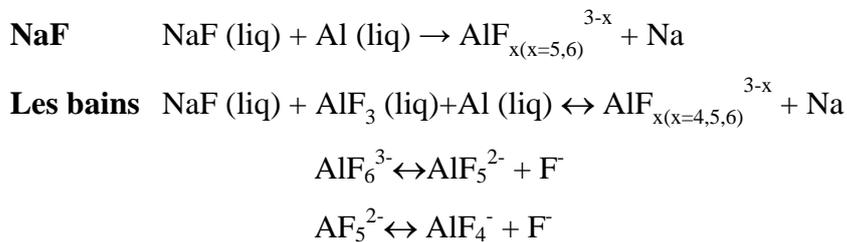


## 4 CONCLUSION

Le but de ce travail a été d'étudier expérimentalement *in situ* à haute température la dissolution de l'aluminium métal dans les bains du binaire NaF-AlF<sub>3</sub>.

Par RMN d'<sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F et <sup>23</sup>Na à haute température, nous observons que l'aluminium réagit avec le bain suivant sa composition. Les déplacements chimiques des trois noyaux mesurés dans un bain de NaF avec de l'aluminium métal mettent en évidence la formation d'espèces aluminofluorées. Pour les faibles teneurs en AlF<sub>3</sub>, un effet important sur le déplacement chimique des noyaux <sup>27</sup>Al et <sup>19</sup>F prouve la 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<sub>3</sub>. Pour les fortes teneurs en AlF<sub>3</sub>, l'absence de modification des spectres RMN permet de conclure à l'absence de réaction chimique entre l'aluminium et le bain.

On peut conclure que dans le liquide la réaction possible entre le métal et ces bains peuvent s'écrire sous la forme :



Nous avons caractérisé les échantillons solidifiés à température ambiante par microscopie, RMN MAS et DRX pour déterminer les phases en présence après refroidissement et donner des informations complémentaires sur la dispersion de la phase métallique au sein du matériau. Les trois techniques ont confirmé l'enrichissement en AlF<sub>3</sub> des bains à faible teneur en AlF<sub>3</sub> à l'issue de leur réaction avec le métal. La présence d'un signal RMN de l'aluminium métal dans cette gamme de compositions nous a indiqué que l'aluminium est présent aussi sous forme de fines particules disséminées dans l'échantillon. Pour les teneurs supérieures en AlF<sub>3</sub>, la signature du métal est cette fois indirecte et s'exprime par la présence d'un signal d'alumine. Ces observations sont confirmées par microscopie mettant en évidence la présence de grosses particules d'aluminium plus ou moins oxydées dans ces bains.

L'étude calorimétrique par DSC du système Al-NaF-AlF<sub>3</sub> a permis de mieux visualiser les transformations de phases lors de la montée en température. On confirme aussi avec cette technique l'influence de la composition sur la réaction entre le métal et le bain, malgré la faible réaction du métal. On observe également l'enrichissement du bain en AlF<sub>3</sub> dans le domaine à fortes teneurs en NaF, avec la formation de cryolithe dans le bain de NaF et de chiolite dans la composition de la cryolithe.

La connaissance de la structure et des concentrations des différentes espèces présents en fonction de la composition dans bains du système Al-NaF-AlF<sub>3</sub> est d'une grande importance pour l'interprétation des réactions chimiques déterminantes dans les cuves d'électrolyse ainsi que la prévision des propriétés physico-chimiques désirées.

Dans notre étude l'aluminium était introduit sous la forme d'un morceau, afin de tenter de reproduire les conditions réelles d'interaction entre le bain et le métal fondu. La zone d'interaction était alors limitée ce qui explique les faibles phénomènes observés. Afin d'amplifier les différentes observations, nous pouvons envisager d'introduire le métal sous la forme de poudre avec une granulométrie contrôlée

L'étude de l'influence de la nature du cation pour les systèmes KF-AlF<sub>3</sub>, LiF-AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> nous permettrait d'avoir des informations sur l'influence des principaux additifs ajoutés dans un bain d'électrolyse.

# **ANNEXES**





Preliminary communication / Communication

# High-temperature NMR study of Al dissolution in cryolitic melts

Ioana Nuta \*, Catherine Bessada, Emmanuel Veron, Guy Matzen

CNRS-CRMHT, 1D, av. de la Recherche-Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

Received 17 July 2003; accepted 3 December 2003

Available online 15 April 2004

## Abstract

The dissolution of aluminium in cryolitic melts is the major cause of the loss in current efficiency during the industrial process of aluminium electrolysis. These melts are corrosive and not easy to handle experimentally. Using the laser-heated device, associated with a tightly closed crucible, we have studied different compositions of the NaF–AlF<sub>3</sub>–Al system by <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na and <sup>19</sup>F in situ NMR at 1030 °C. The samples were also characterized after rapid cooling at room temperature by MAS NMR, X-rays diffraction and microscopy in order to describe the structure of the solidified phases. *To cite this article: I. Nuta et al., C. R. Chimie 7 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Published by Elsevier SAS. All rights reserved.

## Résumé

La dissolution de l'aluminium dans les bains cryolitiques est une des causes principales de faible rendement électrique dans le procédé d'électrolyse de l'aluminium. Ces liquides sont corrosifs et difficiles à manipuler. Avec un système de chauffage par laser associé à un creuset étanche, nous avons étudié différentes compositions du système NaF–AlF<sub>3</sub>–Al par RMN de <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na et <sup>19</sup>F in situ, à 1030°C. Les échantillons ont ensuite été caractérisés, après refroidissement à température ambiante, par RMN MAS, diffraction des rayons X et microscopie, afin de décrire la structure des phases solidifiées. *Pour citer cet article : I. Nuta et al., C. R. Chimie 7 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Published by Elsevier SAS. All rights reserved.

*Keywords:* <sup>27</sup>Al; <sup>23</sup>Na; <sup>19</sup>F; High-temperature NMR; Aluminium electrolysis; NaF–AlF<sub>3</sub>–Al,

*Mots clés :* <sup>27</sup>Al ; <sup>23</sup>Na ; <sup>19</sup>F ; RMN haute température ; Électrolyse de l'aluminium ; NaF–AlF<sub>3</sub>–Al

## 1. Introduction

In the Hall–Heroult electrolytic process used for the production of aluminium, the electrolyte consists of a complex mixture of AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiF, NaF, and CaF<sub>2</sub>.

In the industrial cells, the metal produced has a higher density than the bath and falls down at the bottom of the cell. The metal is then in contact with the electrolyte and the graphite container. It can induce secondary reactions, such as aluminium dissolution in the bath, which will influence strongly the electrical rate of the process [1]. Solubility of aluminium is low (≈ 0.1 wt% Al) and depends on different factors, such as the acid-

\* Corresponding author.

E-mail address: [nuta@cnrs-orleans.fr](mailto:nuta@cnrs-orleans.fr) (I. Nuta).

Table 1  
Typical acquisition conditions used for high-temperature NMR experiments

Nucleus	Frequency (MHz) (9.4 T)	Number of scans	Pulse length ( $\mu$ s)	Recycle delay (s)	Reference
$^{19}\text{F}$	376.3	8	18	5	$\text{CFCl}_3$ 1 M
$^{27}\text{Al}$	104.2	64	20	0.25	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 M
$^{23}\text{Na}$	105.8	32	30	0.5	$\text{NaCl}$ 1 M

ity of the melt, the temperature and the nature of additives. Compared to the other metals-molten salts systems, the system  $\text{Al-NaF-AlF}_3$  is considerably more complex. In addition to the Al dissolution in the salt, one must take into account exchange reactions such as  $\text{Al} + 3 \text{NaF} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 3 \text{Na}$ , and the appearance of new species. The sodium metal arising from the reduction of Al becomes the major component of the vapour phase over the melt and induces also a number of secondary reactions. Fog formation and Al droplets dispersed within the melt also contributes to the concentration of dissolved metal. Visual observations, analysis of the metal in the quenched sample, weight loss and vapour pressure measurements are reported in the literature [1–7] and give some idea of the complexity characterizing that system.

These liquids are corrosive, hygroscopic, and difficult to study experimentally. We have recently reported a multinuclear ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , and  $^{19}\text{F}$ ) study of the high-temperature binary  $\text{NaF-AlF}_3$  liquids, using the laser-heated NMR set-up developed in Orléans [8]. The chemical shifts evolutions coincided rather well with the existence of  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_5^{2-}$ , and  $\text{AlF}_6^{3-}$  complexes in melts, with proportions depending on the composition. For compositions between cryolite and chiolite ( $0.25 > X(\text{AlF}_3) > 0.38$ ), an average coordination of five has been proved to explain the NMR and Raman [9] data obtained in these systems. In the present study, we use the same heating device and try to characterize by in situ high-temperature NMR the structural modifications caused by aluminium interaction with the molten electrolyte. In situ  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{19}\text{F}$  Nuclear Magnetic Resonance spectra were obtained for different compositions of the  $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}$  system in the temperature range between 800 and 1030 °C, and compared with those obtained for the same compositions, but without aluminium. The direct observations of structural modifications in the melts at high temperature, or during cooling, are combined to room-temperature characterizations of the solidified samples by MAS NMR, X-ray diffraction and microscopy. The

use of different techniques helps to further constrain models of the aluminium action in cryolitic melts.

## 2. Experimental

Compositions ranging from 14 to 50 mol%  $\text{AlF}_3$  were prepared by mixing suitable amounts of dried NaF and  $\text{AlF}_3$  powders. The aluminium metal of high purity (Péchiney) is then introduced as small pieces (~2 to 3 mg). For the cryolite composition (25 mol%  $\text{AlF}_3$ ), we have used pure natural cryolite from Greenland. All preparations have been made in a glove box under dry argon. 50 to 70 mg was put in a BN crucible tightly closed with a screw cup.

The high-temperature NMR experiments have been acquired using the previously described high-temperature laser-heated system developed at the CRMHT Orléans (France) [8,10]. A boron nitride crucible is directly heated by a continuous  $\text{CO}_2$  laser ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ). The RF coil is thermally isolated by a ceramic shield and cooled by a simple airflow at room temperature.

All NMR experiments have been carried out using a Bruker DSX400 NMR spectrometer operating at 9.4 T. The NMR spectra have been acquired using single-pulse excitation and typical acquisition conditions are reported in Table 1.  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , and  $^{19}\text{F}$  chemical shifts are referenced to 1-M aqueous solutions  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , NaCl and  $\text{CFCl}_3$ , respectively, at room temperature, and are accurate to  $\pm 0.5$  ppm. Samples are heated directly in the liquid, 10 °C above their melting point, and spectra are registered every 5 min in the melt to follow the sample's evolution.

$^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{19}\text{F}$  solid-state MAS NMR spectra have been obtained at room temperature on quenched samples after HT NMR experiments. The solid-state NMR data were collected with the same spectrometer (9.4 T), using a 2.5-mm MAS probe for a 35-kHz spinning rate. The acquisition parameters were chosen to optimise the resolution: short pulse lengths (0.5  $\mu$ s),

recycle times of 1 to 5 s and high number of scans (1024).

The XRD powders patterns were collected at room temperature on a Philips PW1729 diffractometer (CuK $\alpha$  radiation). The pictures in Fig. 4 have been obtained with an Environmental Electron Scanning Microscope (ESEM) PHILIPS TMP XL 40. Compared to a conventional SEM, ESEM offers the advantages of samples observation under controlled atmosphere and without any prior conductive coating.

### 3. Results and discussion

The high-temperature NMR spectra for  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{23}\text{Na}$  consist in a single Lorentzian line, characteristic of rapid exchange between the different species in the liquid. The peak positions represent the weighted averaged chemical shifts. The chemical shifts values that we have already reported in solid and molten fluoroaluminates [10], can help us to correlate the evolutions observed on spectra with structural modifications in the melt.

We have reported in Fig. 1  $^{27}\text{Al}$  spectra of some selected compositions, heated 10 °C above their melting point and showing the spectral evolution when aluminium is added.

Up to 37 mol%  $\text{AlF}_3$ , corresponding to the chiolite ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) composition, the peaks are systematically shifted towards higher chemical shifts values. Most significant changes are observed for aluminium and fluorine nuclei, while the  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts measured coincide rather well with values obtained for the corresponding compositions without metal. For higher  $\text{AlF}_3$  contents, the position of the line is not modified by aluminium addition. It confirms the influence of the composition on the aluminium solubility in the molten  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  system [2].

The line is also slightly enlarged, with linewidths of 350–400 Hz for  $^{27}\text{Al}$ , compared to 100–150 Hz without metal. This broadening, observed for the different nuclei, can be associated to the paramagnetic influence of metallic dispersions in the melt, while the shifts observed only for  $^{27}\text{Al}$  and  $^{19}\text{F}$  signals can be attributed to a modification of the species distribution. By comparison with the data obtained for compositions without metal, it would correspond to a lower average coordination. In Fig. 1, the evolution of the  $^{27}\text{Al}$  spec-

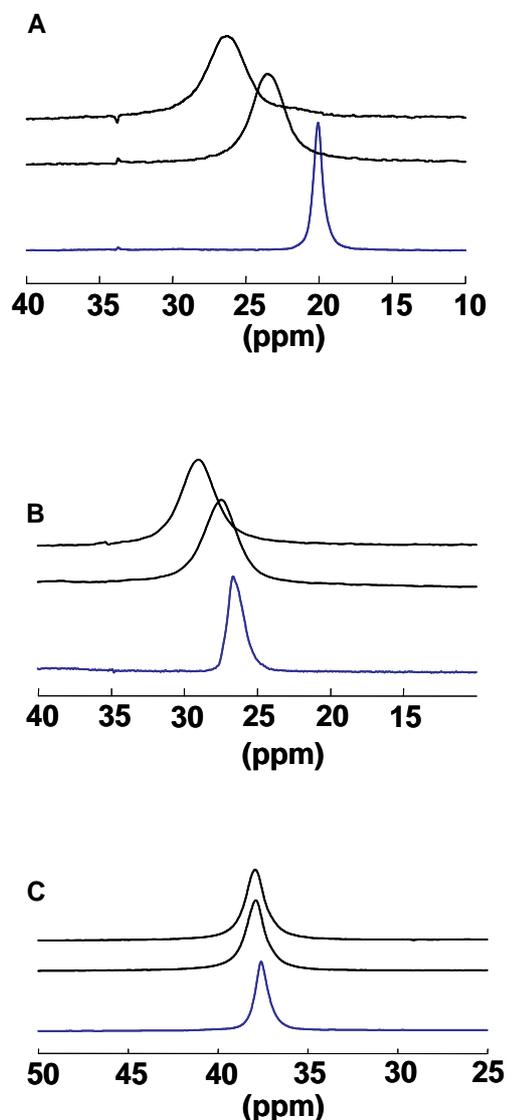


Fig. 1.  $^{27}\text{Al}$  HT spectra of 28 mol% (a), 37 mol% (b) and 46 mol%  $\text{AlF}_3$  (c) compositions. The lower spectrum (in blue) corresponds to the composition without Al and the two upper spectra with aluminium, after heating 15 and 20 minutes up to the stabilization of the signal.

tra shows that the system reaches pseudo-equilibrium after 15 min, typically. We have limited the heating duration to 20 min. It seemed to be enough to reach a 'stable' state, as it can be expressed by the constant position of the line. Nevertheless, we have noticed after the NMR experiments some vapour deposit on the lid. Some fog-like streams have already been described in the literature and have been attributed to sodium

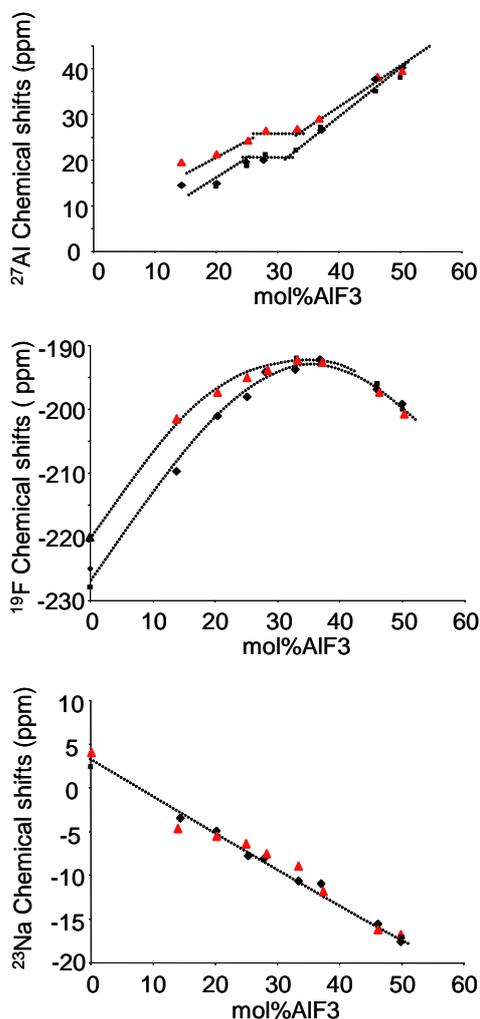


Fig. 2.  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts evolution with composition. Comparison between the values measured with (&#x25b2;) and without ( $\blacklozenge$ ) Al (this work);  $\blacksquare$ : [10].

vapours [1,11]. These vapours would arise from the reaction of aluminium with the melt and becomes denser in NaF-rich melts. The shifts observed for  $^{27}\text{Al}$  and  $^{19}\text{F}$  signals could then be associated with NaF loss and thus enrichment of the mixture in  $\text{AlF}_3$ .

We have reported in Fig. 2 the evolution of the  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$ , and  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts measured in the melt for the different NaF– $\text{AlF}_3$  compositions with and without Al metal additions.

For the compositions without metal, as it has been already reported by Lacassagne et al. [8], going from NaF to  $\text{AlF}_3$ , we observe a continuous increase of  $\delta_{^{27}\text{Al}}$ . Some peculiar evolution is observed between 25 and

37 mol%  $\text{AlF}_3$ , where the  $^{27}\text{Al}$  a chemical shift shows a plateau corresponding to average five fold coordination. For  $^{19}\text{F}$ , the chemical shifts values grow from NaF to a maximum in the same range of composition ( $\sim 194$  ppm), and lowers for higher contents of  $\text{AlF}_3$ . In both cases, we notice a slope change between the compositions of cryolite,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (25 mol%  $\text{AlF}_3$ ) and chiolite,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  (37 mol%  $\text{AlF}_3$ ). When aluminium is added, we observed a clear increase in the chemical shifts for NaF-rich melts, i.e. for compositions lower than 37 mol%  $\text{AlF}_3$ . The values measured are systematically higher. It is known that the NaF/ $\text{AlF}_3$  ratio influences the solubility of metallic aluminium in molten cryolite melts. Different dissolution models have been proposed, suggesting the formation of fluoroaluminate species with lower coordination [1]. These species, if they could be detected, should have a higher chemical shift compared to the  $\text{AlF}_4^-$  at 38 ppm [8].

The chemical shifts experimentally measured in NaF– $\text{AlF}_3$  melts with aluminium addition, expressed this structural evolution by means of an averaged value systematically higher than that measured in the aluminium-free system.

In order to characterize the phases formed in the melt, we have combined this in situ approach with the characterization of the solidified samples at room temperature, by different techniques. Up to the cryolite composition (25 mol%  $\text{AlF}_3$ ) with 3 mg aluminium added, the XRD pattern of the solidified melt is explained as a mixture of NaF, cryolite, and chiolite. According to the phase diagram [12], only cryolite should be formed in that range of composition. The presence of chiolite agrees well with the  $\text{AlF}_3$  enrichment of the melt. This result is confirmed by MAS NMR. The  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , and  $^{19}\text{F}$  MAS spectra show the presence of a non-negligible proportion of chiolite, even for low  $\text{AlF}_3$  content. We show in Fig. 3 the characteristic  $^{23}\text{Na}$  and  $^{19}\text{F}$  spectra, for the 14- and 25-mol%  $\text{AlF}_3$  solidified compositions. The  $^{23}\text{Na}$  spectra correspond mainly to the cryolite signature, with two components at  $-1$  ( $C_Q = 1.1$  MHz) and  $-12$  ppm ( $C_Q = 1.4$  MHz) [10]. The signal of chiolite is also visible and characterized by two distinct signals at  $-7$  and  $-21$  ppm. These signals are broad and characteristic of large quadrupolar interaction, 3.2 and 1.5 MHz respectively [13]. We have reported in the upper frame (Fig. 3) the decomposition of the experimental spectrum, showing each individual component.

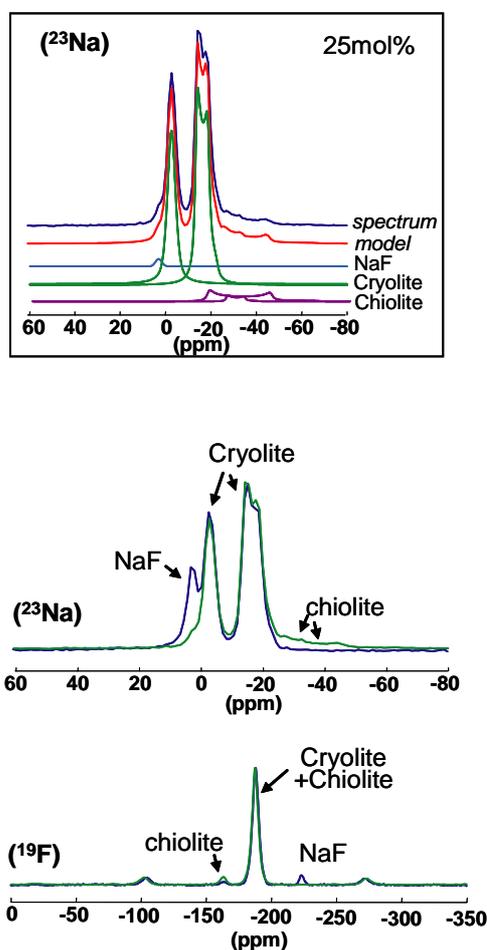


Fig. 3.  $^{23}\text{Na}$  and  $^{19}\text{F}$  MAS NMR spectra of 14-mol% (blue) and 25-mol% (green) solidified melts. In the upper frame, we report the 25-mol%  $^{23}\text{Na}$  experimental and modelled spectra, showing the different components of the signal.

The presence of chiolite is more clearly detectable in the  $^{19}\text{F}$  MAS NMR spectrum. The  $^{19}\text{F}$  spectra of cryolite and chiolite phases differ only by a small line at  $-162$  ppm for the chiolite, while the chemical shifts of the other F atoms are very closed and cannot be separated in our experiments.

In order to better describe the microstructure of such solidified systems, we have reported in Fig. 4 ESEM micrographs of the cryolite composition with aluminium metal (3 mg) added. In this picture, we have selected a well-defined area where we can evidence dispersions of small metallic particles, with size ranging between 1 to 3  $\mu\text{m}$ . The X-ray mapping in Fig. 4b shows more clearly the Al repartition. In another part

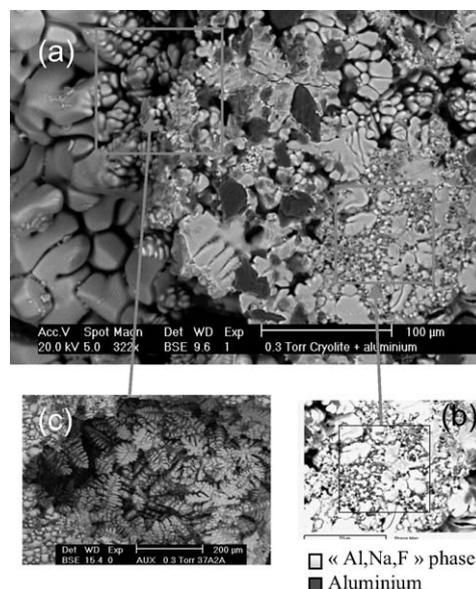


Fig. 4. (a) ESEM micrograph and (b) X-ray mapping of aluminium in a solidified melt of cryolite + aluminium after an NMR experiment. Comparison with (c) ESEM micrograph in solidified melt of chiolite + aluminium in the same conditions.

of the sample, we observed a microstructure identical to what is obtained for the reaction of the chiolite with aluminium metal as shown in Fig. 4c. This microstructure is not present in cryolite or chiolite samples without metal, and can be associated to a new  $\text{AlF}_3$ -rich phases.

#### 4. Conclusion

The high-temperature NMR experiments have shown the evolution of the melts with aluminium dissolution. We have observed a systematic shift towards higher chemical shifts values for  $^{27}\text{Al}$  and  $^{19}\text{F}$  signals, attributed to the creation of new ' $\text{AlF}_3$ ' species with lower average coordination, while the  $^{23}\text{Na}$  signals are just slightly modified.

The results obtained by MAS NMR, XRD, and ESEM techniques show the enrichment of the solidified samples by chiolite and seem to confirm the exchange reaction  $3 \text{NaF} + \text{Al} \leftrightarrow \text{AlF}_3 + 3 \text{Na}$  reported in the literature [1].

#### Acknowledgements

The authors acknowledge Sylvie Bouvet from CRV-Pechiney for the aluminium samples. I.N. thanks the

CNRS and the 'Région Centre' (France) for financial support.

## References

- [1] J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, A. Sterten, *Aluminium Electrolysis*, 3rd ed, Aluminium Verlag, Düsseldorf, Germany, 2001.
- [2] R. Ødegård, A. Sterten, J. Thonstad, *Light Metals* (1987) 389.
- [3] V. Danek, M. Chrenkova, A. Silny, *Coord. Chem. Rev.* 167 (1997) 1.
- [4] H. Kvande, *Light Metals* (1980) 171.
- [5] M.M. Vetyukov, V.B. Vinokurov, *Non-Ferrous Metals* 47 (6) (1974) 40.
- [6] X. Wang, R.D. Peterson, N.E. Richards, *Light Metals* (1991) 323.
- [7] R. Ødegård, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 527.
- [8] V. Lacassagne, C. Bessada, P. Florian, S. Bouvet, B. Ollivier, J.-P. Coutures, D. Massiot, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1862.
- [9] V. Lacassagne, C. Bessada, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, *J. Chim. Phys.* 95 (1998) 322.
- [10] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIB* 325 (1997) 91.
- [11] G.M. Haarberg, T. Støre, J. Thonstad, S. Pietrzyk, A. Silny, *Al Symposium, Proceedings VIII, 25–27 September, Donovaly, Slovakia, 1995*, pp. 79.
- [12] J.-L. Holm, B.-J. Holm, *Acta. Chem. Scand.* 27 (1973) 1410.
- [13] V. Lacassagne, P. Florian, V. Montouillout, C. Gervais, F. Babonneau, D. Massiot, *Magn. Reson. Chem.* 36 (1998) 956.

**Proceedings of the Fourteenth International Symposium on molten salts,  
206<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 3-8 October 2004.**

**NMR CONTRIBUTION TO THE STRUCTURAL STUDY OF CRYOLITIC MELTS:  
STUDY OF NaF-AIF<sub>3</sub>-Al SYSTEM**

Ioana Nuta, Catherine Bessada\*, Emmanuel Véron, André Douy, Guy Matzen

CNRS-CRMHT  
1D, Avenue de la Recherche Scientifique  
Orleans, 45071 France

**ABSTRACT**

High temperature NMR spectroscopy has been used to characterize in situ the interactions between aluminium metal and cryolitic melts. <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na and <sup>19</sup>F NMR spectra have been registered in NaF-AIF<sub>3</sub>-Al melts 10°C above the melting temperatures over a wide range of compositions. The evolution of the signals signs the chemical reaction between the metal and the salt. The different compositions have been also characterized after solidification at room temperature by MAS NMR, microscopy and DRX. The collected data indicate the enrichment of the different melts with AIF<sub>3</sub>.

**INTRODUCTION**

Aluminium is produced industrially by the Hall Heroult process. In this process, alumina is reduced electrolytically in aluminium metal and oxygen, in a bath which contains mainly cryolite and some additives. The molten aluminium being heavier than the bath fall on the bottom of the cell. Aluminium is then in contact with the carbon cathode, the bath and the cell lining. This can induce loss of current efficiency by different negative reactions such as Aluminium dissolution into the electrolyte, metal losses into the cell lining or contamination of the Aluminium by sodium [1, 2].

Different models have been already proposed to describe the structure of NaF-AIF<sub>3</sub> binary melts [2]. The dissociation scheme involving three alumino-fluoride species AIF<sub>4</sub><sup>-</sup>, AIF<sub>5</sub><sup>2-</sup>, AIF<sub>6</sub><sup>3-</sup> has been confirmed by high temperature Raman and NMR spectroscopy [3-6]. When metallic aluminum is added to these melts, only little structural information is available [7-12]. It's known that the metal dissolution in cryolitic melt is low (0.1wt%), and depends on the basicity of the melts, the temperature and the nature of additives [13]. It has been proposed that aluminum was present in baths as aluminum dispersion, alumino-fluoride species, and under different oxidation states. These structural modifications are not clearly described, and are often referred to theoretical models. Because of the experimental difficulties linked to these corrosive and hygroscopic liquids, any spectroscopic approach is difficult, and need some specific developments in order to support the high temperature and the reactivity of such melts. The high temperature NMR device developed in our lab has already proved to be adapted to molten fluorides. By the combination of a closed Boron nitride crucible with a CO<sub>2</sub> laser heating, we can follow the evolution of the NMR signal with temperature and composition up to 1400°C. The NMR observation of the different nuclei present in the system allows describing quantitatively

the different ionic species and their distribution in the melts [6]. In cryolitic melts, we can describe the structural evolution around aluminium, sodium and fluorine nuclei. The position of the signal measured in the melt is related to the chemical configurations around the nucleus. If the observed nucleus is involved in more than one ionic species, it will be expressed by the evolution of the chemical shift [6,14-176]. The  $^{27}\text{Al}$  chemical shifts range, have been empirically determined on a large number of compounds with known crystallographic structure for oxides, fluorides and oxyfluorides [17]. Aluminium can be coordinated with 4, 5 or 6 anions, oxygen or fluorine, leading to well separated chemical shifts. This observation is also completed by the anion point of view that can evidence the possible bridged species as it is the case in lanthanide halides –alkali halides mixtures.

In a previous paper [18], we have presented our first results obtained by  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR on the influence of aluminium dissolution in cryolitic melts. The experiments in melts were combined with the characterization of solidified melts at room temperature, by high resolution solid state NMR, microscopy and X-Rays diffraction. We proposed the presence of new fluoroaluminate species in the bath strongly influenced by the composition.

In this paper, we have extended the domain of compositions studied up to very low  $\text{AlF}_3$  content. In order to better understand the formation of new fluoroaluminate species, we were also focused on pure  $\text{NaF}$  composition, from room temperature, up to  $1000^\circ\text{C}$ .

The high temperature experiments were followed with room temperature characterization after rapid cooling.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Compositions ranging from 0 to 50mol %  $\text{AlF}_3$ , were prepared by mixing suitable amounts of dried  $\text{NaF}$  and  $\text{AlF}_3$  powders. 3 mol% of aluminium metal was introduced as small species (3mg) in 70mg of each  $\text{NaF}$ - $\text{AlF}_3$  mixtures, put in a BN crucible tightly closed with a screw cup. The preparation of the samples has been made in a dry box under dried argon atmosphere ( $\text{H}_2\text{O}$  content < 2ppm) because of the sensitivity of samples towards air and moisture.

### Measurements

#### NMR experiments.

The NMR experiments were carried out on a Bruker Avance 400 spectrometer operating at 9.4 teslas operating at 104.23, 105.8 and 376.3 MHz for  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{19}\text{F}$  respectively.. The high temperature NMR measurements were performed using the laser-heated device developed in our laboratory [5]. This system consists in an axial probe modified in order to sustain a boron nitride crucible directly heated by a  $\text{CO}_2$  laser. The spectra of the three nuclei;  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{23}\text{Na}$ , were successively registered for each sample  $10^\circ\text{C}$  above their melting. The laser is then stopped and samples rapidly cooled at room temperature. Spectra were acquired using single pulse excitation (pulse length of  $20\mu\text{s}$ ), with recycle delays from 0.5s for  $^{27}\text{Al}$  and  $^{23}\text{Na}$  to 5s for  $^{19}\text{F}$ .

The solidified mixtures are characterized by high resolution Solid State NMR at room temperature. The magic-angle spinning (MAS) NMR spectra were acquired with a Bruker high speed MAS probe for spinning rates ranged from 20 to 35kHz.  $^{27}\text{Al}$  and  $^{23}\text{Na}$  spectra have been collected using  $^{19}\text{F}$  decoupling techniques, in order to improve the resolution.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaCl}$ , and  $\text{CFCl}_3$  1M aqueous solutions have been used as references.

### Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) experiments.

The microscopic observations were made with an ESEM (PHILIPS TMP XL 40) equipped with a gaseous secondary electron detector.

This instrument enables to investigate the samples without any preparation that may produce unwanted artefacts.

Samples were inserted into the microscopy chamber at room temperature. The chamber was then pumped at 0.3 Torr. The working distance between the samples and the detector ranged from 9.5 to 11  $\mu\text{m}$ . A 20-kV beam accelerating voltage was applied. The magnification of ESEM images was until X800.

### X-Rays diffraction

The XRD powders patterns were collected at room temperature on a Philips PW1729 diffractometer (CuK $\alpha$  radiation).

## RESULTS AND DISCUSSION

The NMR signal obtained in the molten state at high temperature consists in a single narrow line corresponding to a totally averaged environment around the observed nucleus. The position of the peak is the average between the chemical shifts of the different components present in the melts and weighted by their relative proportions. From previous NMR data obtained in the binary NaF-AlF<sub>3</sub> system, some empirical correlation was established between the <sup>27</sup>Al chemical shifts measured in the melts and the coordination polyhedron around the aluminium nucleus. The Aluminium nucleus can be surrounded by 4, 5 or 6 fluorines, with chemical shifts ranges clearly separate. From -15 to 2 ppm for AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, 38 to 40 for AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>, the AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup> chemical shifts being in the intermediate range [ ]. This chemical shifts scale can help us in the interpretation of the spectra obtained in the melts.

We have systematically compared the chemical shifts obtained for the different NaF-AlF<sub>3</sub> compositions with and without aluminium addition. The evolutions observed depend strongly on the composition. For <sup>27</sup>Al, and <sup>19</sup>F, we observe a systematic shift of the line towards lower chemical shift values, while for <sup>23</sup>Na no evolution is visible when aluminum is added. This trend is clearly marked up to the cryolite composition, and start to be lowered for higher amounts of AlF<sub>3</sub>.

In the figure 1, we report the <sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F, and <sup>23</sup>Na spectra obtained for the 14 mol% AlF<sub>3</sub> composition, in the melt at 1000°C. For <sup>27</sup>Al signal, compare to the spectrum obtained in the sample without metal, we observe a shift of 5 ppm in the position and a slight broadening of the line. This broadening can be assigned to the influence of metal particles in the melt, as it has been confirmed on microscopy images.

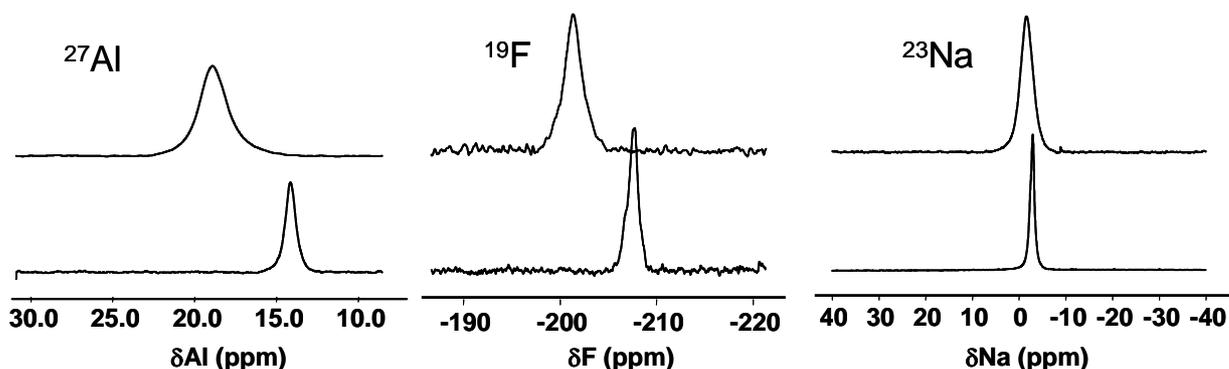


Figure 1. High temperature  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR spectra for the 14 mol%  $\text{AlF}_3$  composition at  $1000^\circ\text{C}$ . We show in this figure the comparison with the signals obtained for the same composition without metal addition (*bottom*).

The fluorine signal is also shifted towards higher chemical shifts, while the  $^{23}\text{Na}$  signal position remains constant. From the data collected over the whole range of composition, we evidence a systematic increase of the  $^{27}\text{Al}$  chemical shift values. This increase is rather important for basic compositions, and can be associated to an increase of the average coordination around the aluminum nuclei. This increase can be due to the presence of new species with coordination lower than 4 in the melt, or to a much higher contribution of 4 and 5 coordinated species. This solution is confirmed by the  $^{19}\text{F}$  evolution. If we consider the whole range of composition, this evolution coincides with an enrichment of the melt in  $\text{AlF}_3$ . In order to follow the formation of possible new species in the melt with metal addition and to separate more easily the contribution of the  $\text{AlF}_x$  species already existing in the melts, we have added aluminum metal to pure  $\text{NaF}$ .

After 10 minutes heating in the melt at  $1000^\circ\text{C}$ , one  $^{27}\text{Al}$  signal is growing at 13 ppm. The intensity is low because of the low amount of aluminum in the system. This chemical shift lies in the range of  $^{27}\text{Al}$  values reported for fluoroaluminates, and is very far from the aluminum metal signal at 1650 ppm. This observation is the signature of a chemical reaction between Al metal and molten  $\text{NaF}$ , with the formation of fluoroaluminate species in the melt. We can confirm that the shift reported for aluminum addition is really due to a modification in the distribution of aluminum species  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_5^{2-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$  in the melt. Again, the signals evolution for the two other nuclei  $^{19}\text{F}$  and  $^{23}\text{Na}$  confirms the chemical reaction between the melt and the aluminum and the formation of fluoroaluminate species.

The samples have been characterized by high resolution solid state NMR after solidification at room temperature. In the case of the  $\text{NaF}+\text{Al}$  sample, the different spectra are clearly the superposition of  $\text{NaF}$  and cryolite signals, as it's reported in figure 2. This observation has been confirmed by XRD measurements and on ESEM micrographs (figure 3).

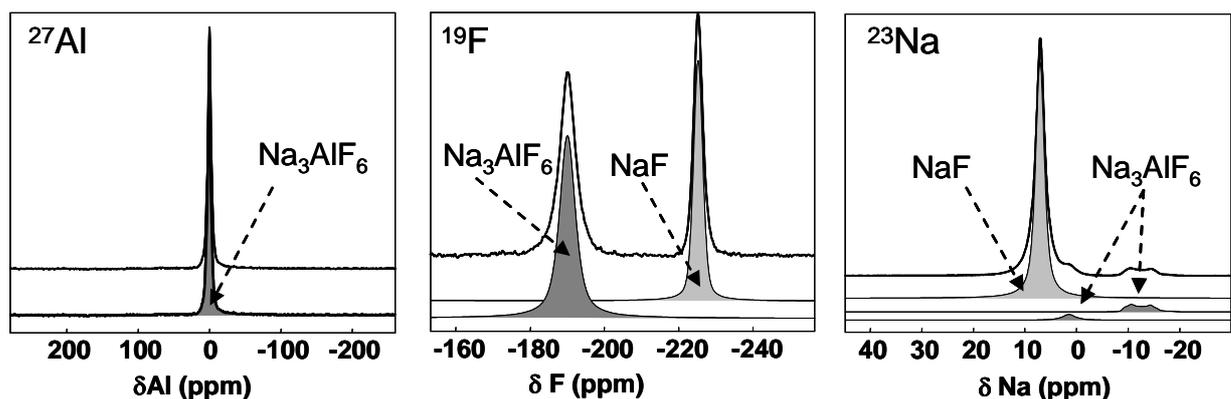


Figure 2:  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectra of  $\text{NaF}+\text{Al}$  sample solidified at room temperature.

For the other compositions, systematic comparison between the signals obtained on samples with and without aluminum metal, we note the presence of cryolite and chiolite phases in a

compositional range shifted towards lower NaF contents. This evolution can be assigned to an enrichment of the melts in  $\text{AlF}_3$  and confirm our observation in the melts.

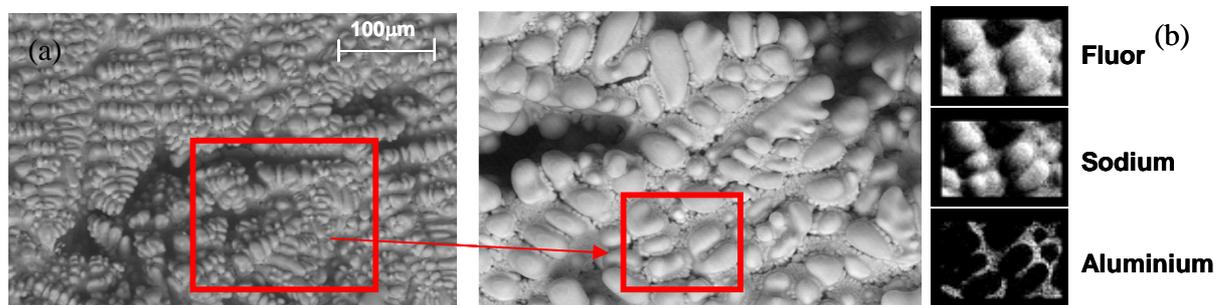


Figure 3 : ESEM micrographs (a) and X-ray mapping (b) in a solidified melt of NaF+aluminium

### CONCLUSIONS

We have shown experimentally by high temperature NMR spectroscopy in situ in NaF- $\text{AlF}_3$  melts where 3mol% of metallic aluminium was added, the formation of fluoroaluminate species. The direct observation of cryolite formation was observed for the NaF composition. The addition of aluminum metal to NaF melt results in the appearance of a  $^{27}\text{Al}$  signal at 13 ppm. This value is characteristic of the formation of fluoroaluminate species. The characterization of the solidified mixture at room temperature by different experimental techniques confirms the formation of cryolite in the solidified sample.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Sylvie Bouvet from CRV-Pechiney for the aluminium samples. I.N. thanks the CNRS and Région Centre for financial support.

### REFERENCES

- [1] S. Prasad *J. Braz. Chem.Soc.*, **11**, No.3, 245, (2000)
- [2] J.Thonstad, P.Fellner, G.M.Haarberg, J.Hives, H.Kvande, A.Sterten, *Aluminium Electrolysis*, 3<sup>rd</sup> ed., Aluminium Verlag, Düsseldorf, 2001.
- [3] B.Gilbert, T.Materne, *Appl.Spectrosc.*, **44**, 299, (1990)
- [4] E.Robert, V.Lacassagne, C.Bessada, D.Massiot, B.Gilbert, J-P.Coutures, *Inorg.Chem.*, **38**, 214 (1999).
- [5] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P.Florian, J.P. Coutures, *C. R. Acad. Sci. Paris, Series II b*, 91 (1997).
- [6] V.Lacassagne, C. Bessada, P.Florian, S. Bouvet, B. Ollivier, J.P. Coutures and D. Massiot, *J.Phys.Chem. B* **106**, 1862 (2002).
- [7] J. Thonstad, R.Oblakowski, *Electrochim. Acta*, **25**, 223 (1980)
- [8] H. Kvande, *Light Metals*, 171 (1980).
- [9] R.Ødegård, A. Sterten, J. Thonstad, *Light Metals*, 389 (1987).
- [10] R.Ødegård, *Electrochim. Acta*, **33**, 527 (1988)
- [11] X.Wang, R.D. Peterson, N.E. Richards, *Light Metals*, 323, (1991).
- [12] G.M.Haarberg, T.Støre, J. Thonstad, S. Pietrzyk, A.Silny, *Al Symposium, Proceedings VIII*, September 25-27, Donovaly, Slovakia, 79 (1995).
- [13] G.M.Haarberg, J.Thonstad, S.Pietrzyk, J.J. Egan, *Light Metals*, 1083 (2002).

- [14] J.Stebbins, I.Farnan, N.Dando, SY Tzeng, *J.Am.Ceram.Soc.*, **75**, 3001, (1992)
- [15] D.R.Spearing, J.Stebbins, I.Farnan, *Phys. Chem. Minerals*, **21**, 373 (1994)
- [16] G.Silly, C.Legein, J.Y.Buzare, F.Calvayrac, *Solid State NMR*, **25**, 241, (2004)
- [17] C.Bessada, V.Lacassagne, D.Massiot, P. Florian, J.P. Coutures, E.Robert, B.Gilbert; *Z.Naturforsch.* **54a**, 162-166 (1999)
- [178] I.Nuta, C.Bessada, E.Veron, G.Matzen, *C.R.Chimie* **7** , 395 (2004).

---

## Etude par RMN à Haute Température de liquides fluorés dans le système cryolithe/aluminium

---

L'aluminium est obtenu, selon le procédé Hall-Heroult, par réduction électrolytique de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en aluminium métal et oxygène gazeux dans un électrolyte contenant principalement de la cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) à  $\approx 1000^\circ\text{C}$ . Au fur et à mesure que l'aluminium liquide se forme, plus dense que le bain il se dépose au fond de la cuve d'électrolyse (la cathode) et peut induire des réactions secondaires qui vont influencer négativement l'efficacité du procédé comme la dissolution de l'Aluminium à l'interface Al/électrolyte et son transfert ultérieur dans l'électrolyte. Du fait de la température élevée et de la nature très corrosive et réactive de ces sels, la nature des espèces chimiques formées dans les bains en présence du métal fondu est difficilement accessible expérimentalement et les modèles proposés sont souvent controversés. C'est le but de l'étude décrite dans ce mémoire. Notre démarche s'est articulée selon deux directions : une approche « *in situ* » des bains fondus par RMN de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$  à haute température, suivie d'une caractérisation des phases solidifiées à température ambiante par microscopie ESEM, RMN MAS de  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$  et DRX. Une étude par DSC a permis de suivre les modifications thermiques de la température ambiante jusqu'à  $1050^\circ\text{C}$  dans ces bains. Nous avons montré expérimentalement que, à haute température, le métal réagit fortement avec les bains riches en NaF par un enrichissement du bain en  $\text{AlF}_3$ . L'évolution des déplacements chimiques des trois noyaux s'explique par la formation d'espèces aluminofluorées de types  $\text{AlF}_{x(x=4,5,6)}^{3-x}$  dans le liquide. Les analyses à température ambiante ont confirmé cet enrichissement et ont mis en évidence la présence de fines particules ( $< 3\mu\text{m}$ ) métalliques disséminées dans les bains. Dans le cas des fortes teneurs en  $\text{AlF}_3$ , nous n'observons pas de réaction chimique entre le métal et le bain mais uniquement la présence de grosses particules d'Aluminium ( $\approx 30\mu\text{m}$ ) plus ou moins oxydées.

**MOTS-CLES :**  $^{19}\text{F}$  ;  $^{23}\text{Na}$  ;  $^{27}\text{Al}$  ; RMN haute température ; NaF- $\text{AlF}_3$ -Al ; Electrolyse de l'aluminium ; Cryolithe ; sels fondus.

---

## High temperature NMR study of fluorides melts in the cryolithe/aluminium system

---

Aluminium is produced by the Hall Heroult process, by reducing electrolytically the alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) at metal aluminium and gaseous oxygen into an electrolyte consisting mainly of cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) at  $\approx 1000^\circ\text{C}$ . As liquid aluminium is formed, being heavier than the bath, it is deposited on the bottom of the cell (the cathode) and, can induce secondary reactions negative for the process efficiency as aluminium dissolution at the Al/electrolyte interface and its transfer into electrolyte. Because of high temperatures, corrosiveness and reactivity of these salts, to obtain experimentally the exact nature of chemicals species formed in the bath in the presence of liquid aluminium it is very difficult and often the models proposed are controversial. That is the goal of study presented in this manuscript. Our studies are directed by two trends: an « *in situ* » approach of molten baths by  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR at high temperature, followed by a characterisation at room temperature on solidified samples using microscopy ESEM,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR and X-ray Diffraction. A DSC study was realised to follow thermal modifications in molten baths from room temperature until  $1050^\circ\text{C}$ . We have shown experimentally that, at high temperature, the metal strongly interact with NaF rich baths producing an  $\text{AlF}_3$  enrichment of the bath. The evolution of chemical shifts of all nuclei predicts that in the liquid are created the fluoroaluminates species like  $\text{AlF}_{x(x=4,5,6)}^{3-x}$ . The room temperature experiments confirmed this enrichment and evidenced the existence of small metallic particles ( $< 3\mu\text{m}$ ) dispersed into these baths. In the case of  $\text{AlF}_3$  rich baths, we don't observe any chemical reaction but we found big metallic particles ( $\approx 30\mu\text{m}$ ) more or less oxidised.

**KEYWORDS:**  $^{19}\text{F}$  ;  $^{23}\text{Na}$  ;  $^{27}\text{Al}$  ; High Temperature NMR; NaF- $\text{AlF}_3$ -Al ; Aluminium electrolysis; Cryolithe; Fluoroaluminates .

---

DISCIPLINE - SPECIALITE DOCTORALE : Science de Matériaux

---

CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MATERIAUX A HAUTE TEMPERATURE –CNRS UPR 4212  
1D, Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 ORLEANS Cedex 2, FRANCE