



**HAL**  
open science

# Cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides Al O -CaO et Al O -CaO-SiO

Mathieu Dombrowski

## ► To cite this version:

Mathieu Dombrowski. Cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides Al O -CaO et Al O -CaO-SiO . Autre. Université d'Orléans, 2015. Français. NNT: 2015ORLE2037 . tel-01341622

**HAL Id: tel-01341622**

**<https://theses.hal.science/tel-01341622>**

Submitted on 4 Jul 2016

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

LABORATOIRE CEMHTI

(Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation)

**THÈSE** présentée par :

**Mathieu DOMBROWSKI**

soutenue le 26 novembre 2015

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

Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

**Cinétique de corrosion d'un réfractaire  
d'alumine par les oxydes liquides  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$   
et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$**

**THÈSE dirigée par :**

**Jacques POIRIER** Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans

**THÈSE encadrée par :**

**Emmanuel de BILBAO** Maître de conférences, CEMHTI, Université d'Orléans

**RAPPORTEURS :**

**Hervé COMBEAU** Professeur, École des mines de Nancy

**Thierry CUTARD** Professeur, École des mines d'Albi-Carmaux

**JURY :**

**Pierre LEFORT** Professeur, Centre Européen de la Céramique, Président

**Hervé COMBEAU** Professeur, École des mines de Nancy

**Thierry CUTARD** Professeur, École des mines d'Albi-Carmaux

**Henry PILLIERE** Docteur, Inel

**Jérôme KIENNEMANN** Docteur, Alteo Gardanne

**Louis HENNET** HDR-Ingénieur de recherche, CEMHTI

**Emmanuel de BILBAO** Maître de conférences, CEMHTI, Université d'Orléans

**Jacques POIRIER** Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans



**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

LABORATOIRE CEMHTI

(Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation)

**THÈSE** présentée par :  
**Mathieu DOMBROWSKI**

soutenue le 26 novembre 2015

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

Discipline/ Spécialité : Sciences des Matériaux

**Cinétique de corrosion d'un réfractaire  
d'alumine par les oxydes liquides  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$   
et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$**

**THÈSE dirigée par :**

**Jacques POIRIER** Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans

**THÈSE encadrée par :**

**Emmanuel de BILBAO** Maître de conférences, CEMHTI, Université d'Orléans

**RAPPORTEURS :**

**Hervé COMBEAU** Professeur, Ecole des mines de Nancy

**Thierry CUTARD** Professeur, Ecole des mines d'Albi-Carmaux

**JURY :**

**Pierre LEFORT** Professeur, Centre Européen de la Céramique, Président

**Hervé COMBEAU** Professeur, Ecole des mines de Nancy

**Thierry CUTARD** Professeur, Ecole des mines d'Albi-Carmaux

**Henry PILLIERE** Docteur, Inel

**Jérôme KIENNEMANN** Docteur, Alteo Gardanne

**Louis HENNET** HDR-Ingénieur de recherche, CEMHTI

**Emmanuel de BILBAO** Maître de conférences, CEMHTI, Université d'Orléans

**Jacques POIRIER** Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans



## Remerciements

En cet instant de conclusion de ces trois dernières années, de nombreux remerciements me viennent à l'esprit pour toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à cette épopée globale de huit ans. En effet, cette expérience est une aventure à la fois scientifique, intellectuelle mais également et dans une majeure partie, humaine.

Je tiens avant toute chose à remercier Dominique Massiot, ancien Directeur du CEMHTI ; Catherine Bessada, actuelle Directrice pour m'avoir permis de débiter puis de faire évoluer ce travail de recherche dans des conditions optimales. Merci à Catherine Bessada pour toutes les discussions constructives partagées.

Je souhaiterais évidemment exprimer mes sincères remerciements au Professeur Jacques Poirier pour la confiance qu'il a su m'accorder pour mener à bien ce projet. Ses conseils, son expérience, ses critiques, ses corrections, sa disponibilité, sa bonne humeur m'ont permis de suivre la bonne voie et de maintenir la barque droite jusqu'à la fin, principalement lors de cette période de rédaction. Merci pour toutes les anecdotes distribuées au fil de ces trois ans, pour le partage de cette expérience reconnue de tous ou encore de cette vision de la vie qu'elle soit personnelle ou professionnelle. Merci également de m'avoir ouvert à de nouvelles perspectives en ayant développé mon intérêt pour le milieu industriel.

Je tiens à remercier chaleureusement Emmanuel de Bilbao pour ces trois ans passés sous son encadrement et pour l'autonomie à laquelle j'ai eu accès dès les premiers instants. Merci pour tous les conseils, toutes les discussions, les critiques, les orientations, les connaissances dispensées. Merci de toujours m'avoir écouté et épaulé, notamment lorsque le sujet était nébuleux ou que la rédaction devenait compliquée en m'aidant à rendre ce mémoire clair et précis. Merci également pour m'avoir inculqué cette rigueur expérimentale du mécanicien/physicien, de m'avoir fait mûrir scientifiquement et pour m'avoir initié aux notions de répétabilité, d'incertitude, d'erreur de mesure ou encore de justesse. Je retiendrai notamment cette maxime « la répétabilité est acceptable avec au minimum trois essais », ce qui m'a valu des heures et des heures de travail supplémentaire. Merci pour ces moments de rire, de bonne humeur, de réflexion et de discussion ; le bureau 117 restera un excellent souvenir.

Cette thèse n'aurait pas pu être complète sans l'aide, le soutien, l'expertise et la participation de la société Inel. La société m'a apporté son savoir-faire dans le domaine instrumental, ses compétences et son professionnalisme. Elle m'a également permis de

mettre en œuvre une campagne de caractérisation par diffraction des rayons X sur leurs appareillages. Je souhaite remercier sincèrement Henry Pillière. Merci pour toutes ces aides concernant la diffraction des rayons X à l'ambiante et en température ou encore toute l'aide apportée pour les affinements Rietveld. Hormis ce côté scientifique, merci pour toutes les discussions intéressantes et cette bonne humeur lors de mes venues à Artenay ou des réunions au laboratoire.

De même, mes remerciements vont au Professeur Hervé Combeau et au Professeur Thierry Cutard pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et pour toutes les remarques constructives qui en ont découlé.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de contribuer à ce travail en acceptant de critiquer l'aboutissement de ces trois ans. Merci à Louis Hennet, Jérôme Kiennemann et particulièrement le Professeur Pierre Lefort qui a accepté de présider l'assemblée.

Je voudrais exprimer mes remerciements aux personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler. Je pense principalement à Emmanuel Veron-Verron-Véron pour son incroyable formation en diffraction des rayons X, son aide précieuse en microscopie, pour sa bonne humeur, sa disponibilité pour répondre aux différentes questions, les discussions au coin d'un couloir et pour ses petites chansons ; Didier Zanghi pour son aide à la fois en diffraction et en quantification Rietveld. Merci à Sandra Ory pour les mesures thermiques, Séverine Brassamin pour les mesures de fluorescence X ou encore Annie Richard pour toutes les micrographies.

Merci à toutes les personnes m'ayant aidé pendant ces trois ans : Philippe Melin pour ses aides techniques, Nadège Perrier, Raphaëlle Denin, Marie-France Rouillier et Ludovic Brutinot pour tous les secours administratifs. Merci à François Vivet et Florent Poupard pour la résolution de tous les problèmes informatiques.

Je tiens finalement à remercier le Conseil Général du Loiret et le laboratoire pour avoir financé ce travail de thèse, me permettant ainsi de présenter ces quelques pages.



*Ces remerciements ne seraient rien sans évoquer la fabuleuse équipe que j'ai rencontrée et dans laquelle il m'a été possible de travailler. Je pense bien évidemment à Rudy Michel et Nicolas Bost avec lesquels j'ai partagé d'excellents moments. Merci à Rudy pour toutes les discussions, toutes les aides, toutes les discussions « encore », toutes les séances de psychanalyse où ma seconde vocation de psychologue a pu servir. Merci à Nicolas pour ces quelques mois dans le même bureau à partager sa bonne humeur, son naturel, ses conseils ou encore pour avoir essayé de m'aider à prendre des photographies d'échantillons finissant irrémédiablement et involontairement par être détruits. Merci à ces deux docteurs qui ont su me motiver dans la dernière ligne droite, m'encourager à ne rien lâcher comme tout bon coach étant déjà passé par cette dite étape. Deux rencontres, deux amis qui ont fait passer ces années comme des jours. Finalement, je n'oublierai pas votre engouement pour la rédaction de mon Curriculum Vitae. J'ai sincèrement apprécié de travailler avec chacun d'entre vous.*

*Dans la même voie, une grosse pensée pour Ahmed Bachar et le Caporal Benjamin Bouvry. De bonnes tranches de rigolages, de discussions intéressantes, le tout, saupoudré de kebabs à profusion et autres friandises gastronomiques (les mois galettes, les sorties Vnb, les restaurants...).*

*Sans oublier les autres jeunes et moins jeunes, Adrian (le multilingue) Antoine (le nouveau réfractaire), Assia (la gentillesse incarnée), Kelly (« la portugaise »), Marina B (la coureuse), Marina L (« l'itienne »), Pierre-Alexandre (Milou), et tous les autres.*

*Ainsi, je remercie l'ensemble du laboratoire pour les conditions de travail et la bonne humeur. Une pensée spéciale pour toute l'équipe de la cafétéria me permettant de rester éveillé dès le matin grâce à la proximité de cet Eden avec le bureau 117.*

*Outre les personnes connues ces trois dernières années, je voudrais remercier toutes les personnes m'ayant permis d'aboutir à ces dernières lignes. Un grand merci et un respect indéfectible à toute l'équipe pédagogique de la Faculté Jean Perrin de l'Université d'Artois à Lens sans qui les sciences ne m'auraient jamais réellement intéressé. Que ce soit en chimie organique, minérale, analytique, quantique ou thermodynamique, je garde de très bons souvenirs de l'ensemble. Une pensée spéciale à Pascale Boizumault, Maître de Conférences et responsable du parcours chimie qui a su me montrer les bienfaits des études en me poussant année après année en licence puis en master. Merci au Professeur Rachel Desfeux pour avoir parié sur moi en m'envoyant à Rome en candidat test sous la direction d'Antonello Tebano qui a su rendre anthologique et sensationnel mon séjour. Ce doctorat est intimement dépendant de cette expérience fascinante.*



*Come promesso, grazie alla famiglia De Crecchio di Roma.*

*Je voudrais spécialement remercier mes parents, mon frère et ma famille pour m'avoir supporté et « supporté » pendant toutes ces années. Merci à mon frère pour toujours avoir enflammé cette rivalité fraternelle, à ma mère pour toujours avoir été présente et à mon père pour m'avoir envoyé valser dans les portes de la faculté. Rien ne serait écrit en cet instant sans vous trois.*

*Merci à Julien Boutry et Sébastien Pelé pour toutes ces années, tous ces bons moments, toutes ces discussions m'ayant permis d'arriver jusqu'à ce moment précis. Nul besoin d'avoir 150 amis quand il est possible d'en avoir deux comme vous ; ce passage vous est dédié !*

*Après ces trois ans passés au laboratoire, le moment est venu de clore définitivement ce dernier acte, concluant huit ans sur les planches. Des scènes jonchées d'applaudissements ou de huées, d'actes interminables ou brefs.*

*Avec ces dernières pages de manuscrit, il est venu le temps de déposer les armes, de poser cette plume, de clore ce dernier chapitre, de ranger ce livre et de commencer une nouvelle épopée, une nouvelle pièce.*

*Le rideau tombe, le théâtre se vide, la dernière chandelle se consume, cette dernière flamme vacille et s'éteint ;*

*Le poète est la partie de l'homme réfractaire aux projets calculés ; René Char*

*Ce mémoire et cette réussite sont dédiés*

*A mes parents Nie et Cis,*

*A mon frère Benoît,*

*A ma marraine Catherine,*

*A ma tante Nathalie,*

*A mon oncle Ronan,*

*A ma famille,*

*A mes amis Sébastien et Julien,*





# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>9</b>
<b>Chapitre 1. Contexte et état de l'art</b> .....	<b>13</b>
1.1 Les matériaux réfractaires .....	13
1.2 Sollicitations des réfractaires dans leur environnement industriel .....	16
1.3 La corrosion des réfractaires .....	17
1.3.1 Les mécanismes de transport .....	17
1.3.2 Les réactions de corrosion .....	19
1.4 Cadre et objectifs de la recherche .....	21
1.5 Étude bibliographique du système alumine-chaux .....	24
1.5.1 Le diagramme binaire CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
1.5.2 Considérations thermodynamiques .....	29
1.5.3 Considérations cinétiques .....	33
1.6 Étude bibliographique du système alumine-chaux-silice .....	41
1.6.1 Le diagramme ternaire Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-SiO <sub>2</sub> .....	41
1.6.2 Considérations thermodynamiques .....	42
1.6.3 Considérations cinétiques .....	46
1.7 Conclusion générale du chapitre 1 .....	47
<b>Chapitre 2. Méthodologie et matériaux pour étudier la cinétique de corrosion des réfractaires</b> .	<b>51</b>
2.1 Synthèse et caractérisation des réactifs et laitiers .....	51
2.2 Les essais de corrosion .....	57
2.2.1 Présentation des essais de corrosion ex situ .....	59
2.2.2 Présentation des essais de corrosion « in situ » sur mélange grains d'alumine / laitier .....	60
2.3 Méthodes de caractérisation des produits de corrosion .....	62
2.3.1 La microscopie électronique à balayage .....	62
2.3.2 La diffraction des rayons X .....	63
2.4 Conclusion générale du chapitre 2 .....	84
<b>Chapitre 3. Étude expérimentale de la cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO</b> .....	<b>89</b>
3.1 Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire avec analyse ex situ .....	89
3.1.1 Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m d'alumine = B15-85 .....	91
3.1.2 Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m d'alumine = B40-60 .....	93
3.1.3 Étude du mélange : 68 %m de laitier et 32 %m d'alumine = B68-32 .....	95
3.1.4 Évolution des épaisseurs des couches au contact des grains d'alumine .....	95
3.1.5 Synthèse .....	98
3.2 Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire avec analyse in situ .....	99
3.2.1 Conditions expérimentales .....	99
3.2.2 Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m d'alumine = B15-85 .....	102
3.2.3 Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m d'alumine = B40-60 .....	108
3.2.4 Synthèse .....	110

<b>3.3</b>	<b>Corrosion de l'alumine en auto-creuset par le laitier binaire avec analyse ex situ .....</b>	<b>112</b>
<b>3.4</b>	<b>Synthèse des essais de corrosion d'un réfractaire d'alumine par le laitier binaire .....</b>	<b>114</b>
3.4.1	Récapitulatif des essais.....	114
3.4.2	Synthèse sur les aspects méthodologiques.....	115
3.4.3	Synthèse sur les résultats .....	116

**Chapitre 4. Étude expérimentale de la cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides  $Al_2O_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub>..... 121**

<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>121</b>
<b>4.2</b>	<b>Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier ternaire avec analyse ex situ .....</b>	<b>122</b>
4.2.1	Corrosion du mélange : 15 %m de laitier – 85 %m d'alumine = T15-85 .....	122
4.2.2	Corrosion du mélange : 40 %m de laitier – 60 %m d'alumine = T40-60 .....	125
<b>4.3</b>	<b>Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier ternaire avec analyse in situ.....</b>	<b>128</b>
4.3.1	Cinétique de corrosion .....	128
4.3.2	Evolution des paramètres de maille des phases .....	132
<b>4.4</b>	<b>Analyse microstructurale des grains corrodés .....</b>	<b>135</b>
<b>4.5</b>	<b>Corrosion de l'alumine en auto-creuset par le laitier ternaire avec analyse ex situ.....</b>	<b>135</b>
<b>4.6</b>	<b>Synthèse des essais de corrosion d'un réfractaire d'alumine par le laitier ternaire.....</b>	<b>137</b>
4.6.1	Récapitulatif des essais.....	137
4.6.2	Synthèse sur les aspects méthodologiques.....	138
4.6.3	Synthèse sur les résultats .....	138

**Chapitre 5. Mécanisme et modélisation de la cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides ..... 143**

<b>5.1</b>	<b>Discussion et comparaison générale des deux systèmes étudiés .....</b>	<b>143</b>
5.1.1	Le laitier. ....	143
5.1.2	Nature des phases formées au cours des réactions.....	144
5.1.3	Quantification des phases formées.....	145
5.1.4	Comparaison des courbes cinétiques ex situ et in situ. ....	146
<b>5.2</b>	<b>Mécanisme de dissolution / précipitation lors de la corrosion de l'alumine par le laitier ....</b>	<b>148</b>
<b>5.3</b>	<b>Modélisation simplifiée de la dissolution des grains d'alumine .....</b>	<b>152</b>
5.3.1	Présentation des modèles classiques.....	152
5.3.2	Application aux résultats in situ .....	154
<b>5.4</b>	<b>Proposition d'un modèle de dissolution / précipitation adapté au mécanisme identifié.....</b>	<b>157</b>
5.4.1	Modèle de diffusion solide entre les couches précipitées.....	157
5.4.2	Modèle de dissolution d'une particule sphérique .....	160
5.4.3	Combinaison des deux modèles.....	161
5.4.4	Application aux résultats expérimentaux in situ .....	162
<b>5.5</b>	<b>Conclusion sur la tentative de modélisation. ....</b>	<b>164</b>

**Conclusion générale et perspectives ..... 169**

**Références..... 177**

**Annexe 1. Diffraction des rayons X et méthodologie ..... 187**

**Annexe 2. Cinétiques de corrosion ..... 203**

<b><u>Annexe 3. Micrographies de corrosion des auto-créusets d'alumine.....</u></b>	<b><u>207</u></b>
<b><u>Annexe 4. Synthèse des données pour les phases étudiées .....</u></b>	<b><u>211</u></b>



# Liste des figures

Figure 1-1. Conception et microstructure d'un réfractaire à haute teneur en alumine.....	16
Figure 1-2. Imprégnation avec écaillage d'un réfractaire de bauxite utilisé dans une poche à acier .....	17
Figure 1-3. Microstructure d'une céramique d'andalousite corrodée par les oxydes liquides $Al_2O_3 / CaO$ .....	18
Figure 1-4. Réactions contribuant à la corrosion des céramiques par les liquides à haute température .....	19
Figure 1-5. Représentation de la dissolution de la céramique dans un liquide.....	20
Figure 1-6. Micrographie de la corrosion à 1500 °C d'une alumine poreuse par un laitier liquide.....	24
Figure 1-7. Diagramme de phase $Al_2O_3$ -CaO en %m .....	25
Figure 1-8. Diagramme de phase $Al_2O_3$ -CaO optimisé .....	26
Figure 1-9. Diagramme de phase $Al_2O_3$ -CaO obtenu par calcul thermodynamique .....	26
Figure 1-10. Diagramme de phase $Al_2O_3$ -CaO expérimental .....	27
Figure 1-11. Degré d'avancement de la corrosion d'une alumine solide par un laitier liquide à 1500 °C .....	31
Figure 1-12. Degré d'avancement de la corrosion d'une alumine solide par un laitier liquide à 1650 °C .....	32
Figure 1-13. Micrographie de la corrosion d'une céramique d'alumine par un laitier alumine-chaux.....	32
Figure 1-14. Micrographie d'une interface réactionnelle entre deux pastilles de CaO et d' $Al_2O_3$ .....	35
Figure 1-15. Évolution des proportions des aluminates de calcium en fonction du temps .....	36
Figure 1-16. Schéma de l'échantillon assemblé (A) et section de l'assemblage corrodé à 1530 °C (B) .....	39
Figure 1-17. Schéma de la réaction entre le calcium liquide et l'alumine solide .....	40
Figure 1-18. Le diagramme de phase $Al_2O_3$ -CaO- $SiO_2$ .....	42
Figure 1-19. Diagramme de phase $Al_2O_3$ -CaO- $SiO_2$ .....	43
Figure 1-20. Diagrammes de phase isotherme CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ .....	45
Figure 1-21. Détermination des phases solides formées lors de l'interaction alumine / laitier .....	45
Figure 1-22. Observation de la précipitation de $CA_6$ et $CA_2$ .....	46
Figure 2-1. Diffractogramme d'une poudre d'alumine CT3000SG à température ambiante.....	52
Figure 2-2. Granulométrie laser sur un lot représentatif de l'alumine CT3000SG .....	53
Figure 2-3. Exemple de la distribution en taille de grain pour une alumine .....	53
Figure 2-4. Isotherme d'adsorption de l'alumine.....	54
Figure 2-5. Évolution de la perte de masse en fonction de la température.....	55
Figure 2-6. Diffractogrammes du laitier binaire et ternaire .....	56
Figure 2-7. Diagrammes DSC des laitiers.....	57
Figure 2-8. Protocole expérimental de corrosion d'une alumine granulaire par un laitier.....	60
Figure 2-9. Protocole expérimental de corrosion d'un creuset d'alumine dense par un laitier .....	60
Figure 2-10. Montage expérimental pour les essais in situ .....	61
Figure 2-11. Échantillon corrodé à 1600 °C sur le ruban de platine .....	61
Figure 2-12. Protocole expérimental de corrosion in situ .....	62
Figure 2-13. Micrographie d'un échantillon d'alumine dense corrodé par un laitier alumine-chaux-silice.....	63
Figure 2-14. Principe de la diffraction .....	64
Figure 2-15. Diffractomètre D8 Advance Bruker en géométrie Bragg-Brentano $\theta$ - $\theta$ .....	66
Figure 2-16. Diffractomètre Equinox 3000 de la société Inel .....	67
Figure 2-17. Représentation de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la position angulaire .....	68
Figure 2-18. Influence des coefficients de Caglioti « U, V et W » sur la qualité d'un affinement .....	68
Figure 2-19. Représentation de la surface éclairée de l'échantillon .....	70
Figure 2-20. Détermination des paramètres $E_f$ et $\Omega$ .....	71
Figure 2-21. Position angulaire du pic (104) de la phase $Al_2O_3$ en fonction de la température.....	79
Figure 2-22. Largeur à mi-hauteur du pic (104) de la phase $Al_2O_3$ en fonction de la température.....	79
Figure 2-23. Intensité du pic (104) de la phase de la phase $Al_2O_3$ en fonction de la température .....	80
Figure 2-24. Facteur d'agitation thermique de l'ion $Al^{3+}$ en fonction de la température .....	80
Figure 2-25. Intégration de l'aire des réflexions par une fonction pseudo-Voigt pour les réflexions choisies .....	82
Figure 2-26. Position angulaire des trois phases ( $Al_2O_3 / CA_6 / CA_2$ ) à 1600 °C en fonction de la température....	84
Figure 3-1. Formation et disparition des phases minérales .....	90
Figure 3-2. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B15-85 à 1650 °C .....	91
Figure 3-3. Vitesses de transformation du mélange B15-85 à 1500 °C, 1600 °C et 1650 °C .....	93
Figure 3-4. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B40-60 à 1650 °C .....	93
Figure 3-5. Vitesses de transformation du mélange B40-60 à 1500 °C, 1600 °C et 1650°C .....	95
Figure 3-6. Couches de $CA_6$ et de $CA_2$ autour d'un grain d'alumine corrodé .....	96



Figure 3-7. Cartographie obtenue par microscopie électronique d'un grain d'alumine .....	96
Figure 3-8. Représentation simplifiée du grain d'alumine et des couches précipitées .....	97
Figure 3-9. Évolution des épaisseurs de l'alumine et des précipités CA <sub>2</sub> et CA <sub>6</sub> .....	97
Figure 3-10. Les deux diffractomètres utilisés pour les essais in situ .....	100
Figure 3-11. Diffractogramme in situ pour un mélange B15-85 à 1600 °C.....	101
Figure 3-12. Diffractogramme in situ pour un mélange B15-85 à 1500 °C.....	102
Figure 3-13. Cinétique de corrosion in situ du mélange B15-85 à 1600 °C .....	102
Figure 3-14. Vitesses de transformation du mélange B15-85 à 1600 °C .....	103
Figure 3-15. Représentation 2D du mélange B15-85 à 1600 °C.....	104
Figure 3-16. Largeur à mi-hauteur des phases Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CA <sub>6</sub> et CA <sub>2</sub> en fonction du temps de traitement .....	105
Figure 3-17. Diffractogrammes 3D et 2D du mélange B15-85 sur tout le cycle thermique .....	106
Figure 3-18 Cinétiques de corrosion in situ du mélange B15-85 .....	107
Figure 3-19. Vitesses de transformation du mélange B15-85 .....	107
Figure 3-20. Diffractogrammes 3D et 2D du mélange B40-60 sur tout le cycle thermique .....	108
Figure 3-21. Cinétique de corrosion in situ du mélange B40-60.....	109
Figure 3-22. Vitesses de transformation du mélange B40-60 .....	110
Figure 3-23. Protocole d'un essai de corrosion en auto-creuset en alumine .....	112
Figure 3-24. Micrographie MEB d'une alumine dense corrodée par le laitier .....	113
Figure 3-25. Croissance des couches de CA <sub>2</sub> et CA <sub>6</sub> .....	114
Figure 4-1. Viscosité pour les deux laitiers étudiés.....	122
Figure 4-2. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T15-85 à 1500 °C.....	123
Figure 4-3. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T15-85 à 1600 °C.....	124
Figure 4-4. Vitesses de transformation du mélange T15-85 à 1500 °C et 1600 °C .....	124
Figure 4-5. Évolution des épaisseurs de l'alumine et des précipités CA <sub>2</sub> et CA <sub>6</sub> .....	125
Figure 4-6. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T40-60 à 1500 °C.....	126
Figure 4-7. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T40-60 à 1600 °C.....	126
Figure 4-8. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T40-60 à 1650 °C.....	127
Figure 4-9. Vitesses de transformation du mélange T40-60 à 1500 °C, 1600 °C et 1650 °C.....	128
Figure 4-10. Diffractogramme complet enregistré à température ambiante .....	129
Figure 4-11. Diffractogramme entre 30° et 40° enregistré à 1500 °C.....	129
Figure 4-12. Cinétique de corrosion in situ du mélange T15-85 à 1600 °C.....	130
Figure 4-13. Vitesses de transformation du mélange T15-85 à 1600°C .....	131
Figure 4-14. Évolution des épaisseurs de l'alumine et des précipités CA <sub>2</sub> et CA <sub>6</sub> .....	131
Figure 4-15. Paramètres de maille <i>a</i> et <i>c</i> en fonction du temps de traitement .....	133
Figure 4-16. Paramètres de maille <i>a</i> et <i>c</i> en fonction du temps de traitement .....	134
Figure 4-17. Couche de CA <sub>6</sub> autour d'un grain d'alumine corrodé .....	135
Figure 4-18. Micrographie MEB d'une alumine dense corrodée par le laitier .....	136
Figure 4-19. Croissance des couches de CA <sub>2</sub> et CA <sub>6</sub> .....	136
Figure 5-1. Comparaison des quantifications in situ entre les deux méthodes.....	146
Figure 5-2. Raccordement des courbes de cinétiques in situ et ex situ.....	147
Figure 5-3. État initial de la corrosion d'un grain d'alumine par un laitier .....	148
Figure 5-4. Équilibre local en régime permanent .....	149
Figure 5-5. Réactions aux interfaces par diffusion des ions Ca <sup>2+</sup> .....	149
Figure 5-6. Évolution des couches solides après consommation complète du laitier .....	151
Figure 5-7. Simulation à l'aide des modèles D3, D4 et V-C.....	154
Figure 5-8. Simulation à l'aide des modèles R3, D3, D4 et V-C.....	155
Figure 5-9. Simulation à l'aide des modèles R3, D3, D4 et V-C.....	156
Figure 5-10. Simulation à l'aide des modèles R3, D3, D4 et V-C.....	157
Figure 5-11. Simulation de la croissance d'un système multicouche .....	160
Figure 5-12. Dissolution indirecte d'une sphère avec précipitation d'une couche intermédiaire.....	162
Figure 5-13. Identification des constantes cinétiques pour l'essai in situ B40-60 à 1600 °C.....	163

# Liste des tables

Tableau 1-1. Comparaison des points invariants entre les travaux expérimentaux et thermodynamiques .....	28
Tableau 1-2. Comparaison des composés définis entre les travaux expérimentaux et thermodynamiques .....	28
Tableau 1-3. Fractions massiques de chaux et d'alumine aux différentes interfaces .....	33
Tableau 1-4. Données pour les phases formées lors de la réaction entre CaO et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
Tableau 1-5. Modèles cinétiques utilisés par Scian et al. ....	37
Tableau 1-6. Différentes données issues des publications étudiées .....	41
Tableau 1-7. Les 8 eutectiques présents dans le diagramme ternaire .....	42
Tableau 1-8. Comparaison entre données expérimentales et valeurs calculées .....	44
Tableau 1-9. Comparaison entre données expérimentales et valeurs calculées .....	44
Tableau 2-1. Comparaison des pertes de masse entre les valeurs théoriques ( $\Delta m^{TH}$ ) et réelles ( $\Delta m^R$ ) .....	55
Tableau 2-2. Conditions expérimentales des essais de corrosion .....	58
Tableau 2-3. Nature des phases et composition à l'équilibre thermodynamique .....	59
Tableau 2-4. Comparaison des FWHM pour les cas B et C, à température ambiante et en température .....	72
Tableau 2-5. Phases cristallines observées lors de notre étude .....	73
Tableau 2-6. Coefficients d'absorption linéaire des phases présentes dans les échantillons étudiés .....	74
Tableau 2-7. Paramètres ajustés au cours d'un affinement Rietveld [McCusker 1999] .....	77
Tableau 2-8. Comparaison des fractions massiques obtenues pour les deux quantifications .....	83
Tableau 3-1. Mélanges entre le laitier et le réfractaire pour les essais de corrosion .....	89
Tableau 3-2. Phases obtenues à l'équilibre thermodynamique pour différents mélanges .....	91
Tableau 3-3. Comparaison des fractions massiques des produits quantifiés du mélange B15-85 .....	92
Tableau 3-4. Comparaison des fractions massiques des produits quantifiés du mélange B40-60 .....	94
Tableau 3-5. Indication des masses volumiques des phases minérales considérées .....	98
Tableau 3-6. Synthèse des différents résultats .....	99
Tableau 3-7: Résumé des essais in situ réalisés sur les deux diffractomètres .....	101
Tableau 3-8. Comparaison ex situ / in situ (géométrie asymétrique) des fractions massiques .....	111
Tableau 3-9. Comparaison ex situ / in situ (géométrie Bragg-Brentano) des fractions massiques .....	111
Tableau 3-10. Comparaison ex situ / in situ (géométrie Bragg-Brentano) des fractions massiques .....	111
Tableau 3-11. Conditions expérimentales des essais de corrosion en auto-creuset .....	112
Tableau 3-12. Synthèse des essais réalisés avec le laitier binaire .....	115
Tableau 4-1. Conditions expérimentales des essais de corrosion .....	122
Tableau 4-2. Paramètres de maille <i>a</i> et <i>c</i> et taille des cristallites pour l'alumine .....	132
Tableau 4-3. Paramètres de maille <i>a</i> et <i>c</i> et taille des cristallites pour le CA <sub>6</sub> .....	133
Tableau 4-4. Paramètres de maille <i>a</i> et <i>c</i> et taille des cristallites pour le CA <sub>2</sub> .....	134
Tableau 4-5. Conditions expérimentales des essais de corrosion .....	135
Tableau 4-6. Comparaison des coefficients de diffusion apparents pour les deux systèmes .....	137
Tableau 4-7. Synthèse des essais réalisés avec le laitier ternaire .....	138
Tableau 5-1. Synthèse des phases attendues à l'équilibre thermodynamique en fonction des mélanges .....	144
Tableau 5-2. Synthèse des phases obtenues après quantification en analyse ex situ .....	144
Tableau 5-3. Synthèse des phases obtenues après quantification en analyse ex situ .....	144
Tableau 5-4. Synthèse des taux de conversion des phases stables en fonction de la température .....	145
Tableau 5-5. Comparaison des résultats in situ et ex situ et raccordement des courbes .....	147
Tableau 5-6. Modèles ayant été testés sur les résultats expérimentaux obtenus .....	153
Tableau 5-7. Comparaison des modèles pour le mélange B15-85 à 1500 °C .....	154
Tableau 5-8. Comparaison des modèles pour le mélange B15-85 à 1600 °C .....	155
Tableau 5-9. Comparaison des modèles pour le mélange B40-60 à 1500 °C .....	155
Tableau 5-10. Comparaison des modèles pour le mélange B40-60 à 1600 °C .....	156
Tableau 5-11. Comparaison des modèles pour le mélange T15-85 à 1600 °C .....	157
Tableau 5-12. Constantes cinétiques $k_{CA6}$ et $k_{CA2}$ .....	163
Tableau 5-13. Constantes cinétiques et diffusivités obtenues par identification .....	163



# Introduction

Les réfractaires sont des céramiques structurelles qui résistent aux hautes températures. Ces matériaux sont utilisés dans les industries des hautes températures (dénommées les industries du feu), notamment dans les revêtements des fours industriels. Ils sont présents au cœur chaud de la majorité des processus de transformation de la matière, de production de l'énergie ou de confinement de la chaleur impliquant des températures allant de 600 °C à plus de 2000 °C.

Un matériau réfractaire ne résistera pas seulement aux hautes températures, mais également à d'autres agressions :

- Les sollicitations thermomécaniques ;
- La corrosion chimique, notamment par les oxydes liquides, qui constitue l'une des causes principales de dégradation.

La corrosion des céramiques réfractaires par les oxydes liquides à haute température résulte d'un processus d'imprégnation réactive au sein du réseau poreux de la céramique. Les mécanismes de corrosion sont bien établis. Ils ont fait l'objet de nombreux travaux publiés dans la littérature [Poirier 2014] [Poirier 2011] [Lee 2004] [Sandhage 1990] [Sandhage 1990]. Cependant, les cinétiques des réactions ont été très peu étudiées et sont donc très peu connues. En conséquence, un travail expérimental important reste à effectuer.

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de la cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par deux laitiers : un laitier binaire alumine-chaux et un laitier ternaire alumine-chaux-silice. Ces systèmes réfractaire / laitier sont souvent présents dans les procédés à haute température (sidérurgie, métallurgie, cimenterie, énergie) et leurs diagrammes de phase sont très bien connus. Les mécanismes réactionnels de la corrosion des réfractaires à haute teneur en alumine par ces laitiers à base d'alumine-chaux et d'alumine-chaux-silice ont souvent été étudiés et identifiés.

Cependant, en ce qui concerne les cinétiques de corrosion entre la céramique réfractaire d'alumine et les oxydes liquides, les travaux sont beaucoup plus rares.

Cette thèse propose une approche originale de caractérisation de l'interaction entre un réfractaire d'alumine et deux laitiers liquides  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  de compositions définies. L'étude porte sur des matériaux « modèles », chimiquement purs, constitués uniquement d'alumine, de chaux et de silice.

Ce travail a pour objectif :

- D'étudier les cinétiques de corrosion d'un réfractaire d'alumine par un laitier corrosif alumine-chaux et alumine-chaux-silice ;
- De mettre au point et de valider une méthodologie permettant de quantifier en température les produits de corrosion ;
- De proposer un mécanisme réactionnel et de modéliser les cinétiques des réactions de corrosion à l'aide de simulations numériques.

L'étude comporte un volet essentiellement expérimental associé à une partie de modélisation et de simulation. L'expérimentation mettra principalement en œuvre des techniques de

diffraction des rayons X étant particulièrement bien adaptées à la caractérisation ex situ et in situ à haute température des cinétiques de transformation des composés réfractaires.

Cependant, l'état de l'art montre que ces techniques et leur intégration dans des systèmes instrumentés sont peu développées pour ce type d'application. La collaboration et l'association de l'entreprise Inel qui conçoit et commercialise des appareils de diffraction des rayons X sont donc pleinement justifiées.

Les données expérimentales obtenues, associées à des caractérisations microscopiques permettront d'identifier des mécanismes de transformation de la matière et des réfractaires à haute température et de proposer des modèles de corrosion à l'aide de simulations numériques.

Ce travail offre des perspectives nouvelles ; l'objectif étant à plus long terme de prédire et de modéliser le comportement à la corrosion des parois réfractaires des réacteurs industriels.

Ce mémoire de thèse est divisé en 4 chapitres :

- Le premier chapitre est consacré au contexte de cette recherche et à l'état de l'art des systèmes binaire alumine-chaux et ternaire alumine-chaux-silice ;
- Le deuxième chapitre traite des matériaux et de la méthodologie employés pour étudier la cinétique ;
- Les troisième et quatrième chapitres sont respectivement dédiés à l'étude expérimentale de la cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  ;
- Le dernier chapitre propose des mécanismes ainsi que la modélisation des cinétiques.

En conclusion, les principaux résultats de ce travail sont rappelés et des perspectives d'études sont proposées.

# CHAPITRE 1



# **Chapitre 1. Contexte et état de l'art**

Ce chapitre est consacré au contexte et à l'état de l'art des travaux effectués dans le cadre de cette thèse. Après une présentation générale des matériaux réfractaires, leurs sollicitations thermiques, chimiques et mécaniques dans leurs environnements industriels sont évoquées.

Les problématiques concernant la corrosion des réfractaires par les oxydes sont ensuite décrites, permettant ainsi de définir le cadre de cette recherche : les cinétiques de réaction entre un réfractaire d'alumine et les oxydes liquides.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une étude bibliographique des systèmes alumine-chaux et alumine-chaux-silice : les diagrammes de phase, les considérations thermodynamiques et cinétiques.

Les paragraphes suivants : « matériaux réfractaires », « sollicitations dans leur environnement industriel » et « corrosion » sont extraits de publications du laboratoire CEMHTI [Poirier 2014] [Poirier 2011].

## **1.1 Les matériaux réfractaires**

*Les matériaux réfractaires constituent un groupe important des céramiques.*

*La définition conventionnelle des céramiques réfractaires adoptée internationalement fait référence à la résistance pyroscopique des matériaux. Cette définition est celle des normes ISO/R836 ou AFNOR NF B 40-001. Il est indiqué que :*

- *Les réfractaires ne sont pas des métaux ni des alliages métalliques ;*
- *Les matériaux doivent résister à 1500 °C minimum sans ramollir et sans s'affaisser sous leur propre poids selon la norme du test de résistance pyroscopique.*

*Les réfractaires sont utilisés dans les revêtements intérieurs des fours industriels. Leur spécificité est de résister aux températures très élevées sans fondre, sans se décomposer et sans réagir notablement avec les charges élaborées à l'intérieur des fours.*

*Sans ces matériaux de grande diffusion, nous ne disposerions pas d'acier, de fonte, d'alliages métalliques, de verre, de céramiques, de ciment ou de cracking de pétrole... à un prix raisonnable.*

*Les technologies impliquant les hautes températures conduisent à utiliser des enceintes, des réacteurs limités par des parois ou encore des barrières thermiques en réfractaires. Ces matériaux sont donc présents au cœur chaud de la majorité des processus de transformation de la matière, de production d'énergie ou de confinement de la chaleur impliquant des températures allant de 600 °C à plus de 2000 °C. Leurs propriétés exceptionnelles (excellente tenue thermique et thermomécanique, résistance à la corrosion) permettent aux réacteurs thermochimiques de fonctionner de manière fiable à haute température.*

*Les matériaux réfractaires doivent répondre à deux fonctions principales :*

- *Assurer la protection physique du personnel et des installations entre la matière chaude (le produit traité) et la carcasse extérieure du réacteur ;*
- *Réduire les pertes calorifiques ;*



*Notons que la matière chaude peut se trouver sous toutes les formes habituelles :*

- *Liquide : acier, fonte, aluminium, verre en fusion...*
- *Solide : charbons, minerais, déchets ménagers ou lingots métalliques introduits dans les fours (cokerie, cimenterie, incinérateurs, hauts-fourneaux, fours de réchauffage ou de recuit) ;*
- *Gaz : conduites à vent chaud, cowpers, réacteurs de gazéification, installations de pétrochimie.*

*Ces céramiques produites en grande quantité sont indispensables à d'importants secteurs économiques clés. A ce titre, ce sont des matériaux stratégiques, même si leur contribution économique reste modeste.*

*Les secteurs industriels utilisateurs de réfractaires sont extrêmement variés où, sans être exhaustif, on citera :*

- *L'énergie : il s'agit notamment de la pétrochimie, de la production d'électricité à partir des énergies fossiles ou des applications énergétiques émergentes. Dans ce dernier domaine, on citera notamment les piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) [Ormerod 2003] ainsi que la gazéification du charbon, la production de biocarburants [Mauviel 2009], de chaleur et d'électricité à partir de la biomasse [Steenne 2007]. Dans ces technologies de gazéification, la maîtrise de la transformation des matières résiduelles inorganiques à hautes températures constitue un élément clé du fonctionnement des réacteurs [Michel 2012] [Kaknics 2014]. Un autre point important repose dans le choix des céramiques réfractaires pour résister aux sollicitations thermomécaniques et à la corrosion [Boigelot 2012] ;*
- *Le domaine de l'environnement : on retrouve la valorisation et le traitement énergétique des déchets. On citera les incinération des déchets ménagers et industriels, la vitrification de l'amiante, des résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères (REFIOM) et des résidus d'épuration des fumées d'incinération des déchets industriels (REFIDI)... Ces fours transforment ces déchets, confinant durablement les composants toxiques ;*
- *Les industries traditionnelles d'élaboration des matériaux : ce secteur touche la sidérurgie, la fonderie, la métallurgie des non ferreux, la cimenterie, la verrerie et la céramique. On peut également citer le secteur des matières premières minérales telles que l'élaboration de la chaux, de la magnésie, des aluminosilicates (chamotte d'argile) ou de l'alumine... Ces industries visent en permanence une amélioration de leurs procédés d'élaboration et de leurs rendements énergétiques ;*
- *Les secteurs traditionnels de la thermique et de la chimie : chaudières, fours, évaporateurs, réacteurs de gazéification, installations de purification...*
- *Les activités de haute technologie : on peut citer l'aéronautique [Bayart 2014], le spatial et l'armement où les barrières thermiques en céramiques sont utilisées pour résister aux produits agressifs générés par les moteurs de propulsion, mais également pour réaliser les revêtements extérieurs des engins spatiaux, qui doivent résister à l'échauffement lors de la rentrée dans l'atmosphère. Ces céramiques à hautes performances sont fabriquées en quantités limitées (avec des exigences de tenue et de*

*fiabilité élevées) et des procédés de fabrication sophistiqués et coûteux. Le bouclier de tuiles réfractaires de la navette spatiale en est l'une des réalisations les plus médiatisées. Ces industries de pointe ont favorisé l'émergence de matériaux et de structures combinant haute réfractarité, dureté et légèreté.*

*Quelque-soit le domaine concerné, les exigences d'amélioration sont importantes. Elles concernent principalement la durabilité des céramiques réfractaires.*

*Afin de répondre aux besoins spécifiques des multiples applications, la diversité des produits proposés sur le marché est importante. Deux conceptions existent : les réfractaires obtenus par l'agglomération et / ou le frittage de particules et les réfractaires électro-fondus. Ces derniers sont utilisés dans l'industrie verrière et ils ne seront pas abordés dans ce mémoire.*

*Les réfractaires agglomérés ou frittés comportent un squelette de particules plus ou moins grossières appelées agrégats, liées par une matrice de granulométrie fine. L'agglomération est assurée par un liant (ou liaison) contenu dans la matrice fine. Par leur mode de fabrication, les réfractaires agglomérés possèdent une forte porosité (en général 10-25 % volumique) qui fixe une bonne part des propriétés.*

*Ces agrégats sont en général constitués par l'assemblage polycristallin d'un ou plusieurs minéraux. Ce sont principalement des oxydes qui déterminent le niveau de réfractarité et les propriétés majeures du produit fini. Ces minéraux constituent entre 70 et 100 % du produit où ils occupent bien souvent toute la répartition granulométrique et toujours la partie la plus grossière.*

*Le liant quant à lui enrobe les agrégats et assure la cohésion de l'ensemble des constituants. Cette cohésion doit être effective depuis la fin de la fabrication à froid, jusqu'aux températures d'utilisation et ensuite pendant toute la durée de vie du matériau. Une partie des matières ajoutées comme liant n'a pas toujours un caractère réfractaire. En général, celles-ci sont additionnées en faible quantité et appartiennent toujours à la fraction fine de la granulométrie des produits finis.*

*Il existe quatre systèmes de liaison :*

- *La liaison céramique : c'est une liaison qui se forme par cuisson à haute température et résulte du frittage ou de la céramisation de la partie fine des matériaux ;*
- *La liaison hydraulique : c'est la liaison typique des bétons réfractaires qui est assurée par l'hydratation d'un ciment réfractaire alumineux ajouté dans le produit ;*
- *Les liaisons chimiques minérales : elles sont diverses telles que les phosphates d'alumine, les silicates de soude, les gels de silice ou d'alumine... Elles agissent à froid par formation de gels, puis à moyenne température par réaction chimique avec les fines du produit ;*
- *Les liaisons organiques : la cohésion se fait par polymérisation des résines ou par polycondensation et réticulation dans le cas des brais et des goudrons.*

*A titre d'exemple, la Figure 1-1 montre la microstructure d'un réfractaire de bauxite.*

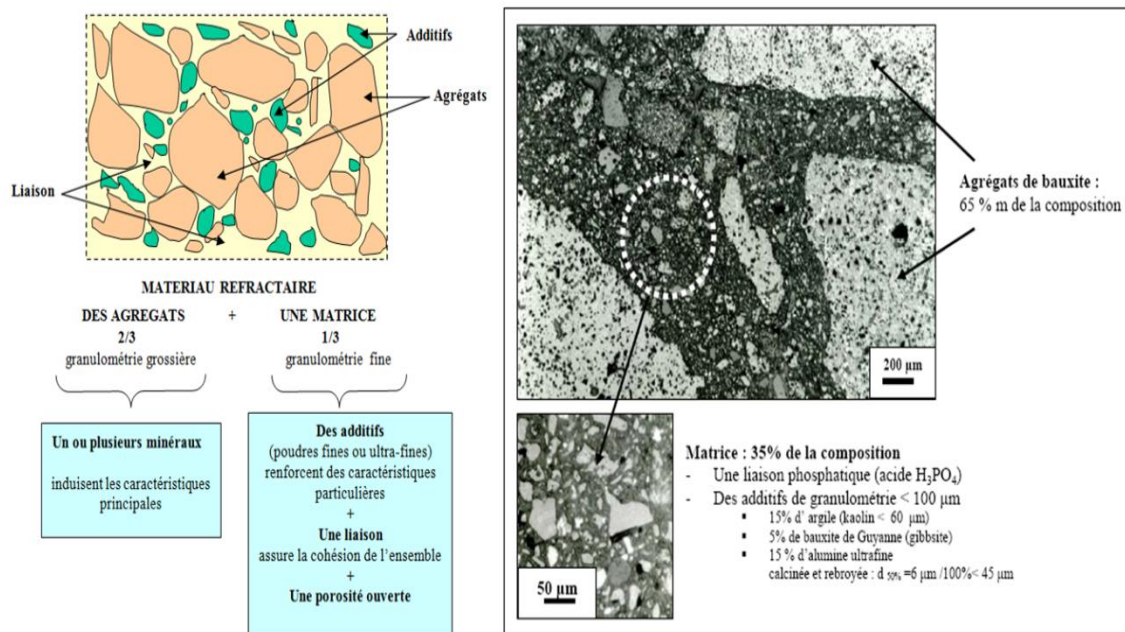


Figure 1-1. Conception et microstructure d'un réfractaire à haute teneur en alumine

## 1.2 Sollicitations des réfractaires dans leur environnement industriel

Un matériau réfractaire ne résistera pas seulement aux hautes températures, mais également à d'autres agressions :

- La corrosion chimique par les oxydes liquides, les sels fondus, les métaux en fusion et les gaz. Les oxydes liquides et les sels fondus sont particulièrement agressifs. Il s'agit par exemple des verres élaborés en four de verrerie ou des laitiers sidérurgiques qui surnagent en surface des bains de fonte et d'aciers fondus ou de la cryolithe utilisée dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium ;
- Les dégradations thermomécaniques, en particulier les ruptures, l'érosion et le fluage. D'une importance particulière, les chocs thermiques provoquent des ruptures en relation avec les gradients thermiques qu'ils génèrent.

En pratique, dans les installations industrielles, les réfractaires sont soumis à d'intenses et complexes sollicitations thermiques, chimiques et mécaniques, ces sollicitations étant souvent associées.

Par exemple, à haute température, l'imprégnation d'oxydes liquides dans la porosité d'un réfractaire conduit à une corrosion chimique qui transforme profondément la nature et l'agencement des phases, s'accompagnant de modifications des propriétés thermomécaniques du matériau. Les utilisateurs constatent alors que, sous l'effet de fluctuations thermiques, la couche imprégnée est fréquemment éliminée par rupture qualifiée « d'écaillage structural » qui limite la durée de vie du revêtement. La corrosion et les dégradations thermomécaniques peuvent être accélérées ou retardées en fonction de nombreux paramètres concernant le matériau, la maçonnerie et les conditions d'utilisation.

La Figure 1-2 montre un exemple d'interactions entre la corrosion et les dégradations thermomécaniques. Il s'agit d'un réfractaire de bauxite, utilisé en poche à acier.

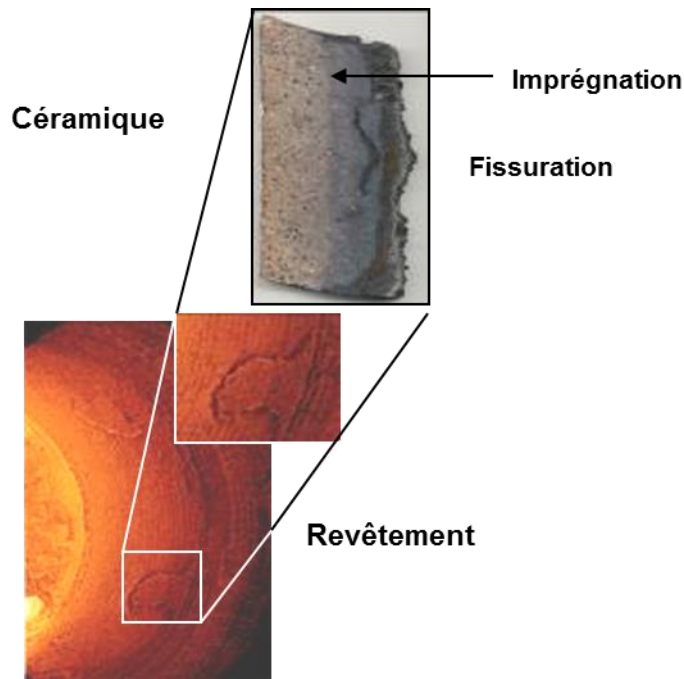


Figure 1-2. Imprégnation avec écaillage d'un réfractaire de bauxite utilisé dans une poche à acier  
D'après [Poirier 2011]

Apprécier l'aptitude à l'emploi d'un produit réfractaire dans un contexte industriel défini est une démarche technique difficile, qui conduit souvent à des compromis entre la résistance à la corrosion et la résistance mécanique ; d'où la nécessité d'une optimisation via le développement d'une grande diversité de produits. La connaissance du procédé industriel et de son impact sur l'usure des réfractaires est donc cruciale.

### 1.3 La corrosion des réfractaires

Pour être agressif vis à vis d'une céramique, un liquide doit pouvoir entrer en contact étroit avec celle-ci. Ce contact est défini par la mouillabilité. Mais l'agression de la céramique ne se limite pas à sa surface. Si le liquide corrosif pénètre dans la porosité, l'agression peut se poursuivre dans le volume de la céramique. La corrosion des céramiques par les liquides résulte alors de multiples interactions :

- Transport des liquides dans la porosité ouverte ;
- Réactions thermochimiques qui se produisent lors de l'imprégnation des liquides et formation de nouvelles phases.

En général, les métaux liquides sont peu agressifs vis à vis des céramiques, les oxydes liquides et les sels fondus le sont davantage.

#### 1.3.1 Les mécanismes de transport

À l'exception des électrofondues, les céramiques présentent une porosité ouverte qui autorise leur imprégnation par les liquides.

Des phénomènes multiples de dynamique des fluides et de réactivité chimique interviennent lors de l'imprégnation et entrent, pour certains, en compétition :

- La dissolution superficielle de la céramique, dont la vitesse est limitée par la diffusion des composants solubles de la céramique vers le bain en mouvement. Une couche limite de diffusion se crée, à travers laquelle s'établit un gradient de concentration chimique des composants dissous ;
- L'avancement du liquide par capillarité ;
- L'évolution de la composition, de la viscosité et des paramètres de mouillage du liquide qui réagit avec la céramique.

La microstructure d'une céramique à haute teneur en alumine (constituée d'andalousite) corrodée par les oxydes liquides du diagramme  $Al_2O_3$ -CaO illustre ces phénomènes à la Figure 1-3.

Plusieurs zones successives sont observées :

- Une zone de laitier constituée uniquement d'oxydes liquides ;
- Une zone de précipitation formée de couches minérales : corindon / hexa-aluminate de calcium  $CaAl_{12}O_{19}$  / di-aluminate de calcium  $CaAl_4O_7$ . Cette succession de couches minérales s'explique par l'existence de gradients de composition dans la phase liquide ;
- Une zone d'imprégnation, dans laquelle la microstructure du matériau est légèrement modifiée par la pénétration des oxydes liquides dans les joints de grains et dans la porosité ouverte de la céramique.

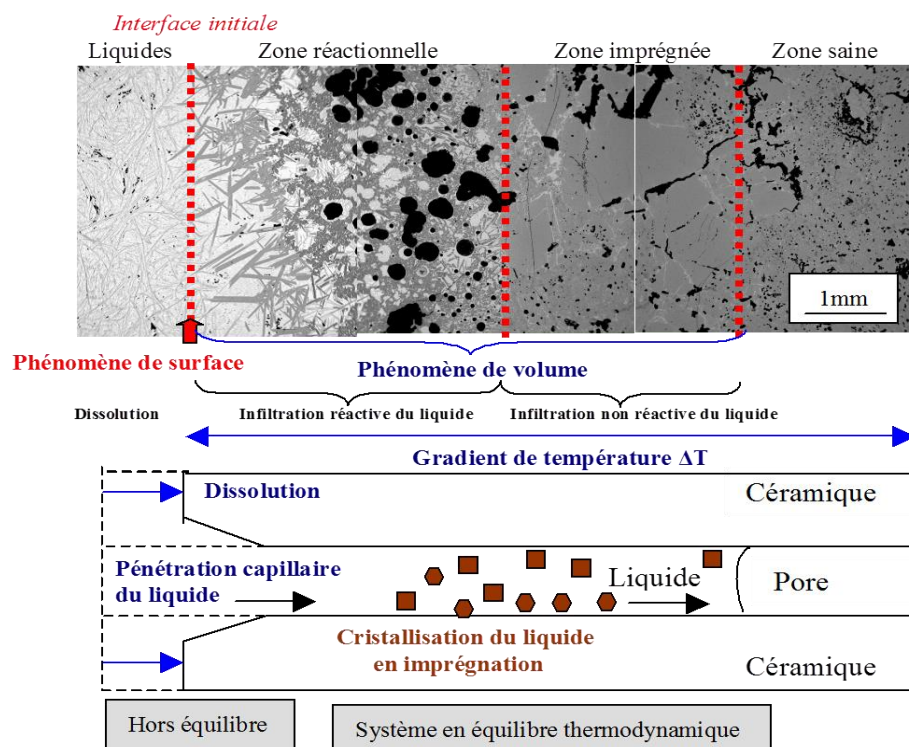


Figure 1-3. Microstructure d'une céramique d'andalousite corrodée par les oxydes liquides  $Al_2O_3$  / CaO  
D'après [Poirier 2011]

Les phénomènes de dissolution et de précipitation qui se produisent au cours de l'imprégnation favorisent une mise en équilibre thermodynamique rapide du liquide que le bain ne peut renouveler et s'accompagne d'une modification de la géométrie des pores.

Les conditions thermiques d'utilisation au sein de la céramique (il peut exister un gradient de température) influent sur la viscosité du liquide et sa cristallisation entre les isothermes de liquidus et de solidus.

A l'aide d'un modèle simple, qui ne prend pas en compte la tortuosité des pores ni leur connexion, on peut calculer la vitesse d'avancement  $v$  d'un liquide dans un réseau formé de capillaires cylindriques indépendants de longueur  $l$  et de rayon  $r$  :

$$v = \frac{r \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{4 \cdot \eta \cdot l} \quad (1-1)$$

Cette expression, établie par Washburn, met en évidence le rôle important des grandeurs hydrodynamiques et capillaires suivantes :

- $\gamma$  : la tension superficielle du liquide ( $J/m^2$ ) ;
- $\theta$  : l'angle de raccordement sur la céramique ( $^\circ$ ) ;
- $\eta$  : la viscosité du liquide (Pa.s).

Les études théoriques et expérimentales de l'imprégnation d'une céramique par un liquide et des paramètres qui la régissent montrent que les propriétés de mouillage (tension superficielle  $\gamma$  et angle de raccordement  $\theta$ ) ont peu d'influence. C'est le couple : viscosité-porosité qui est le facteur prépondérant.

### 1.3.2 Les réactions de corrosion

De nombreuses réactions peuvent contribuer à la corrosion des céramiques par les liquides à haute température (Figure 1-4).

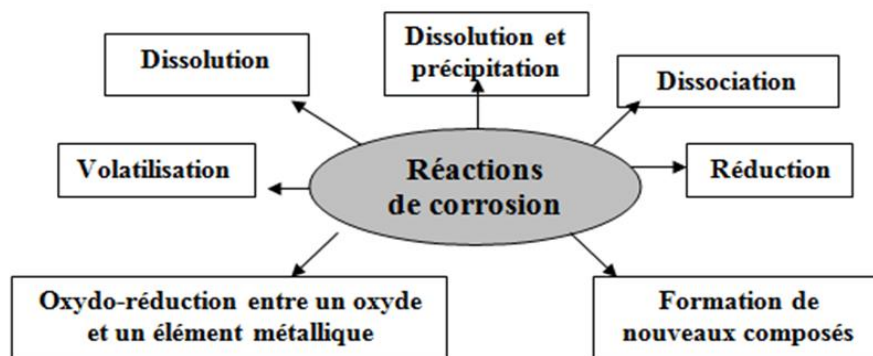


Figure 1-4. Réactions contribuant à la corrosion des céramiques par les liquides à haute température  
D'après [Poirier 2011]

La dissolution est le mécanisme le plus courant. La force motrice de la dissolution est le gradient de composition chimique qui s'établit à l'interface liquide / céramique (Figure 1-5).

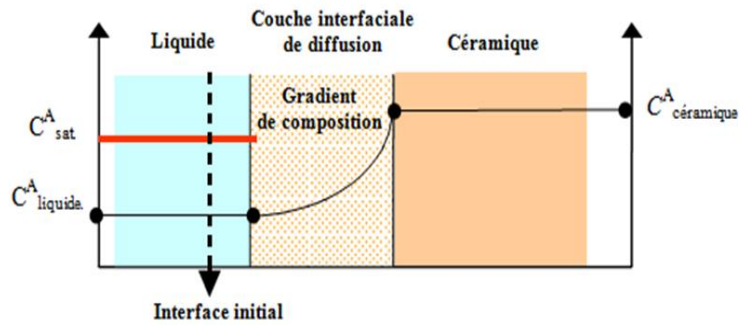


Figure I-5. Représentation de la dissolution de la céramique dans un liquide  
D'après [Poirier 2011]

Le processus est régi par la diffusion en relation avec l'écart entre les potentiels chimiques des espèces dans la céramique et le liquide. En théorie, l'évolution avec le temps du gradient de concentration dans un liquide immobile en contact avec une céramique plane et semi infinie qui s'y dissout peut être déterminée à partir du coefficient de diffusion et de l'écart initial à la saturation :

$$\frac{d[C^A]}{dt} = h \cdot (C_{sat}^A - C_{liquide}^A) \quad \text{avec } h = \frac{D}{d \cdot e} \quad (1-2)$$

- $C_{sat}^A$  : la teneur en A à saturation dans la phase liquide ;
- $C_{liquide}^A$  : la teneur en A dans le liquide, en dehors de la couche limite ;
- $d$  : densité du liquide ;
- $e$  : épaisseur de la couche de diffusion céramique-liquide ;
- $D$  : coefficient de diffusion de l'espèce A.

La limite à saturation est une donnée thermodynamique qui ne dépend que de la composition du liquide et de la température. La cinétique de dissolution est d'ordre 1.

La relation (1-2) indique que plus l'écart à la saturation est faible, moindre est la vitesse de dissolution. Il en résulte qu'une manière efficace de ralentir la corrosion consiste à enrichir volontairement le liquide (constitué d'oxydes) avec des composants susceptibles d'être dissous.

Le coefficient de diffusion  $D$  suit généralement une loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1-3)$$

- $E$  : énergie d'activation ( $J \cdot mol^{-1}$ ) ;
- $R$  : constante des gaz parfaits ( $8,315 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;
- $T$  : température (K) ;
- $D_0$  : facteur pré-exponentiel ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ).

En conséquence, la vitesse de dissolution croît très fortement avec la température.

En pratique, le liquide est fréquemment en mouvement. Il en résulte une diminution de la couche de diffusion et donc une augmentation de l'attaque.

*Par ailleurs, dans un liquide constitué par exemple de plusieurs oxydes, l'enrichissement du liquide résultant de la dissolution de la céramique peut entraîner la précipitation, à l'interface liquide / céramique, de phases minérales nouvelles moins solubles que les oxydes initiaux. Ces phases ralentissent une dissolution ultérieure. Ainsi, le processus d'attaque est tributaire de phénomènes de précipitation dont l'interprétation exige la connaissance des phases à l'équilibre dans un système thermodynamique à un grand nombre de constituants.*

*Au-delà de la dissolution (avec ou sans précipitation de phases), d'autres mécanismes de corrosion, mettant conjointement en jeu plusieurs réactions, avec notamment la formation de nouvelles phases solides peuvent se produire. On citera notamment des mécanismes de dissociation des oxydes réfractaires, de réduction, de volatilisation ou d'oxydo-réduction. Ces mécanismes ne seront pas étudiés dans ce mémoire.*

#### **1.4 Cadre et objectifs de la recherche**

Deux paramètres jouent un rôle majeur sur la corrosion des réfractaires dans les réacteurs et les fours :

- La transformation thermochimique des matières : que ce soit pour produire de l'énergie, traiter des déchets ou élaborer un matériau, transformer la matière sous l'effet de la chaleur provoque des interactions avec la paroi réfractaire des réacteurs. Ces interactions induisent des changements de phases et d'états au sein du réfractaire qui évoluent en quantité et en composition au cours des réactions. La complexité des transformations augmente avec la diversité des espèces présentes dans les réactions. Le fait de comprendre ces transformations et de les quantifier, permettra de mieux appréhender les problèmes de performance et de durabilité des matériaux réfractaires ;
- La température de fonctionnement et le cyclage thermique : quel que soit le secteur concerné (développement de nouveaux procédés thermochimiques ou optimisation de ceux existants), une constante s'impose : l'augmentation des températures (et parfois aussi des pressions) au sein des procédés est favorable à l'augmentation du rendement. L'augmentation des températures favorise les réactions de conversion mais également les phénomènes de transport au sein des garnissages réfractaires internes des réacteurs (diffusion solide ou gazeuse, imprégnation liquide). D'autre part, la face « chaude » du réfractaire est soumise à une température élevée, fixée par les conditions opératoires, ce qui n'est pas le cas de la face externe qui est soumise à un refroidissement naturel ou forcé. Cette différence de température génère ainsi un gradient thermique dans le garnissage. Ce gradient de température évolue en fonction des traitements et le revêtement est donc soumis à des contraintes thermiques cycliques.

Les phénomènes de transport de réactifs au sein des parois réfractaires entraînent un gradient de composition, résultant des effets conjugués du gradient de température et des composés en présence. Cette évolution du matériau constitutif de la paroi s'accompagne d'une évolution de ses propriétés, rendant complexe la prédiction de sa tenue mécanique en service ainsi que de sa stabilité chimique.

Il n'existe pas aujourd'hui d'outil fiable, qu'il soit numérique ou expérimental, permettant de prédire la durée de vie des parois des réacteurs dans ces environnements particulièrement sévères. En cela, cette problématique rejoint un point crucial pour la fiabilisation des enceintes de réacteurs nucléaires, notamment la question de la tenue du béton de l'enceinte de



confinement en cas de contact avec le corium (i.e. accident grave) sur lequel de nombreux travaux ont été réalisés et dont l'intérêt est devenu majeur.

La prise en compte de l'évolution des matériaux en interaction avec leur environnement est une thématique en très fort développement dans les domaines de la mécanique des sols et du génie civil (i.e. thématique dite « Thermo-Hydro-Méca-Chimie ou THMC») sous l'impulsion de la question du stockage des déchets nucléaires et du CO<sub>2</sub>. La communauté française est très présente sur ces applications et est reconnue pour son excellence au niveau international (ENPC, ANDRA, CEA...).

Cependant, dans le domaine des hautes températures (supérieures à 1200 °C), cette question demeure très peu étudiée. De plus, le transfert des acquis issus des travaux sur le THMC se heurte à une complexité nouvelle du fait d'une réactivité plus élevée et de cinétiques de transport plus rapides à haute température. Cette particularité rend caduque les hypothèses usuelles de découplage transport / thermochimie ou encore celle d'équilibre thermochimique macroscopique.

Par ailleurs, le comportement mécanique des céramiques réfractaires à haute température présente de fortes non-linéarités, fonctions de la température et du temps, induites pour partie par les réactions au sein de la phase liante.

Dans le domaine des réfractaires, le premier travail intégrant des effets du couplage thermomécanique / thermochimie a sans doute été celui de Schmitt [Schmitt 2000] sur le séchage des bétons réfractaires. Cependant, ce travail se limitait à des températures inférieures à 800 °C. Un second travail, portant sur la dégradation des réfractaires de poche à acier a été réalisé par Blond [Blond 2007]. La plage de température (1200 °C – 1600 °C) est plus en relation avec celle visée ici, mais dans cette étude les effets de la thermochimie sont indirectement pris en compte dans le modèle proposé et nombre de données demeurent postulées.

Les travaux réalisés au sein de l'ANR DRUiDe (2007-2011) par le CEMHTI et le laboratoire PRISME, en collaboration avec le GEMH (Limoges) et l'Institut Clément Ader (Albi) traitant de l'effet des couplages thermochimie / thermomécanique sur la dégradation des réfractaires utilisés sur les parois d'incinérateurs, ont permis d'affiner la méthodologie d'étude issue de Schmitt, Blond et Poirier [Schmitt 2000] [Blond 2007] [Poirier 2008]. Les bases méthodologiques issues de ces travaux ainsi que le formalisme adapté pour la modélisation des couplages thermochimique / thermomécanique à haute température sont synthétisés dans les documents de Prigent et Blond [Blond 2010] [Prigent 2010] [Prigent 2011].

Ces travaux sur l'étude et la modélisation des couplages thermochimique / thermomécanique en conditions extrêmes se poursuivent aujourd'hui au travers de différents programmes nationaux et européens. Le laboratoire PRISME a travaillé sur la modélisation de ces phénomènes ; on citera notamment le programme européen SPRITCO (2010-2013) sur la poussée des charbons dans les cokeries et la thèse cofinancée par le Centre de Pyrolyse de Marienau et par la Région Centre (2010-2013) sur la modélisation des effets mécaniques de la pyrolyse du charbon en coke.

Pour la partie expérimentale et l'analyse réactionnelle des mécanismes, le CEMHTI a approfondi ses investigations dans le cadre des ANR GAMECO (2010-2013) étudiant la gazéification de biomasse en lit fluidisé bouillonnant, SLUGAS (2008-2011) portant sur l'impact des inorganiques dans la gazéification de déchets organiques issus des boues

d'épuration et TURBOPLASMA (2009-2012) sur la destruction de goudrons assistée par plasma thermique. Actuellement, le laboratoire PRISME et le CEMHTI continuent d'étudier les couplages multi-physiques impliqués dans le transport réactif d'un laitier au sein d'un poreux réfractaire dans le cadre d'un projet « investissement d'avenir » financé par la Région Centre (2013-2016).

L'expérience acquise par les travaux passés, et ceux en cours permet d'identifier quelques verrous scientifiques qui, bien que récurrents, ne sont jamais traités dans le cadre des programmes habituels à caractère finalisé.

Parmi ceux-ci, un point important est le manque de données cinétiques fiables issues des problèmes traités. Ces derniers sont en effet souvent trop proches de l'échelle industrielle pour permettre une instrumentation robuste et une simulation exempte d'approximation par méconnaissance de l'ensemble des conditions réelles.

Un travail important d'identification des schémas réactionnels de transformation et de corrosion des réfractaires ainsi que la détermination des cinétiques associées, par des expérimentations de laboratoire reste à faire.

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire sont donc une contribution à l'étude des cinétiques de corrosion des réfractaires par les oxydes liquides.

Compte tenu de l'ampleur du sujet, la stratégie adoptée a été de traiter dans un premier temps un cas générique simple. Il s'agit d'un laitier binaire liquide (composé à 50 %m en alumine – 50 %m en chaux) en interaction avec une céramique d'alumine. Ce cas permet ainsi la maîtrise des conditions expérimentales nécessaires à la validation de la méthodologie des études cinétiques proposées.

Dans un deuxième temps, l'approche a été étendue à un système un peu plus complexe prenant en compte trois oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) permettant de se rapprocher de conditions industrielles.

Ces systèmes ont été choisis pour deux raisons principales :

- Les différentes phases sont très bien connues [Dekeyser 1951] [Chatterjee 1972] [Geetha 2000] ;
- Les éléments sont majoritairement présents dans la plupart des cas de corrosion des réfractaires utilisés dans les procédés à haute température : sidérurgie, cimenterie, non ferreux, gazéification de la biomasse [Poirier 2008] [Michel 2011].

A titre d'exemple, la Figure 1-6 présente une micrographie d'une céramique d'alumine élaborée et corrodée au laboratoire mettant en évidence les phénomènes de dissolution, de précipitation et de diffusion liés à l'imprégnation réactive. On observe la précipitation de différentes phases : l'hexa-aluminate de calcium  $\text{CA}_6$ , le di-aluminate de calcium  $\text{CA}_2$  et le mono-aluminate de calcium  $\text{CA}$ .

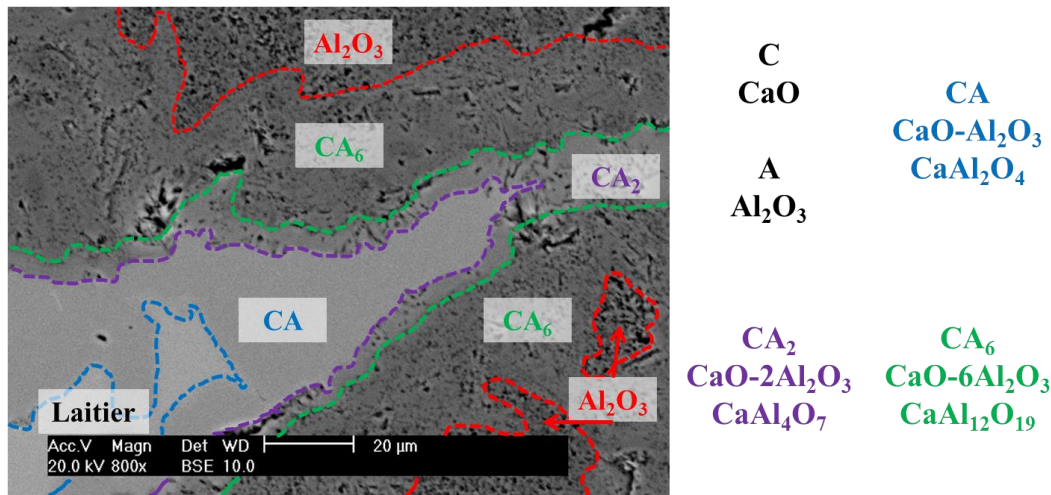


Figure 1-6. Micrographie de la corrosion à 1500 °C d'une alumine poreuse par un laitier liquide  
Composition du laitier : 50 %m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50 %m CaO

Dans la zone étudiée, le laitier a entièrement imprégné la porosité puis a dissous l'alumine à son contact. La proportion en alumine a augmenté dans le laitier, ce qui a conduit à la précipitation de nouvelles phases, une fois la limite de solubilité atteinte. Han et al. [Han 2006] ont expliqué que la formation des différents aluminates de calcium se traduisait par un mécanisme combiné de dissolution et de précipitation.

Néanmoins, bien que les phases soient connues, les cinétiques de dissolution et de précipitation entre un liquide et un solide le sont beaucoup moins. L'étude bibliographique concernant ces systèmes (présentée au paragraphe suivant), montre que les cinétiques des réactions de dissolution et de précipitation entre l'alumine solide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les oxydes liquides alumine-chaux, ont été très peu étudiées.

## 1.5 Étude bibliographique du système alumine-chaux

Les matériaux de base et les produits de réaction de ce système contiennent exclusivement de l'alumine et de la chaux. Cette partie a pour objet le diagramme de phase alumine-chaux ainsi que des considérations thermodynamiques et cinétiques du système.

### 1.5.1 Le diagramme binaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le diagramme binaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO a fait l'objet de nombreux travaux, et ce depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle. Dès les premières études en 1909 [Shepherd 1909] et 1915 [Rankin 1915], les auteurs ont caractérisé la présence de deux des quatre composés connus : l'aluminate tri-calcique Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (C<sub>3</sub>A) et le mono-aluminate de calcium CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CA, récemment nommé « krotite » [Ma 2011]). Par la suite, le di-aluminate de calcium CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (« grossite », CA<sub>2</sub>) ainsi que l'hexa-aluminate de calcium CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (« hibonite », CA<sub>6</sub>) ont été identifiés respectivement, en 1937 par Lagerqvist et al. [Lagerqvist 1937], et en 1949 par Filonenko et Lavrov [Filonenko 1949].

Le diagramme alumine-chaux publié dans « Phases diagram for ceramists » du volume 1 de l'American Ceramic Society est présenté à la Figure 1-7 [Lea 1964].

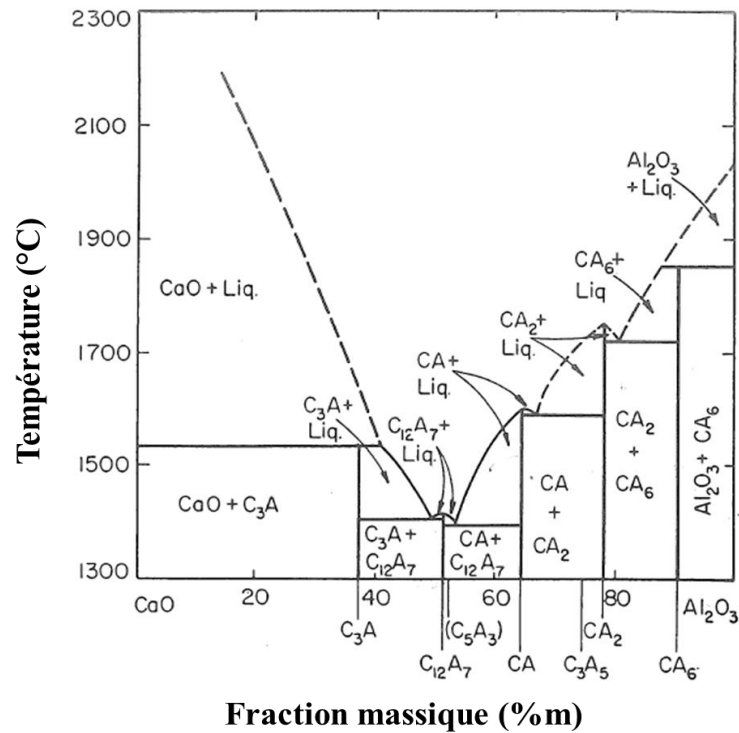


Figure 1-7. Diagramme de phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO en %m  
 Publié par Lea et Desch dans « Phases diagram for ceramists » du volume 1 de l'American Ceramic Society

Hallstedt [Hallstedt 1990] présente une revue assez complète jusqu'en 1990. Les discussions portent sur les coordonnées (fraction, température) des points caractéristiques, sur l'existence de la phase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>) et sur la congruence de la fusion des composés définies.

Nurse et al. [Nurse 1965] montrent que la phase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> n'existe que sous la forme hydratée C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>(OH). Le diagramme (Figure 1-8) obtenu par microscopie à haute température sous atmosphère contrôlée présente alors 3 points eutectiques, 2 points péritectiques et 4 composés définis à fusion non congruente. Si les fractions massiques des composés définis peuvent être calculées à partir des compositions molaires, les coordonnées des invariants doivent être obtenues soit expérimentalement, soit par optimisation thermodynamique. Les différences sont observées sur ces coordonnées d'une étude à l'autre.

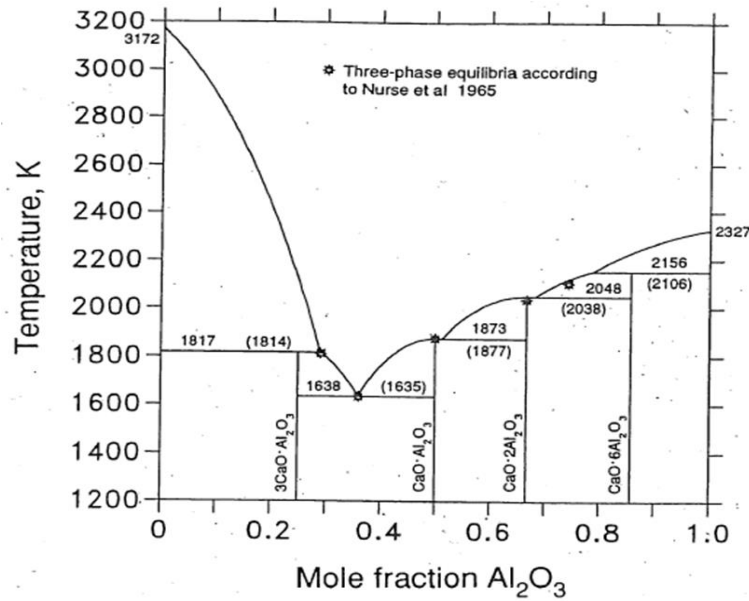


Figure 1-8. Diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  optimisé  
Diagramme issu de Hallstedt [Hallstedt 1990] à partir des données expérimentales de Nurse et al. [Nurse 1965]

La modélisation thermodynamique associée à l'utilisation de l'outil informatique pour l'optimisation permet de calculer les propriétés du diagramme binaire.

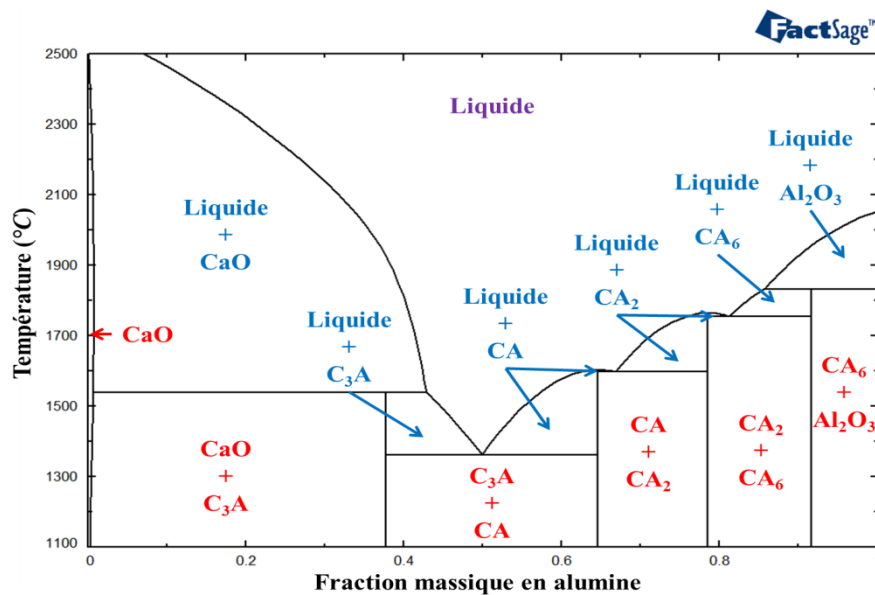


Figure 1-9. Diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  obtenu par calcul thermodynamique  
Logiciel FactSage® [Eriksson 1993] [Bale 2002] [Bale 2009] [Jung 2013]

Ainsi, Eriksson et Pelton [Eriksson 1993] proposent une étude du binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  dans le cadre d'une analyse systématique des constitués d'oxydes. Leur approche consiste à déterminer les caractéristiques des systèmes binaires puis des systèmes ternaires par optimisation thermodynamique et à comparer leurs résultats aux données expérimentales disponibles. Les valeurs obtenues pour le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  sont proches de celles de Nurse

et al. [Nurse 1965]. Pour ces auteurs, les composés CA et CA<sub>2</sub> sont à fusion congruente. Les invariants situés entre C<sub>3</sub>A-CA et entre CA-CA<sub>2</sub> sont des eutectiques. Les résultats présentés en Figure 1-9 sont ceux obtenus par le logiciel d'optimisation thermodynamique FactSage® [Bale 2002] [Bale 2009] [Jung 2013] basés sur les données d'Eriksson et Pelton [Eriksson 1993].

Les plus récentes données expérimentales sont proposées par Jerebtsov et Mikhailov [Jerebtsov 2001]. Les données (Figure 1-10) ont été obtenues par analyse thermique différentielle. Les auteurs confirment l'absence de la phase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> dans le système binaire. A l'instar de Nurse et al. [Nurse 1965], l'approche expérimentale confirme la présence des 4 péritectiques où les fusions sont non congruentes.

En 2004, Mao et al. [Mao 2004] ont présenté une réévaluation du système par optimisation thermodynamique. Pour ces auteurs, seule la phase CA<sub>2</sub> présente une fusion congruente. Les propriétés des invariants restent proches des résultats de Nurse et al. [Nurse 1965].

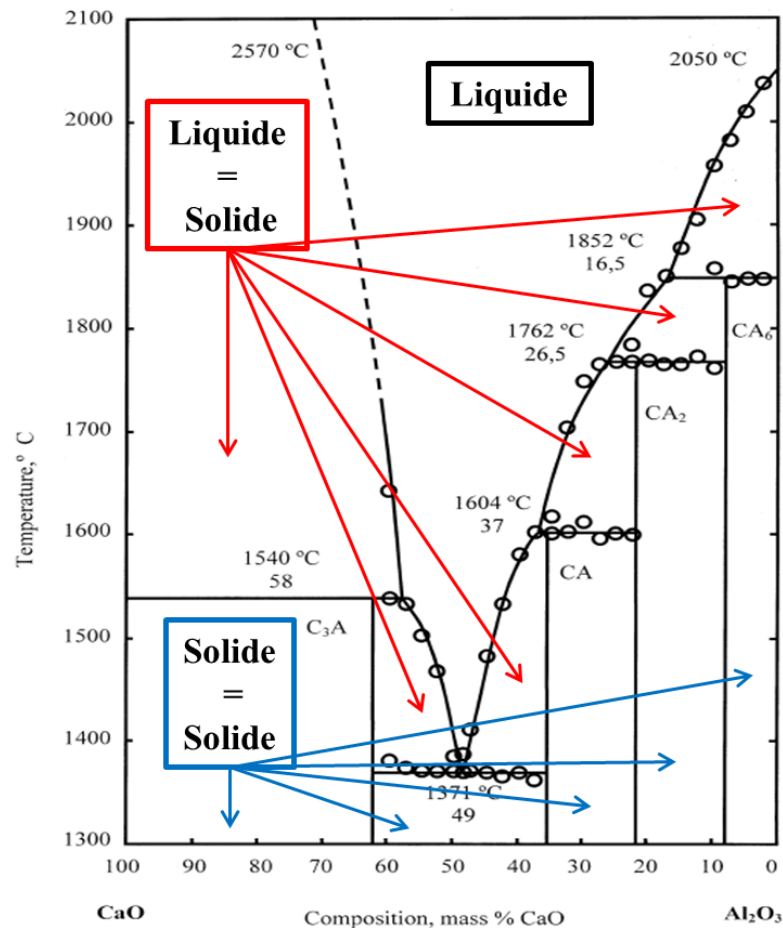


Figure 1-10. Diagramme de phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO expérimental D'après Jerebtsov et Mikhailov [Jerebtsov 2001]

Les comparaisons des points invariants (composition, température de fusion, composés eutectiques ou péritectiques) et des composés définis (congruence ou non, température de fusion, type de système et groupe d'espace) sont présentés au Tableau 1-1 et au Tableau 1-2.

Tableau 1-1. Comparaison des points invariants entre les travaux expérimentaux et thermodynamiques

Travaux expérimentaux issus de Jerebtsov et Mikhailov [Jerebtsov 2001]

Travaux d'optimisation thermodynamique issus de Eriksson et Pelton (FactSage®) [Eriksson 1993] [Bale 2002] [Bale 2009] [Jung 2013]

Equilibre		Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
		C C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> A CA	CA CA <sub>2</sub>	CA <sub>2</sub> CA <sub>6</sub>	CA <sub>6</sub> A
Jerebtsov et Mikhailov	%m <sub>A</sub>	42	51	63	73,5	83,5
	Trans.	Péri.	Eutec.	Péri.	Péri.	Péri.
	T (°C)	1540±5	1371±5	1604±5	1762±5	1852±7
Eriksson (FactSage®)	%m <sub>A</sub>	43	50	67	81	86
	Trans.	Péri.	Eutec.	Eutec.	Eutec.	Péri.
	T (°C)	1541	1362	1597	1754	1833

C = CaO ; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; %m<sub>A</sub> = fraction massique d'alumine dans le liquide ; Trans. = transformation de l'invariant ; Péri. = Péritectique ; Eutec. = Eutectique

Tableau 1-2. Comparaison des composés définis entre les travaux expérimentaux et thermodynamiques

Travaux expérimentaux issus de Jerebtsov et Mikhailov [Jerebtsov 2001]

Travaux d'optimisation thermodynamique issus de Eriksson et Pelton [Eriksson 1993]

		C <sub>3</sub> A	CA	CA <sub>2</sub>	CA <sub>6</sub>
Jerebtsov	Congruence	Non	Non	Non	Non
	T <sub>f</sub> (°C)	1540	1604	1762	1852
Eriksson	Congruence	Non	Oui	Oui	Non
	T <sub>f</sub> (°C)	1541	1604	1765	1833
Symétrie		Cubique (n°205)	Monoclinique (n°14)	Monoclinique (n°15)	Hexagonal (n°194)
Groupe d'espace		Pa -3 [Ju 2012] [Mondal 1975]	P 1 2 <sub>1</sub> /n 1 [Hoerkner 1976] [Ma 2011]	C 1 2/c 1 [Ponomarev 1970] [Li 2009]	P6 <sub>3</sub> /mmc [Utsunomiya 1988] [Tian 2013]

T<sub>f</sub> = température de fusion ; n° = numéro de la symétrie dans les tables de symétrie des groupes d'espace cristallographiques

Par ailleurs, notons que les symétries monocliniques des composés CA et CA<sub>2</sub> laissent présager une indexation plus complexe en diffraction des rayons X que celles des CA<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>A de plus haute symétrie.

## Conclusion

Les diagrammes expérimentaux et déterminés par les calculs thermodynamiques seront utilisés dans la suite de l'étude. Notons que les différences observées au Tableau 1-2 n'auront pas d'influence sur la composition des composés définis. Cependant, les positions de la courbe du liquidus modifient légèrement les limites de solubilité et donc la capacité du laitier à dissoudre l'alumine.

L'objectif est d'étudier la corrosion d'un réfractaire d'alumine par un laitier liquide. Pour des raisons techniques, nous avons choisi de travailler avec un laitier de composition eutectique 50 %m en alumine – 50 %m en chaux, constitué des phases  $C_3A$  /  $CA$ . Les deux réactifs, c'est-à-dire le réfractaire d'alumine et le laitier, seront introduits dans le four à la température de l'essai (comprise entre 1500 °C et 1650 °C). Il faut donc que le laitier fonde le plus rapidement possible pour éviter toute réaction solide.

Avec la plage de température choisie, les essais permettront la précipitation des trois composés définis  $CA$ ,  $CA_2$  et  $CA_6$ .

### 1.5.2 Considérations thermodynamiques

Le diagramme  $Al_2O_3$ - $CaO$  (Figure 1-7) nous renseigne sur les phases obtenues à l'équilibre en fonction de la température du système (à pression constante) et sur les fractions massiques des constituants. A partir de considérations thermodynamiques, il est possible de l'exploiter d'une autre manière pour expliquer l'ordre des phases précipitées à l'équilibre lors de la réaction des oxydes liquides (laitier 50 %m  $Al_2O_3$  – 50 %m  $CaO$ ) avec le réfractaire d'alumine.

#### 1.5.2.1 Équilibre chimique global et local, règle des phases

Le système alumine-chaux étudié (réfractaire d'alumine au contact d'un laitier alumine-chaux) est un système ouvert, hétérogène et hors équilibre. Il se produit un échange de matière et d'énergie.

L'équilibre thermodynamique global ne peut s'appliquer que dans le cas d'un système « fermé » qui n'échange que de la chaleur et de l'énergie. L'équilibre n'est plus global mais peut s'appliquer à l'échelle locale.

Dans le cas du système étudié ici (alumine solide / laitier liquide alumine-chaux), l'échange chimique se fait par l'intermédiaire du liquide (diffusion, infiltration...). Si les vitesses de réaction solide / liquide (dissolution, précipitation) sont plus rapides que les vitesses de transport, l'équilibre local peut donc s'appliquer :

- La composition du liquide est localement en équilibre avec la phase solide avec laquelle il est en contact ;
- La règle des phases et la variance du système s'appliquent localement ;
- La mobilité chimique entraîne l'existence de gradients de concentration dans la phase liquide qui sont le moteur des réactions et vont tendre à ramener le système vers l'équilibre global.

En fonction de l'évolution de sa composition locale, le liquide va dissoudre les phases solides avec lesquelles il n'est plus en équilibre, et précipiter de nouvelles phases vis à vis desquelles il devient saturé.

A l'équilibre, le nombre  $V$  de variables indépendantes est fixé par l'équation de Gibbs :



$$V = C + 2 - \Phi \quad (1-4)$$

- $C$  : nombre de constituants (deux dans le cas d'un diagramme binaire) ;
- $\Phi$  : nombre de phases en présence ;
- 2 est le nombre de facteurs (variables intensives) dont dépend le système ; dans la très grande majorité des cas, ce sont la température et la pression.

Le diagramme de phase alumine-chaux indique les phases en équilibre en fonction de la température et de la composition ; la pression est constante et non contributive.

Dans ce cas, la règle de Gibbs devient :

$$V = C + 1 - \Phi \quad (1-5)$$

On obtient pour ce système :

$$V = 3 - \Phi \quad (1-6)$$

En appliquant cette règle, on retrouve les différentes zones du diagramme :

- $V=0$  et  $\Phi=3$ . Ce cas de figure correspond aux 3 eutectiques (invariants) pour lesquels la température et la composition sont totalement définies ;
- $V=2$  et  $\Phi=1$  correspond à la phase liquide couvrant toute une plage de températures avec des concentrations variables ;
- $V=1$  et  $\Phi=2$  correspond à plusieurs situations :
  - o Une phase liquide coexistant avec une phase solide. Dans ce cas, la composition de la phase solide est définie et la composition du liquide suit la courbe de liquidus, c'est-à-dire que la composition est fonction de la température. La variance est donc bien égale à 1 ;
  - o Deux phases solides coexistent. Les deux phases correspondent aux paires de composés définis  $A-CA_6$ ,  $CA_6-CA_2$ ,  $CA_2-CA$ ,  $CA-C_3A$ ,  $C_3A-C$ . Pour toutes ces paires, les compositions sont complètement définies et la température reste le seul paramètre variable.

### 1.5.2.2 Évolution des phases $CA_6$ , $CA_2$ et $CA$ en fonction du degré d'avancement de la réaction

La quantité des phases formées en fonction du degré de réaction entre le laitier et le réfractaire d'alumine a été déterminée à l'aide du logiciel thermodynamique FactSage®.

Le degré d'avancement de la réaction est défini par l'équation (1-7).

$$\alpha = \frac{\%m(R)}{\%m(R) + \%m(L)} \quad (1-7)$$

- $R$  : représente le réfractaire ;
- $L$  : représente le laitier.

Les résultats obtenus à deux températures 1500 °C et 1650 °C sont présentés respectivement à la Figure 1-11 et à la Figure 1-12.

Les fractions massiques des produits de corrosion à l'équilibre thermodynamique sont déterminées en fonction du degré d'avancement  $\alpha$ . Pour  $\alpha = 0$ , seul le laitier est présent. Pour  $\alpha = 1$ , nous n'avons que l'alumine.

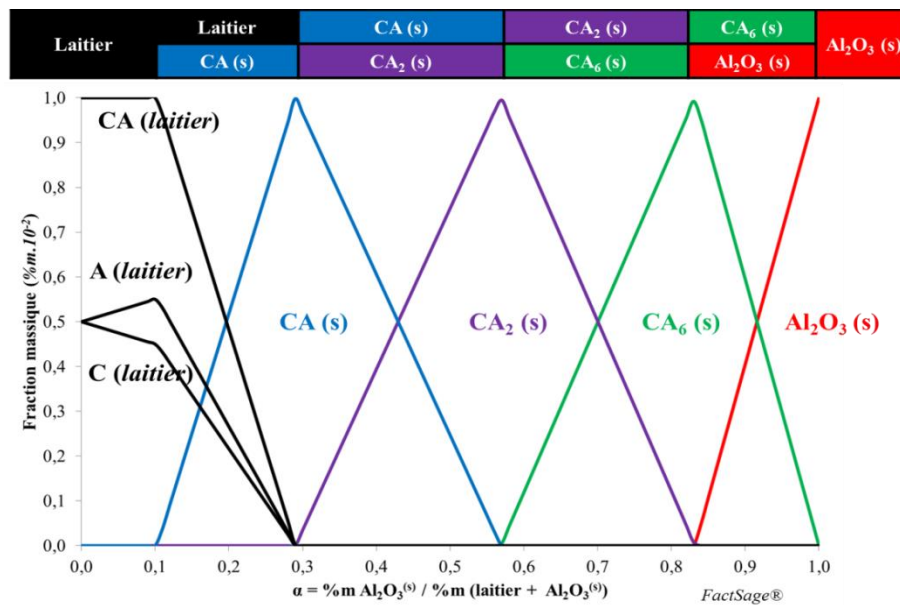


Figure 1-11. Degré d'avancement de la corrosion d'une alumine solide par un laitier liquide à 1500 °C  
Composition du laitier : 50 %m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50 %m CaO

Cinq domaines intermédiaires existent. Dans chaque domaine, seules deux phases au maximum peuvent coexister, conformément à la règle des phases :

- L'alumine se dissout dans le laitier jusqu'à la valeur limite de 0,84 et le CA<sub>6</sub> (aluminat de calcium le plus riche en alumine) précipite. La proportion en CA<sub>6</sub> augmente tandis que celle de l'alumine diminue. 16 %m de laitier suffisent donc pour transformer 84 %m d'alumine ;
- En deçà,  $\alpha = 0,84$ , la proportion en CA<sub>6</sub> diminue jusqu'à un degré d'avancement de 0,57, au profit d'un nouvel aluminat : le CA<sub>2</sub> ;
- Entre  $\alpha = 0,57$  et 0,29, le CA<sub>2</sub> se dissout dans le laitier et le CA précipite ;
- Entre  $\alpha = 0,29$  et 0,11, le CA diminue ;
- Lorsqu' $\alpha$  est inférieur à 0,1, il n'y a aucune précipitation et la dissolution est complète.

A 1650 °C, on observe un comportement légèrement différent (Figure 1-12). A cette température, le mono-aluminat de calcium n'est pas stable et ne peut donc pas précipiter. Le laitier peut dissoudre complètement les phases solides jusqu'à un degré  $\alpha$  de à 0,37.

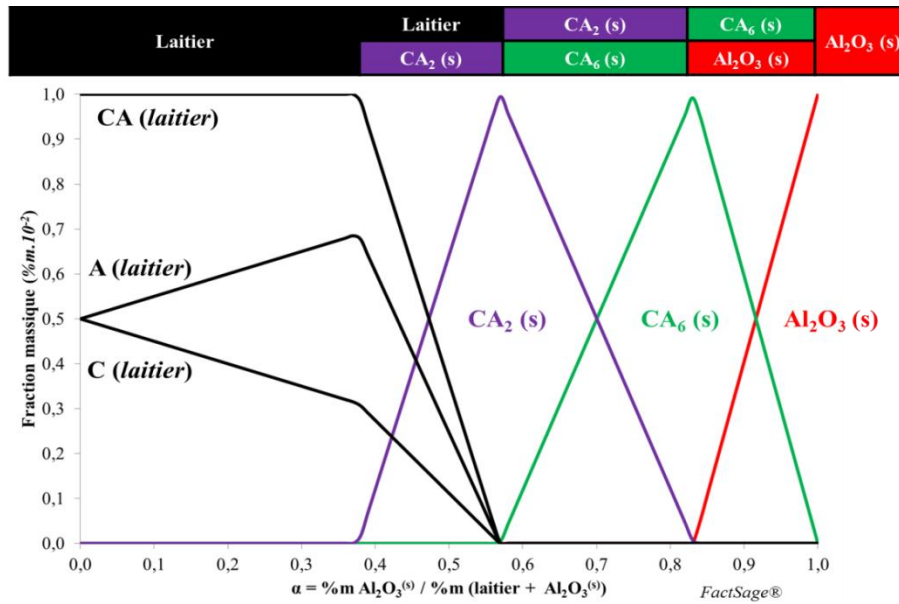


Figure 1-12. Degré d'avancement de la corrosion d'une alumine solide par un laitier liquide à 1650 °C  
Composition du laitier : 50 %m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50 %m CaO

La Figure 1-13 présente la microstructure d'un réfractaire d'alumine corrodé par un laitier alumine / chaux à 1650 °C pendant 2 heures. Il existe différentes couches : alumine, CA<sub>6</sub>, CA<sub>2</sub>, CA séparées par des interfaces nettes.

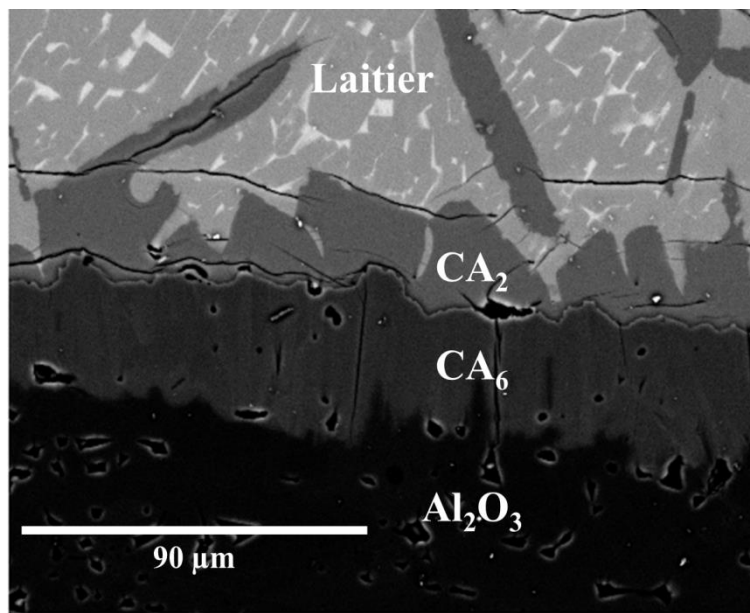


Figure 1-13. Micrographie de la corrosion d'une céramique d'alumine par un laitier alumine-chaux  
Corrosion à 1650 °C pendant 2 heures

Des considérations thermodynamiques permettent d'interpréter ces observations. Lorsque la concentration en alumine dans le liquide est égale à la concentration de l'alumine à l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA<sub>6</sub>, l'hexa-aluminate de calcium précipite et est thermodynamiquement stable avec l'alumine. Le laitier est alors en contact avec cette nouvelle couche et va la dissoudre alors

que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  diffusent à travers celle-ci pour rejoindre l'alumine. La phase  $\text{CA}_6$  reste stable tant que la concentration de l'alumine dans le liquide reste inférieure à celle de l'interface  $\text{CA}_6\text{-CA}_2$ . Une fois la limite atteinte, il se forme une nouvelle zone monominérale de di-aluminate de calcium  $\text{CA}_2$ . De la même manière, le mono-aluminate de calcium précipite lorsque la concentration de l'alumine dans le liquide devient égale à celle de l'interface  $\text{CA}_2\text{-CA}$ . À chaque précipitation, la nouvelle phase est au contact du laitier qui va la dissoudre. Par conséquent, nous obtenons plusieurs zones monominérales successives dont les interfaces nettes se déplacent progressivement de part et d'autre de l'interface initiale en fonction des cinétiques et des différences entre les volumes molaires. La formation de ces couches successives constitue une barrière limitant de plus en plus la diffusion ionique.

Les fractions massiques de chaux et d'alumine aux différentes interfaces sont données au Tableau 1-3.

Tableau 1-3. Fractions massiques de chaux et d'alumine aux différentes interfaces

	<b>Interface <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CA}_6</math></b>	<b>Interface <math>\text{CA}_6\text{-CA}_2</math></b>	<b>Interface <math>\text{CA}_2\text{-CA}</math></b>
<b>Fraction massique de chaux</b>	8,4 %m	21,6 %m	35,5 %m
<b>Fraction massique d'alumine</b>	91,6 %m	78,4 %m	64,5 %m

Le nombre maximal de couches monominérales précipitées est égal au nombre de composés susceptibles de se former entre un mélange défini d'alumine et de chaux.

## Conclusion

Le diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  permet de prévoir l'apparition des phases monominérales susceptibles de se former lors de la corrosion d'un réfractaire d'alumine par un laitier alumine-chaux :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (solide) –  $\text{CA}_6$  (solide) –  $\text{CA}_2$  (solide) –  $\text{CA}$  (solide) – laitier (liquide).

Il est possible de déterminer les proportions des produits de corrosion à l'équilibre thermodynamique où deux composés coexistent au maximum. La nature des phases monominérales susceptibles de précipiter est dépendante des quantités de laitier et d'alumine introduites et de la température de traitement.

### 1.5.3 Considérations cinétiques

Les cinétiques de corrosion du système alumine-chaux ont été très peu étudiées. Ces études cinétiques peuvent cependant être classées en deux catégories :

- Études de formation des aluminates :  
Ces études cinétiques portent sur la formation des aluminates par voie solide à des températures inférieures à celle de l'eutectique à 1370 °C. Elles intéressent par exemple les cimentiers et les fabricants de matières premières réfractaires. Ces études peuvent nous aider à comprendre les mécanismes réactionnels entre les couches intermédiaires et le réfractaire, ici l'alumine ;

- Études de dissolution du réfractaire dans un laitier :  
Dans ce cas, les auteurs se sont principalement intéressés à la perte de masse et en volume du réfractaire ou encore à l'évolution de la composition du laitier. Ces études intéressent notamment les fabricants de matériaux réfractaires ou l'industrie sidérurgique. Elles peuvent ainsi aider à comprendre et à modéliser le mécanisme de dissolution à l'interface entre le laitier et la couche externe.

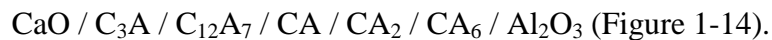
Nous présentons dans cette partie quelques résultats issus de publications choisies avec l'objectif :

- De dégager les principaux scénarios de formation et d'évolution des phases monominérales ainsi que ceux associés à leur dissolution ;
- De présenter les modèles utilisés par les auteurs avec les valeurs des paramètres cinétiques : constantes de vitesse et énergies d'activation.

### 1.5.3.1 Cinétique de croissance de couche déterminée par analyse MEB

La réactivité entre deux composés massifs à l'état solide a été étudiée en les mettant en contact.

Kohatsu et Brindley [Kohatsu 1968] ont ainsi étudié les phases formées aux deux interfaces réactionnelles pour une pastille frittée de CaO déposée entre deux pastilles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les essais ont été réalisés dans une plage de températures de 1300 °C à 1330 °C pour une durée de traitement pouvant aller jusqu'à 20 jours. Les essais ont permis aux auteurs d'observer la formation successive des couches monominérales :



De leurs résultats, les auteurs montrent que :

- Les trois aluminates de calcium CA, CA<sub>2</sub> et CA<sub>6</sub> forment des couches de faibles épaisseurs ;
- La couche de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> prédomine sur celle de CA lorsque l'essai est réalisé sous atmosphère humide. Inversement, sous atmosphère sèche, la couche de CA est plus importante que celle de C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> ;
- La formation des couches est obtenue par diffusion des cations Ca<sup>2+</sup> puisqu'en plaçant des fils de platine très fins (diamètre : 7 μm) entre deux pastilles, les fils se trouvent principalement du côté de la pastille de CaO. Les auteurs proposent que les anions O<sup>2-</sup> nécessaires à l'équilibre (et plus volumineux) sont transportés aux joints de grains.

Des essais complémentaires avec des pastilles composées de CA et de CA<sub>2</sub> au contact de pastilles d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été effectués. Les auteurs ont identifié des constantes réactionnelles liées à la diffusion à partir de la relation :

$$\Delta X^2 = 2kt \quad (1-8)$$

Les valeurs obtenues sont comparées entre elles (Tableau 1-4).

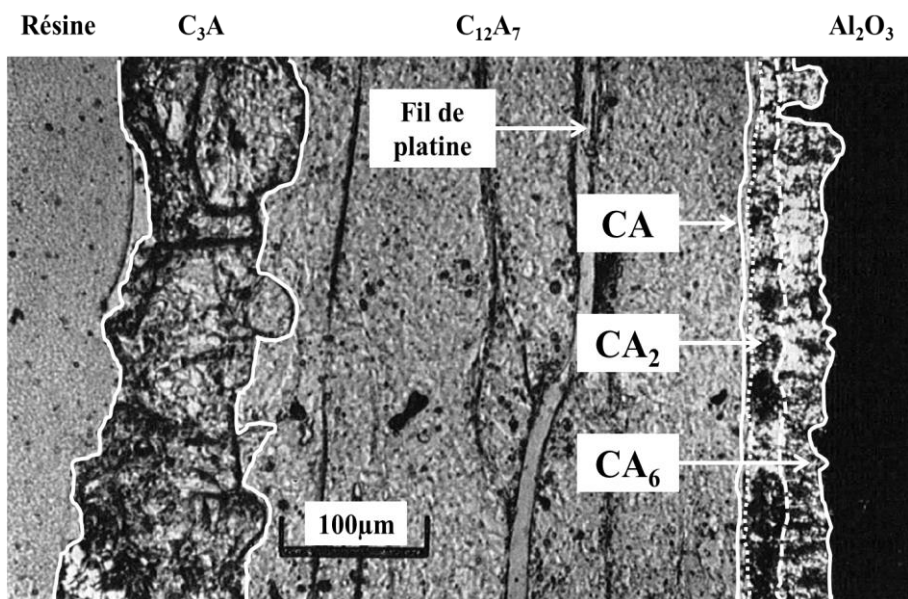


Figure 1-14. Micrographie d'une interface réactionnelle entre deux pastilles de CaO et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Test réalisé à 1330 °C après 18 jours où la pastille de CaO s'est détachée et n'est pas visible. La marque d'échelle correspond à 100 µm. D'après Kohatsu et Brindley [Kohatsu 1968]

Tableau 1-4. Données pour les phases formées lors de la réaction entre CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Test réalisé à 1330 °C pendant 18 jours. D'après Kohatsu et Brindley [Kohatsu 1968]

Phases	C <sub>3</sub> A	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	CA	CA <sub>2</sub>	CA <sub>6</sub>
Épaisseur de la couche (µm)	70 ± 5	315 ± 5	14 ± 3	14 ± 3	45 ± 5
$k = (\Delta X)^2 / 2t$ t = 18 jours k (cm <sup>2</sup> .10 <sup>-12</sup> .sec <sup>-1</sup> )	15	320	0,6	0,6	6
Point de fusion (°C)	1539	1374	1602	1762	1830

A l'exception du CA<sub>6</sub>, la constante de vitesse  $k$  diminue quand la température de fusion augmente. Ce comportement, explicable par la diffusion dépendante des propriétés structurales, doit cependant être nuancé par l'importance de la diffusion aux joints de grains. A noter que les auteurs n'ont pas pu déterminer une énergie d'activation puisqu'ils n'ont travaillé qu'à une seule température.

De la même manière, il est possible d'étudier la réactivité entre deux composés à l'état solide en mélangeant les poudres des deux oxydes et en les préparant éventuellement sous forme de pastille frittée ou non. Cette technique présente l'intérêt de choisir les quantités des deux oxydes pour obtenir à l'équilibre, la phase souhaitée.

### 1.5.3.2 Cinétique de la formation du mono-aluminate de calcium

Scian et al. [Scian 1987] [Scian 1987] ont étudié la cinétique de formation du CA à partir d'une pastille frittée de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et de gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) préparée pour obtenir un ratio C/A égal à 1. Les essais ont été réalisés pour des températures comprises entre 1100 et 1400 °C (Figure 1-15). L'utilisation d'un four à gaz a provoqué la volatilisation d'une partie du calcium modifiant probablement le mécanisme réactionnel attendu et empêchant d'atteindre l'équilibre théorique.

Les auteurs ont observé deux étapes :

- Dans un premier temps, les composés définis  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , CA et  $\text{CA}_2$  se forment très rapidement et il reste de l'alumine (la phase  $\text{CA}_6$  n'étant pas observée). Par la suite, la phase  $\text{C}_3\text{A}$  se transforme pour donner du  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ;
- Dans un second temps, le CA continue de se former par réaction entre les phases riches en calcium ( $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) et le  $\text{CA}_2$  selon la réaction  $\text{C}_{12}\text{A}_7 + 5\text{CA}_2 \rightarrow 17\text{CA}$ . Parallèlement, la couche de CA se forme par l'interaction entre le  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  et l'alumine selon la réaction  $\text{C}_{12}\text{A}_7 + n\text{A} \rightarrow (7+n)\text{CA} + (12-(7+n))\text{C}$ .

La deuxième réaction avec l'alumine n'est pas en accord avec les considérations thermodynamiques vues précédemment en prenant en compte l'organisation structurale des phases sous forme de couches. En effet, pour réagir avec l'alumine, le calcium devrait « traverser » toutes les couches intermédiaires. Cependant, les auteurs ne donnent que les résultats issus des analyses quantitatives par diffraction des rayons X et il est difficile d'avoir un avis critique sur leurs résultats.

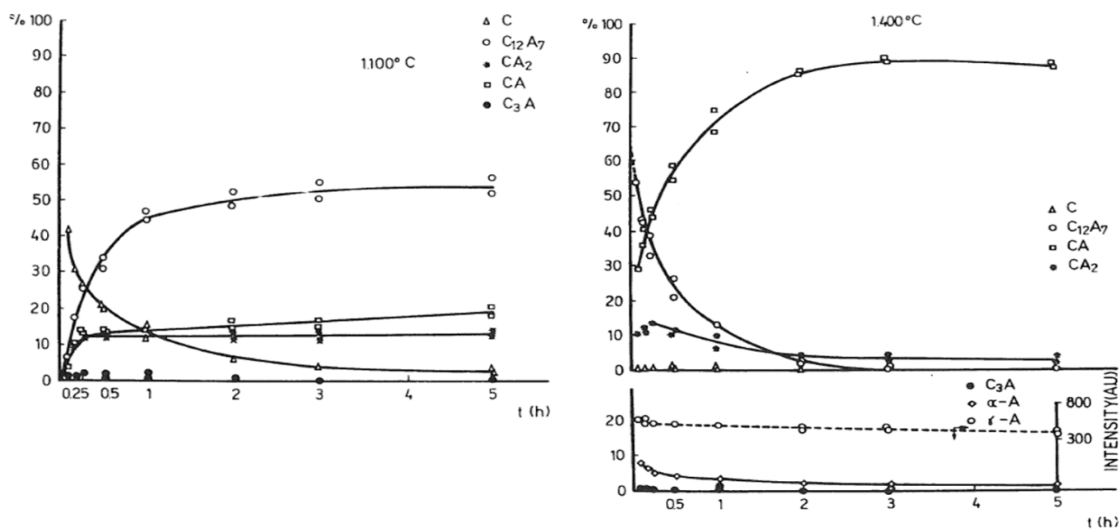


Figure 1-15. Évolution des proportions des aluminates de calcium en fonction du temps  
Mélange chaux-gibbsite à 1100 °C et 1400 °C, d'après Scian et al. [Scian 1987]

A partir de ces résultats, Scian et al. ont réalisé l'analyse cinétique uniquement lorsque la quantité de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  était maximale ( $\text{C}_3\text{A}$  totalement converti) et que cette phase commençait à disparaître pour donner du CA. Les auteurs ont alors examiné la pertinence de plusieurs modèles de réaction (Tableau 1-5) en les appliquant sur le taux d'avancement calculé à partir de la transformation du  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  :

$$\alpha = \frac{[\%mC_{12}A_7]_{max} - [\%mC_{12}A_7]_t}{[\%mC_{12}A_7]_{max}} \quad (1-9)$$

Tableau 1-5. Modèles cinétiques utilisés par Scian et al  
Confrontation des résultats expérimentaux [Scian 1987]

Modèle	Equation appliquée $f(\alpha) = kt$
Modèle de sphère contractante avec réaction en surface limitante  R3	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt$
Modèle de sphère contractante avec diffusion à travers la couche néoformée limitante.  Loi parabolique Jander D3 (diffusion)	$ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} ^2 = kt$
Modèle de sphère prenant en compte la seconde loi de Fick avec diffusion dans ou en-dehors de la sphère.  Dunwald-Wagner (diffusion)	$\ln \left  \frac{6}{\pi^2(1 - \alpha)} \right  = kt$
Modèle de sphère contractante avec diffusion à travers la couche néoformée limitante.  Prise en compte de la différence des volumes molaires.  Valensi-Carter D5 (diffusion)	$\frac{Z 1 + (Z - 1)\alpha ^{2/3} - (Z - 1)(1 - \alpha)^{2/3}}{Z - 1} = kt$  Où $Z = \frac{\text{volume de produit de réaction formé}}{\text{volume de réactant consommé}}$

Les auteurs concluent que le modèle R3 est en accord avec les résultats expérimentaux pour la température de 1200 °C et pour les premiers points à la température de 1300 °C. Cette bonne correspondance renforce l'idée d'une première étape de nucléation-croissance où la réaction en surface serait bien l'étape limitante. Le modèle de Valensi-Carter donne la meilleure correspondance avec les résultats expérimentaux obtenus entre 1350 et 1400 °C. Ils obtiennent pour ce modèle la constante de réaction suivante :

$$k = 2,94 \cdot 10^9 e^{-\left(\frac{300 \cdot 10^3}{RT}\right)} (h^{-1}) = 8,17 \cdot 10^5 e^{-\left(\frac{300 \cdot 10^3}{RT}\right)} (s^{-1})$$

Où l'énergie d'activation  $E_a = 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  est à rapprocher de celle obtenue par Chou et Burnet égale à  $376 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [Chou 1981].



Mohamed et Sharp [Mohamed 1997] ont réalisé des essais comparables avec un four électrique pour des températures comprises entre 1150 °C et 1400 °C. Ils ont observé les formations des mêmes phases sans la volatilisation du calcium. L'examen micrographique au MEB des produits a confirmé l'existence de la phase liquide à 1400 °C, supposée par Scian et al. Les auteurs ont utilisé à la fois la méthode des affinités et celle proposée par Hancock et Sharp pour identifier le modèle cinétique le mieux adapté à la formation du CA. Ils ont ainsi conclu que le modèle de sphère contractante limité par la diffusion à travers la couche néoformée (Ginstling-Brounshtein, D4) donnait le meilleur résultat. Les résultats obtenus à 1400 °C sont raisonnablement exclus des calculs à cause de la phase liquide. Dans ces conditions, la constante obtenue est de :

$$k = 5,9 \cdot 10^8 e^{-\left(\frac{205.10^3}{RT}\right)} (s^{-1})$$

### 1.5.3.3 Cinétique de diffusion pour la formation du di-aluminate de calcium

Singh et al. [Singh 1990] se sont intéressés à la cinétique de formation du CA<sub>2</sub> à partir de CaO et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des températures comprises entre 1300 °C et 1460 °C. Ils ont observé qu'en partant du CaO, la phase CA<sub>2</sub> se formait ainsi que d'autres phases : C<sub>3</sub>A, CA et CA<sub>6</sub>. Après que la totalité de CaO ait été consommée, le CA<sub>2</sub> continuait de se former à partir des phases intermédiaires et du reste d'alumine. Une énergie d'activation Ea = 140 kJ/mol a été obtenue en appliquant le modèle R3. Les auteurs ont comparé cette valeur à l'énergie d'activation d'autodiffusion du calcium dans le CaO (141 kJ/mol) et de l'aluminium dans Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (476 kJ/mol) sans en déduire explicitement que la réaction soit principalement obtenue par la diffusion du calcium.

Ali et Raina [Ali 1989] ont également étudié la formation du CA<sub>2</sub> mais à partir de CA et de l'alumine, à la plage de températures entre 1350 °C et 1450 °C. Utiliser du CA permet d'obtenir a priori directement la réaction souhaitée CA + A = CA<sub>2</sub> et permet aussi de conserver une réaction à l'état solide, même à 1450 °C. Les auteurs en ont déduit que la formation de CA<sub>2</sub> est obtenue par diffusion solide de l'alumine dans le CA. Ils ont proposé d'appliquer le modèle R3 et ont obtenu une énergie d'activation de 140 kJ/mol, valeur identique à celle de Singh et al. [Singh 1990]. Appliquant ensuite un modèle de diffusion selon une loi parabolique, les auteurs en ont déduit un coefficient de diffusion de l'alumine dans le CA :

$$D = 49,562 \cdot 10^{-6} e^{-\left(\frac{28.4 \cdot 10^3}{RT}\right)} (cm^2 \cdot s^{-1})$$

### 1.5.3.4 Cinétique de diffusion pour la formation de l'hexa-aluminate de calcium

Singh et Sharma [Singh 2002] ont étudié la cinétique de formation du CA<sub>6</sub>. Cette phase est assez difficile à former directement comme l'ont expliqué Dominguez et al. [Dominguez 2001]. Les auteurs ont donc utilisé des précurseurs Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O et Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O pour préparer des mélanges de 1 gramme. Les essais ont ensuite été réalisés à des températures comprises entre 1100 °C et 1400 °C pour des durées allant de 30 minutes à 6 heures. Les phases CA et CA<sub>2</sub> ont été observées comme des phases intermédiaires, se transformant ensuite en CA<sub>6</sub> avec l'alumine restante. Avec des mélanges préparés pour obtenir un ratio C/A=1/6, les phases riches en calcium (C<sub>3</sub>A et C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) n'ont pas été observées. Estimant que l'étape limitante de la réaction correspond à la réaction en surface et en appliquant un modèle de type R3, les auteurs ont obtenu une énergie d'activation Ea = 40 kJ/mol.

### 1.5.3.5 Cinétique hétérogène solide/liquide

L'étude expérimentale des réactions entre un solide et un liquide à haute température n'est pas très aisée. La plupart des études réalisées avec cette catégorie de réaction hétérogène ont été menées pour identifier les réactions conduisant à la dissolution du réfractaire et pour en mesurer l'usure. La sidérurgie s'intéresse également à la dissolution des particules solides (inclusions) au sein des laitiers.

De Jonghe et al. [De Jonghe 1984] ont réalisé un essai avec une analyse post mortem en insérant une fine couche de laitier en poudre entre deux blocs d'alumine (Figure 1-16 - A). L'assemblage a ensuite été placé dans un four et les essais ont été réalisés à 1530 °C pendant 4 heures (Figure 1-16 - B). Les blocs utilisés n'étaient pas composés d'alumine pure mais contenaient des impuretés dont 4 %m de silice. Les auteurs ont observé la formation des couches de  $CA_6$  et  $CA_2$ . Ils ont montré que la silice était rejetée des phases monominérales. Elle produisait alors une phase liquide d'alumino-silicate de chaux formant de véritables canaux de diffusion pour les cations  $Ca^{2+}$  et favorisant ainsi la formation de la couche de  $CA_6$ . Un autre essai réalisé sur un monocristal d'alumine a montré en effet la formation d'une couche de  $CA_6$  bien plus fine. Si les essais et les analyses au microscope à transmission ont permis de bien comprendre la texture de la couche de  $CA_6$ , il n'est pas possible d'en exploiter les résultats pour une étude cinétique.

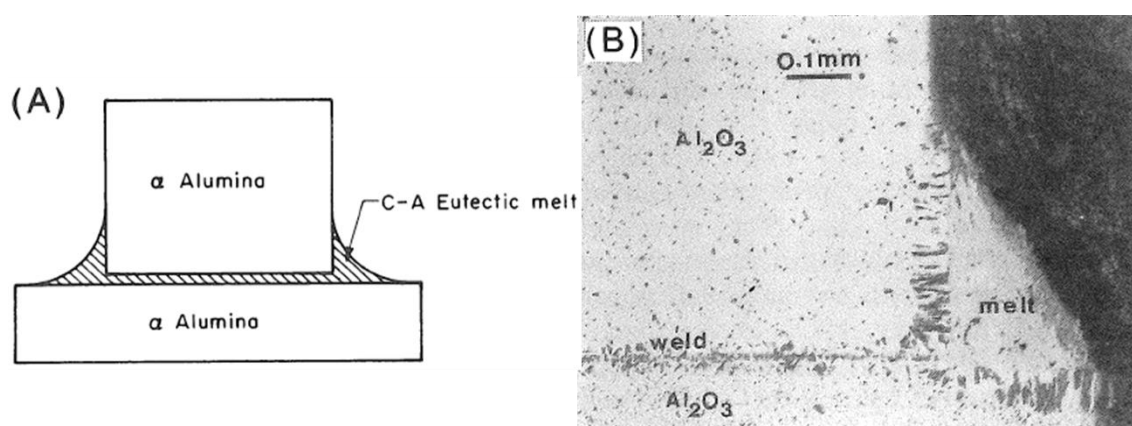


Figure 1-16. Schéma de l'échantillon assemblé (A) et section de l'assemblage corrodé à 1530 °C (B)

D'après De Jonghe et al. [De Jonghe 1984]

Han et al. [Han 2006] et Lind [Lind 2006] ont réalisé des essais en mettant directement en contact deux cylindres de CaO et d' $Al_2O_3$  purs. Les essais ont été réalisés à 1500 °C pendant 5 et 10 minutes. Les échantillons corrodés ont ensuite été coupés et analysés au MEB. Aucune couche de phase monominérale n'a été observée alors qu'une zone liquide séparait les deux blocs. L'absence de gradient de concentration dans la phase liquide a conduit les auteurs à proposer que le mécanisme de corrosion était contrôlé par la réaction de dissolution de l'alumine. Un autre essai réalisé à 1600 °C avec un ratio  $Al_2O_3 / CaO=2$  a montré une dissolution complète de CaO en moins de 3 minutes. Ce résultat est surprenant au regard de l'équilibre thermodynamique qui donne théoriquement une composition solide de CA et de  $CA_2$ .

Partant de l'hypothèse d'une dissolution directe, les auteurs ont proposé un modèle de dissolution dépendant de la diffusion à travers la couche limite (Figure 1-17) et de la vitesse de réaction entre l'alumine et la couche limite de la phase liquide.

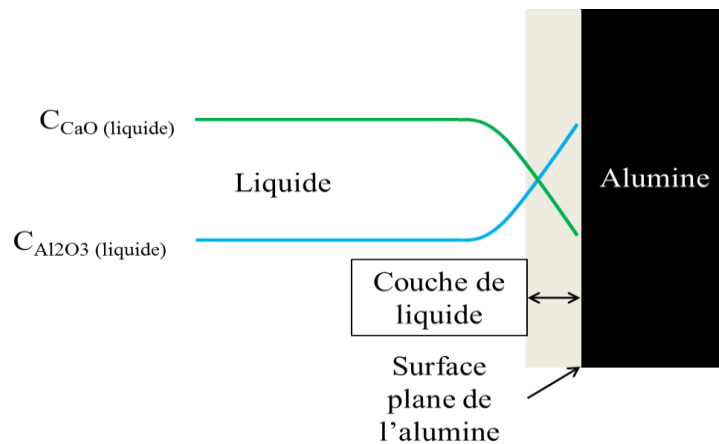


Figure 1-17. Schéma de la réaction entre le calcium liquide et l'alumine solide  
D'après Han et al. [Han 2006]

En régime stationnaire, lorsque le flux de CaO arrivant à la surface de l'alumine est égal à la quantité consommée de CaO pour dissoudre l'alumine, la vitesse globale de dissolution peut s'écrire sous la forme :

$$r = \frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_R}} \cdot C_{CaO}^{liquide} = k_G \cdot C_{CaO}^{liquide} \quad (mol.m^2.s^{-1}) \quad (1-10)$$

- $k_D$  : rapport du coefficient de diffusion de CaO dans la couche limite sur l'épaisseur de la couche ;  $k_D = D/\Delta x$  ;
- $k_R$  : constante de la réaction  $C_{(liquide)} + xA_{(liquide)} = (C + xA)_{(liquide)}$  ;
- $k_G$  : constante globale de la réaction.

On dit que ce mécanisme est contrôlé par la diffusion à travers la couche limite. Si l'on considère l'épaisseur de cette couche très faible, la constante globale équivalente conduit à un modèle de type R3 pour lequel on sait que la diminution du rayon de la particule dissoute est une fonction linéaire du temps. En réalisant des essais de dissolution de particules d'alumine dans un laitier à base d'alumine-chaux à différentes températures, les auteurs ont montré que la constante  $k_D$  est thermiquement activée :

$$k_G = 7,98.10^9 e^{-\left(\frac{512.10^3}{RT}\right)} \quad (m.s^{-1})$$

Cho et Fan [Cho 2004] ont étudié la dissolution de particules dans plusieurs laitiers caractéristiques des poches à acier et des répartiteurs. Un des laitiers utilisés correspondait au laitier à 50 %m en alumine et 50 %m en chaux. Les auteurs ont également montré que la dissolution est contrôlée par la couche limite de diffusion. En se basant sur le même modèle que Han et al. [Han 2006], ils ont obtenu une énergie d'activation de l'ordre de 716 kJ/mol pour les laitiers des poches à aciers. Avec une telle énergie d'activation, la constante de dissolution est très dépendante de la température.

### 1.5.3.6 Conclusion

La corrosion d'une alumine solide par un laitier alumine-chaux liquide résulte d'un mécanisme complexe de dissolution-précipitation avec une réaction solide/liquide de dissolution entre le réfractaire et le laitier, des réactions solide/solide entre les phases précipitées et l'alumine et une réaction solide/liquide de dissolution entre la dernière phase précipitée et le laitier.

Plusieurs études sur les réactions à l'état solide ont été menées à des températures comprises entre 1100 °C et 1450 °C avec des préparations variables. Les publications examinées proposent que les réactions entre les couches solides sont contrôlées, soit par la réaction en surface (type R3), soit par la diffusion dans la couche (type D4). Les énergies d'activation obtenues sont indiquées dans le tableau suivant (Tableau 1-6) :

Tableau 1-6. Différentes données issues des publications étudiées

Aluminate cristallisé	Modèle cinétique	Énergie d'activation (kJ/mol)
CA	Valensi-Carter Modèle de diffusion D4 amélioré	300
CA <sub>2</sub>	R3 – D4	140 – 205
CA <sub>6</sub>	D4	40

Pour les réactions de dissolution, les publications étudiées n'indiquent pas de formation de couches d'aluminates ce qui signifie que la dissolution serait directe. Les essais ont été réalisés en immergeant des particules dans un bain de laitier. La proportion de réfractaire est donc très faible et la dissolution complète est donc normale. Théoriquement, l'alumine devrait enrichir le laitier jusqu'à saturation mais celle-ci va certainement très vite diffusée et la limite de solubilité ne sera jamais atteinte ; les aluminates ne précipitent pas. Le mécanisme proposé par les auteurs serait ainsi contrôlé par la diffusion à travers la couche limite de dissolution. Les deux publications indiquent une énergie d'activation comprise entre 500 et 700 kJ/mol.

Nous voyons ici que le laitier joue un rôle très important à l'échelle locale.

On observera une dissolution complète et directe dans le cas d'un grain d'alumine plongé dans un bain de laitier ou une dissolution indirecte avec la précipitation d'aluminates dans le cas d'un laitier envahissant lentement un pore du réfractaire et réagissant avec la paroi.

## 1.6 Étude bibliographique du système alumine-chaux-silice

Après la description du diagramme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ , les données thermodynamiques et cinétiques issues de la littérature sont présentées.

### 1.6.1 Le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$

Le diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  a fait l'objet de nombreux travaux. La Figure 1-18 présente le diagramme publié par Osborn et Muan publié en 1960 par « the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr, Ceramic Fondation » [Osborn 1960]. Ce diagramme comporte 15 zones de cristallisation primaire séparées par 31 courbes limites se coupant en 22 points triples dont huit eutectiques et 14 points de transformation.

Les 8 composés eutectiques sont référencés dans le Tableau 1-7.

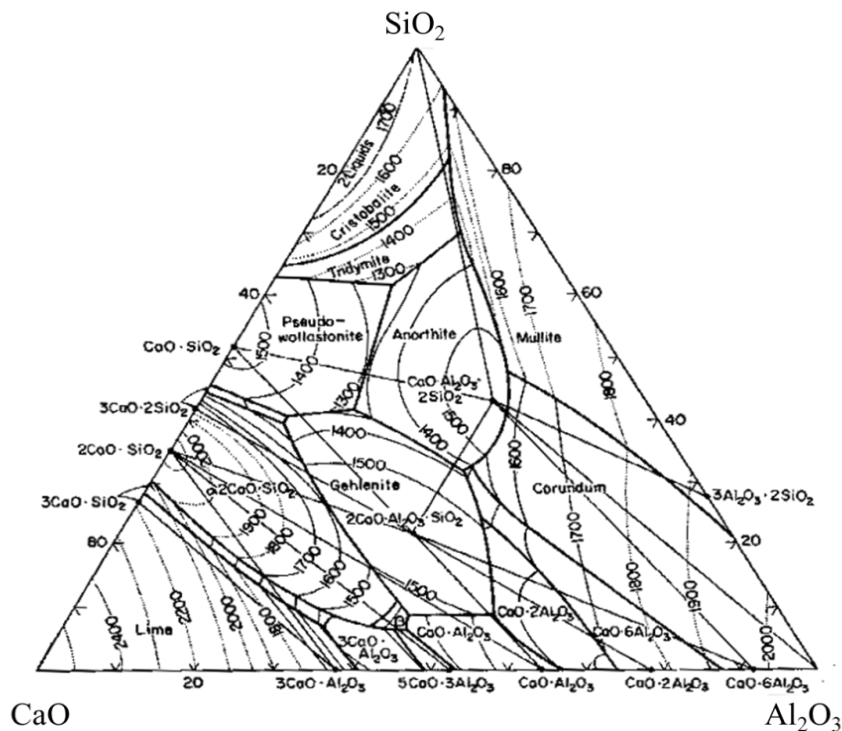


Figure 1-18. Le diagramme de phase  $Al_2O_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub>  
Diagramme publié par Osborn et Muan [Osborn 1960]

Tableau 1-7. Les 8 eutectiques présents dans le diagramme ternaire

Eutectiques			Température (°C)
SiO <sub>2</sub>	CaO.SiO <sub>2</sub>	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	1165
SiO <sub>2</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	1345
CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	CaO.SiO <sub>2</sub>	2CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>	1265
2CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>	CaO.SiO <sub>2</sub>	3CaO <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub>	1310
CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	CaO.6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>	1380
2CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>	CaO.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1505
2CaO.SiO <sub>2</sub>	5CaO.3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1335
2CaO.SiO <sub>2</sub>	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1335

### 1.6.2 Considérations thermodynamiques

Le développement des méthodes numériques appliquées à la thermodynamique permet de simuler à partir des propriétés thermodynamiques les diagrammes de phase expérimentaux. A titre d'exemple, la Figure 1-19 montre le diagramme de phase calculé par la méthode CALPHAD. Les domaines primaires de cristallisation ainsi que les sections isothermes (en °C) sont représentées.

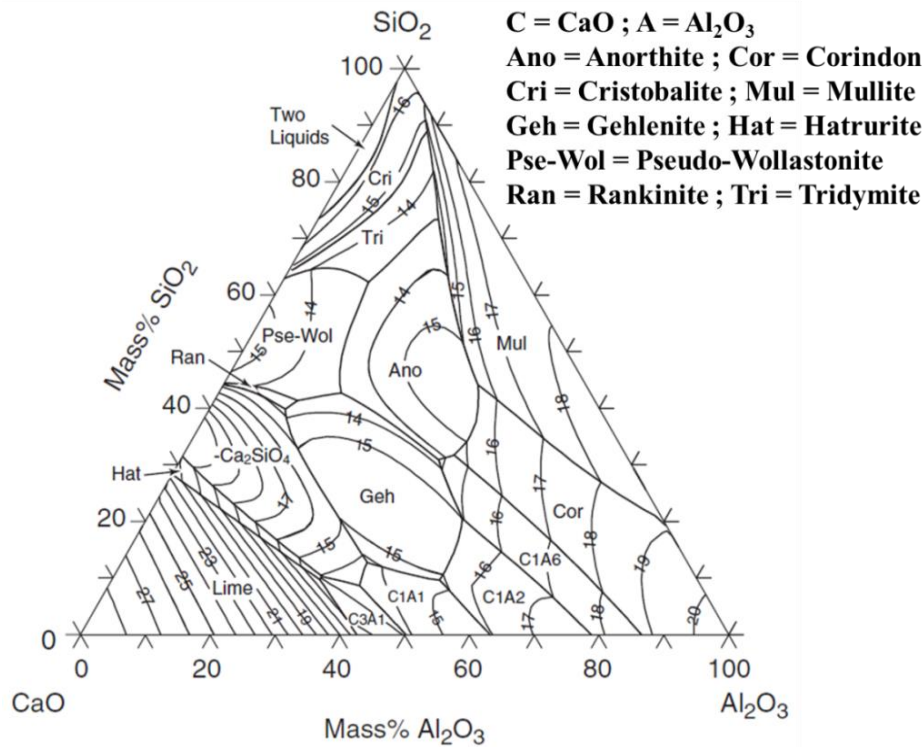


Figure 1-19. Diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$   
 Diagramme issu de [Mao 2006] où les températures sont définies en °C

Dans la publication de 1993 : « Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems », Eriksson et Pelton [Eriksson 1993] ont évalué les données thermodynamiques permettant de calculer le diagramme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ .

Les auteurs ont comparé les données expérimentales et les valeurs calculées notamment les températures de fusion des composés définis, les compositions des fractions liquides et les points invariants. Le diagramme a été optimisé à partir de la comparaison entre les valeurs numériques et les valeurs expérimentales issues du travail d'Osborn et Muan [Osborn 1964]. Le Tableau 1-8 montre quelques exemples de comparaison.

Tableau 1-8. Comparaison entre données expérimentales et valeurs calculées  
Composés définis du travail d'Eriksson et Pelton [Eriksson 1993]

Phases solides	Anorthite		CA ; CA <sub>2</sub> Gehlenite		Anorthite CA <sub>6</sub> Corindon		Anorthite Corindon	
	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>
Expérimental : <i>E</i> Calculé : <i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>
Type de fusion	Congruente		Eutectique		Péritectique		Saddle	
Température (°C)	1555	1555	1502	1529	1407	1446	1549	1547
%m CaO dans le liquide	NC	NC	37,5	36,3	27,5	27,4	19,2	18,2
%m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le liquide	NC	NC	53,1	57,2	39,6	40,7	39,7	42,7
%m SiO <sub>2</sub> dans le liquide	NC	NC	9,4	6,6	32,9	31,9	41,1	39,1

Plus récemment, Mao et al. [Mao 2006] ont étudié le système ternaire avec la technique CALPHAD en se servant des données issues des systèmes binaires. Les données expérimentales sont également confrontées aux travaux d'Osborn et Muan [Osborn 1960]. Le Tableau 1-9 compare les données expérimentales et les valeurs calculées sur les mêmes composés que ceux présentés au Tableau 1-8. Le tableau montre de faibles variations. Les techniques de modélisation récentes permettent donc de simuler correctement le diagramme de phase expérimental.

Tableau 1-9. Comparaison entre données expérimentales et valeurs calculées  
Composés définis du travail de Mao et al. [Mao 2006]

Phases solides	Anorthite		CA ; CA <sub>2</sub> Gehlenite		Anorthite CA <sub>6</sub> Corindon		Anorthite Corindon	
	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>
Expérimental : <i>E</i> Calculé : <i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>E</i>	<i>C</i>
Type de fusion	Congruente		Eutectique		Péritectique		Saddle	
Température (°C)	1555	1549	1502	1474	1407	1437	1549	1544
%m CaO dans le liquide	NC	NC	39,7	39,5	28,0	26,4	19,2	18,7
%m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le liquide	NC	NC	50,6	50,8	39,7	41,8	39,7	41,4
%m SiO <sub>2</sub> dans le liquide	NC	NC	9,7	9,7	32,3	31,8	41,1	39,9

La Figure 1-20 présente une coupe du diagramme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> aux isothermes de 1650 °C et 1500 °C. La présence d'une phase liquide est observée dans un large domaine de composition.

Sur ces diagrammes, la composition du laitier ternaire sélectionnée pour les études cinétiques de corrosion de l'alumine a été représentée (voir le Chapitre 4 du mémoire). La composition choisie : 45 %m en alumine, 45 %m en chaux et 10 %m en silice se situe dans un domaine totalement liquide à 1650 °C et à la périphérie du domaine liquide à 1500 °C ; ce qui permettra d'étudier l'influence de SiO<sub>2</sub> sur les cinétiques de réaction.

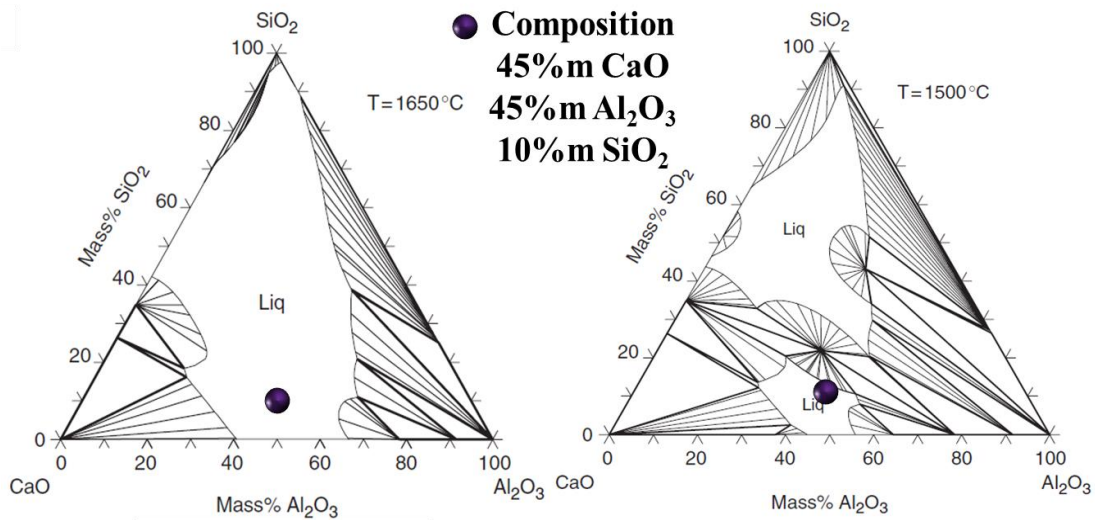


Figure 1-20. Diagrammes de phase isotherme CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>  
 Diagrammes à 1650 °C et 1500 °C, optimisés par Mao et al [Mao 2006]

La Figure 1-21 illustre les diagrammes obtenus avec le logiciel FactSage® utilisés pour l'étude de corrosion de l'alumine par le laitier ternaire. On observe qu'à 1500 °C, la dissolution de l'alumine dans le laitier conduira à la formation des phases CA, CA<sub>2</sub> et CA<sub>6</sub>. La seule phase silicatée susceptible de se former est la melilite.

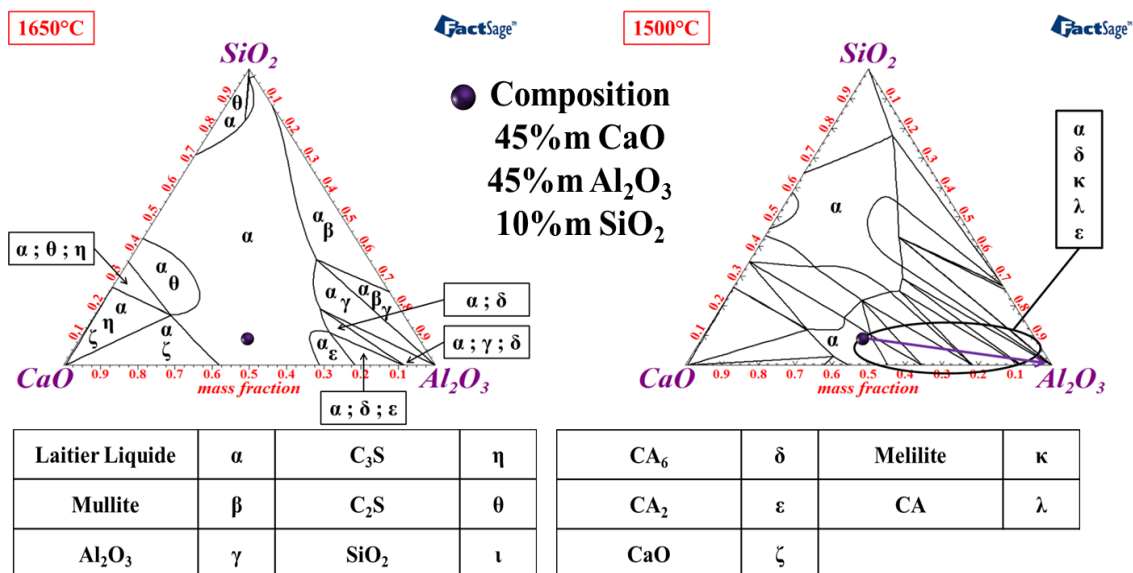


Figure 1-21. Détermination des phases solides formées lors de l'interaction alumine / laitier  
 Corrosion de l'alumine par le laitier Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> à 10 % m en silice



### 1.6.3 Considérations cinétiques

Dans la littérature, de nombreux travaux portent sur l'interaction entre une particule d'alumine (ou un massif) et un laitier alumine-chaux-silice. Cependant, ces travaux s'intéressent principalement à la vitesse de dissolution de l'alumine sans réellement prendre en compte les mécanismes de dissolution / précipitation. De plus, aucun travail ne porte sur la croissance des phases précipitées à la surface d'une particule d'alumine en présence de laitier liquide.

Monaghan et Chen [Monaghan 2004] ont étudié par microscopie à balayage laser confocal (Laser Scanning Confocal Microscope LSCM) la vitesse de dissolution de particules d'alumine en présence de deux laitiers ternaires à des températures comprises entre 1477 °C et 1577 °C. Les auteurs ont observé que la vitesse de dissolution de l'alumine augmentait avec la température et avec un laitier plus riche en chaux et alumine. Les coefficients de diffusion de l'alumine dans le laitier ont été estimés entre  $10^{-11}$  à  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s.

Choi, Lee et Kim [Choi 2002] ont étudié l'influence de la composition du laitier sur un massif d'alumine à 1600 °C. Ils ont observé la précipitation de CA<sub>6</sub> et de CA<sub>2</sub> (Figure 1-22) à l'interface de l'alumine mais n'en ont pas estimé les épaisseurs respectives des couches d'aluminates formées. La vitesse de réaction est contrôlée par le transfert de matière. Ils en ont déduit que :

- La vitesse de dissolution augmente avec la température mais également avec la vitesse de rotation du massif dans le bain de laitier ;
- La vitesse de dissolution croît en augmentant le taux de chaux et en diminuant l'alumine (à un rapport CaO / SiO<sub>2</sub> constant) ;
- La viscosité du laitier a un effet considérable sur la dissolution.

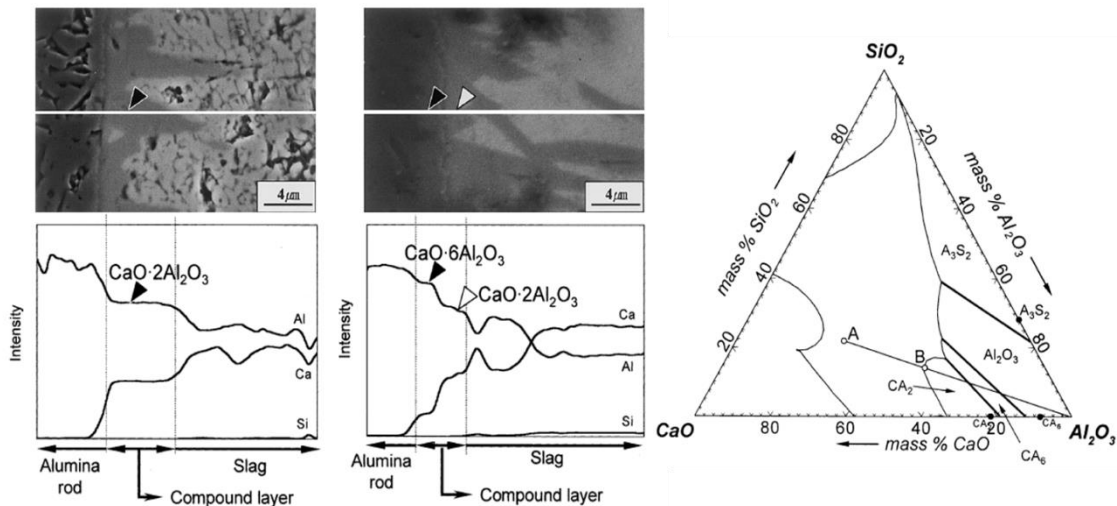


Figure 1-22. Observation de la précipitation de CA<sub>6</sub> et CA<sub>2</sub>  
Réaction à l'interface du massif d'alumine selon Choi, Lee et Kim [Choi 2002]

Bui, Chung et Lee [Bui 2005] ont montré qu'avec un ratio CaO / SiO<sub>2</sub> constant, la vitesse de dissolution de l'alumine diminue avec un taux d'alumine plus important dans le laitier. Ils ont confirmé la précipitation des CA<sub>6</sub> et CA<sub>2</sub> à l'interface du massif d'alumine.

Cho et Fan [Cho 2004] ont étudié la dissolution de particules d'alumine dans différents laitiers alumino-silicatés de 1500 °C à 1550 °C. L'intérêt porté à ce travail repose sur l'utilisation des deux laitiers utilisés dans notre étude : 50 %m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50 %m CaO ; 45 %m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 45 %m CaO – 10 %m SiO<sub>2</sub>. Ils ont déterminé la vitesse de dissolution ( $dr/dt$ ) et le coefficient de transfert de matière (0,5315 μ/s et 9,37 cm/s pour le laitier binaire et 1,1280 μ/s et 16,43 cm/s pour le laitier ternaire). La vitesse de dissolution diminue à la fois avec un taux de SiO<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> croissant. Le taux de chaux semble être l'élément contrôlant la vitesse et le taux de dissolution du grain d'alumine.

### **1.7 Conclusion générale du chapitre 1**

L'étude bibliographique sur les deux systèmes montre que la littérature manque réellement de travaux complets sur les cinétiques de corrosion mettant en jeu des mécanismes combinés de dissolution, de précipitation et de diffusion. Bien que les paramètres thermodynamiques soient documentés, les mesures et les modélisations des interactions hétérogènes liquide / solide le sont beaucoup moins. L'un des enjeux de ce travail sera donc d'étudier en détail l'effet de ces mécanismes sur les cinétiques de corrosion.



# CHAPITRE 2



## **Chapitre 2. Méthodologie et matériaux pour étudier la cinétique de corrosion des réfractaires**

Dans la littérature, les travaux traitant de l'interaction entre un réfractaire solide et un laitier liquide sont relativement nombreux [Sandhage 1988] [Taira 1993] [Taira 1997]. En règle générale, les composés intervenant dans le processus et les mécanismes mis en jeu sont bien connus. Cependant, la littérature manque de données concernant les cinétiques des réactions.

En effet, les techniques instrumentales permettant de suivre les transformations de phase et de quantifier les taux de réaction au cours des interactions entre le réfractaire solide et le laitier liquide, sont peu nombreuses et d'une mise au point difficile. Deux raisons principales expliquent ces difficultés :

- Les expériences sont réalisées dans des conditions extrêmes : très hautes températures et présence d'oxydes liquides ;
- Les réactions peuvent se produire rapidement, nécessitant des acquisitions rapides.

Ce chapitre présente les matériaux et la méthodologie qui sera mise en œuvre pour l'étude de la cinétique de corrosion des réfractaires par les oxydes liquides. Il est divisé en trois sous chapitres.

Dans une première partie, la synthèse et la caractérisation des laitiers et des réactifs utilisés dans les essais de laboratoire sont présentées. Les essais de corrosion seront ensuite décrits selon deux protocoles :

- Essai et analyse ex situ : les échantillons post mortem sont analysés après l'essai ;
- Essai et analyse in situ : les transformations sont suivies directement à haute température au cours de la corrosion.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux techniques de caractérisation des matériaux corrodés. L'identification et la quantification des produits de corrosion étant essentiellement mises en œuvre par des techniques de diffraction des rayons X ; le principe, les dispositifs expérimentaux et les méthodes de quantification des phases en température (in situ) ou à température ambiante (ex situ) seront présentés en détail dans ce mémoire.

### **2.1 Synthèse et caractérisation des réactifs et laitiers**

Les expériences de corrosion ont été réalisées en mettant en contact :

- Un réfractaire d'alumine se présentant sous deux formes : sous la forme de grains et d'une céramique réfractaire dense (creuset dans lequel le laitier est déposé) ;
- Un laitier constitué d'alumine, de chaux et de silice. Deux laitiers ont été utilisés dont les compositions sont : pour le laitier binaire 50 %m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50 %m CaO et pour le laitier ternaire 45 %m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 45 %m CaO – 10 %m  $\text{SiO}_2$ .

Différentes techniques ont été mises en œuvre pour la caractérisation des matériaux :

- La diffraction des rayons X sur poudre (D8 Advance Bruker ; Equinox 100 Inel) ;
- La granulométrie laser (Malvern scirocco 2000) ;
- L'analyse thermique DSC (Setaram S60 / 36000) ;
- L'analyse thermique ATD/ATG (Setaram 7,6 Setsys 2400) ;
- La fluorescence X (Shimadzu EDX 720).

### Caractéristiques du réfractaire dense

Il s'agit de creusets d'alumine dont les dimensions sont de 20 mm de diamètre pour une hauteur de 30 mm. Le réfractaire dense d'alumine  $\alpha$  a une pureté de 99,7 %m.

### Caractérisation des grains réfractaires d'alumine

Une poudre d'alumine commerciale : Almatis CT3000SG, de pureté supérieure à 99 %m a été utilisée. Elle est constituée d'alumine  $\alpha$  (Figure 2-1), caractérisée avec le diffractomètre D8 Advance Bruker.

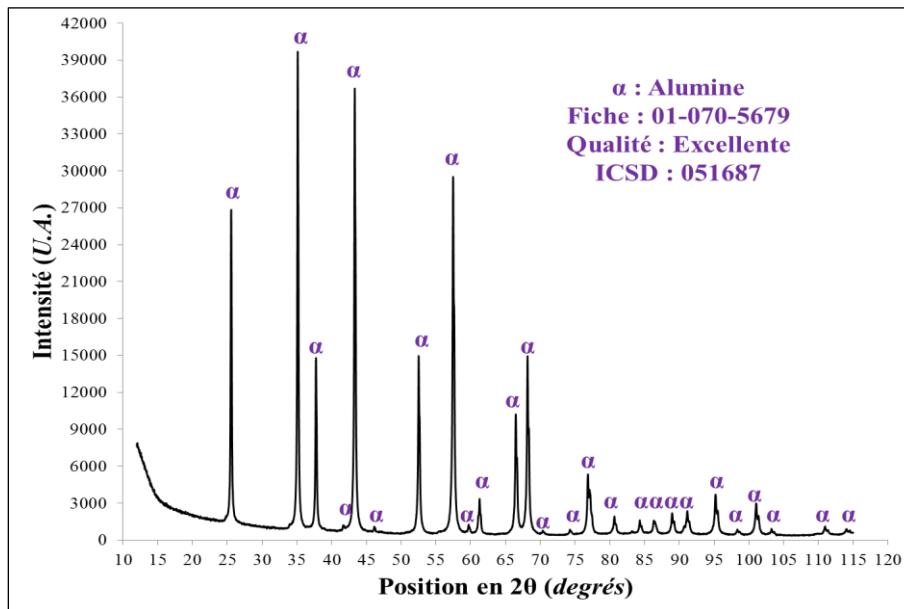


Figure 2-1. Diffractogramme d'une poudre d'alumine CT3000SG à température ambiante

Paramètres d'acquisition : 12° à 115° en 2 $\theta$  ; pas angulaire de 0,0246° ; temps de comptage de 0,5 s

Sa distribution granulométrique a été réalisée avec un granulomètre Malvern Scirocco 2000 doté d'un modèle optique Fraunhofer. L'air a été pris comme dispersant. La Figure 2-2 représente la distribution volumique (% volumique) en fonction du diamètre des particules ( $\mu\text{m}$ ). La taille des particules ne dépasse pas 1,5  $\mu\text{m}$  et un maximum est observé.

La moyenne pour trois essais est de 400  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, les fréquences granulométriques cumulées nous donnent :

- $d_{10\%} = 93 \mu\text{m}$  : moins de 10 % des particules ont un diamètre inférieur à 93  $\mu\text{m}$  ;
- $d_{50\%} = 340 \mu\text{m}$  : 40 % des particules ont un diamètre évoluant de 93  $\mu\text{m}$  à 340  $\mu\text{m}$  ;
- $d_{90\%} = 810 \mu\text{m}$  : 40 % des particules sont comprises entre 340  $\mu\text{m}$  et 810  $\mu\text{m}$  ;
- Moins de 10 % sont supérieures à 810  $\mu\text{m}$ .

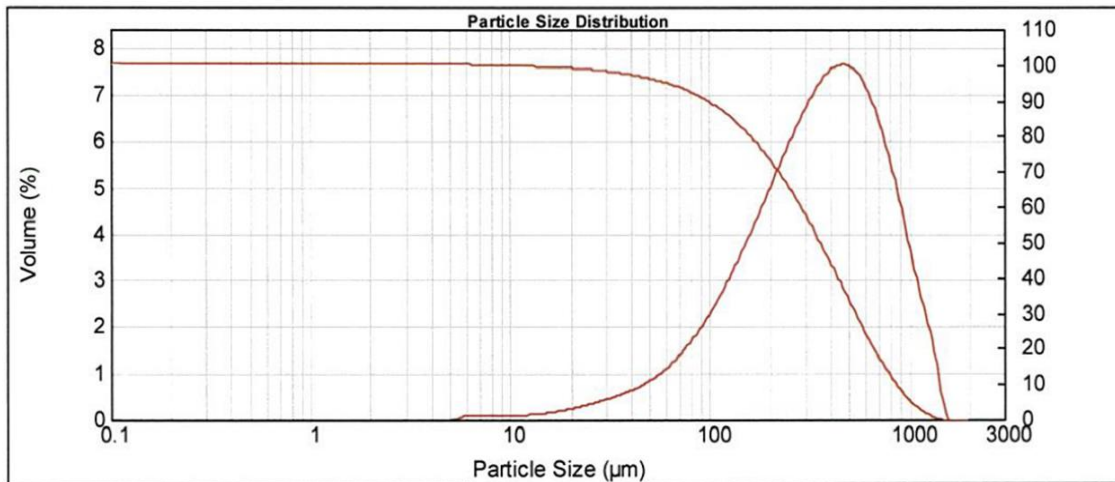


Figure 2-2. Granulométrie laser sur un lot représentatif de l'alumine CT3000SG

A titre d'exemple, la Figure 2-3 présente une micrographie d'une alumine granulaire (corrodée par le laitier ternaire à 1650  $^{\circ}\text{C}$  après 30 minutes de traitement). Il est observé que la distribution en taille de grain s'étend de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres et que les grains possèdent une porosité fermée.

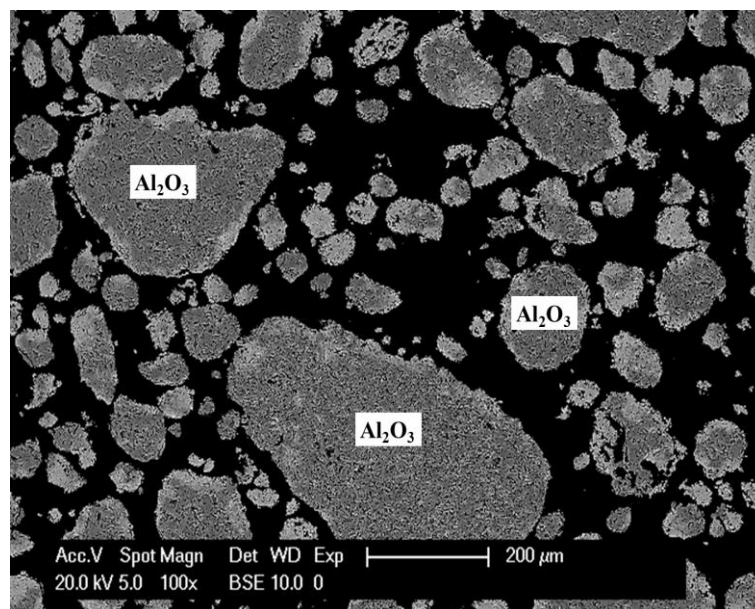


Figure 2-3. Exemple de la distribution en taille de grain pour une alumine  
Corrosion par le laitier ternaire à 1650  $^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes



La surface spécifique des grains d'alumine a été caractérisée par l'adsorption isotherme d'azote. L'analyse a été conduite à  $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  (77 K) sur 0,2428 g d'alumine avec un Autosorb-1MP Quantachrome dans une gamme de pression de  $10^{-6}$  à 1 atmosphère. La Figure 2-4 présente le volume de vapeur adsorbé par gramme de solide en fonction de la pression relative  $P/P_0$ . La valeur de la surface spécifique, obtenue en appliquant l'équation BET, est estimée à  $10\text{ m}^2/\text{g}$ .

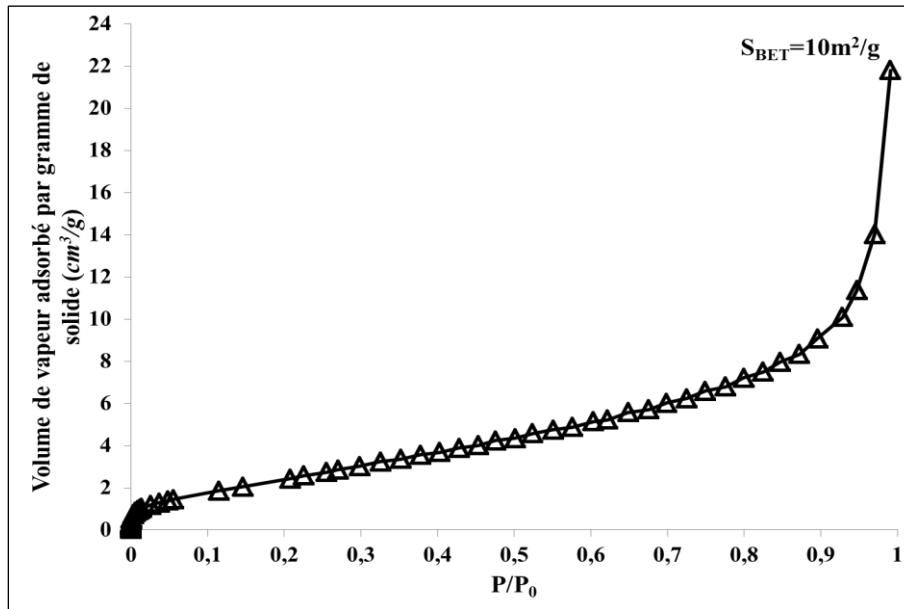


Figure 2-4. Isotherme d'adsorption de l'alumine

### Caractérisation des poudres de carbonate de calcium et de silice

Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X dans les mêmes conditions que la poudre d'alumine. Les diffractogrammes obtenus ont permis d'indexer la calcite  $\text{CaCO}_3$  et le quartz  $\text{SiO}_2$  sans réflexion supplémentaire. Les deux poudres présentent des caractéristiques physico-chimiques satisfaisantes.

### Elaboration et caractérisation des laitiers

Les laitiers alumine-chaux (50 %m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50 %m  $\text{CaO}$ ) et alumine-chaux-silice (45 %m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 45 %m  $\text{CaO}$  – 10 %m  $\text{SiO}_2$ ) ont été préparés par traitement thermique à partir d'alumine granulaire, de carbonate de calcium et de silice par lot de 10 g :

- La silice provient d'une poudre Alfa Aesar (99,5 %m) ;
- L'alumine utilisée est celle des grains réfractaires d'alumine : Almatix CT3000SG ;
- La chaux utilisée a été obtenue par décarbonatation du carbonate de calcium Alfa Aesar (98,0 %m de pureté minimale).

La décarbonatation de  $\text{CaCO}_3$  est réalisée dans le mélange avec l'alumine. Nous avons vérifié par analyse thermique ATD-ATG l'effet de l'alumine sur la décarbonatation du carbonate de chaux. Les analyses ont été effectuées sur un appareil SETARAM 7,6 SETSYS 2400 (couplage ATG-ATD) selon une même rampe de montée en température de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La Figure 2-5 présente respectivement les pertes de masse en fonction de la température pour le

carbonate seul et pour le mélange  $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (donnant 50 %m en  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50$  %m en  $\text{CaO}$  après la décarbonatation).

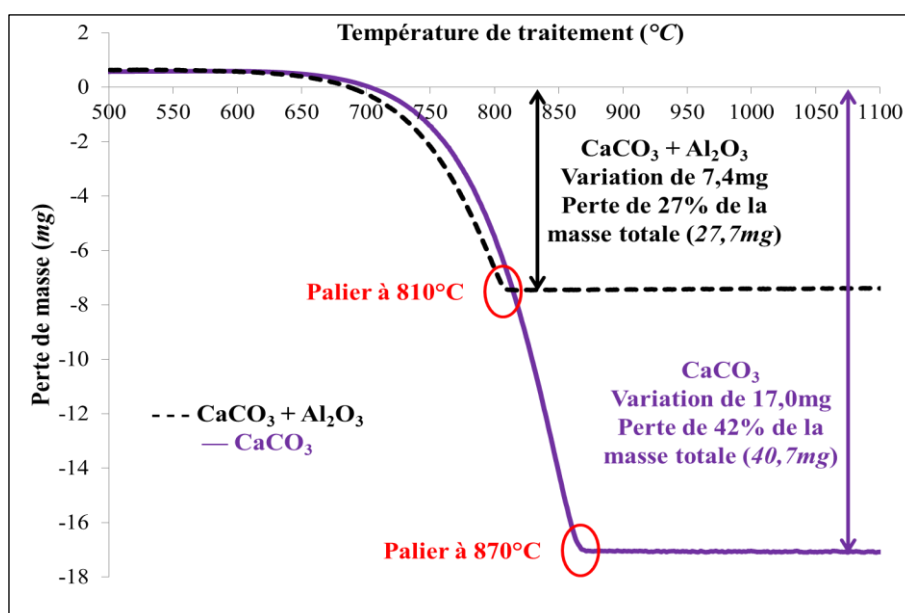


Figure 2-5. Évolution de la perte de masse en fonction de la température

Caractérisation du carbonate de calcium et d'un mélange donnant après décarbonatation, 50 %m en alumine et 50 %m en chaux

On observe que les températures au début de la décarbonatation sont proches ( $\sim 700$  °C) et que la réaction se termine à 870 °C pour le carbonate seul et à 810 °C pour le mélange entre le carbonate et l'alumine. Ces pertes de masses mesurées correspondent aux pertes théoriques (Tableau 2-1). Les réactions sont donc complètes.

Tableau 2-1. Comparaison des pertes de masse entre les valeurs théoriques ( $\Delta m^{\text{TH}}$ ) et réelles ( $\Delta m^{\text{R}}$ )  
Décarbonatation du carbonate de calcium et d'un mélange  $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

	$\Delta m^{\text{TH}}$ (mg)	$\Delta m^{\text{R}}$ (mg)	Ecart relatif (%)
$\text{CaCO}_3$	17,6	17,0	3
$\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	7,6	7,4	3

On peut donc conclure que l'alumine n'a pas d'effet sur la température de décarbonatation complète du carbonate de calcium.

### Élaboration du laitier

Chaque lot d'alumine, de carbonate de calcium et de silice a été pesé avec une balance Sartorius BP 211D (résolution à  $10^{-5}$  g). Les mélanges ont été homogénéisés à l'aide d'un Turbula (WILLY A. BACHOFEN T2F) pendant une heure. Ils ont ensuite été déposés dans un creuset en platine dopé à 10 %m en rhodium ( $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ ) puis insérés dans un four (Nabertherm C290). Les mélanges n'ont pas été pastillés pour permettre une meilleure

évacuation du dioxyde de carbone et obtenir ainsi une décarbonatation complète. Le traitement thermique est le suivant :

- 3 h 30 de montée en température à 5 °C/min de la température ambiante à 1000 °C ;
- 12 h de palier à 1000 °C ;
- Refroidissement libre à la température ambiante.

Les mélanges décarbonatés alumine-chaux et alumine-chaux-silice ont ensuite été broyés, déposés dans un creuset Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> et insérés dans un four de trempe à haute température (Nabertherm LHT0417) selon le protocole :

- Préchauffage du four à la température de consigne de 1650 °C ;
- Insertion directe du creuset à 1650 °C ;
- Palier d'une heure à la température de traitement ;
- Trempe du creuset dans de l'eau.

Les laitiers synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques : en diffraction des rayons X (DRX), en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et en fluorescence X (FX).

Le laitier binaire alumine-chaux est constitué de deux phases cristallisées C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et C<sub>3</sub>A (Figure 2-6 – A). Conformément à la littérature [Kohatsu 1968] [Scian 1987] [Raab 2011], la mayenite est la phase majoritaire obtenue sous air. Une phase vitreuse due à la trempe est observée (amas entre 25° et 40° en 2θ). Le laitier ternaire alumine-chaux-silice est amorphe (Figure 2-6 – B).

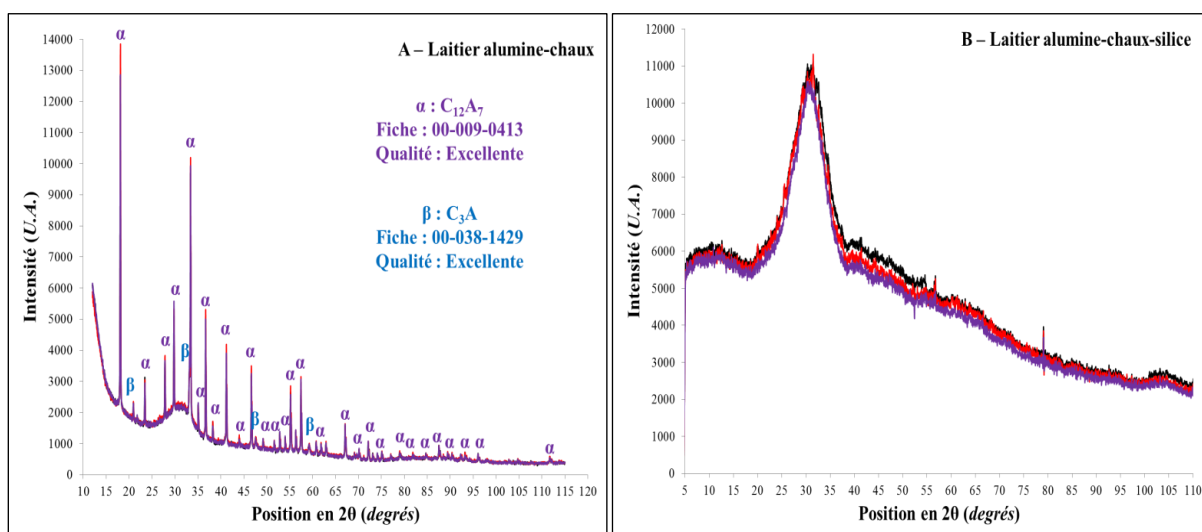


Figure 2-6. Diffractogrammes du laitier binaire et ternaire

Superposition de 3 échantillons

A – Enregistrement en géométrie Bragg-Brentano avec le diffractomètre D8 Advance Bruker

B – Enregistrement en géométrie asymétrique avec le diffractomètre Equinox 100 Inel

Des analyses DSC ont été effectuées pour déterminer la température de liquidus des laitiers (Figure 2-7). Les mesures ont été réalisées sous air avec un calorimètre SETARAM S60/36000 dans une configuration à balayage à flux de chaleur avec étalon.

Les températures de liquidus des laitiers binaires et ternaires sont respectivement de 1370 °C et 1390 °C pour des valeurs issues de la littérature de 1360 °C pour le laitier alumine-chaux [Eriksson 1993] et de 1380 °C pour le laitier alumine-chaux-silice [Eriksson 1993].

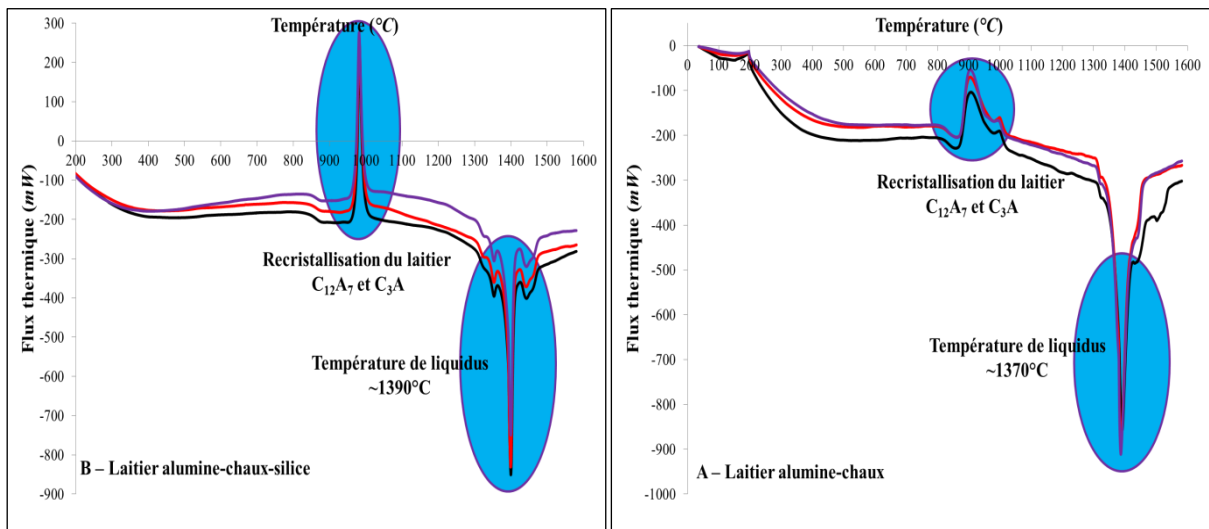


Figure 2-7. Diagrammes DSC des laitiers  
Caractérisation effectuée sur trois échantillons

L'analyse chimique a été effectuée avec un appareil de fluorescence X SHIMADZU EDX 720. Le laitier binaire présente un taux d'impuretés estimé à moins de 0,5 % (en fer principalement). Pour le laitier ternaire, aucune impureté n'a été détectée.

## 2.2 Les essais de corrosion

La corrosion des céramiques réfractaires industrielles par les laitiers résulte d'un processus d'imprégnation réactive au sein du réseau poreux de la céramique. Elle conduit généralement à une modification de l'espace poreux, à une modification de la composition du laitier et de sa viscosité et à un changement de la nature des phases constitutives du matériau et de leur agencement.

Pour tenir compte des deux phénomènes : réactivité et surfaces d'interactions, deux types d'expériences de cinétique ont été réalisées en laboratoire :

- La corrosion de matériau granulaire. Il s'agit d'étudier la corrosion de particules d'alumine de granulométrie très fine dispersées dans le laitier ;
- La corrosion d'un matériau dense. Un réfractaire non poreux d'alumine est mis en contact avec les oxydes liquides. En pratique, les parois d'un creuset d'alumine dense interagissent avec le laitier.

Ces deux expériences encadrent les conditions réelles de corrosion d'un réfractaire. En pratique, les essais de corrosion ont été effectués selon deux modes opératoires :

- Mode opératoire « ex situ » où les produits sont caractérisés à température ambiante après l'essai, par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X ;
- Mode opératoire « in situ » où les produits de corrosion sont caractérisés pendant l'essai par diffraction des rayons X à haute température.

Il est ainsi possible de déterminer l'évolution des phases minérales et d'en quantifier les proportions en fonction du temps de corrosion et de la température de l'essai. Ces deux modes opératoires sont complémentaires :

- Les essais de corrosion ex situ permettent de réaliser des essais de longue durée (plusieurs heures, voire plusieurs jours). Par contre, il est impossible d'accéder à des cinétiques rapides principalement à cause de l'inertie thermique des fours utilisés ;
- Les essais de corrosion in situ permettent de mesurer des cinétiques rapides de l'ordre de quelques secondes et donc d'étudier les premiers instants de la corrosion. Par contre, pour des raisons technologiques (durabilité des portes échantillons constitués de platine), il n'est pas possible de réaliser des expériences de plusieurs heures sous air.

Plusieurs mélanges constitués du réfractaire d'alumine et du laitier ont été étudiés. Le Tableau 2-2 résume les conditions expérimentales des essais réalisés et les compositions des deux laitiers utilisés.

Tableau 2-2. Conditions expérimentales des essais de corrosion

<b>Réfractaires</b>	Alumine dense	Alumine granulaire	
<b>Laitier (oxydes liquides)</b>	50 %m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 %m CaO		
	45 %m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 45 %m CaO – 10 %m SiO <sub>2</sub>		
<b>Type d'essai</b>	Ex situ en creuset	Ex situ sur poudre	In situ
<b>Fractions massiques des mélanges</b>	92 %m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8 %m laitier Masse du creuset 15,4 g	85 %m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15 %m laitier	
	Masse du laitier 1,3 g	60 %m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40 %m laitier	
		32 %m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 68 %m laitier	
<b>Températures des essais (°C)</b>	1650	1500 ; 1600 ; 1650	
<b>Caractérisation des produits de corrosion</b>	MEB/EDS	DRX à l'ambiante MEB/EDS	DRX en température

Les degrés d'avancement des réactions entre le réfractaire d'alumine et le laitier conduisent à des compositions théoriquement différentes à l'équilibre thermodynamique (après réaction de corrosion). Le Tableau 2-3 référence ces compositions.

Tableau 2-3. Nature des phases et composition à l'équilibre thermodynamique

Fractions massiques des mélanges (en %m)	Températures des essais (°C)	Nature des phases et composition à l'équilibre thermodynamique (en %m)
92 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 8 laitier binaire	1650	52,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 47,6 CA <sub>6</sub>
85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15 laitier binaire	1500	89,3 CA <sub>6</sub> + 10,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1600	
	1650	
60 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 40 laitier binaire	1500	88,1 CA <sub>2</sub> + 11,9 CA <sub>6</sub>
	1600	
	1650	
32 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 68 laitier binaire	1500	89,3 CA + 10,7 CA <sub>2</sub>
	1600	90,3 laitier + 9,7 CA
	1650	100 laitier
92 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 8 laitier ternaire	1650	4,2 laitier + 63,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 32,1 CA <sub>6</sub>
85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 15 laitier ternaire	1500	5,1 laitier + 64,5 CA <sub>6</sub> + 30,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1600	6,6 laitier + 62,3 CA <sub>6</sub> + 31,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	1650	7,9 laitier + 60,1 CA <sub>6</sub> + 32,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
60 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 40 laitier ternaire	1500	16,1 laitier + 47,8 CA <sub>2</sub> + 36,1 CA <sub>6</sub>
	1600	24,1 laitier + 42,2 CA <sub>2</sub> + 33,7 CA <sub>6</sub>
	1650	36,0 laitier + 33,1 CA <sub>2</sub> + 30,9 CA <sub>6</sub>
32 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 68 laitier ternaire	1500	31,0 Melilite + 47,2 CA <sub>2</sub> + 21,8 CA
	1600	78,3 laitier + 21,7 CA <sub>2</sub>
	1650	100 laitier

### 2.2.1 Présentation des essais de corrosion ex situ

La Figure 2-8 et la Figure 2-9 schématisent respectivement les protocoles expérimentaux utilisés sur grains et creusets d'alumine.

Les échantillons (creuset d'alumine / laitier ou mélange de poudre d'alumine / laitier) sont directement introduits dans le four (Nabertherm LHT0417) à la température de corrosion. L'objectif est de limiter des réactions de corrosion se produisant à une température inférieure à celle de l'expérience. Des essais préliminaires montrent que le laitier fond en moins de 5 minutes et que l'équilibre thermique est rapidement obtenu.

Les échantillons sont maintenus à la température de corrosion pendant des temps variables, puis extraits du four et trempés à l'eau pour permettre un refroidissement rapide, évitant ainsi toute réaction pendant ce refroidissement.

Les échantillons corrodés sont ensuite caractérisés :

- Les mélanges grains d'alumine / laitier sont broyés. Les poudres sont analysées par diffraction des rayons X ;
- Les creusets d'alumine sont découpés. Des surfaces polies sont préparées et observées par microscopie électronique à balayage.

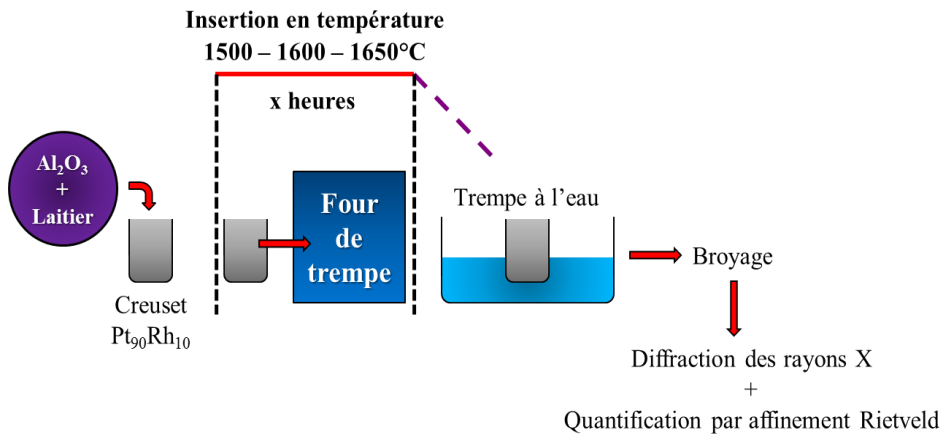


Figure 2-8. Protocole expérimental de corrosion d'une alumine granulaire par un laitier

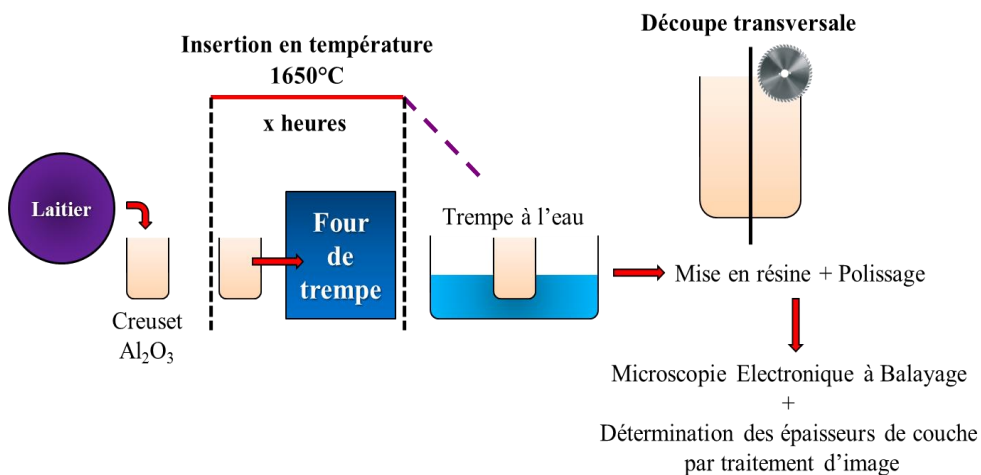


Figure 2-9. Protocole expérimental de corrosion d'un creuset d'alumine dense par un laitier

### 2.2.2 Présentation des essais de corrosion « in situ » sur mélange grains d'alumine / laitier

Les mélanges de poudre constitués de grains d'alumine / laitier sont placés dans un diffractomètre à haute température associé à un four (chambre thermique HTK 16N de la société Anton Paar). La Figure 2-10 montre le montage expérimental constitué de la source X, du four et du détecteur.

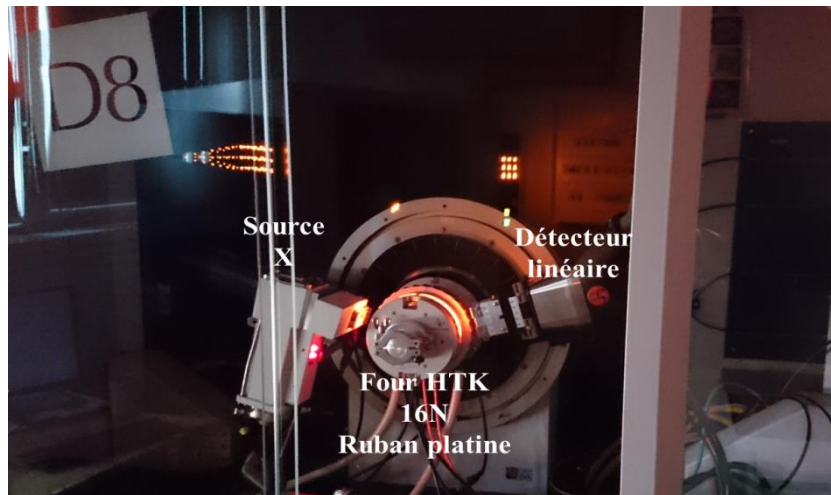


Figure 2-10. Montage expérimental pour les essais in situ  
Diffractomètre D8 Advance Bruker (détecteur Vantec-1) associé à une  
chambre thermique HTK 16N de la société Anton Paar

La chambre thermique HTK 16N est constituée d'un ruban en platine sur lequel est déposée la poudre (~ 0,05 g) constituée du mélange alumine / laitier (Figure 2-11). Ce ruban a une cavité permettant de limiter les débordements de la phase liquide après la fusion.



Figure 2-11. Échantillon corrodé à 1600 °C sur le ruban de platine

Pour éviter les pertes de matière lors du remplissage de la cavité et utiliser les mêmes quantités de réactifs déposés à chaque essai, les préparations ont été faites dans de l'éthanol pour obtenir une pâte à étaler sur le ruban.

Cette préparation permet :

- De limiter les orientations préférentielles des grains ;
- De remplir la cavité d'une manière homogène.

Les essais de diffraction X en température ont été réalisés avec deux configurations géométriques nécessitant deux appareils de diffraction X différents :

- La configuration en géométrie Bragg-Brentano : diffractomètre D8-Advance (société Bruker AXS) ;
- La configuration en géométrie asymétrique : diffractomètre Equinox 3000 (société Inel).

Les détails concernant ces configurations, notamment leurs avantages et limites sont détaillés au paragraphe 2.3.2.2 de ce chapitre.



A titre d'exemple, la Figure 2-12 présente le protocole expérimental appliqué pour la géométrie Bragg-Brentano en température. La température de consigne (1500 ou 1600 °C) a été atteinte à la vitesse maximale de montée du four pour éviter les réactions solide / solide, soit à 5 °C/s. Les diffractogrammes sont enregistrés toutes les 4 secondes dans la gamme angulaire 30° - 40°. Un palier de 15 minutes en température a été choisi. Le refroidissement a été effectué à la vitesse maximale de 5 °C/s.

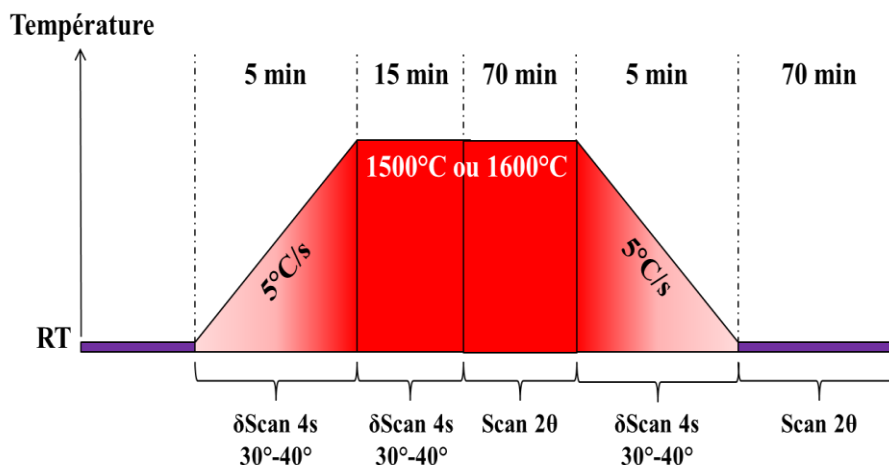


Figure 2-12. Protocole expérimental de corrosion in situ  
Corrosion d'une alumine granulaire en géométrie Bragg-Brentano

### 2.3 Méthodes de caractérisation des produits de corrosion

Deux techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser et quantifier les produits de corrosion après l'interaction entre le laitier liquide et le réfractaire solide : la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X.

#### 2.3.1 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la corrosion des grains d'alumine et de l'alumine dense par le laitier (test en auto-creuset). Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un microscope Philips XL 40 ESEM (analyses EDX faites avec le logiciel Inca).

Le creuset a été découpé. Les échantillons corrodés ont été enrobés dans une résine et polis selon les techniques céramographiques habituelles.

Les épaisseurs des couches des aluminates de calcium précipités à la surface de l'alumine dense sont déterminées par un traitement d'image effectué avec le logiciel « image J ». A titre d'illustration, la Figure 2-13 montre les couches d'hexa-aluminate de calcium et de di-aluminate de calcium précipitées au cours de la corrosion d'un creuset d'alumine par un laitier alumine-chaux-silice (45 %m  $Al_2O_3$  – 45 %m CaO – 10 %m  $SiO_2$ ) à 1650 °C pendant 7 h.

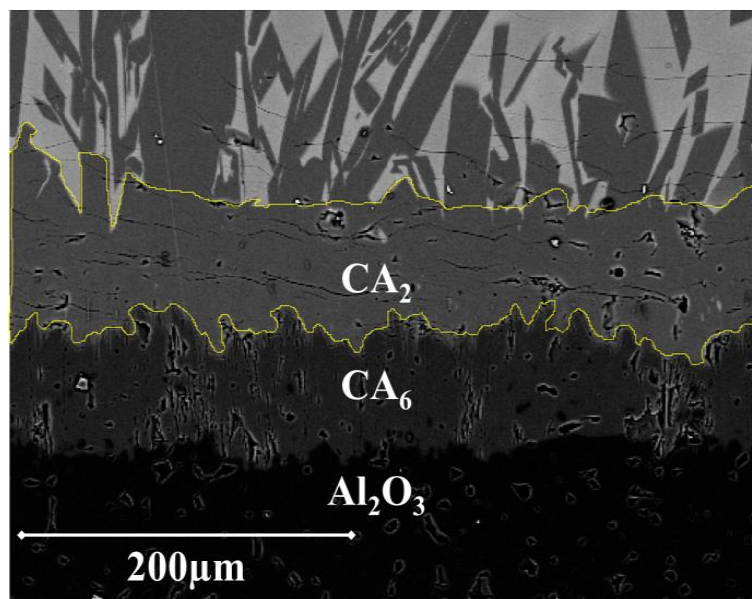


Figure 2-13. Micrographie d'un échantillon d'alumine dense corrodé par un laitier alumine-chaux-silice  
 Traitement à 1650 °C pendant 7h

### 2.3.2 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre, principale technique mise en œuvre pour caractériser les matériaux étudiés au cours de ce travail est détaillée dans ce paragraphe.

Après avoir rappelé brièvement le principe et présenté les différents montages expérimentaux employés, les aspects concernant l'exploitation qualitative et quantitative des données expérimentales seront abordés. Cette section permet de mieux appréhender les résultats obtenus à température ambiante et / ou à haute température durant cette étude. Notons que pour des mélanges dont la teneur en laitier est supérieure à 60 %m, la diffraction des rayons X en température n'est plus vraiment adaptée. En effet, pour de telles teneurs, la quantité de phase amorphe est à l'origine d'un bruit de fond important sur les diagrammes de diffraction notamment à bas angles, ce qui limite fortement leur exploitation quantitative.

#### 2.3.2.1 Principe

La diffraction est un phénomène d'interaction élastique cohérent (pas de changement de longueur d'onde) entre les photons X et les électrons du matériau (diffusion de Thomson). Lorsqu'un ensemble d'atomes, arrangés de manière périodique selon des plans cristallographiques, est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique, ces atomes émettent dans des directions privilégiées de l'espace, des ondes cohérentes avec l'onde incidente dues à la vibration des électrons soumis au champ électromagnétique. Ces ondes, généralement déphasées, interfèrent partiellement entre elles pour donner naissance à un rayonnement diffracté dont l'intensité varie avec la direction d'observation.

Pour une direction  $2\theta$  définie par l'angle fait entre la direction du rayon incident et la direction d'observation (Figure 2-14), l'amplitude totale de diffusion dans l'espace réciproque est la somme des  $N$  ondes émises par chaque atome constituant l'échantillon :

$$A(\vec{q}) = A_e(\vec{q}) \cdot F(\vec{q}) \quad (2-1)$$

- $A(\vec{q})$  : amplitude totale de diffusion ;
- $A_e(\vec{q})$  : amplitude de l'onde diffusée par un électron ;
- $F(\vec{q}) = \sum_{j=\text{atomes}} f_j \cdot e^{-i\vec{r}_j \cdot \vec{q}}$  : facteur de structure ;
- $f_j$  : facteur de diffusion atomique ;
- $\vec{r}_j$  : vecteur de position du  $j^{\text{ième}}$  atome ;
- $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_0$  : le vecteur  $\vec{q}$  désigne le vecteur de diffusion de norme  $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$  pour un angle  $2\theta$  entre les vecteurs d'onde incident  $k_0$  et diffusé  $k_d$ . A chaque extrémité du vecteur est associé un point de l'espace réciproque.

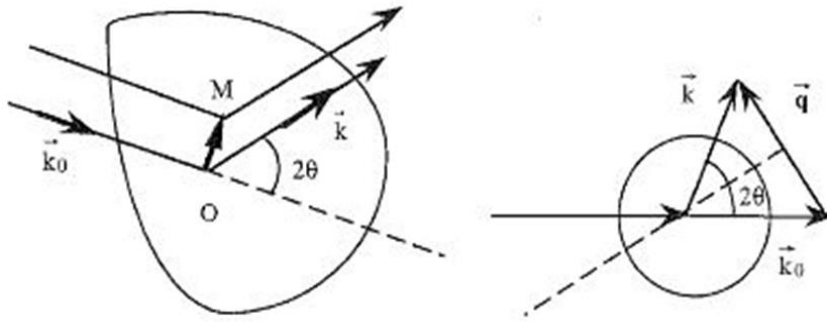


Figure 2-14. Principe de la diffraction

L'interférence est dite constructive lorsque la relation de Bragg ci-dessous est satisfaite :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2-2)$$

- $\lambda$  : longueur d'onde de la source de rayons X ;
- $\theta_{hkl}$  : position angulaire associée à la réflexion (hkl) ;
- $d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire dépendante des paramètres de maille.

L'intensité  $I(\vec{q})$  diffusée par l'échantillon dans la direction définie par le vecteur  $\vec{q}$  est donnée par le carré du module de l'amplitude  $A(\vec{q})$  :

$$I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 \quad (2-3)$$

L'analyse des figures de diffraction, c'est-à-dire l'analyse de la distribution spatiale de l'intensité diffractée, permet alors de caractériser la nanostructure du matériau étudié. Comme nous le verrons par la suite, il est alors possible, grâce à la position et à l'intensité de ces pics de diffraction, d'identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons et de quantifier leurs proportions à partir de différentes méthodes.

### 2.3.2.2 Conditions expérimentales

L'ensemble des diffractogrammes a été enregistré à température ambiante ou en température à l'aide de deux diffractomètres de laboratoire en mode réflexion. Dans le cas des caractérisations ex situ, les échantillons synthétisés ont été broyés pour obtenir une poudre suffisamment fine (grains de quelques dizaines de microns) afin d'être analysés par diffraction des rayons X.

#### Géométrie Bragg-Brentano (D8 Advance Bruker)

Le premier diffractomètre utilisé est un D8 Advance (Bruker AXS) fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano (Figure 2-15). Il est équipé d'un détecteur linéaire Vantec-1 permettant l'acquisition rapide d'un diffractogramme sur une large gamme angulaire en se déplaçant pas à pas dans un plan vertical à l'échantillon avec une faible divergence du faisceau ( $\sim 0,7^\circ$ ). Ce détecteur peut fonctionner en mode fixe (enregistrement d'une zone angulaire particulière) ou en mode couplé  $\theta$ - $\theta$ . Il permet une réduction du temps d'acquisition très importante tout en conservant la dynamique d'un scintillateur.

La source de rayons X provient d'une anticathode au cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 0,154$  nm), excitée sous une tension de 40 kV et un courant de 40 mA ( $P = 1600$  W). Le diffractomètre n'étant pas équipé d'un monochromateur avant, la radiation utilisée est le doublet  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre (ayant pour longueurs d'onde respectives 1,54060 Å et 1,54439 Å ; filtre  $K_{\beta}$ ).

Le traitement des diffractogrammes effectué à partir du logiciel Diffract<sup>plus</sup>Eva (Bruker AXS), permet par ajustement des pics, de déconvoluer ces deux contributions.

Pour les mesures à température ambiante, les diffractogrammes ont été enregistrés sur une gamme angulaire de  $12^\circ$  à  $125^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,024^\circ$  et un temps d'acquisition programmé de 1 s ou  $\frac{1}{2}$  s.

Les mesures in situ en température ont été réalisées jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$  avec une chambre en température HTK 16N de la société Anton Paar. Ce four autorise des montées en température très rapides de l'ordre de  $5^\circ\text{C/s}$  permettant d'éviter des réactions solide / solide entre le laitier et la céramique des échantillons. Ces derniers placés sur un ruban de platine sont entourés d'éléments résistifs en Kanthal répartis sur les parois du four afin d'obtenir une excellente homogénéité thermique.

La calibration de la température est effectuée par le suivi en température de la dilatation de l'alumine. Les données de diffraction ont été collectées en mode réflexion, avec un pas angulaire de  $0,024^\circ$  dans une fenêtre angulaire fixe comprise entre  $30^\circ$  -  $40^\circ$  en utilisant un temps de comptage de 4 s par diffractogramme.

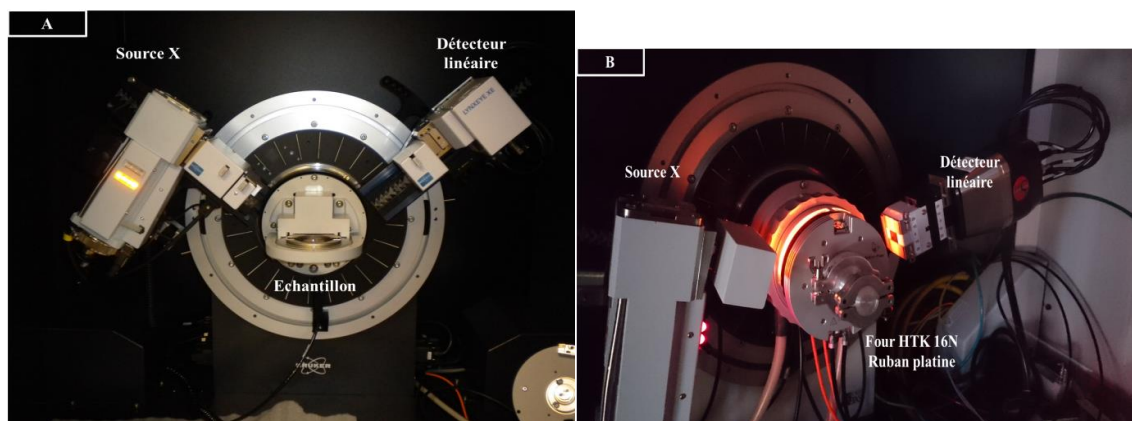


Figure 2-15. Diffractomètre D8 Advance Bruker en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$

A) Température ambiante ; détecteur linéaire Lynxeye XE

B) Haute température ; détecteur linéaire Vantec-1 ; chambre thermique HTK 16N

### Géométrie asymétrique (Equinox 3000 Inel)

Pour acquérir des diffractogrammes in situ en température sur une plus large gamme angulaire, ce four a également été monté à incidence fixe (angle  $\omega$  fixe) sur un diffractomètre Equinox 3000 (Inel) équipé d'un détecteur à gaz (85 % Ar + 15 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) courbe à localisation CPS120 [Evain 1993] [Nicola 2001]. Ce détecteur est constitué d'une anode courbée sous forme de bande métallique et d'une cathode réalisée par un assemblage de 198 bandelettes de cuivre de 2 mm de large espacées de 2,54 mm. La différence de potentiel anode / cathode est estimée à 9,5 kV [Masson 1998].

Grâce à un montage en géométrie asymétrique (Figure 2-16) [Masson 1998], permettant de travailler à un angle d'incidence fixe ( $\sim 15^\circ$  dans notre cas), ce détecteur donne en quelques secondes un diffractogramme de bonne qualité (bon rapport signal / bruit) sur une gamme allant de  $20^\circ$  à  $120^\circ$  pour les expériences effectuées [Pillière 2010]. Le cliché de diffraction n'est pas obtenu pas à pas mais par cumul au cours du temps des rayons X diffractés par la poudre analysée, sur toute la gamme angulaire. Lors des mesures in situ en température, le temps de comptage a été fixé à 5 secondes par scan, afin de suivre les cinétiques rapides de réaction lors de la corrosion du réfractaire par les laitiers.

Le diffractomètre est constitué d'une source de rayons X munie d'une anticathode de cuivre et d'un miroir parabolique permettant de conserver uniquement les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre dans le faisceau incident. Ce dernier est ensuite mis en forme par un système de collimation par fentes croisées et ajustables. Ce système permet d'avoir un faisceau avec une ouverture de 400  $\mu\text{m}$ , parallèle dans la direction équatoriale et avec une faible divergence ( $\sim 0,8^\circ$ ) dans la direction axiale. Le système peut également être optimisé en remplaçant le miroir parabolique par un miroir elliptique, augmentant ainsi le flux d'un facteur 4.

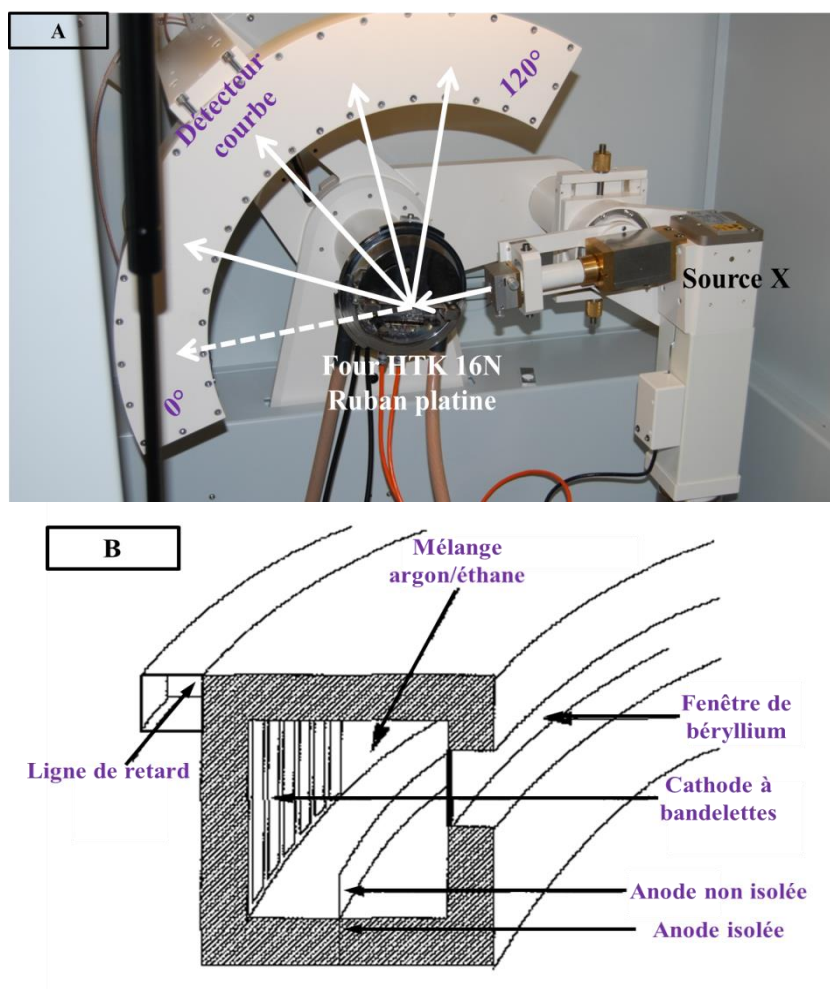


Figure 2-16. Diffractomètre Equinox 3000 de la société Inel  
 A) Diffractomètre en géométrie asymétrique associé à un four Anton Paar HTK 16N  
 B) Coupe transversale du détecteur courbe CPS120

### Détermination de la fonction de résolution instrumentale

La quantification nécessite d'adapter la configuration expérimentale à l'étude et de connaître au mieux l'échantillon analysé. En effet, la largeur de raie d'une réflexion est la somme de la contribution instrumentale et de la contribution de l'échantillon. Or, la contribution instrumentale sur la largeur des réflexions peut être obtenue en affinant les paramètres d'un échantillon témoin pur [Pillière 2010].

Pour définir la contribution instrumentale sur la largeur des réflexions et ainsi contraindre les coefficients durant les affinements, nous avons utilisés deux poudres pures :  $Y_2O_3$  et  $LaB_6$ . La Figure 2-17 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la position angulaire pour une résolution instrumentale « aberrante » puis adaptée. La Figure 2-18 illustre la qualité de l'affinement.

Dans le premier cas, les figures de mérite (GoF pour Goodness of Fit et le Rwp) possèdent des valeurs élevées, ce qui est caractéristique d'un diagramme théorique inadapté au diagramme expérimental. Pour des coefficients adaptés, les figures de mérite sont améliorées et la résolution instrumentale peut être définie et fixée lors des affinements. Cette étape a été

effectuée afin d'intégrer et de contraindre les paramètres pour les quantifications effectuées avec le logiciel MAUD.

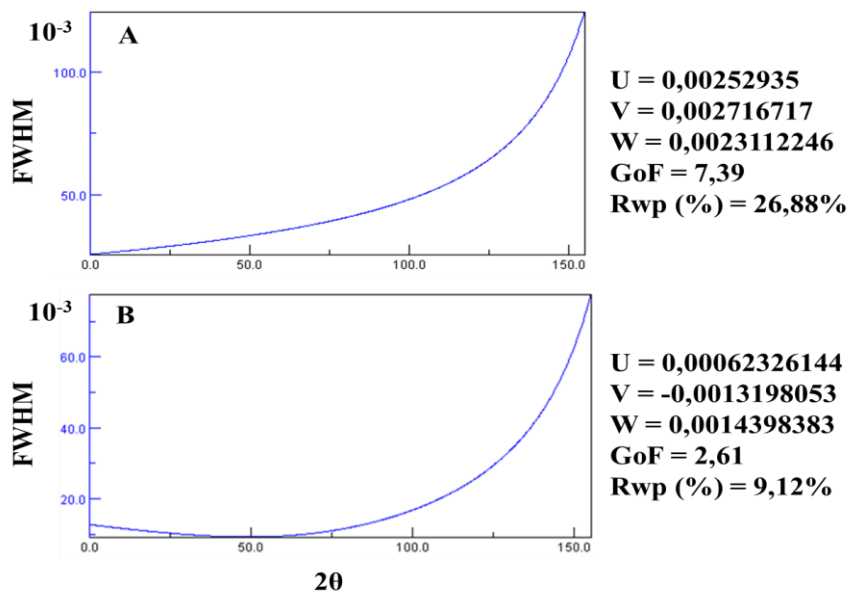


Figure 2-17. Représentation de l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la position angulaire  
 Loi de type Caglioti ; A : Coefficients « aberrants » ; B : Coefficients adaptés

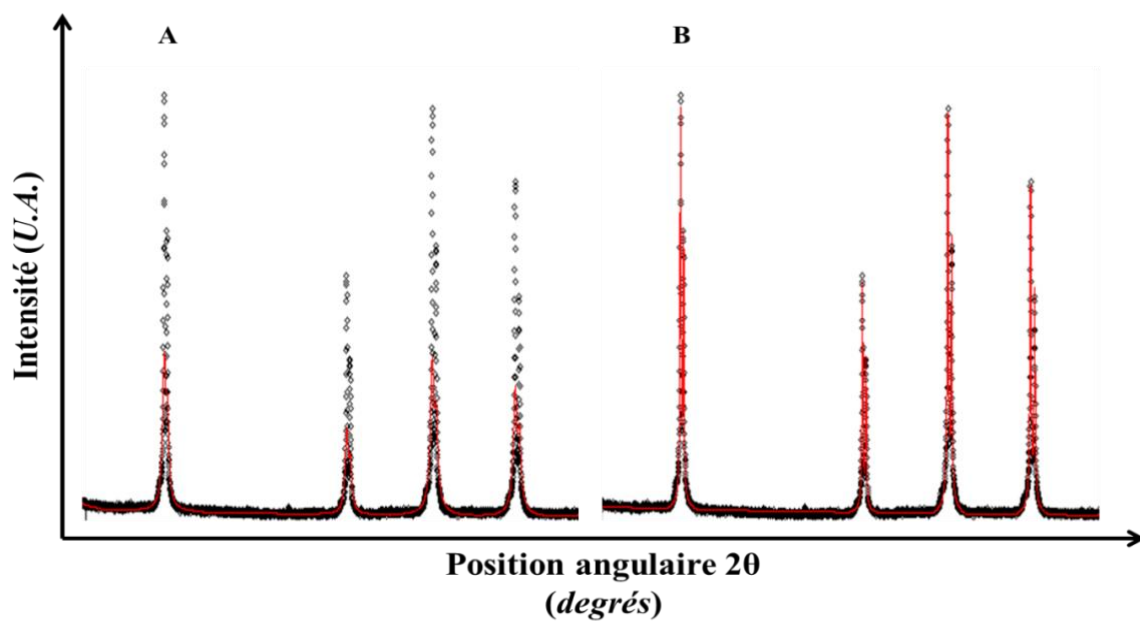


Figure 2-18. Influence des coefficients de Caglioti « U, V et W » sur la qualité d'un affinement  
 A – Coefficients « aberrants » ; B – Coefficients adaptés. Exemple d'une poudre de  $\text{LaB}_6$

Dans le cas d'une caractérisation en géométrie Bragg-Brentano, nous avons retenu comme coefficients à contraindre (poudre de LaB<sub>6</sub>) :

- U = 0,000623326144 ;
- V = -0,0013198053 ;
- W = 0,0014398383.

De la même manière, pour la géométrie asymétrique, nous avons retenu comme coefficients à contraindre (poudre d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :

- U = 0,21116182 ;
- V = -0,83441365 ;
- W = 0,9328607.

### Angle d'incidence et épaisseur du faisceau – Géométrie asymétrique

Pour déterminer les cinétiques de corrosion dès les premières secondes, il est nécessaire d'obtenir un diffractogramme où le bruit de fond est maîtrisé et où les réflexions possèdent des intensités correctes et des largeurs à mi-hauteur les plus faibles possibles. Dans cette optique, deux paramètres expérimentaux ont été optimisés : l'incidence du faisceau et son épaisseur.

La Figure 2-19 schématise l'interaction entre le faisceau incident et la surface éclairée de l'échantillon. On peut définir  $E_F$  comme étant l'épaisseur du faisceau parallèle et  $\Omega$  l'angle d'incidence. Ces deux paramètres gouvernent à la fois la résolution instrumentale et in fine la qualité de quantification par affinement Rietveld. En ce sens, les équations (2-4) et (2-5) représentent respectivement l'influence des deux paramètres sur la largeur du pic considéré et sur sa largeur à mi-hauteur :

$$L_{(2\theta)} = \frac{E_F \cdot \sin(2\theta - \Omega)}{\sin \Omega} \quad (2-4)$$

$$\sin \alpha = \frac{E_F \cdot \sin(2\theta - \Omega)}{2 \cdot R_D \cdot \sin \Omega} \quad (2-5)$$

- $L_{(2\theta)}$  : largeur du pic considéré ;
- $E_F$  : épaisseur du faisceau parallèle ;
- $\Omega$  : angle d'incidence ;
- $R_D$  : rayon du cercle de détection ;
- $\sin \alpha$  : composante de la largeur à mi-hauteur.



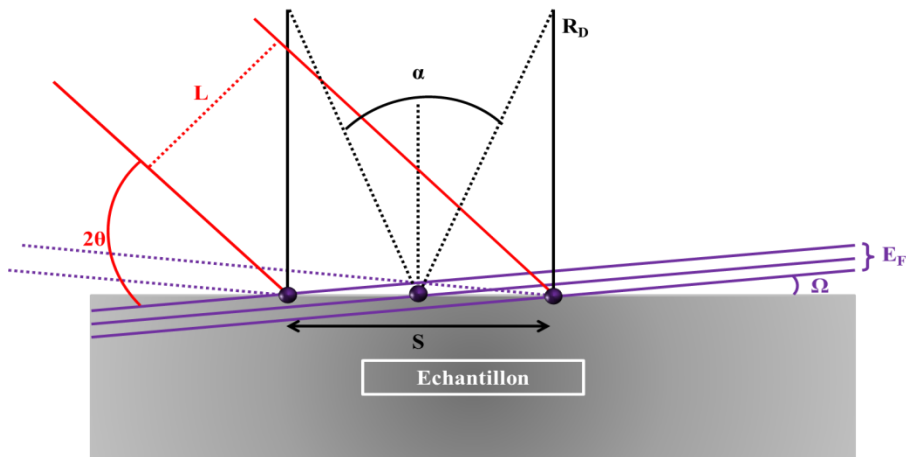


Figure 2-19. Représentation de la surface éclairée de l'échantillon  
Représentation fonction de l'angle d'incidence et de la taille du faisceau en géométrie asymétrique

Ainsi, plus l'angle d'incidence  $\Omega$  est faible, plus les pics sont larges dans les grands angles, ce qui limite la différenciation du bruit de fond. Théoriquement, l'augmentation adéquate de la taille du faisceau et de l'angle d'incidence permet d'éclairer davantage la surface de l'échantillon et d'augmenter le volume sondé. Expérimentalement, la Figure 2-20 présente l'influence de la variation des deux paramètres sur des essais de corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux à 8 minutes de traitement à 1600 °C. Le mélange est constitué à 15 %m en laitier et 85 %m en alumine et la zone d'ombre sur le diffractogramme à 100° en  $2\theta$  est liée au pontage du four (zone exclue dans les affinements).

- A : angle d'incidence à 7°, ouverture du faisceau à 100  $\mu\text{m}$  et temps de comptage de cinq secondes.  
Les intensités des réflexions sont faibles et la résolution dans les grands angles rend difficile la séparation des pics, du bruit fond. On peut supposer que l'augmentation de la surface éclairée impacte les intensités collectées ;
- B : angle d'incidence à 7°, ouverture du faisceau à 400  $\mu\text{m}$  et temps de comptage de cinq secondes.  
Les intensités sont deux fois plus élevées et les réflexions sont distinctes du bruit de fond aux grands angles. Néanmoins, les convolutions sont importantes (triplé à 65° en  $2\theta$ ). La résolution instrumentale est encore insuffisante ;
- C : angle d'incidence à 15°, ouverture du faisceau à 400  $\mu\text{m}$  et temps de comptage de cinq secondes.  
Les intensités des réflexions n'évoluent pas mais la résolution instrumentale est améliorée. Visuellement, une meilleure résolution au triplet à 65° en  $2\theta$  est observée.

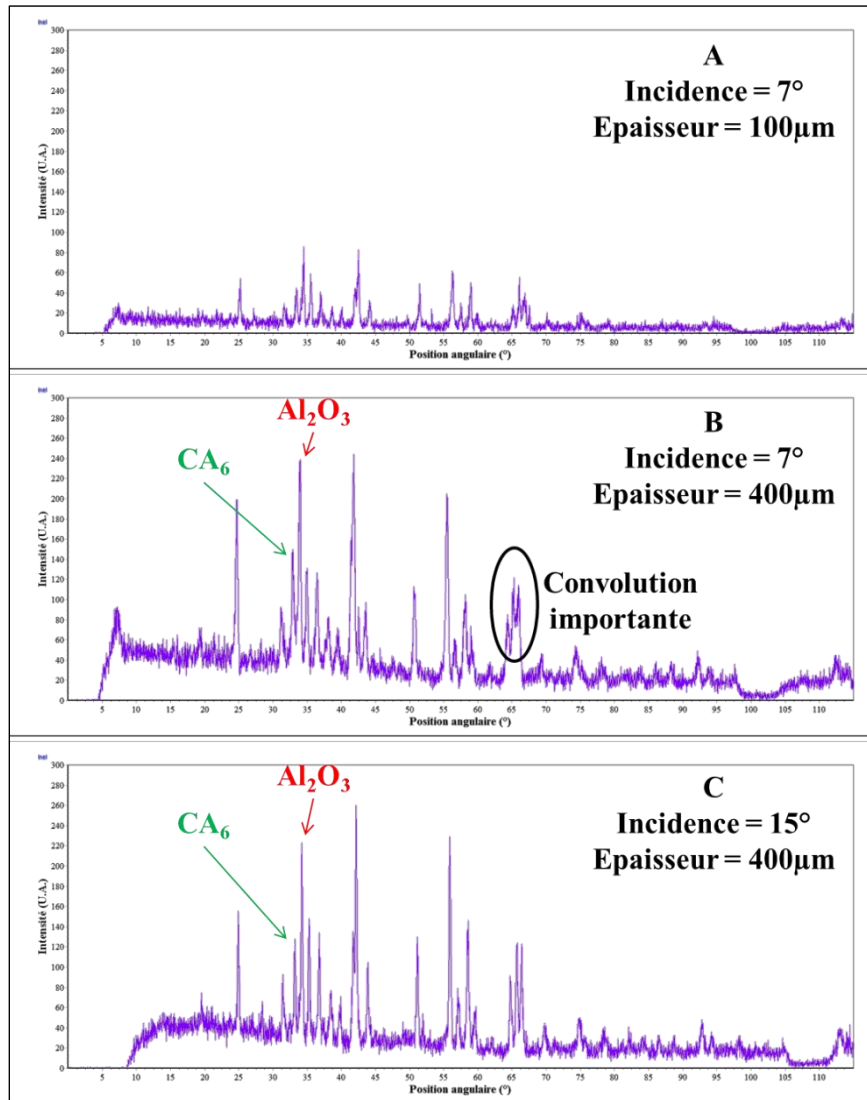


Figure 2-20. Détermination des paramètres  $E_F$  et  $\Omega$   
 Corrosion d'un réfractaire d'alumine granulaire par un laitier liquide alumine-chaux à 1600 °C

En travaillant sur les intensités intégrées par une fonction pseudo-Voigt des deux pics notifiés sur la figure ( $Al_2O_3$  en rouge et  $CA_6$  en vert) et en comparant les valeurs des largeurs à mi-hauteur (FWHM de l'anglais Full Width at Half Maximum), la résolution instrumentale améliorée en C est justifiée. Le Tableau 2-4 présente une nette diminution des largeurs à température ambiante et en température lorsque l'on augmente l'angle d'incidence.

Tableau 2-4. Comparaison des FWHM pour les cas B et C, à température ambiante et en température  
FWHM : Full Width at Half Maximum

Phases indexées	CA <sub>6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FWHM à 25 °C à 5 s – B (°)	/	0,363
FWHM à 25 °C à 5 s – C (°)	/	0,274
FWHM à 1600 °C à 8 min – B (°)	0,409	0,232
FWHM à 1600 °C à 8 min – C (°)	0,255	0,212

Toutes les expériences en température avec la géométrie asymétrique ont été effectuées avec un angle d'incidence de 15°, une ouverture du faisceau à 400 µm et un temps de comptage de 5 secondes. Ces paramètres permettent d'obtenir des diffractogrammes adéquats à une quantification par affinement de profil Rietveld en température.

### 2.3.2.3 Analyse qualitative des résultats

Quelle que soit la géométrie du montage de diffraction et le type de détecteur utilisé, les diagrammes de diffraction obtenus sont constitués de pics de diffraction répartis sur l'ensemble de la gamme angulaire mesurée. Ces raies de diffraction correspondent à des familles de plans cristallographiques qui diffractent les rayons X dans une direction  $2\theta$ . Ces plans sont caractérisés par une distance inter-réticulaire ( $d_i$ ) directement liée au paramètre de maille d'une phase cristalline donnée. L'intensité relative de ces raies de réflexion ( $I_i$ ) est quant à elle directement influencée par la nature et la position des atomes dans cette maille.

Après traitement des données brutes, c'est-à-dire soustraction du bruit de fond et suppression de la raie  $K_{\alpha 2}$ , l'identification de la phase, ou des phases cristallines présentes dans le matériau étudié, se fait par comparaison de la liste des couples ( $d_i$ ,  $I_i$ ). La comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives obtenues pour chaque raie à partir du diagramme expérimental est faite avec un fichier qui contient cette liste pour chaque phase répertoriée dans une base de données contenant des modèles de référence.

A chaque phase connue, on associe une fiche JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) fournie par l'organisme ICDD (International Center for Diffraction Data), qui constitue une sorte de carte d'identité de cette phase. Dans notre cas, l'analyse qualitative des phases produites par la corrosion de l'alumine par des laitiers alumine-chaux-silice liquides a été effectuée à l'aide des logiciels Diffrac<sup>tp</sup>uS Eva (Bruker AXS) et Match ! (Crystal Impact). Quels que soient les échantillons, nous avons identifié 5 phases principales dont les proportions variaient selon les conditions de température et de vitesse (Tableau 2-5).

Tableau 2-5. Phases cristallines observées lors de notre étude

Phases cristallines	N° Fiche JCPDS
50 %mol. CaO – 50 %mol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CA	01-077-3822
33 %mol. CaO – 67 %mol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CA <sub>2</sub>	01-072-0767
14 %mol. CaO – 86 %mol. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CA <sub>6</sub>	01-076-0665
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	01-070-5679
SiO <sub>2</sub>	00-046-1045

#### 2.3.2.4 Analyse quantitative des résultats

Connaissant la nature des phases cristallines qui constitue le matériau étudié, on peut alors déterminer la quantité volumique de chacune des phases présentes à partir de l'intensité intégrée des raies de chaque phase. Ceci suppose de pouvoir déterminer de façon très précise ces intensités en prenant quelques précautions au niveau de la qualité de mesure et de la préparation des échantillons.

#### Protocoles expérimentaux

Dans le cas d'une géométrie Bragg-Brentano en mode couplé  $\theta$ - $\theta$  par exemple, l'irradiation par un faisceau monochromatique de rayons X permet une analyse de l'échantillon sur une épaisseur de quelques micromètres ou dizaines de micromètres. De plus, seuls les plans parallèles à la surface sont détectés.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin où les grains sont a priori orientés au hasard, on retrouve statistiquement tous les plans comme pour un diagramme de poudre. Cependant, des effets d'orientations préférentielles de certains plans avec la surface peuvent être à l'origine de la disparition ou de la diminution de l'intensité de certaines raies.

Pour un échantillon polyphasé, il est nécessaire de tenir compte de l'influence de la micro-absorption liée à la taille des grains des différentes phases. Cet effet est d'autant plus important que les propriétés d'absorption, et donc les numéros atomiques des constituants de chacune des phases présentes, sont très éloignés.

Nous avons reporté dans le Tableau 2-6, les coefficients d'absorption linéaire des principales phases rencontrées dans nos échantillons. Une solution souvent utilisée pour évaluer l'absorption moyenne de la matrice sur la phase à doser consiste à introduire dans l'échantillon à analyser, une proportion connue d'une phase cristalline non présente dans l'échantillon initial. La principale difficulté de cette méthode, dite du dosage par un « étalon interne », consiste à trouver l'étalon adapté. Ce dernier doit posséder un coefficient d'absorption proche de celui des autres phases et avoir des raies de diffraction distinctes des autres composés. D'autre part, cette méthode est difficilement applicable pour des mesures de diffraction en température.

Tableau 2-6. Coefficients d'absorption linéaire des phases présentes dans les échantillons étudiés

Composés	SiO <sub>2</sub>	CA	CA <sub>2</sub>	CA <sub>6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Coefficients d'absorption linéaire (cm <sup>-1</sup> )	88,9	180,1	142,8	142,7	120,6

Pour réaliser un dosage quantitatif de qualité, il faut avant tout opérer les mesures dans les mêmes conditions instrumentales (dimension du faisceau, largeur des fentes, distances échantillon-détecteur, échantillon-source...) et soigner la préparation des échantillons. Compte tenu des difficultés présentées dans le paragraphe précédent, il est impératif que l'échantillon analysé comporte un très grand nombre de cristaux micrométriques (< 10 µm) orientés aléatoirement et répartis de façon homogène au sein de l'échantillon.

Dans le cas des mesures à l'ambiante, les échantillons ont été au préalable broyés finement pendant 60 minutes dans un excès d'éthanol puis introduits dans un porte-échantillon (identique pour chaque analyse) en veillant à obtenir une surface plane et homogène lors de la préparation. Pour accroître le nombre de cristaux diffractant, une rotation continue du porte-échantillon autour de la normale à la surface a été maintenue durant toute l'acquisition.

Pour les mesures in situ en température, les échantillons ont été placés sur un ruban en platine muni d'une cavité permettant de limiter les débordements de la phase liquide après la fusion. Les quantités des échantillons analysés sont beaucoup plus faibles que pour les mesures à température ambiante (~ 0,05 g au lieu de 2 g). Pour éviter les pertes de matière lors du remplissage de la cavité et s'assurer de déposer la même quantité de matière à chaque essai, les préparations ont été faites dans de l'éthanol. L'objectif est d'obtenir une pâte que nous avons ensuite étalée sur le ruban de platine de façon homogène pour recouvrir complètement le platine dans la zone irradiée par le faisceau de rayons X afin de minimiser les réflexions dues au platine.

### **Extraction globale de l'intensité intégrée par la Méthode Rietveld**

Pour extraire les intensités intégrées et réaliser le dosage des phases présentes dans nos échantillons, nous avons utilisé une méthode d'analyse globale du diagramme de diffraction. Cette méthode d'affinement de profil des raies établie par Rietveld [Rietveld 1969] [Hill 1987] [Bish 1988] [Hill 1992] consiste à corréliser les variations de la position des raies avec celles de leur intensité. Cette méthode repose sur la comparaison entre le diagramme expérimental et un diagramme théorique calculé à partir d'un modèle structural (équation (2-6)).

A chaque position  $2\theta_i$ , l'intensité calculée est liée à la somme de l'intensité du bruit de fond et des contributions de tous les pics qui se superposent en cette position. La première somme représente l'ensemble des phases cristallines de l'échantillon et la seconde toutes les réflexions voisines contribuant au pas angulaire  $2\theta_i$ .

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\varphi=1}^N S_{\varphi} \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\varphi k} \cdot L_{p\varphi k} \cdot O_{\varphi k} \cdot A_{\varphi k} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Omega_{i\varphi k} \quad (2-6)$$

- $y_{ci}$  : intensité calculée à la position  $2\theta_i$  ;
- $y_{bi}$  : intensité du bruit de fond à la position angulaire  $2\theta_i$  ;
- $S_{\varphi}$  : facteur d'échelle de la phase  $\varphi$  ;
- $j_{\varphi k}$  : facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion ;
- $L_{p\varphi k}$  : facteur de Lorentz-polarisation ;
- $O_{\varphi k}$  : facteur de correction lié à l'orientation préférentielle ;
- $A_{\varphi k}$  : correction liée à l'absorption et la micro-absorption ;
- $F_{hkl}$  : facteur de structure prenant en compte les déplacements atomiques ;
- $\Omega_{i\varphi k}$  : fonction de profil des réflexions.

Les différents paramètres de la courbe théorique sont ajustés par la méthode des moindres carrés en minimisant l'écart entre les courbes calculées et expérimentales donné par la fonction résidu :

$$M = \sum_i w_i \cdot (y_i - y_{ci})^2 \quad (2-7)$$

- $w_i$  : poids associé à l'intensité mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas de mesure ;
- $y_i$  : intensité mesurée à l'angle  $2\theta_i$  ;
- $y_{ci}$  : intensité calculée à l'angle  $2\theta_i$ .

La quantité de matière irradiée de l'échantillon étant proportionnelle à l'intensité diffractée, il est alors aisé d'établir la relation entre la fraction massique d'une phase  $\varphi$  et le facteur d'échelle  $S_{\varphi}$  (équation (2-8)) où :

$$S_{\varphi} = C \cdot \frac{V_{\varphi}}{\mu \cdot V_c^2} \quad (2-8)$$

$$S_{\varphi} = C \cdot \frac{1}{\mu/\rho} \cdot \frac{w_{\varphi}}{\rho \cdot V_c^2} \quad (2-9)$$

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{\varphi=1}^N \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\varphi} \cdot w_{\varphi} \quad (2-10)$$

- Le facteur d'échelle est défini par le rapport entre le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  de l'échantillon et la fraction volumique de la phase considérée  $V_{\varphi}$  ;
- Le coefficient  $C$  regroupe les constantes expérimentales communes à l'ensemble des phases de l'échantillon ;
- Le ratio  $\mu/\rho$  étant défini par l'équation (2-10).

Plusieurs facteurs de reliabilité sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle [Hill 1990] [Andreev 1994] [Jansen 1994]. Les facteurs couramment utilisés sont le résidu du profil  $R_p$  (équation

(2-11)), le résidu pondéré du profil  $R_{wp}$  (équation (2-12)) et le résidu de Bragg  $R_{bragg}$  (équation (2-13)) :

$$R_p = 100 * \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (2-11)$$

$$R_{wp} = 100 * \left( \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i \cdot y_i^2} \right)^{1/2} \quad (2-12)$$

$$R_{bragg} = 100 * \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k} \quad (2-13)$$

- $I_k$  : intensité expérimentale ;
- $I_k^{calc}$  : intensité intégrée calculée pour chaque réflexion  $k$  au moyen de la fonction de profil normalisée.

$R_{Bragg}$  constitue un bon critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. En revanche, la valeur de  $R_{wp}$  qui tend à être dominée par la précision de la fonction de profil servant à décrire la forme des pics, est relativement peu sensible aux paramètres structuraux et au pas de mesure. Quoi qu'il en soit, ces facteurs doivent tendre vers zéro lorsque le diagramme expérimental se superpose au diagramme expérimental.

Or, expérimentalement, il n'est pas possible d'obtenir une superposition totale et nous considérerons qu'un  $R_{wp}$  inférieur à 12 % est acceptable, principalement pour les affinements réalisés sur des échantillons contenant 5 phases ou des diagrammes obtenus en température. Parmi les autres mesures de la qualité de l'affinement, on peut également mentionner le « goodness of fit » (équation (2-14)) et réécrire le  $R_{wp}$  selon l'équation (2-15) :

$$\sqrt{\chi^2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (2-14)$$

$$R_{wp} = 100 * \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum w_i \cdot y_i^2}} \quad (2-15)$$

Où  $N$  et  $P$  sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés, et  $C$  le nombre de contraintes, s'il y en a. Le paramètre  $\chi^2$  devrait en principe tendre vers 1 pour un affinement réussi ; dans la pratique, on obtient des valeurs beaucoup plus élevées. Pour notre étude, nous considérerons qu'une valeur comprise entre 1,5 et 3 est acceptable.

### 2.3.2.5 Stratégie d'affinement

Dans cette étude, trois types de quantification ont été effectués à l'aide des logiciels TOPAS (Bruker) et Maud [Lutterotti 1990] [Lutterotti 2003] selon la voie de traitement et les spécificités des diffractomètres utilisés :

- Expérience ex situ par un affinement de profil Rietveld (avec et sans étalon interne) ;
- Expérience in situ par un affinement de profil Rietveld à 1500 et 1600 °C (géométrie asymétrique) ;
- Expérience in situ par une quantification de l'intensité intégrée ajustée, à 1500 et 1600 °C (géométrie Bragg-Brentano).

#### Mesures à température ambiante.

Cette méthode d'affinement de profil Rietveld nécessite de connaître la structure des phases constituant l'échantillon. Par ailleurs, le nombre de paramètres à affiner peut-être très élevé. La stratégie d'affinement doit donc être définie avec soin.

Le Tableau 2-7 regroupe les différentes classes de paramètres ajustés qu'il faut prendre en compte lors de l'affinement. Ces paramètres dépendent à la fois de l'instrument utilisé et de l'échantillon lui-même.

Tableau 2-7. Paramètres ajustés au cours d'un affinement Rietveld [McCusker 1999]

<b>Classes de paramètres Rietveld</b>	<b>Paramètres à affiner</b>
Paramètres d'enregistrement	Bruit de fond Décalage de zéro
Paramètres de profil de raies	Facteur d'échelle Forme de raies
Paramètres influençant la largeur de raie	Fonction instrumentale (paramètres de Caglioti U, V et W [Caglioti 1958]) Taille des cristallites (X et Y [Alexander 1954] [De Wolff 1959]) Asymétrie des raies Texture ; Micro-absorption
Paramètres liés au réseau de chaque phase	Paramètres de maille
Paramètres structuraux lié au motif atomique pour chaque phase	Positions atomiques Taux d'occupation des sites Facteurs d'agitation thermique

Dans le cadre de mesures réalisées à température ambiante, la stratégie d'affinement choisie est la suivante. Tous les paramètres liés à l'instrument ont été déterminés au préalable à partir de la mesure d'un échantillon de référence (LaB<sub>6</sub> ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La fonction instrumentale ainsi



obtenue est ensuite injectée dans le modèle et sera « figée » au cours des affinements. Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon étant connues, les paramètres liés au réseau et au motif atomique de chaque phase sont également fixés dans un premier temps ainsi que les facteurs d'agitation thermique. Pour des mesures à température ambiante sur des composés oxydes, on prend généralement une valeur de 1 pour l'oxygène et 0,6 pour les cations. Si l'échantillon analysé est préparé correctement, le décalage de zéro est fixé à 0.

La première étape de l'affinement consiste à modéliser le bruit de fond à l'aide d'un polynôme de type Legendre ou Chebyshev puis à ajuster ensuite le facteur d'échelle et éventuellement le décalage de l'origine en  $2\theta$ . Une fois que l'intensité des pics est correcte, il faut ajuster la position des pics en relâchant successivement les paramètres de maille de chaque phase. Pour améliorer l'affinement, il est possible d'affiner les paramètres liés à la taille des cristallites et aux micro-contraintes ainsi qu'à l'asymétrie des raies. Ces derniers paramètres doivent néanmoins être manipulés avec précaution et nécessitent de bien connaître les échantillons analysés. On peut ensuite relâcher les paramètres liés au motif atomique de chaque phase (position des atomes, facteur d'agitation thermique, taux d'occupation des sites). Dans le cas de notre étude, nous avons dû tenir compte d'une orientation préférentielle apparente, notamment pour la phase cristalline  $CA_6$  dans les directions (004), (006), (103) et (107) en appliquant une correction de type March-Dollase [Dollase 1986]. Notons que la variation en intensité des réflexions peut-être également due à une modification des proportions cationiques et anioniques dans la maille cristalline.

### Mesures in situ en température

Pour les mesures in situ en température, outre les dilatations des paramètres de maille et les variations des facteurs d'agitation thermique pour chaque phase, de nouvelles contraintes doivent être prises en compte telles que la variation de la hauteur et une déformation dans le plan horizontal du ruban.

Afin d'appréhender l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la température, des expériences complémentaires sur un échantillon d'alumine pure (CT3000SG de la société Almatix) ont été réalisées. La Figure 2-21 présente l'évolution de la position angulaire de la réflexion (104) en fonction du temps, au cours du cycle thermique. L'échantillon a été chauffé jusqu'à 1000 °C en suivant une rampe en température de 1 °C/s, stabilisé pendant 2 minutes à cette température, avant d'être refroidi en conservant la même rampe. On observe qu'à 25 °C, la position du pic de Bragg en  $2\theta$  est stable à 35,265° puis diminue de façon linéaire jusqu'à 1000 °C pour atteindre la valeur de 35,055° avant d'augmenter de façon monotone pendant le refroidissement jusqu'à 35,305°.

Le coefficient de dilatation de l'alumine peut être estimé à  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (coefficient déterminé entre 600 °C et 1000 °C). Ces valeurs sont à comparer à celles définies par de Faoite et al. où les auteurs ont trouvé un coefficient de  $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à 1000 °C et ont montré que le coefficient de dilatation était linéaire à partir de 600 °C [de Faoite 2012].

Avec le traitement en température, les défauts de l'alumine sont éliminés, ce qui permet d'améliorer la largeur à mi-hauteur des réflexions et ainsi la position angulaire. La détermination des distances inter-réticulaires devient alors plus précise. L'erreur sur la mesure est alors principalement liée à la résolution instrumentale et au temps d'acquisition des diffractogrammes (5 secondes). Les valeurs des coefficients de dilatation ont été déterminées sur plusieurs réflexions de différentes familles de plan.

De plus, la température de fusion du laitier lors des expériences est similaire à la température théorique. La température expérimentale est donc considérée identique à la température de consigne.

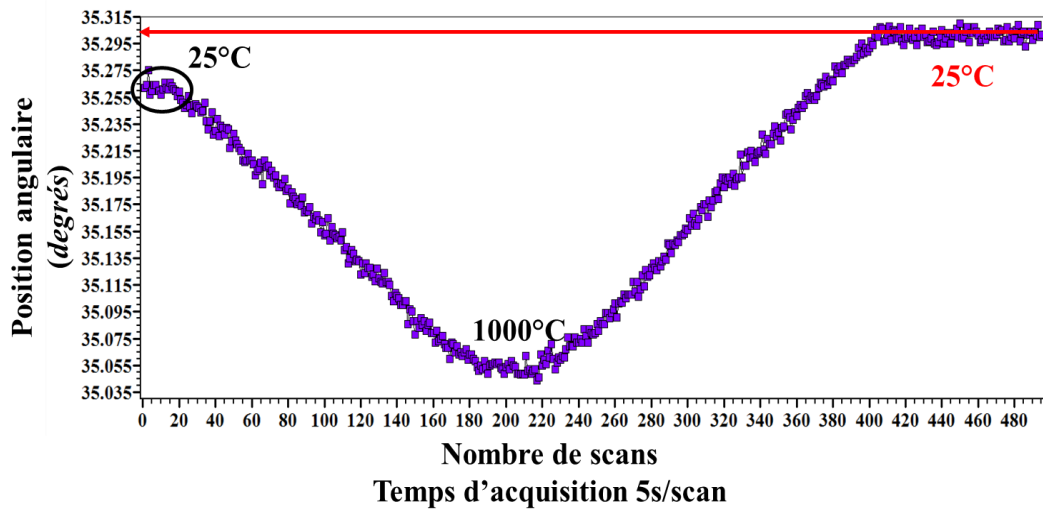


Figure 2-21. Position angulaire du pic (104) de la phase  $Al_2O_3$  en fonction de la température  
Cycle thermique allant de 25 °C à 1000 °C avec une rampe de 1 °C/s suivi d'un refroidissement dans les mêmes conditions

L'écart de +0,04° (+ 0,1 %) par rapport à sa position initiale est vraisemblablement lié à l'amélioration de la cristallinité de l'alumine due à l'accroissement de la taille des cristallites au cours du traitement thermique comme le montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM - Figure 2-22) et celle de l'intensité diffractée (Figure 2-23). Dans les deux cas, on observe deux populations : avant et après traitement thermique.

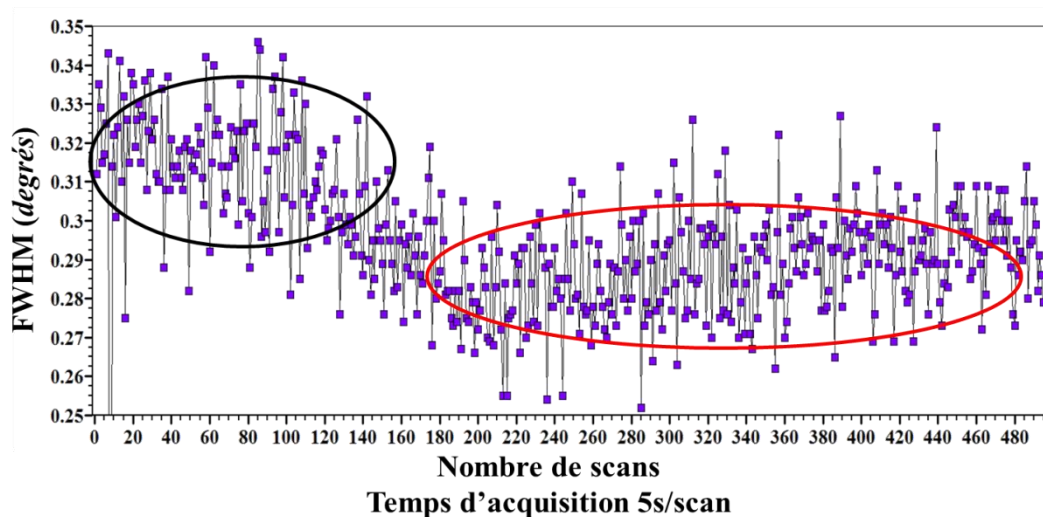


Figure 2-22. Largeur à mi-hauteur du pic (104) de la phase  $Al_2O_3$  en fonction de la température  
Le cycle thermique est indiqué à la Figure 2-21 ; FWHM : Full Width at High Maximum

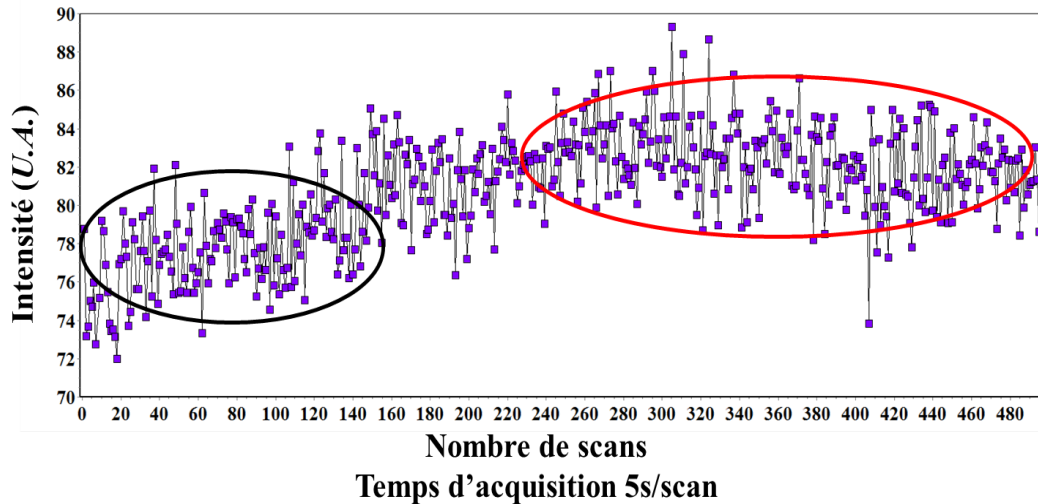


Figure 2-23. Intensité du pic (104) de la phase de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température  
Le cycle thermique est indiqué à la Figure 2-21

A partir de ces données enregistrées, le facteur d'agitation thermique isotrope  $B_{iso}$  moyen (cations et anions) a été déterminé pour chaque température. La qualité de la mesure ne permettant pas une identification précise (statistique faible en géométrie asymétrique), on admettra que  $B_{iso}[\text{Al}^{3+}] = B_{iso}[\text{O}^{2-}]$ . La Figure 2-24 présente l'évolution de ce paramètre en fonction de la température. On constate qu'il augmente légèrement de 1,25 à 1,90 sur la gamme de température étudiée.

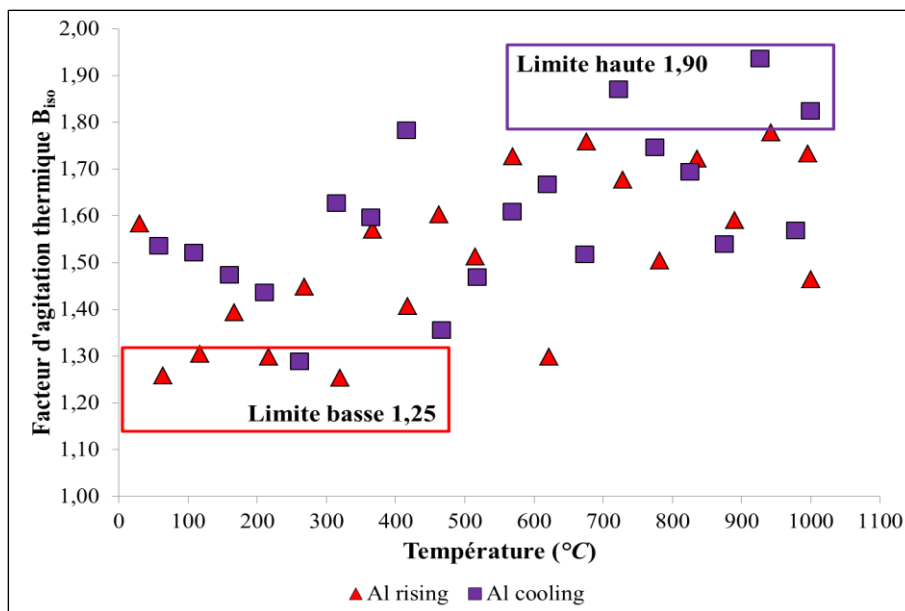


Figure 2-24. Facteur d'agitation thermique de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  en fonction de la température

En se basant sur ces expériences, nous avons donc choisi pour les affinements de Rietveld réalisés sur des mesures en température, de contraindre les facteurs de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope  $B_{iso}$  à une valeur comprise entre 1 et 2 et d'appliquer une

évolution linéaire de la position angulaire en fonction de la température. Nous avons également décidé de libérer dans l'affinement en plus du décalage de l'origine de la position angulaire  $2\theta$ , les paramètres  $dz$ ,  $dx$  et  $dy$  liés au porte-échantillon afin de tenir compte de la variation en hauteur et de la déformation du ruban de platine avec la température.

Le point clef de cet affinement pour des mesures réalisées en température reste néanmoins la prise en compte de la précipitation d'une ou plusieurs phases oxydes, au fur et à mesure de la réaction de corrosion. Pour contourner cette difficulté, il est nécessaire de faire un affinement pas à pas qui ne prenne pas en compte nécessairement toutes les phases oxydes en même temps. La stratégie adoptée a donc été de libérer successivement les paramètres de maille des phases oxydes en fonction de leur ordre d'apparition et de leur importance en termes de quantité au cours de la réaction. En procédant pas à pas sur chaque diagramme enregistré au cours du temps à une température donnée, il est possible de contrôler la cohérence des résultats sur le dosage des phases en les comparant avec les résultats de l'enregistrement précédent. Un exemple est présenté en annexe 1.

### **Pseudo-quantification à partir de l'extraction partielle de l'intensité intégrée**

Afin de conforter les résultats obtenus avec cette méthode globale, nous avons adopté une démarche alternative pour les mesures en température. Cette dernière est basée sur l'extraction partielle dans une gamme angulaire restreinte de l'intensité intégrée d'une ou plusieurs réflexions en appliquant une fonction de profil de raie de type pseudo-Voigt (mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne) [Young 1982] [Thompson 1993]. Cette fonction de profil sert à modéliser la répartition de l'intensité autour du pic  $k$  à la position  $2\theta_k$  sur le diagramme expérimental.

L'idée de la méthode est de déterminer la valeur de l'aire du pic (intensité intégrée) à un instant  $t$  d'une réflexion préalablement choisie correspondant à une phase donnée et de la comparer à celle de l'instant  $t_{final}$  (fin de la réaction) obtenue par affinement Rietveld sur un diffractogramme complet, à une température donnée, lorsque toutes les phases sont stabilisées. Par identification, il est alors possible de déterminer l'inconnue qui est la fraction massique à l'instant  $t$ .

Ces intensités intégrées ont été obtenues grâce au logiciel Imad Symphonix (Inel). Les diagrammes de diffraction in situ en température ont été enregistrés toutes les 4 secondes sur le diffractomètre D8 Advance Bruker couplé au four HTK 16N de la société Anton Paar à une température donnée. La gamme angulaire en  $2\theta$  qui a été choisie est comprise entre  $2\theta = 30^\circ$  et  $2\theta = 40^\circ$  afin de pouvoir suivre l'évolution simultanée de trois pics appartenant à trois phases différentes :  $I_{Al_2O_3}$ ,  $I_{CA6}$  et  $I_{CA2}$  (Figure 2-25).

En intégrant l'aire des réflexions  $I_{Al_2O_3}$ ,  $I_{CA6}$  et  $I_{CA2}$  du diffractogramme complet, il est possible d'associer un coefficient de proportionnalité  $k_j$  entre le taux obtenu par quantification et l'intensité intégrée. L'équation (2-16) présente l'expression de la quantification d'une phase en fonction du coefficient de proportionnalité, de l'intensité intégrée de la phase et de son dosage par la réflexion de l'alumine.

$$[j]^{Rietveld} = k_j \cdot \frac{I_j^{Rietveld}}{I_{Al_2O_3}^{Rietveld}} \quad (2-16)$$

- $[j]^{Rietveld}$  : taux de la phase  $j$  dans le mélange, obtenu par affinement Rietveld ;

- $k_j$  : coefficient de proportionnalité entre le taux de la phase  $j$  et l'intensité intégrée de la réflexion ;
- $I_j^{Rietveld}$  : intensité intégrée de la réflexion de la phase  $j$  obtenue sur le diagramme complet ;
- $I_{Al_2O_3}^{Rietveld}$  : intensité intégrée de la réflexion de la phase  $Al_2O_3$  obtenue sur le diagramme complet.

La somme des produits quantifiés par l'affinement Rietveld étant égale à 1, l'équation (2-16) peut être étendue à la somme des phases cristallines. L'équation (2-17) exprime cette somme en fonction du dosage par la réflexion de l'alumine et des coefficients de proportionnalité.

$$\sum_{i=1}^N [i]^{Rietveld} = \frac{1}{I_{Al_2O_3}^{Rietveld}} \cdot \sum_{i=1}^N k_i \cdot I_i^{Rietveld} \quad (2-17)$$

Par identification et pour chaque diffractogramme enregistré entre  $30^\circ$  et  $40^\circ$ , l'expression de la fraction massique de la phase  $j$  à un instant  $t$  peut être définie comme étant fonction de l'intensité intégrée de la réflexion et des données issues de la quantification par affinement de profil Rietveld. L'équation (2-18) présente l'expression utilisée pour définir les quantités en fonction du temps pour une étude in situ en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ .

$$[j]^t = k_j \cdot \frac{I_j^t}{I_{Al_2O_3}^t} = \frac{I_j^t}{I_{Al_2O_3}^t} \cdot \frac{I_{Al_2O_3}^{Rietveld}}{I_j^{Rietveld}} \cdot [j]^{Rietveld} \quad (2-18)$$

- $[j]^t$  : taux de la phase  $j$  dans le mélange à un instant  $t$  ;
- $I_j^t$  : intensité intégrée de la réflexion de la phase  $j$  obtenue à chaque instant  $t$  ;
- $I_{Al_2O_3}^t$  : intensité intégrée de la réflexion de l'alumine obtenue à chaque instant  $t$ .

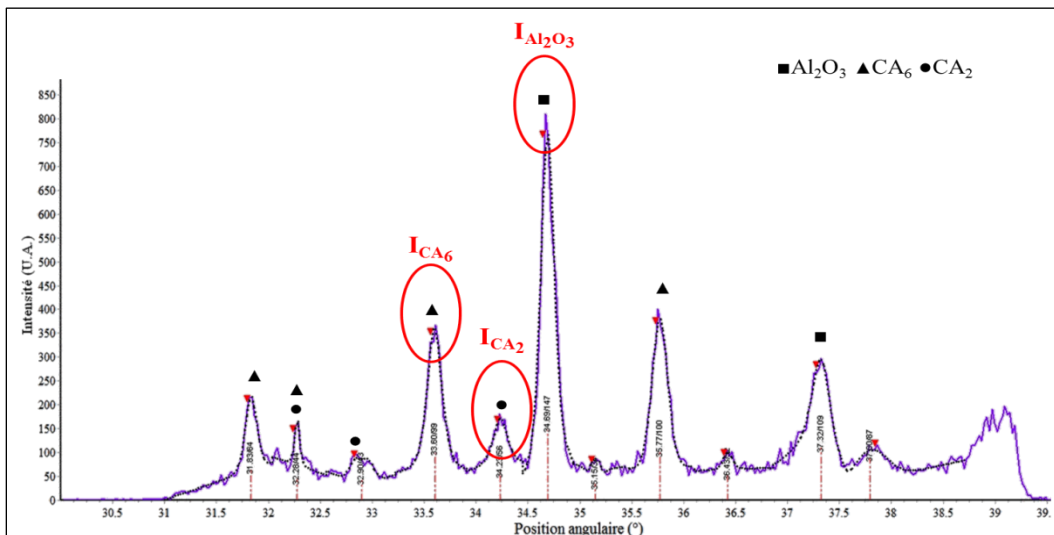


Figure 2-25. Intégration de l'aire des réflexions par une fonction pseudo-Voigt pour les réflexions choisies  
Gamme angulaire  $2\theta$  située entre  $30^\circ$  et  $40^\circ$

La méthodologie proposée est directement dépendante du choix des réflexions étudiées. Elle ne peut être utilisée qu'à la condition que les fractions obtenues par intégration soient proches de celles de l'affinement Rietveld ( $\sum \%m^{I_j} \sim \sum \%m^{\text{Rietveld}} = 100$ ). Le Tableau 2-8 présente un comparatif entre les valeurs pour la corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux à 1500 °C. Dans le cas de l'intégration des réflexions, les pourcentages massiques sont obtenus en divisant chaque intensité par la somme des intensités des trois phases. On observe que les différences entre les deux méthodes sont acceptables compte-tenu des approximations faites en ne considérant qu'une réflexion pour chaque phase. En effet, cette méthode ne prend en compte aucune correction d'absorption ou d'orientation préférentielle.

La méthodologie a été jugée acceptable mais ne peut être directement appliquée que pour des systèmes ne comportant que de faibles différences d'absorption massique entre les composés. Pour des composés ayant des différences d'absorption massique importantes, une étape de calibration en température entre plusieurs mélanges de produits purs est alors nécessaire.

Tableau 2-8. Comparaison des fractions massiques obtenues pour les deux quantifications  
Par affinement de profil Rietveld et par intégration des aires des réflexions  $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $I_{\text{CA}_6}$  et  $I_{\text{CA}_2}$  pour la corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux à 1500 °C

Temps	Rietveld (%m)			Intégration (%m)			Différence (%m)		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>
<b>10min</b>	62,6	20,1	17,3	64	19	17	1,4	-1,1	-0,3
<b>30min</b>	54,6	35,0	10,4	58	29	13	3,4	-6,0	2,6
<b>1h</b>	52,5	39,6	7,9	57	32	11	4,5	-7,6	3,1
<b>2h</b>	46,5	46,5	7,0	52	38	10	5,5	-8,5	3,0

Dans le cas de la quantification par affinement Rietveld en température, les figures de mérite et les facteurs d'agitation thermique permettent de vérifier la cohérence des résultats. Pour la quantification par la méthode présentée, ces éléments ne peuvent être suivis. Une alternative est de travailler sur l'évolution de la position angulaire des réflexions intégrées. La Figure 2-26 présente l'évolution de la position angulaire des trois réflexions :  $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $I_{\text{CA}_6}$  et  $I_{\text{CA}_2}$  en fonction du temps de traitement à 1600 °C.

On observe trois domaines :

- Une dilatation linéaire des mailles cristallines pendant la montée en température puisque la position angulaire diminue ;
- Une stabilisation de la position en température à 34,6° pour l'alumine, 34,2° pour le CA<sub>2</sub> et 33,6° pour le CA<sub>6</sub> ;
- Une compression de la maille à sa valeur d'équilibre lors du refroidissement.

Une vérification de la linéarité de ces trois domaines a été effectuée sur toutes les analyses pour vérifier la cohérence des résultats et les valider.

Dans le cas présenté, les coefficients de dilatation des différentes mailles peuvent être estimés :

- Pour l'alumine :  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pendant la montée en température et le refroidissement entre  $600 \text{ °C}$  et  $1600 \text{ °C}$ . Cette valeur correspond aux valeurs de la littérature. Elle est également à rapprocher de celle de de Faosite [de Faosite 2012] à  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $1600 \text{ °C}$ ). On peut donc supposer que la variation de la position angulaire est vraisemblablement dépendante de la dilatation due à la température et non à une variation importante de la hauteur du ruban en platine ;
- Pour le  $\text{CA}_2$  :  $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ;
- Pour le  $\text{CA}_6$  :  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

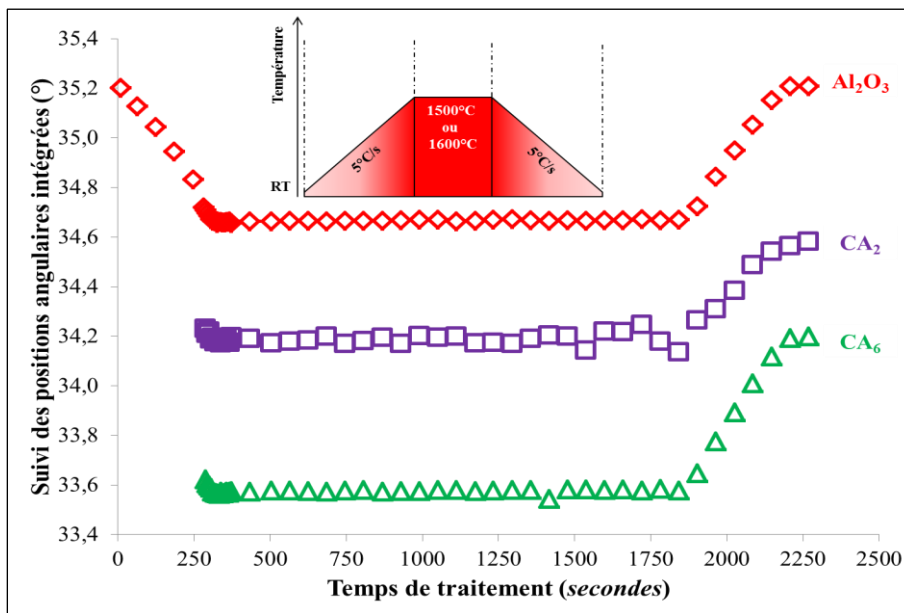


Figure 2-26. Position angulaire des trois phases ( $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CA}_6 / \text{CA}_2$ ) à  $1600 \text{ °C}$  en fonction de la température  
Diffractogrammes enregistrés lors de la corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux liquide

## 2.4 Conclusion générale du chapitre 2

Les cinétiques rapides sont souvent étudiées sur des « grands instruments » (diffraction par rayonnement synchrotron) où toute la gamme angulaire est obtenue en de courts temps d'acquisition [Glazer 1978]. L'instrumentation permet d'accéder à des résolutions où les largeurs à mi-hauteur sont faibles et les contributions des réflexions mieux séparées. Or ces technologies ne sont pas facilement accessibles pour des expériences classiques en laboratoire.

Il a été choisi de travailler selon une méthodologie (analyse des échantillons et quantification des phases cristallines) permettant d'utiliser des instruments plus conventionnels. La caractérisation des échantillons a été faite avec deux diffractomètres de géométrie différente en réflexion : la géométrie asymétrique et la géométrie Bragg-Brentano. Dans chaque cas, deux configurations ont été utilisées : à température ambiante (analyse ex situ) et en température (analyse in situ).

Du fait des spécificités instrumentales, les méthodologies de quantification des phases cristallines en température ont été effectuées par :

- Géométrie Bragg-Brentano – Quantification par intégration de réflexions spécifiques (logiciel IMad Symphonix Inel) ;
- Géométrie asymétrique – Quantification par affinement de profil Rietveld (logiciel MAUD).

La quantification des phases cristallines permet d'évaluer les phases oxydes lorsqu'un réfractaire d'alumine granulaire est corrodé par un laitier alumine-chaux puis alumine-chaux-silice à des températures comprises entre 1500 et 1650 °C. Ainsi, pour les quantifications par affinement Rietveld à température ambiante et à haute température, une stratégie a été établie en prenant en compte :

- Une composante instrumentale sur la largeur des réflexions avec des échantillons de référence ( $Y_2O_3$  et  $LaB_6$ ) pour contraindre les coefficients  $U$ ,  $V$  et  $W$  (loi du type Caglioti) dans le logiciel de quantification MAUD ;
- Des paramètres instrumentaux où le bruit de fond a principalement été modélisé par un polynôme de degré 6 à 12 ; libération du décalage du zéro en  $2\theta$  ; libération de la variation de hauteur pour les essais en température et dans le plan dans une moindre mesure ; asymétrie des réflexions ;
- Paramètres structuraux : paramètres de maille ; dilatation de la maille en température ;
- Paramètres microstructuraux : tailles des cristallites et micro-contraintes ;
- Paramètres liés au motif : positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitations thermiques ;
- Paramètres liés à la préparation des échantillons : orientation préférentielle.

Les positions angulaires et les intensités des réflexions permettent une analyse qualitative par l'identification des phases présentes dans le système alors que l'intégration de l'aire des pics permet une analyse quantitative des phases cristallisées et de la fraction liquide présente. En géométrie Bragg-Brentano, les expériences ont été effectuées entre  $30^\circ$  et  $40^\circ$  en  $2\theta$  avec des enregistrements toutes les 4 secondes où la fenêtre restreinte ne permet pas la quantification par affinement de profil Rietveld. Nous avons donc associé une méthode de pseudo-quantification de la largeur intégrale à une quantification par affinement Rietveld d'un diagramme complet pour définir un profil cinétique. A contrario, la géométrie asymétrique permet d'acquérir des diffractogrammes dès les premières secondes tout en permettant de quantifier directement par affinement de profil Rietveld. Le diffractomètre Equinox 3000 de la société Inel représente donc une technologie de choix pour la caractérisation de la corrosion des réfractaires en température.

La méthodologie employée a permis de déterminer les cinétiques présentées aux Chapitre 3 et 4 pour la corrosion d'une alumine par un laitier liquide alumine-chaux puis alumine-chaux-silice.





# CHAPITRE 3



## **Chapitre 3. Étude expérimentale de la cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$**

Ce chapitre traite des résultats cinétiques de la corrosion d'un réfractaire d'alumine, sous forme granulaire ou massive par un laitier alumine-chaux.

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées :

- Diffraction des rayons X (essais de corrosion ex situ et in situ en température) ;
- Microscopie électronique à balayage sur des échantillons corrodés (poudre et massif).

Les données expérimentales seront analysées et traitées. On en déduira :

- L'évolution des fractions massiques des produits de réaction en fonction du temps ;
- L'évolution des épaisseurs des couches des aluminates de calcium qui ont précipités au contact des grains d'alumine.

### **3.1 Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire avec analyse ex situ**

Les cinétiques des réactions de corrosion de l'alumine granulaire mise en contact avec le laitier liquide ont été étudiées. La première partie traite de la corrosion du réfractaire avec une analyse ex situ alors que la seconde met en œuvre une analyse in situ.

Après avoir été synthétisé et broyé en poudre, le laitier a été mélangé avec la poudre du réfractaire d'alumine à température ambiante. Tous les mélanges ont été préparés pour obtenir une masse totale (laitier + alumine) de 2 g. Le mélange a ensuite été placé dans un creuset en platine puis introduit dans un four maintenu à la température de l'essai.

Toutes les expériences ont été effectuées à trois températures : 1500 °C, 1600 °C et 1650 °C selon des temps de traitement allant de 10 minutes à 24 heures. Après chaque traitement thermique, le creuset a subi une trempe dans l'eau.

Les cinétiques de corrosion ont été étudiées en laboratoire pour trois mélanges laitier / alumine. Les proportions laitier / alumine et les proportions des phases obtenues à l'équilibre thermodynamique sont présentées au Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Mélanges entre le laitier et le réfractaire pour les essais de corrosion

<b>Mélange laitier - alumine</b>	<b>B15-85</b>	<b>B40-60</b>	<b>B68-32</b>
Proportion de laitier (%m)	15	40	68
Proportion d'alumine (%m)	85	60	32
CA : à l'équilibre thermodynamique (%m)	0	0	89,3
CA <sub>2</sub> : à l'équilibre thermodynamique (%m)	0	88,1	10,7
CA <sub>6</sub> : à l'équilibre thermodynamique (%m)	89,3	11,9	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : à l'équilibre thermodynamique (%m)	10,7	0	0

« B » représente le laitier binaire et les chiffres, respectivement le taux de laitier et le taux d'alumine

Compte tenu de l'ordre de conversion des aluminates : hexa-aluminate de calcium CA<sub>6</sub> → di-aluminate de calcium CA<sub>2</sub> → mono-aluminate de calcium CA, chaque mélange a été choisi de

manière à ce qu'il soit possible de suivre les cinétiques de formation des différents aluminates de calcium. La Figure 3-1 positionne les trois mélanges sur le diagramme à l'équilibre thermodynamique permettant ainsi de déterminer les évolutions des aluminates de calcium en fonction du mélange entre le réfractaire et le laitier :

- B15-85 (15 %m en laitier – 85 %m en alumine) : nous suivons la précipitation de la phase majoritaire d'hexa-aluminate de calcium  $CA_6$  et la consommation de l'alumine ;
- B40-60 (40 %m en laitier – 60 %m en alumine) : nous suivons la précipitation de la phase majoritaire de di-aluminate de calcium  $CA_2$  au détriment de l'hexa-aluminate de calcium  $CA_6$  ;
- B68-32 (68 %m en laitier – 32 %m en alumine) : nous suivons la précipitation de la phase majoritaire de mono-aluminate de calcium  $CA$  au détriment du di-aluminate de calcium  $CA_2$ .

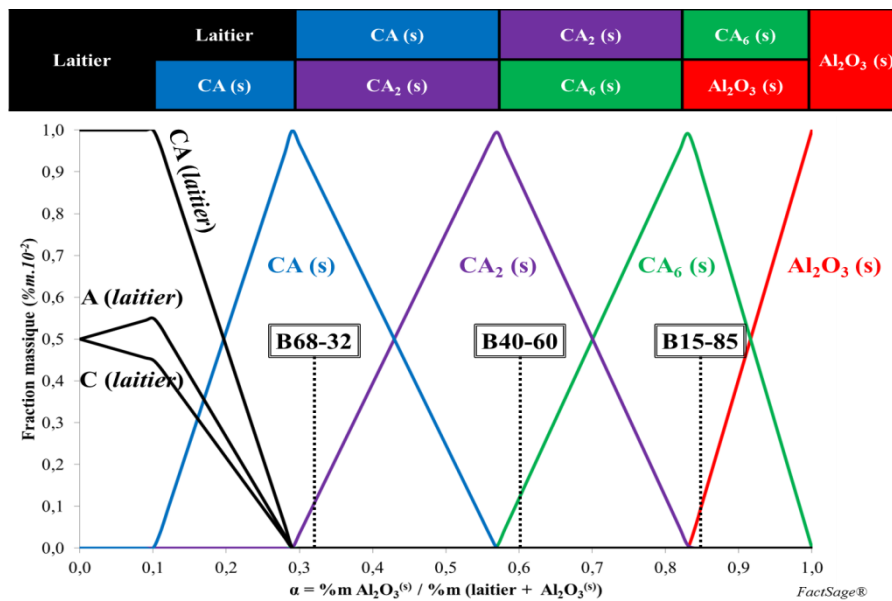


Figure 3-1. Formation et disparition des phases minérales  
Corrosion d'un réfractaire d'alumine par le laitier à 1500 °C

Pour chaque mélange, nous nous sommes placés dans le cas où nous obtenons majoritairement l'aluminate de calcium souhaité. La nature et la quantité des phases minoritaires sont dépendantes des conditions expérimentales (notamment des pesées). En effet, avec une faible variation des pesées pouvant être faites lors de la préparation des mélanges, il est facile de modifier la nature de la phase minoritaire.

A titre d'exemple, le Tableau 3-2 répertorie les phases obtenues avec des mélanges laitier / alumine contenant respectivement 16,0 %m, 16,7 %m, 16,8 %m et 17,0 %m de laitier. On observe que la phase minoritaire est directement dépendante de la préparation puisqu'une différence de pesée inférieure à 1 % fait varier sa nature.

Tableau 3-2. Phases obtenues à l'équilibre thermodynamique pour différents mélanges Laitier dans le mélange entre 16 %m et 17 %m

Proportion en laitier (%m)	16,0	16,7	16,8	17,0
Proportion en alumine (%m)	84,0	83,3	83,2	83,0
Produit majoritaire à l'équilibre thermodynamique (%m)	95,3 CA <sub>6</sub>	99,4 CA <sub>6</sub>	99,9 CA <sub>6</sub>	99,2 CA <sub>6</sub>
Produit minoritaire à l'équilibre thermodynamique (%m)	4,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 CA <sub>2</sub>	0,8 CA <sub>2</sub>

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante. Les phases présentes ont été quantifiées par affinement de profil Rietveld.

### 3.1.1 Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m d'alumine = B15-85

La Figure 3-2 présente l'évolution des fractions massiques des différentes phases minérales : l'alumine, l'hexa-aluminate de calcium CA<sub>6</sub>, le di-aluminate de calcium CA<sub>2</sub> et le mono-aluminate de calcium CA en fonction du temps de réaction (jusqu'à 24 heures) à la température de 1650 °C.

Les composés attendus à l'équilibre thermodynamique après réaction entre l'alumine et le laitier sont représentés par les lignes horizontales (89 %m de CA<sub>6</sub> et 11 %m de A).

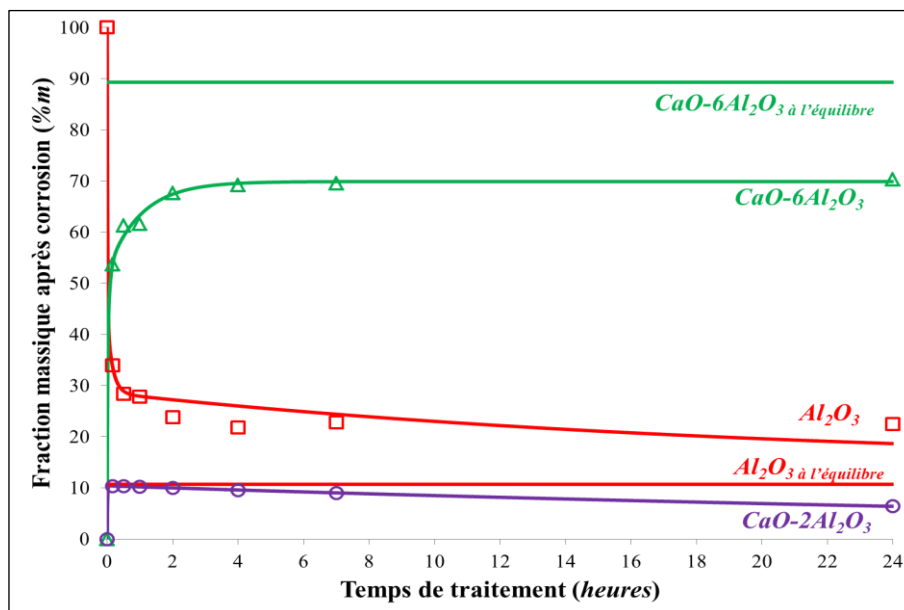


Figure 3-2. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B15-85 à 1650 °C

Aucune phase de type mayenite C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> et aluminate tricalcique C<sub>3</sub>A correspondant à la cristallisation du laitier binaire après trempe n'est présente. La méthode de quantification des phases par étalon interne de quartz montre qu'après dix minutes de traitement, il n'y a pas de phase amorphe. On peut donc en déduire que le laitier est consommé en moins de 10 minutes.

Les deux aluminates  $CA_2$  et  $CA_6$  précipitent dès les premiers instants.

L'équilibre thermodynamique n'est toujours pas atteint au bout de 24 heures de corrosion. La fraction massique du di-aluminate de calcium  $CA_2$  est de 8 %m alors qu'il n'apparaît pas dans les conditions d'équilibre.

Trois domaines peuvent être déterminés sur la Figure 3-2 :

- De 0 à 10 minutes, la dissolution de l'alumine est très rapide. La précipitation du  $CA_6$  est également très rapide ;
- De 10 minutes à 2 heures, la dissolution de l'alumine et la précipitation du  $CA_6$  sont ralenties ;
- De 2 heures à 24 heures, les deux évolutions deviennent très faibles.

Les courbes expérimentales obtenues à 1500 °C et 1600 °C sont répertoriées en annexe 2. Elles montrent des allures similaires avec des variations dans les fractions massiques. Une comparaison est présentée dans le Tableau 3-3. Ce tableau présente l'évolution qualitative des fractions en fonction de la température à 10 minutes. On observe que lorsque la température augmente, la précipitation de la phase majoritaire  $CA_6$  et la dissolution de l'alumine sont plus importantes. La quantité produite de  $CA_6$  augmente fortement quand on passe de 1500 °C à 1600 °C mais change peu entre 1600 et 1650 °C.

Tableau 3-3. Comparaison des fractions massiques des produits quantifiés du mélange B15-85 En fonction de la température à 10 minutes

Températures (°C)	$Al_2O_3$	$CA_6$	$CA_2$	CA
<b>1500</b>	+++	+	+++	+
<b>1600</b>	++	++	++	ND
<b>1650</b>	+	++	+	ND

(ND – Non Déterminé)

La Figure 3-3 présente respectivement les vitesses de dissolution de l'alumine (A) et de précipitation du  $CA_6$  (B) aux premiers instants de la corrosion, pour les trois températures. Dans les deux cas, l'augmentation de la température accélère les transformations. Il est également observé que les variations des vitesses de dissolution et de précipitation deviennent faibles au-delà de 200 secondes. Ce changement met en évidence deux mécanismes d'interaction laitier / alumine qui seront détaillés par la suite.

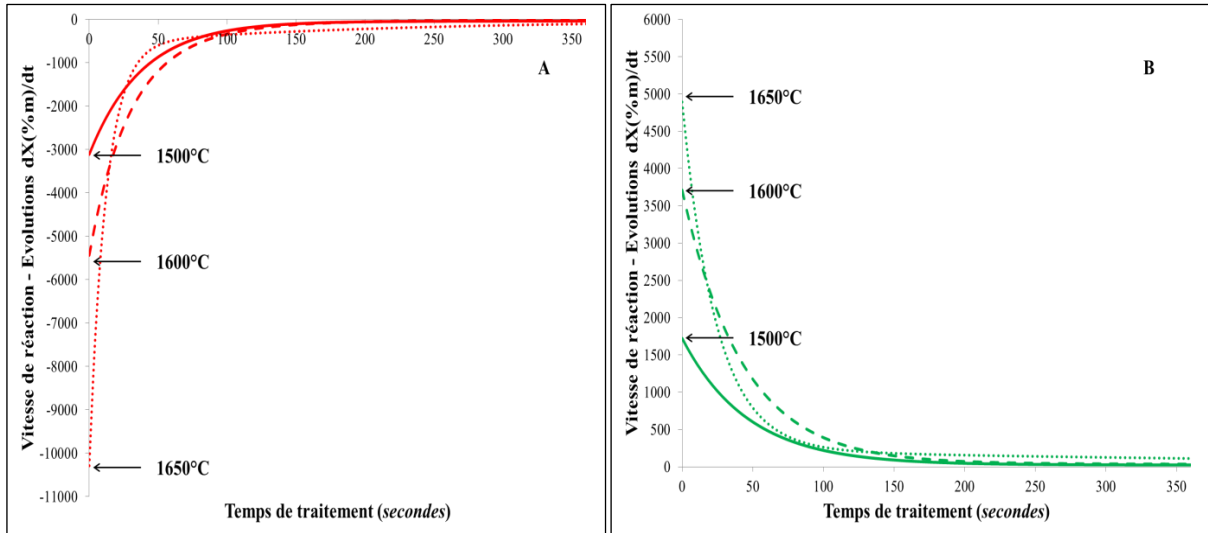


Figure 3-3. Vitesses de transformation du mélange B15-85 à 1500 °C, 1600 °C et 1650 °C  
A) Vitesses de dissolution de l'alumine ; B) Vitesses de précipitation du CA<sub>6</sub>

### 3.1.2 Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m d'alumine = B40-60

La Figure 3-4 présente l'évolution des fractions massiques des différentes phases minérales : l'alumine, l'hexa-aluminate de calcium, le di-aluminate de calcium et le mono-aluminate de calcium en fonction du temps de réaction à 1650 °C jusqu'à 24 heures de traitement. Les comportements aux trois températures étant similaires, seul le profil cinétique à 1650 °C est présenté ici, ceux à 1500 °C et 1600 °C étant répertoriés en annexe 2.

Les composés attendus à l'équilibre thermodynamique après réaction entre l'alumine et le laitier sont représentés par les lignes horizontales (88 %m de CA<sub>2</sub> et 12 %m de CA<sub>6</sub>).

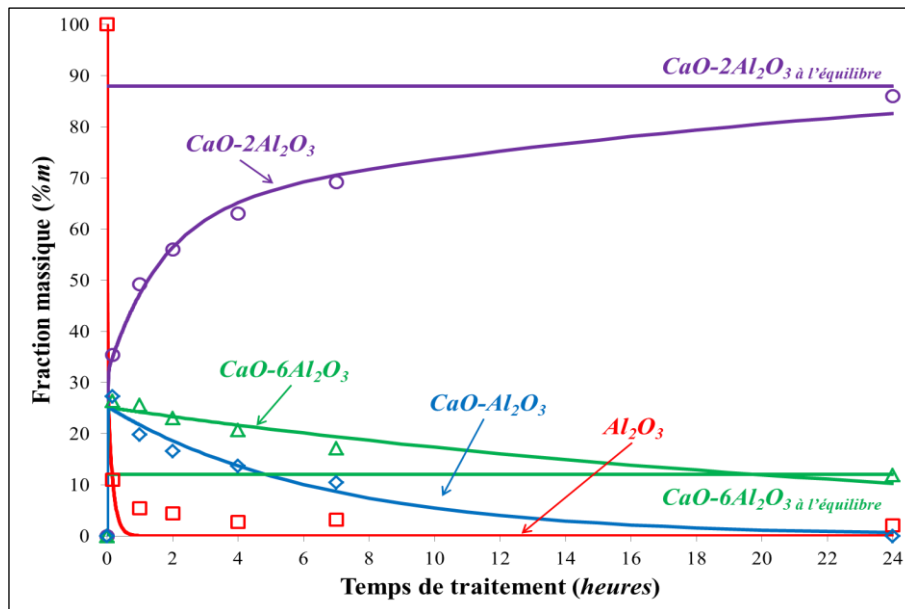


Figure 3-4. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B40-60 à 1650 °C



Là encore les phases cristallisées correspondantes  $C_{12}A_7$  et  $C_3A$  n'apparaissent pas ; le laitier est rapidement consommé. La dissolution de l'alumine et la précipitation des trois aluminates de calcium  $CA$ ,  $CA_2$  et  $CA_6$  sont rapides. Après dix minutes de traitement, nous constatons qu'à :

- 1500 °C, la phase majoritaire est le mono-aluminate de calcium  $CA$  (31 %m  $CA$  – 19 %m  $CA_6$  – 13 %m  $CA_2$ ) ;
- 1600 °C, les trois aluminates de calcium sont en proportions identiques : 27-28 %m ;
- 1650 °C, le di-aluminate de calcium  $CA_2$  est le produit majoritaire (35 %m  $CA_2$  – 26 %m  $CA_6$  – 26 %m  $CA$ ).

Cette fois, l'équilibre peut être considéré atteint, en un peu plus de 24 heures de traitement. Trois domaines peuvent être déterminés :

- De 0 à 10 minutes, la dissolution de l'alumine est la plus rapide (jusqu'à 90 %m). La quantité d'alumine consommée augmente avec la température (Tableau 3-4) ;
- De 10 minutes à 2 heures, les vitesses de dissolution ralentissent ;
- De 2 heures à 24 heures, la dissolution est très faible, voire quasi-nulle à 1650 °C. Les fractions d'alumine après 7 heures de corrosion sont identiques pour les trois températures.

Le Tableau 3-4 présente l'évolution qualitative des quantités de chaque phase en fonction de la température. On observe que le  $CA_2$  précipite en quantité plus importante à température élevée tout comme le  $CA_6$ . Les profils cinétiques ont également montré que 4/5ème du  $CA_2$  est formé après 7 heures de traitement à 1600 et 1650 °C et que l'équilibre tend à être atteint en 24 heures.

Tableau 3-4. Comparaison des fractions massiques des produits quantifiés du mélange B40-60  
En fonction de la température à 10 minutes

Températures (°C)	$Al_2O_3$	$CA_6$	$CA_2$	$CA$
<b>1500</b>	+++	+	+	+++
<b>1600</b>	++	++	++	++
<b>1650</b>	+	+++	+++	+

La Figure 3-5 présente respectivement l'évolution des variations des vitesses pour la dissolution de l'alumine et la précipitation de l'aluminate de calcium majoritaire  $CA_2$ .

Dans les trois cas, il a été observé que :

- La dissolution et la précipitation du  $CA_2$  sont rapides ;
- Les variations de vitesse sont faibles après 200 s. La température semble cependant accélérer la stabilisation ;
- La formation des deux aluminates  $CA_6$  et  $CA$  est favorisée à haute température ;
- La conversion du  $CA$  en  $CA_2$  est plus favorable que celle du  $CA_6$  en  $CA_2$ .

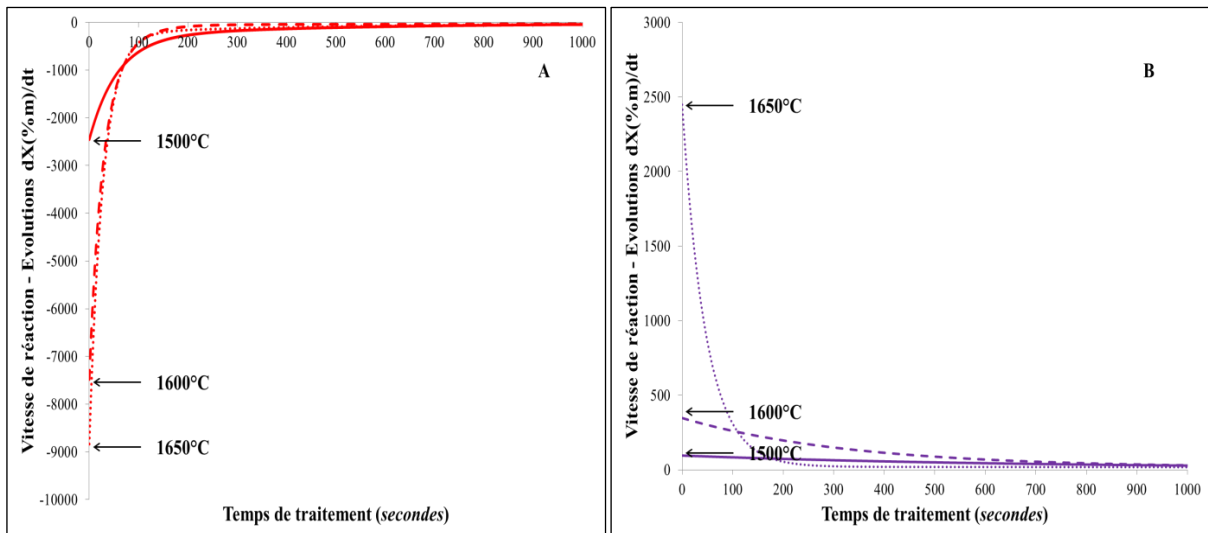


Figure 3-5. Vitesses de transformation du mélange B40-60 à 1500 °C, 1600 °C et 1650°C  
A) Vitesses de dissolution de l'alumine ; B) Vitesses de précipitation du CA<sub>2</sub>

### 3.1.3 Étude du mélange : 68 %m de laitier et 32 %m d'alumine = B68-32

Un mélange riche en laitier permet d'atteindre rapidement les équilibres thermodynamiques à 1650 °C. Il a été observé qu'après 10 minutes de traitement, l'alumine était quasiment consommée pour le mélange à 68 %m en laitier. En 1 heure, les équilibres ont été atteints. Le profil cinétique est présenté en annexe 2.

### 3.1.4 Évolution des épaisseurs des couches au contact des grains d'alumine

Les microstructures des grains corrodés (Figure 3-6 et Figure 3-7) mettent en évidence une zone de précipitation formant plusieurs auréoles réactionnelles monominérales autour de l'alumine :

- Couche d'hexa-aluminate de calcium (CA<sub>6</sub> ; en vert sur la cartographie) ;
- Couche de di-aluminate de calcium (CA<sub>2</sub> ; en violet sur la cartographie) ;
- Couche de mono-aluminate de calcium (CA ; en bleu sur la cartographie).

Cette observation justifie l'hypothèse de croissance en couches des aluminates de calcium autour du grain d'alumine.

La quantification des phases effectuée sur la cartographie MEB donne les fractions suivantes : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6 %m, CA<sub>6</sub> = 33 %m, CA<sub>2</sub> = 34 %m, CA = 24 %m. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8 %m, CA<sub>6</sub> = 34 %m, CA<sub>2</sub> = 34 %m, CA = 24 %m.

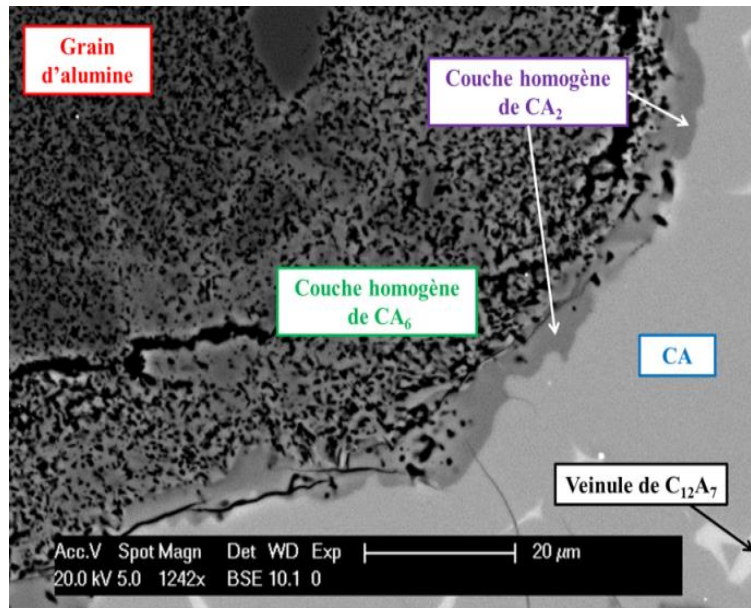


Figure 3-6. Couches de CA<sub>6</sub> et de CA<sub>2</sub> autour d'un grain d'alumine corrodé  
Corrosion par le laitier à 1500 °C pendant 30 minutes

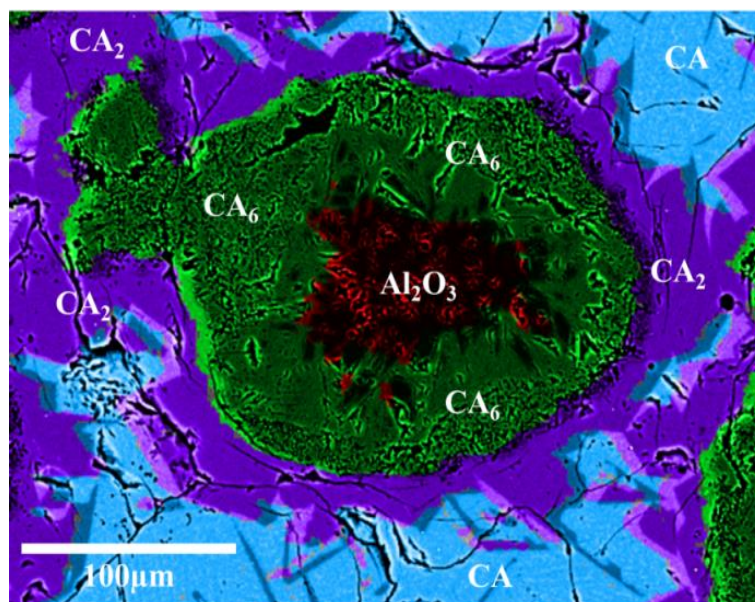


Figure 3-7. Cartographie obtenue par microscopie électronique d'un grain d'alumine  
Corrosion par le laitier à 1650 °C pendant 30 minutes pour un mélange B40-60

En considérant que les grains d'alumine forment des sphères et que les aluminates précipitent en coques concentriques (Figure 3-8), il est possible de convertir les fractions massiques en épaisseurs équivalentes.

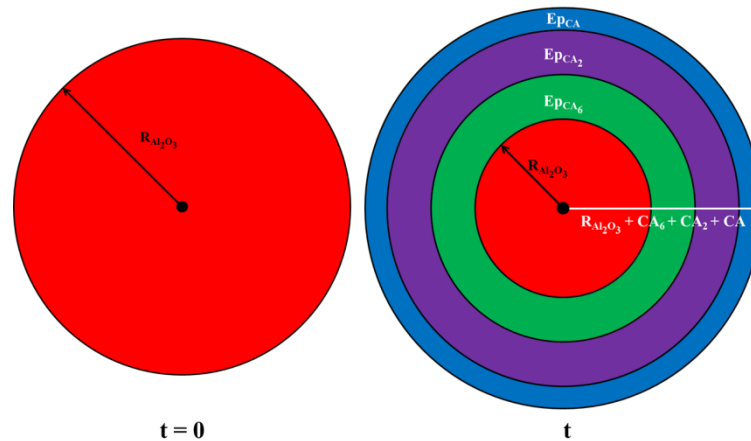


Figure 3-8. Représentation simplifiée du grain d'alumine et des couches précipitées

La Figure 3-9 présente un exemple de la conversion des fractions massiques en épaisseurs de couches [Lefort 2009] pour les résultats de l'essai réalisé à 1650 °C avec le mélange B15-85. Les évolutions des épaisseurs de l'alumine, du CA<sub>2</sub> et du CA<sub>6</sub> autour d'un grain d'alumine de 100 μm de rayon sont tracées.

L'évolution globale du tracé est similaire à celle des fractions massiques en fonction du temps de traitement. Les trois domaines peuvent être déduits :

- Entre 0 et 10 minutes, les variations sont les plus importantes, que ce soit pour la dissolution de l'alumine ou la précipitation du CA<sub>6</sub> ; 75 % des variations ont eu lieu ;
- Entre 10 minutes et 2 heures où les évolutions sont modérées ;
- Entre 2 heures et 24 heures où les variations sont relativement faibles.

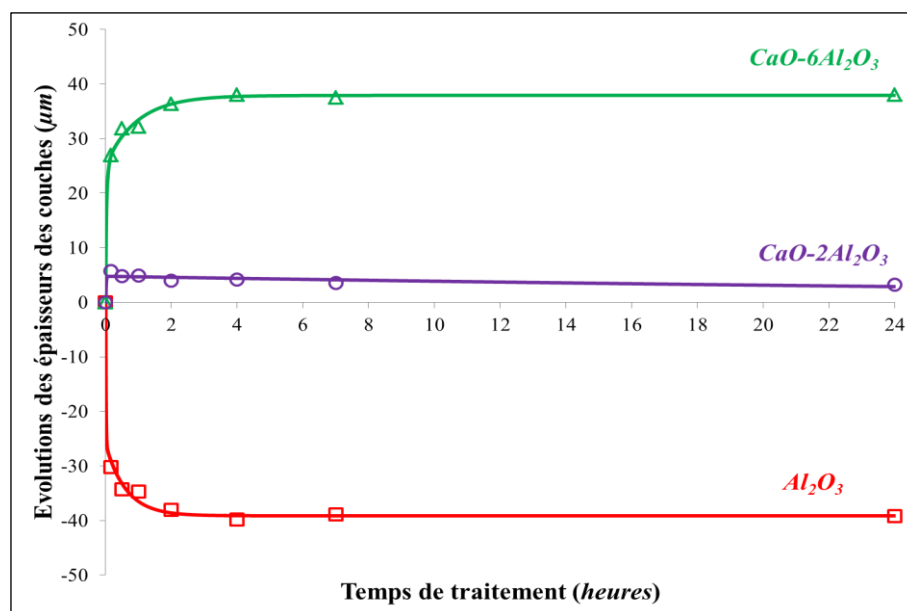


Figure 3-9. Évolution des épaisseurs de l'alumine et des précipités CA<sub>2</sub> et CA<sub>6</sub>  
Mélange B15-85 à 1650 °C

Les conversions ont été réalisées en prenant en compte les masses volumiques des phases (Tableau 3-5). Les résultats permettent ainsi de mettre en avant la nature expansive des précipités. En effet, l'alumine montre une variation totale de rayon de 39  $\mu\text{m}$  alors que les phases produites,  $\text{CA}_2$  et  $\text{CA}_6$ , totalisent une variation de 41  $\mu\text{m}$ . Cela signifie donc que le rayon du grain solide simplifié augmente d'environ 5 %. Ce résultat est à rapprocher de celui de Simonin et al. [Simonin 2000] qui donnent une expansion volumique de 3 % pour le  $\text{CA}_6$  et de 13,6 % pour le  $\text{CA}_2$ . On observe dans notre cas que la phase  $\text{CA}_6$  a la plus forte contribution. Enfin, cette expansion pourra justifier les fractures observées sur les micrographies à l'interface  $\text{CA}_6 / \text{CA}_2$ .

Tableau 3-5. Indication des masses volumiques des phases minérales considérées

Phases minérales	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CA}_6$	$\text{CA}_2$
Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	3,97	3,79	2,90

### 3.1.5 Synthèse

Les essais réalisés montrent deux régimes délimités par la fin de la consommation du laitier :

- Dissolution / précipitation + Diffusion :  
L'alumine se dissout dans le laitier et les trois aluminates de calcium  $\text{CA}_6$ ,  $\text{CA}_2$  et  $\text{CA}$  précipitent très rapidement. Dès les premiers instants, l'alumine, entourée des aluminates de calcium, n'est plus en contact avec le laitier et sa dissolution s'opère indirectement par diffusion solide entre le grain d'alumine et les différentes couches qui le recouvrent. Dans le même temps, la phase  $\text{CA}_2$  est dissoute par le laitier avec lequel elle est en contact. Ainsi, tant que le laitier est présent, les deux mécanismes, diffusion solide et dissolution solide / liquide coexistent. La dissolution induit une transformation rapide des phases ;
- Diffusion :  
Lorsque le laitier est totalement consommé, seule la diffusion à l'état solide continue. Les cinétiques deviennent beaucoup plus lentes.

L'équilibre n'est jamais atteint pour le mélange en faible quantité de laitier B15-85 quel que soit la température. L'équilibre est atteint d'autant plus rapidement que la quantité de laitier est grande. Dans le cas d'une quantité de laitier suffisante, l'augmentation de la température accélère la réaction (Tableau 3-6).

Tableau 3-6. Synthèse des différents résultats

Températures (°C)		1500	1600	1650
<b>Mélange B15-85</b>	<b>Phases formées</b>	CA ; CA <sub>2</sub> ; CA <sub>6</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>2</sub> ; CA <sub>6</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>2</sub> ; CA <sub>6</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	<b>Équilibre atteint</b>	Non	Non	Non
	<b>Limite de transformation du laitier</b>	Entre 30 minutes et 2 heures	Entre 5 et 10 minutes	< 10 minutes
<b>Mélange B40-60</b>	<b>Phases formées</b>	CA ; CA <sub>2</sub> ; CA <sub>6</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA ; CA <sub>2</sub> ; CA <sub>6</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA ; CA <sub>2</sub> ; CA <sub>6</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	<b>Équilibre atteint</b>	Non	Oui ~ 30h #	Oui ~ 24h
	<b>Limite de transformation du laitier</b>	>30 minutes*	>30 minutes*	>30 minutes*
<b>Mélange B68-32</b>	<b>Phases formées</b>	Non déterminé	Non déterminé	CA ; CA <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	<b>Équilibre atteint</b>	Non déterminé	Non déterminé	Oui ~ 1h
	<b>Limite de transformation du laitier</b>	Non déterminé	Non déterminé	Indéterminé

\* Du CA a été observé à 24 heures pour le mélange B40-60 à 1500 °C et 1600 °C. Il n'a pas été possible de différencier avec précision le CA issu de la recristallisation du laitier pendant la trempe, du CA issu des transformations du système

# Le temps a été estimé à partir du profil cinétique présenté en annexe 2

### 3.2 Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire avec analyse in situ

Les essais ex situ ont montré que les réactions de corrosion solide / liquide entre le laitier et le réfractaire solide se produisaient en quelques minutes ; le laitier étant rapidement consommé. En conséquence, l'étude et la modélisation de corrosion nécessitent d'acquérir des données cinétiques aux premiers instants des essais. L'expérimentation ex situ trouve donc ses limites. Pour y pallier, nous avons réalisé des essais in situ par diffraction des rayons X à haute température. L'enjeu de cette deuxième série d'essais était d'avoir des temps d'acquisition des diffractogrammes très rapides pour obtenir les fractions massiques des produits de corrosion dès les premiers instants.

#### 3.2.1 Conditions expérimentales

Les essais ont été réalisés avec les deux mélanges B15-85 et B40-60 déjà utilisés dans les essais ex situ précédents (Tableau 3-1). Le mélange avec 68 %m en laitier pour 32 %m en alumine n'a pas pu être étudié. En effet la quantité importante de laitier perturbe la résolution des réflexions des produits cristallins et conduit à des résultats incohérents.

Les mélanges laitier / alumine ont été homogénéisés au turbula pendant 24 heures. Afin de limiter les réactions entre le laitier et l'alumine pendant la montée en température, il est nécessaire que la fusion du laitier soit obtenue le plus rapidement possible.

En conséquence, le protocole suivant a été défini :

- Une vitesse de chauffage de 5 °C/s a été appliquée au mélange. La température de palier est donc atteinte en près de cinq minutes ;
- Un palier en température à 1500 °C ou 1600 °C de quinze minutes en température a été défini pour correspondre à la première phase non observable des essais ex situ. Des temps plus longs n'étaient pas envisageables pour protéger le dispositif ;
- La vitesse de refroidissement est également de 5 °C/s. La température ambiante est atteinte en 5 minutes environ, permettant une trempe « douce » des échantillons.

Deux géométries de diffraction des rayons X à haute température ont été utilisées : la géométrie Bragg-Brentano et asymétrique (Figure 3-10). Ces deux méthodes ont été décrites au Chapitre 2 – Méthodologie et matériaux.

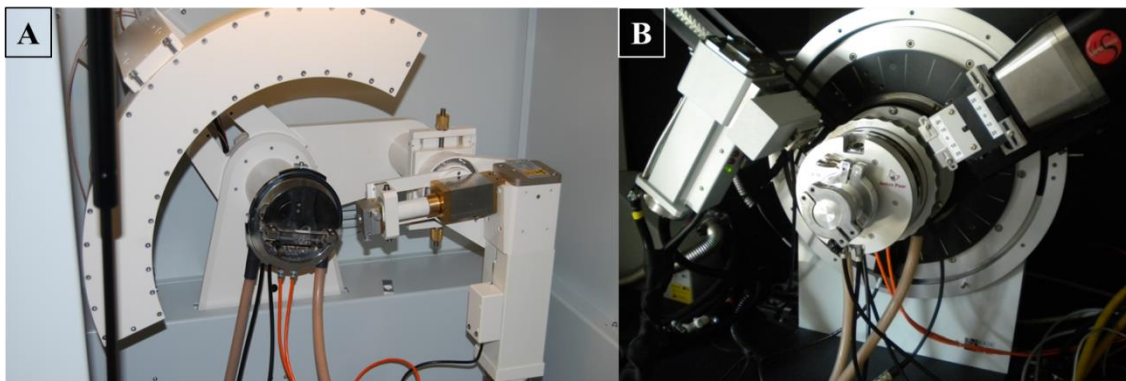


Figure 3-10. Les deux diffractomètres utilisés pour les essais in situ

A) Montage asymétrique Equinox 3000 de la société Inel

B) Montage Bragg-Brentano D8 Advance de la société Bruker

Un four Anton Paar HTK 16N est monté sur chaque appareil pour les essais in situ

### Quantification avec la géométrie asymétrique

Grâce à son détecteur courbe ( $2\theta$  sur  $120^\circ$ ), le montage asymétrique constitué du diffractomètre Equinox 3000 de la société Inel associé à un four Anton Paar HTK 16N permet des acquisitions en quelques secondes dans une gamme angulaire de  $15^\circ$  à  $120^\circ$ . La résolution instrumentale, les intensités des pics de diffraction X et le niveau de bruit de fond permettent une quantification des phases directement par affinement Rietveld.

### Quantification avec la géométrie Bragg-Brentano

Compte tenu des contraintes instrumentales en mode d'acquisition  $\theta$ - $\theta$  (source + détecteur), la géométrie Bragg-Brentano ne permet pas d'obtenir l'ensemble de la gamme angulaire ( $12^\circ$  à  $125^\circ$ ) en des temps très courts d'acquisition. Il est donc nécessaire de travailler en mode fixe avec les bras bloqués dans une fenêtre angulaire dont l'étendue est définie par le détecteur, soit  $10^\circ$ . La configuration en température avec des enregistrements toutes les quatre secondes nous a permis de définir les évolutions des intensités des phases précipitées, dissoutes ou converties dans la fenêtre angulaire  $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$ . Cette fenêtre a été choisie car l'alumine,

l'hexa-aluminate de calcium et le di-aluminate de calcium y présentent des réflexions (Figure 3-11).

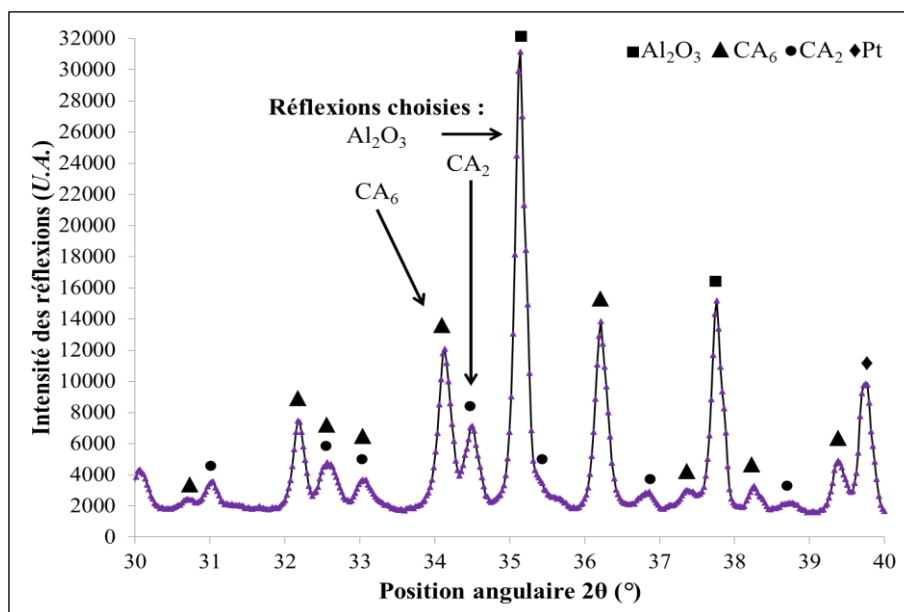


Figure 3-11. Diffractogramme in situ pour un mélange B15-85 à 1600 °C

Enregistrement effectué en géométrie Bragg-Brentano avec le D8 Advance Bruker

Après 15 minutes de palier, le mélange laitier / alumine est refroidi. Les réactions ne progressent plus. Un dernier diffractogramme est enregistré à la température ambiante sur la gamme angulaire complète (de 12° à 125° en 2θ) avec les bras mobiles. Comme expliqué plus en détail à la section 2.3.2.5, les fractions massiques sont déterminées par les deux méthodes à partir de ce dernier, c'est-à-dire, avec la méthode Rietveld pour obtenir les fractions massiques de références et par intégration des pics dans la fenêtre 30° - 40° pour en déduire les coefficients de proportionnalité. Ces coefficients sont alors utilisés pour calculer les fractions massiques pour les diffractogrammes partiels obtenus en température. Le décalage des positions angulaires des réflexions dû à la température est pris en compte.

Les deux mélanges ont été testés en température en géométrie Bragg-Brentano ; seul le mélange B15-85 a été testé à 1600 °C en géométrie asymétrique. Le Tableau 3-7 ci-dessous résume les essais réalisés sur chaque géométrie.

Tableau 3-7: Résumé des essais in situ réalisés sur les deux diffractomètres

Diffractomètre	Géométries :	1500 °C	1600 °C
Inel E3000	Géométrie asymétrique	B15-85	B15-85
Bruker D8	Géométrie Bragg-Brentano	B15-85 B40-60	B15-85 B40-60



### 3.2.2 Étude du mélange : 15 %m de laitier et 85 %m d'alumine = B15-85

#### 3.2.2.1 Résultats obtenus avec la géométrie asymétrique

La série de diffractogrammes obtenus avec l'essai 1500 °C n'a pas permis de faire une quantification pour tracer les courbes de cinétiques car certains diffractogrammes n'étaient pas exploitables. Néanmoins, l'examen des diffractogrammes utilisables montre que seules les phases A / CA<sub>6</sub> / CA<sub>2</sub> sont présentes (Figure 3-12). Il n'y a pas de pic détectable correspondant à la phase CA.

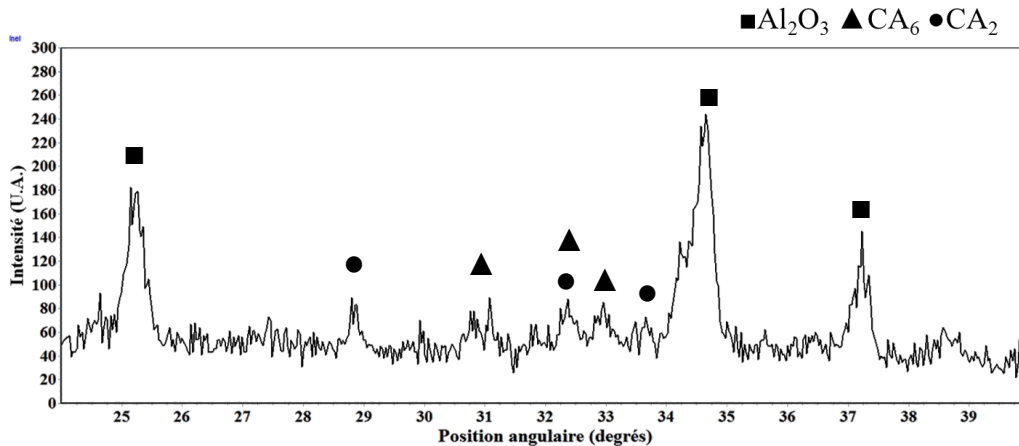


Figure 3-12. Diffractogramme in situ pour un mélange B15-85 à 1500 °C  
Enregistrement effectué en géométrie asymétrique avec l'Equinox 3000 INEL

La Figure 3-13 représente l'évolution des fractions massiques des produits de réaction en fonction du temps à 1600 °C.

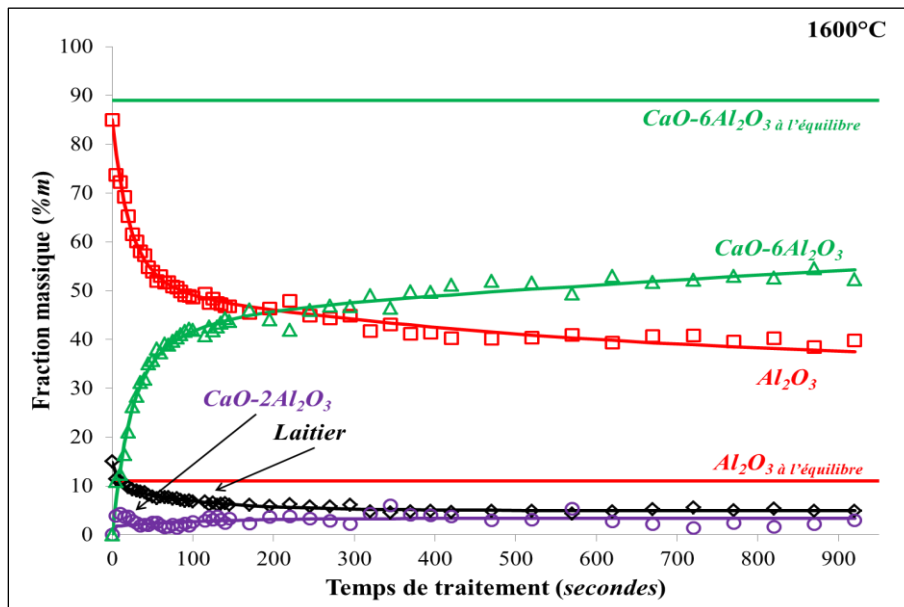


Figure 3-13. Cinétique de corrosion in situ du mélange B15-85 à 1600 °C

On observe les phases A / CA<sub>6</sub> / CA<sub>2</sub>. La phase CA n'est pas présente. La fraction massique du laitier résiduel a été calculée en déterminant la proportion de calcium nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique une fois le CA<sub>2</sub> totalement converti en CA<sub>6</sub>. Il en résulte que le laitier est quasiment consommé en quinze minutes ; la quantité de laitier résiduel est inférieure à 5 %m. La phase métastable CA<sub>2</sub> est rapidement formée, se stabilisant à hauteur de 4 %m. Conformément aux résultats des essais ex situ, l'équilibre thermodynamique n'est toujours pas atteint à 900 s.

Les vitesses de réaction (Figure 3-14) montrent deux périodes :

- Entre 0 et 200 secondes, la corrosion est régie par des réactions de dissolution et de précipitation en présence d'oxydes liquides ainsi qu'une diffusion des espèces à travers les couches des aluminates de chaux formés ;
- Au-delà de 200 secondes, les réactions se produisent par diffusion à l'état solide.

Ces résultats confirment ceux obtenus par les essais ex situ.

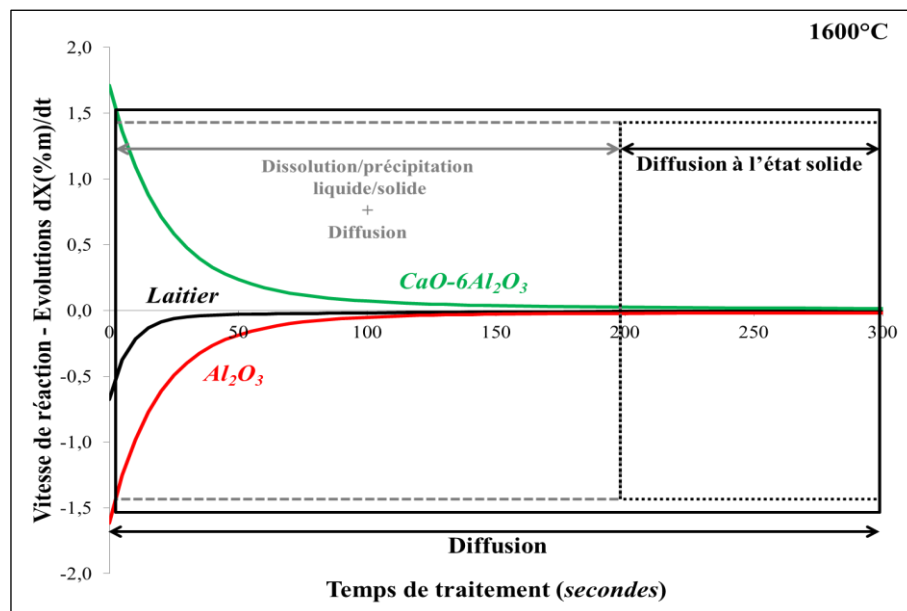


Figure 3-14. Vitesses de transformation du mélange B15-85 à 1600 °C  
 Vitesse de dissolution de l'alumine ; de précipitation du CA<sub>6</sub> et de transformation du laitier

A titre d'exemple, la Figure 3-15 illustre le comportement en température lors de la corrosion de l'alumine granulaire par le laitier à 1600 °C pour deux essais (logiciel Visu3D de la société Inel). Il est observé que les évolutions sont similaires ; on distingue trois domaines distincts :

- Domaine A : les positions angulaires de l'alumine varient par dilatation de la maille en température et les intensités sont similaires ; le laitier recristallise en température avant d'atteindre sa température de fusion (indice 1) ;
- Domaine B : les aluminates de calcium précipitent après la fusion du laitier et leurs intensités évoluent en fonction de leurs quantités ;
- Domaine C : les positions angulaires des phases correspondent à leur valeur à la température ambiante.

Dans le premier cas, il est intéressant de montrer que la géométrie asymétrique permet d'observer les réactions dynamiques. Les indices (2), (3) et (4) indiquent des croissances de grains ponctuelles sous le faisceau irradiant, dues notamment aux mouvements des particules dans le laitier liquide. L'indice (2) est l'indication d'une précipitation de  $CA_2$  à la fois comme couche réactionnelle autour du grain d'alumine et dans le laitier. En effet, dû à la baisse du taux de calcium dans le laitier, la limite de précipitation du  $CA_2$  peut être localement atteinte. Nous avons donc deux populations différentes de  $CA_2$  mais il est difficile de les quantifier indépendamment. En effet, la surface éclairée de l'échantillon est limitée en géométrie asymétrique, ce qui donne une faible statistique des différentes orientations des cristallites.

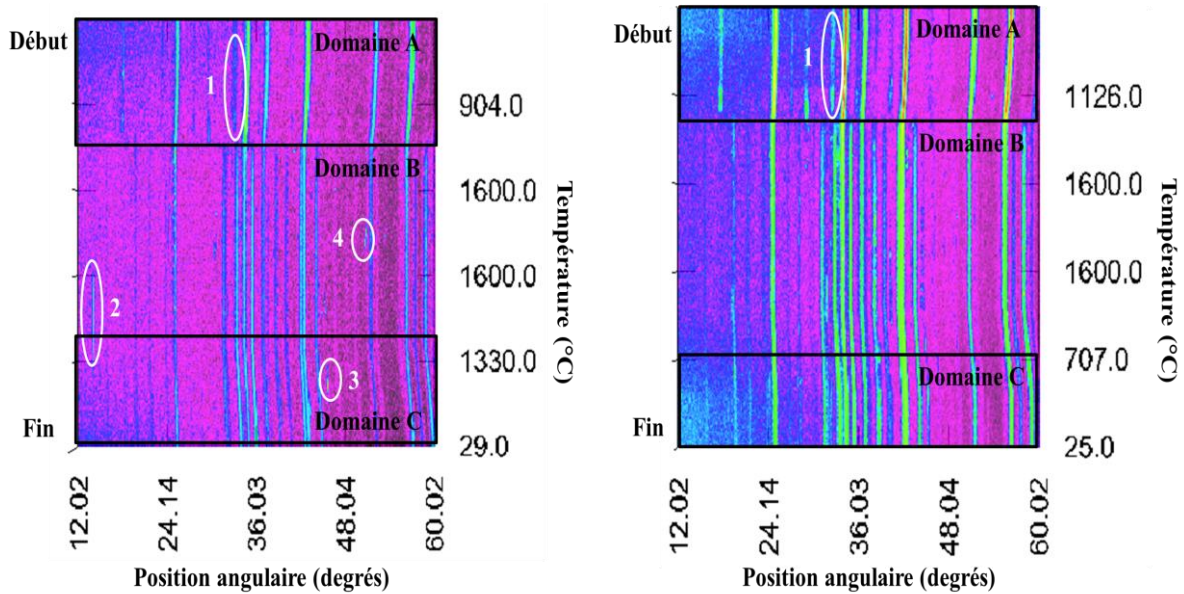


Figure 3-15. Représentation 2D du mélange B15-85 à 1600 °C

1) Fusion du laitier ; 2) Précipitation du  $CA_2$  dans le laitier ; 3) et 4) Croissance de grain due aux mouvements des particules dans le laitier

La Figure 3-16 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la réflexion de l'alumine à  $34,7^\circ$ , de l'hexa-aluminate de calcium à  $33,6^\circ$  et du di-aluminate de calcium à  $34,2^\circ$  en fonction du temps de traitement (positions angulaires des phases à 1600 °C). Le suivi des positions angulaires sur le cycle thermique est précisé à la Figure 2-26. Pour le mélange avec 15 %m en laitier et 85 %m en alumine, l'équilibre thermodynamique donne majoritairement du  $CA_6$  et minoritairement de l'alumine.

Il est observé que :

- La valeur de l'alumine tend à diminuer pendant la montée en température avant de se stabiliser jusqu'à la fin du traitement. Les défauts de l'alumine granulaire sont donc résorbés, ce qui corrobore les observations de l'amélioration de la cristallinité (voir Figure 2-22) ;
- La valeur du  $CA_6$  tend à se stabiliser à 1600 °C. En effet, dans les premiers instants les pics sont mal définis, ce qui se traduit par des réflexions larges et de faibles intensités ;
- Des oscillations sont observées pour le  $CA_2$ . Ce comportement s'explique essentiellement par la cristallisation du  $CA_2$  dans le laitier où les cristaux de  $CA_2$  surnagent dans la phase liquide ; la couche de  $CA_2$  qui précipite autour des grains d'alumine est en contact avec le liquide. La phase est donc instable ce qui se traduit

par des réflexions mal définies. Les résultats corroborent l'évolution non-linéaire de la position angulaire à 1600 °C observée à la Figure 2-26.

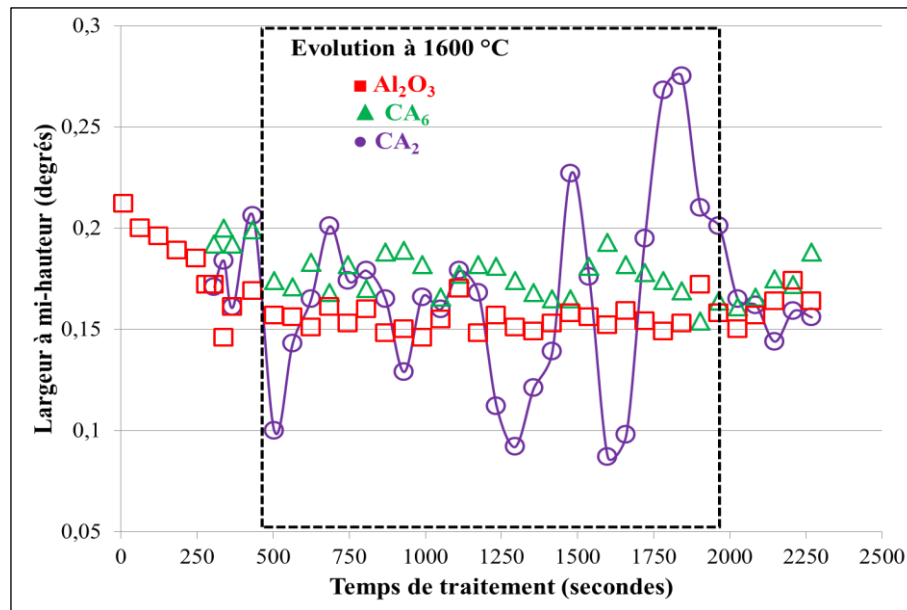


Figure 3-16. Largeur à mi-hauteur des phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CA}_6$  et  $\text{CA}_2$  en fonction du temps de traitement

Diffractogrammes enregistrés en géométrie Bragg-Brentano pour un mélange laitier / alumine traité à 1600 °C

### 3.2.2.2 Géométrie Bragg-Brentano

Comme expliqué plus en détail dans le chapitre 2, l'analyse DRX à haute température avec la géométrie Bragg-Brentano nécessite de travailler avec les bras bloqués et d'utiliser la plage angulaire de  $10^\circ$  du détecteur. Nous avons donc dû chercher une fenêtre qui contient tous les pics des phases susceptibles d'apparaître :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{CA}_6$  /  $\text{CA}_2$  /  $\text{CA}$ . De telles fenêtres existent mais aucune n'offre la résolution suffisante pour tous les pics nécessaires à la quantification. Le meilleur compromis se situe sur la plage angulaire  $30^\circ - 40^\circ$ . Les profils de diffraction obtenus dans cette fenêtre présentent des pics avec une bonne résolution pour les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{CA}_6$  /  $\text{CA}_2$ . Cette fenêtre ne contient pas de pic pour le  $\text{CA}$ . Cela ne pose pas de problème de quantification puisque cette phase n'a pas été observée dans les analyses DRX in situ précédentes avec le détecteur courbe, ni à 1600 °C, ni même à 1500 °C.

La Figure 3-17 montre le diffractogramme résolu en temps du mélange B15-85 obtenu entre la température ambiante et 1600 °C. La Figure 3-17 – A représente, en 3 dimensions, l'intensité des faisceaux diffractés en fonction de leur position angulaire et du temps. La Figure 3-17 – B est une représentation en deux dimensions des iso-intensités en fonction du temps.

Nous observons :

- Un décalage des positions angulaires durant les 5 minutes de montée en température puis une stabilisation à la température de palier (Figure 3-17 – B). Le décalage opposé au refroidissement indique la déformation réversible des mailles ;
- Le laitier initialement amorphe cristallise à 988 °C à 196 secondes ;

- La disparition de la mayenite à 3 minutes indique la fusion rapide du laitier à une température de 1389 °C (fusion théorique à 1370 °C) ;
- Une précipitation simultanée et très rapide des deux aluminates de calcium  $CA_2$  et  $CA_6$ .

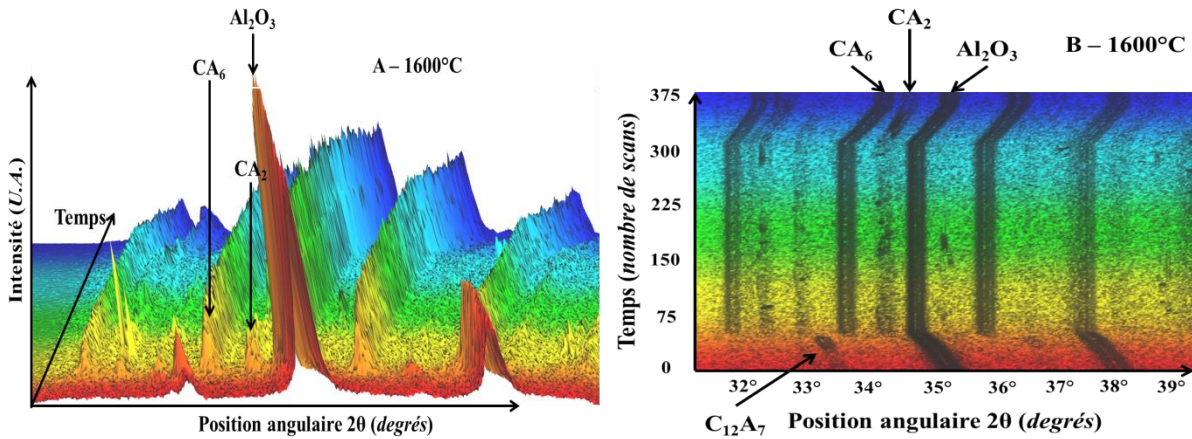
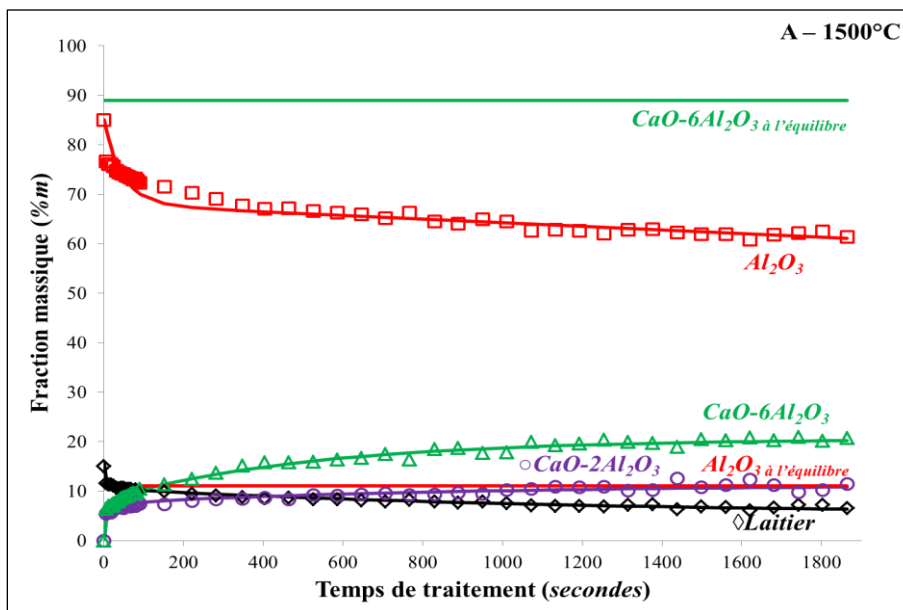


Figure 3-17. Diffractogrammes 3D et 2D du mélange B15-85 sur tout le cycle thermique  
 A) en 3 dimensions pour voir les intensités ; B) en 2 dimensions pour voir les positions

La Figure 3-18 représente les fractions massiques des produits de réaction en fonction du temps de réaction à 1500 °C et 1600 °C. Dans les deux cas, les équilibres thermodynamiques ne sont pas atteints au bout de 1800 secondes et la phase métastable  $CA_2$  est présente à hauteur de 10 %m. L'augmentation de la température accélère les mécanismes de dissolution / précipitation.

En prenant en compte les incertitudes liées à la quantification et les approximations de calcul, on peut considérer qu'à 1600 °C et au bout de 5 minutes, le laitier est totalement consommé (valeur en accord avec l'analyse ex situ). L'augmentation du taux de  $CA_6$  devient alors principalement contrôlée par la conversion de l'alumine et du  $CA_2$  en  $CA_6$  mais celle-ci devient très lente.



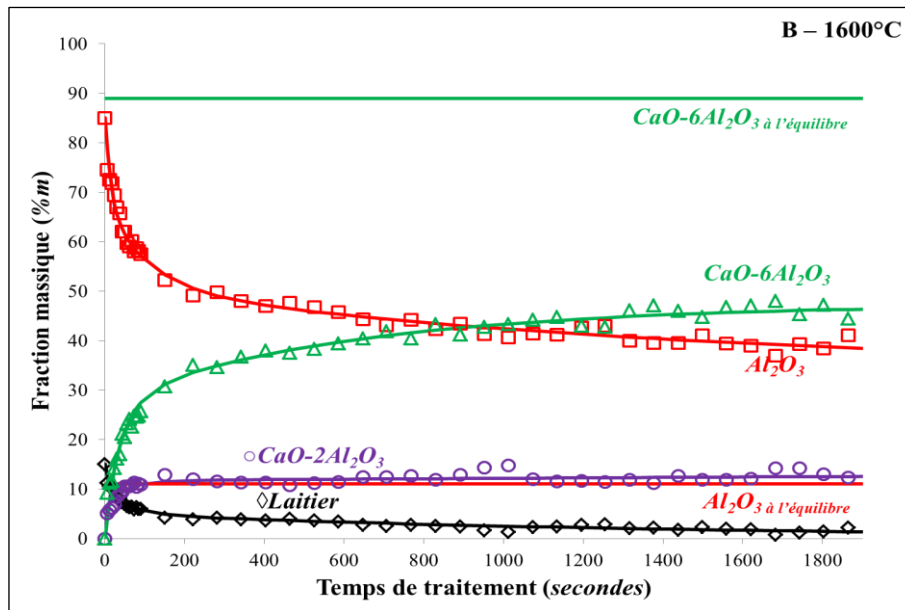


Figure 3-18 Cinétiques de corrosion in situ du mélange B15-85  
Géométrie Bragg-Brentano ; A) 1500 °C ; B) 1600 °C

La Figure 3-19 présente les vitesses de réaction. Il est observé que les évolutions sont similaires pour le laitier et l'alumine. Pour le  $CA_6$  et à 1500 °C, les variations semblent plus importantes dans les premiers instants. Le régime de diffusion intervient donc plus rapidement. En accord avec les résultats précédents, les vitesses de réaction révèlent un changement de régime cinétique aux alentours de 180 secondes pour la température de 1600 °C.

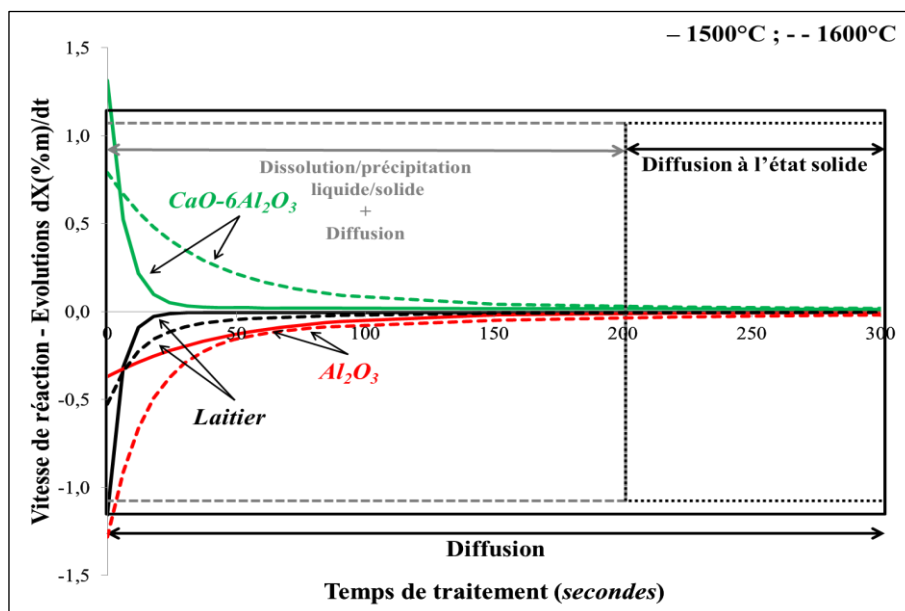


Figure 3-19. Vitesses de transformation du mélange B15-85  
Géométrie Bragg-Brentano ; traits continus : 1500 °C ; traits pointillés : 1600 °C

### 3.2.3 Étude du mélange : 40 %m de laitier et 60 %m d'alumine = B40-60

La Figure 3-20 – A présente en trois dimensions l'évolution des intensités des réflexions dans la fenêtre angulaire de 30° à 40° pour un traitement à 1600 °C. La forte variation de la réflexion de l'alumine montre que la phase est rapidement consommée. Les intensités des réflexions des CA<sub>2</sub> et CA<sub>6</sub> sont par ailleurs très proches.

La Figure 3-20 – B est la représentation en 2D des iso-intensités. Après une recristallisation du laitier vers 950 °C (indexation en C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), la figure illustre sa fusion rapide puisque la réflexion associée au C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> disparaît au profit des aluminates. Les réactions de précipitation des CA<sub>6</sub> et CA<sub>2</sub> se produisent immédiatement après la fusion du laitier (en près de 3 minutes de traitement thermique).

En comparaison au mélange précédent, deux différences sont à noter pour ce mélange plus riche en laitier :

- Les réflexions semblent moins bien définies. Le montage expérimental Bragg-Brentano trouve ses limites lorsque le taux de laitier augmente dans le mélange ;
- Le pic du CA<sub>6</sub> apparaît avec un léger retard sur le diffractogramme 2D.

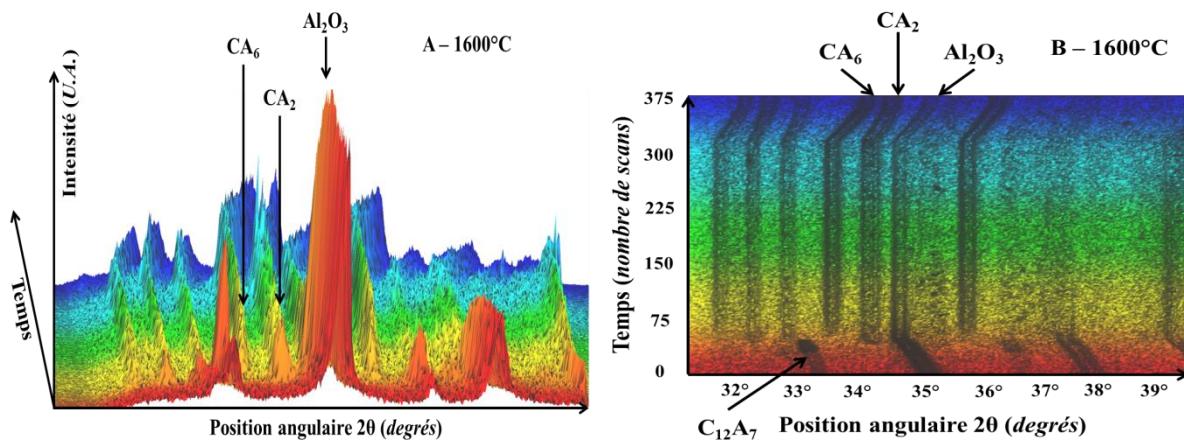


Figure 3-20. Diffractogrammes 3D et 2D du mélange B40-60 sur tout le cycle thermique A) en 3 dimensions pour voir les intensités ; B) en 2 dimensions pour voir les positions

La Figure 3-21 présente les courbes cinétiques de corrosion. Le traitement des diffractogrammes indique que le pic de CA<sub>6</sub> apparaît une minute après celui du CA<sub>2</sub>. Néanmoins, il semble difficile d'en déduire que le CA<sub>2</sub> précipite avant le CA<sub>6</sub> avec un mécanisme de formation en couches. Dans ce cas, la couche de CA<sub>6</sub> est de très faible épaisseur et n'est pas caractérisée par diffraction des rayons X.

Aux deux températures, le taux de CA<sub>6</sub> devient rapidement supérieur. Parallèlement au mélange précédent, la fraction liquide résiduelle a été définie en considérant que le complément en chaux venait du laitier après la conversion du CA<sub>6</sub> en di-aluminate de calcium.

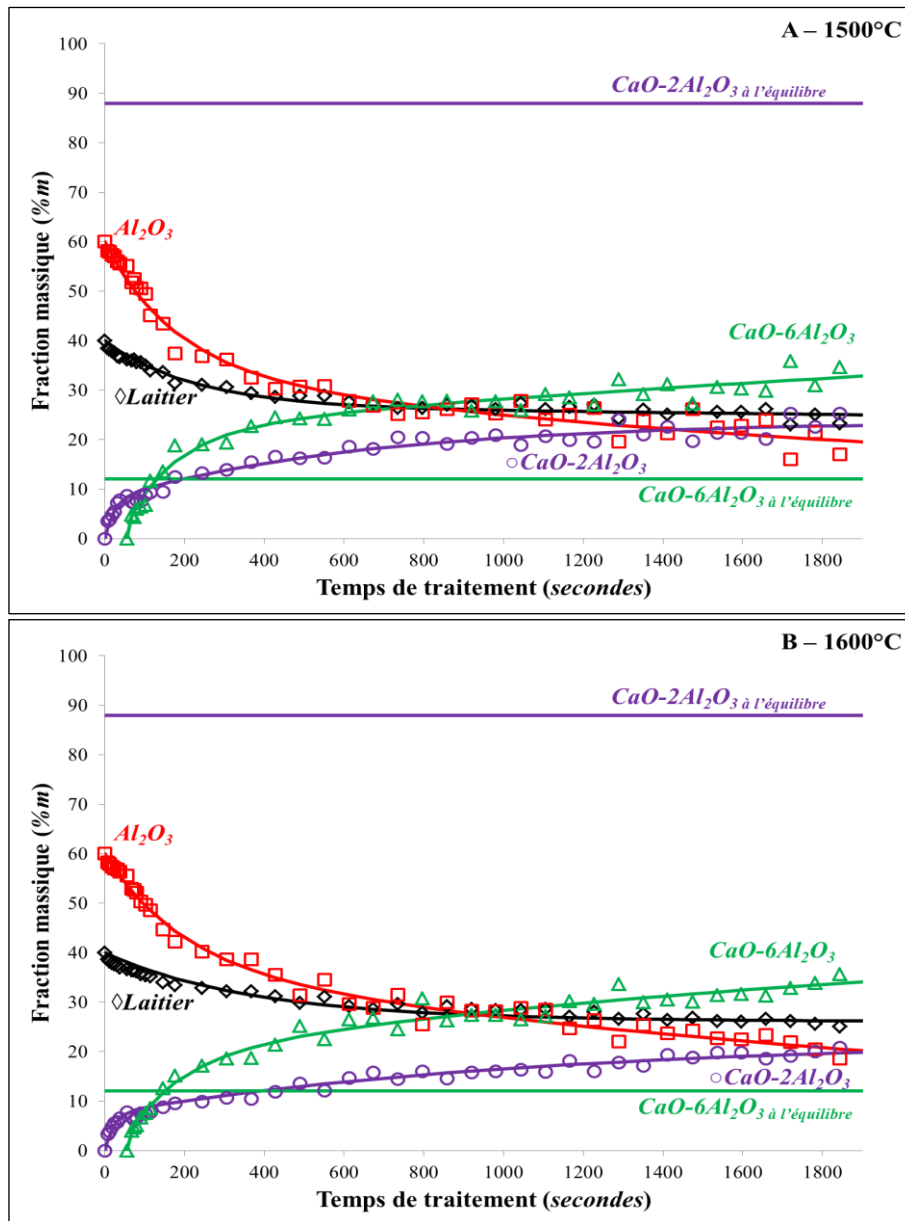


Figure 3-21. Cinétique de corrosion in situ du mélange B40-60  
Géométrie Bragg-Brentano ; A) 1500 °C ; B) 1600 °C

La Figure 3-22 présente les vitesses de réaction à 1500 et 1600 °C. Les vitesses diminuent très fortement après 2 minutes. L'effet de la température sur les vitesses est à peine sensible.



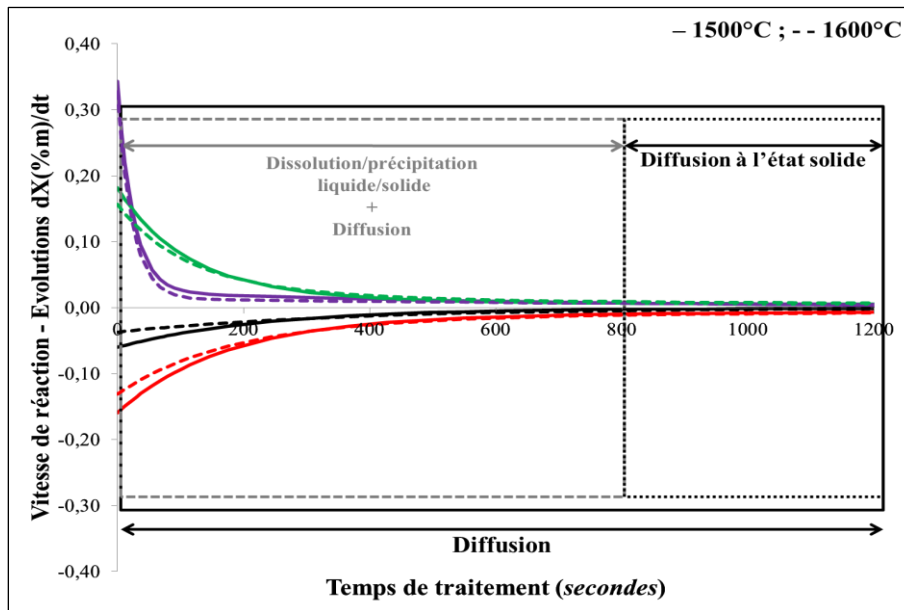


Figure 3-22. Vitesses de transformation du mélange B40-60  
Géométrie Bragg-Brentano ; traits continus : 1500 °C ; traits pointillés : 1600 °C

### 3.2.4 Synthèse

Quel que soit le mélange B15-85 ou B40-60, les essais in situ montrent l'apparition systématique du triplet  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CA}_6 / \text{CA}_2$ . Le  $\text{CA}_2$  correspond à la phase métastable pour le mélange B15-85 et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour le mélange B40-60. La phase métastable CA n'a pas été observée dans les essais in situ, même à 1500 °C. Les vitesses de corrosion sont moins élevées quand il y a plus de laitier et les réactions durent plus longtemps, ce qui rend l'équilibre thermodynamique possible. Le laitier en faible quantité (mélange B15-85) est très rapidement transformé et disparaît dans les 5 minutes. Les transformations ralentissent fortement après sa disparition. Cela indique que le laitier favorise l'évolution des phases précipitées et joue un rôle clé dans la formation des couches. L'effet de la température est d'autant plus marqué que la quantité de laitier est faible.

Pour clore ce volet sur les essais in situ, nous proposons de comparer les résultats ex situ et in situ. La comparaison des courbes cinétiques montre que :

- Les évolutions des fractions massiques des phases dissoutes et précipitées suivent la même tendance ;
- Les valeurs obtenues présentent des différences significatives. Ainsi, les courbes de cinétique in situ se raccordent partiellement aux courbes de cinétique ex situ (accord entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CA}_6$  ; désaccord entre  $\text{CA}_2$  et laitier ; Tableau 3-8).

Les deux méthodes ex situ et in situ sont comparées à 10 minutes. Nous pouvons donc regarder si les courbes cinétiques se raccordent ou non à 10 minutes en comparant les fractions massiques des essais (voir Tableau 3-8, Tableau 3-9 et Tableau 3-10).

Pour le mélange B15-85 à 1600 °C testé en géométrie asymétrique (Tableau 3-8), on observe que les courbes du  $\text{CA}_6$  se raccordent. La méthode in situ donne des fractions supérieures pour l'alumine (12 %) et le laitier. La phase  $\text{CA}_2$  est très inférieure pour la méthode in situ. La méthode de calcul de laitier reste approximative.

Tableau 3-8. Comparaison ex situ / in situ (géométrie asymétrique) des fractions massiques  
Essais à 10 minutes ex situ et in situ à 1600 °C pour le mélange B15-85

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	Laitier
Analyse ex situ	35,2	51,1	13,7	0,0
Analyse in situ en géométrie asymétrique	39,4	53,0	2,8	4,8

Pour le mélange B15-85 à 1500 et 1600 °C testé en géométrie Bragg-Brentano (Tableau 3-9), les écarts sont plus importants. La méthode in situ donne toujours un laitier en plus grande quantité et le CA<sub>2</sub> reste sous-estimé.

Tableau 3-9. Comparaison ex situ / in situ (géométrie Bragg-Brentano) des fractions massiques  
Essais à 10 minutes ex situ et in situ à 1500 et 1600 °C pour le mélange B15-85

Température	1500 °C				1600 °C			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA/Laitier	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA/Laitier
Traitement ex situ	53,4	26,5	14,0	6,1	35,2	51,1	13,7	0,0
Traitement in situ	66,3	16,4	9,1	8,2	45,8	39,4	11,4	3,4

Pour le mélange B40-60 à 1500 et 1600 °C en géométrie Bragg-Brentano (Tableau 3-10), les résultats montrent que les courbes ne peuvent être reliées. Seules les fractions massiques du laitier concordent ainsi que la fraction de CA<sub>6</sub> à 1600 °C.

Tableau 3-10. Comparaison ex situ / in situ (géométrie Bragg-Brentano) des fractions massiques  
Essais à 10 minutes ex situ et in situ à 1500 et 1600 °C pour le mélange B40-60

Température	1500 °C				1600 °C			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA/Laitier	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA/Laitier
Traitement ex situ	37,0	18,9	13,1	31,0	19,2	25,9	28,1	26,8
Traitement in situ	27,8	26,0	18,6	27,6	29,6	26,5	14,7	29,2

Plusieurs explications peuvent être envisagées pour expliquer ces résultats :

- Les quantités de réactifs utilisées sont très différentes (~ 0,05 g en in situ contre 2 g pour l'ex situ) alors que l'analyse DRX avec la méthode in situ est plus locale. Le

broyage des produits de corrosion ex situ et un prélèvement pour l'analyse offre un échantillon sans doute plus représentatif ;

- Les conditions thermiques sont aussi différentes entre les deux essais. L'évolution réelle de la température des échantillons n'est pas connue précisément et n'est probablement pas la même entre les deux essais ;
- La méthode de quantification utilisée pour les analyses DRX in situ en géométrie Bragg-Brentano par intégration des pics, est moins précise que celle utilisée en géométrie asymétrique par affinement de profil Rietveld. On notera que la faible statistique de comptage en géométrie asymétrique est compensée par un domaine de détection important et que la comparaison ex situ / in situ donne les plus petits écarts.

### 3.3 Corrosion de l'alumine en auto-creuset par le laitier binaire avec analyse ex situ

Pour compléter les résultats des essais réalisés sur l'alumine granulaire, des essais en auto-creuset ont été réalisés. Dans ces essais, la poudre d'alumine est remplacée par le creuset lui-même. La Figure 3-23 illustre le protocole expérimental. Des creusets d'alumine (pureté  $\geq 99,8\%m$  ;  $\rho = 3,87\text{ g/cm}^3$  ; diamètre = 20 mm ; H = 30 mm ; V = 10 mL) sont ainsi corrodés par le laitier avec des temps définis.

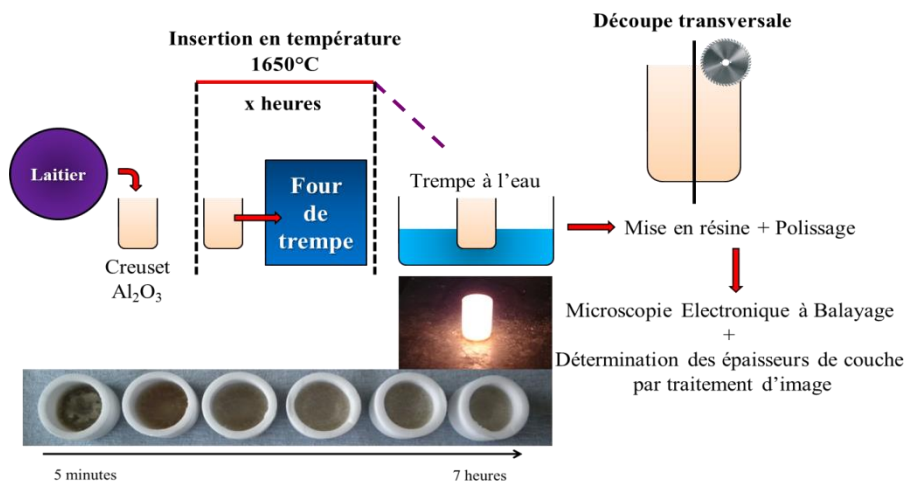


Figure 3-23. Protocole d'un essai de corrosion en auto-creuset en alumine

Le Tableau 3-11 résume les conditions expérimentales des essais réalisés en auto-creusets.

Tableau 3-11. Conditions expérimentales des essais de corrosion en auto-creuset

<b>Réfractaire</b>	Creuset d'alumine dense
<b>Laitier / oxydes liquides (%m)</b>	50 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50 CaO
<b>Type d'essai</b>	Ex situ sur creuset
<b>Temps de corrosion</b>	10 min ; 1 h ; 2 h ; 4 h ; 7 h
<b>Température d'essai (°C)</b>	1650
<b>Caractérisation des produits de réaction</b>	MEB / EDS

Les interfaces formées entre la paroi du creuset et le laitier sont observées par microscopie électronique à balayage. A titre d'exemple, la Figure 3-24 montre la microstructure obtenue après la corrosion de l'alumine pendant 30 minutes à 1650 °C. Nous observons :

- Une couche homogène de  $CA_6$  s'est formée au contact du creuset d'alumine ;
- Une couche de  $CA_2$  est juxtaposée à celle du  $CA_6$ . Cette couche montre une interface continue et lisse avec le  $CA_6$ . Le contour opposé indique une précipitation instable. Des cristaux isolés de  $CA_2$  sont également présents dans le laitier. Ces résultats corroborent les observations faites en diffraction des rayons X en Figure 3-15 ;
- Aucune couche homogène de  $CA$  n'est observée ;
- Le laitier résiduel est cristallisé sous la forme de  $CA$  avec des veinules de  $C_{12}A_7$ . Le laitier s'est donc appauvri en calcium puisque le laitier initial recristallisé était constitué majoritairement de  $C_{12}A_7$  et de  $C_3A$ .

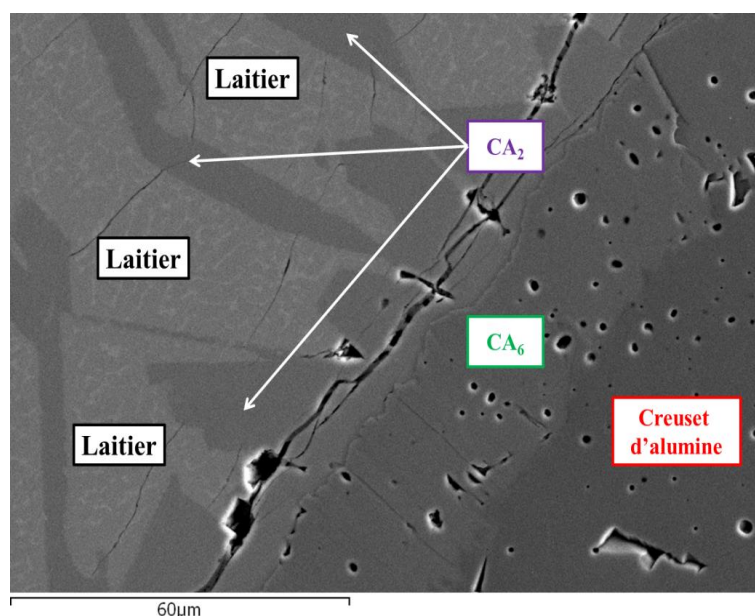


Figure 3-24. Micrographie MEB d'une alumine dense corrodée par le laitier  
 Traitement pendant 30 minutes à 1650 °C

La Figure 3-25 présente l'évolution des épaisseurs de couche pour les deux aluminates  $CA_2$  et  $CA_6$  en fonction de la racine carrée du temps.

La croissance des deux couches est linéaire avec :

- Pour le  $CA_6$  :  $y = 25,501x$  et  $R^2 = 0,9841$  ;
- Pour le  $CA_2$  :  $y = 16,209x$  et  $R^2 = 0,9553$ .

La croissance des deux couches s'opère par un mécanisme de diffusion. On observe une croissance plus rapide de l'hexa-aluminate de calcium, la couche de di-aluminate de calcium  $CA_2$  se dissolvant au contact du laitier.

D'après les expressions du coefficient de diffusion [Turq 1990], nous avons défini :

$$D = \frac{k^2}{2} \quad (3-1)$$

- $D$  : coefficient de diffusion apparent ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) ;
- $k$  : constante de formation des phases ( $\text{m}/\text{s}$ ).

Dans le cas du  $\text{CA}_2$ , un coefficient de diffusion apparent de  $3,65 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  a été trouvé et de  $9,03 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  pour le  $\text{CA}_6$ .

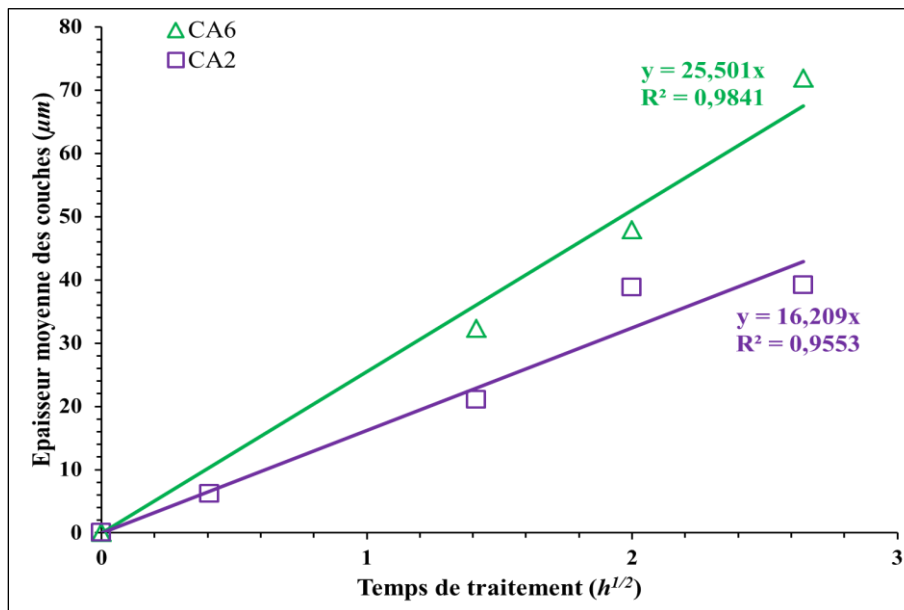


Figure 3-25. Croissance des couches de  $\text{CA}_2$  et  $\text{CA}_6$   
Corrosion d'un creuset d'alumine dense par le laitier à  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.4 Synthèse des essais de corrosion d'un réfractaire d'alumine par le laitier binaire

#### 3.4.1 Récapitulatif des essais

La corrosion du réfractaire d'alumine par un laitier binaire ( $50 \text{ \%m Al}_2\text{O}_3 - 50 \text{ \%m CaO}$ ) a été effectuée à des températures comprises entre  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  jusqu'à 24 heures.

Trois types d'essai ont été réalisés :

- Essais de corrosion à  $1500$ ,  $1600$  et  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$  sur une alumine granulaire suivis d'une quantification DRX ex situ par affinement Rietveld ;
- Essais de corrosion sur une alumine granulaire avec une quantification DRX in situ par affinement Rietveld avec le détecteur courbe du diffractomètre E3000 en géométrie asymétrique et par intégration des pics avec la géométrie Bragg-Brentano du D8 ;
- Essais de corrosion en auto-creuset, massif et dense, avec analyse microstructurale ex situ par microscopie électronique à balayage.

Trois mélanges ont été testés pour les essais sur l'alumine granulaire :

- Le mélange B15-85 correspond à 15 %m du laitier binaire et 85 %m d'alumine ;
- Le mélange B40-60 correspond à 40 %m du laitier binaire et 60 %m d'alumine ;
- Le mélange B68-32 correspond à 68 %m du laitier binaire et 32 %m d'alumine. Peu d'essais ont été réalisés avec ce dernier mélange.

Tableau 3-12. Synthèse des essais réalisés avec le laitier binaire

Réfractaire	Mélanges	T (°C)	Type d'analyse	Géométrie du diffractomètre - Microscope	Exploitations des résultats
Alumine granulaire	B15-85	1500	Ex situ	Bragg-Brentano 2θ complet - MEB	Cinétiques des fractions massiques ; Analyse de la microstructure - Observation des phases précipitées
		1600			
		1650			
	B40-60	1500			
		1600			
		1650			
	B62-38	1650			
	B15-85	1500	In situ	Géométrie asymétrique 2θ complet	Identification des phases ; Pas de cinétique
				Bragg-Brentano 2θ : 30° - 40°	Cinétique des fractions massiques
		1600	Géométrie asymétrique 2θ complet	Cinétique des fractions massiques	
Bragg-Brentano 2θ : 30° - 40°					
B40-60		1500	Bragg-Brentano 2θ : 30° - 40°	Cinétiques des fractions massiques	
		1600			
Massif auto-creuset	/	1650	Ex situ	MEB	Observation des phases précipitées ; Cinétique des épaisseurs

T : température de traitement ; caractérisation en géométrie Bragg-Brentano effectuée avec le diffractomètre D8 Advance Bruker ; caractérisation en géométrie asymétrique effectuée avec le diffractomètre Equinox 3000 Inel

### 3.4.2 Synthèse sur les aspects méthodologiques

Pour les essais ex situ sur l'alumine granulaire, la superposition de plusieurs diffractogrammes pour un même temps de traitement a montré une bonne répétabilité à la fois du protocole de corrosion et de la préparation des échantillons corrodés pour la quantification

par analyse DRX (voir annexe 1). La technique utilisée a permis de réaliser des quantifications pour 3 températures, 1500, 1600 et 1650 °C et pour des durées d'essais comprises entre 10 minutes et 100 heures pour les tests les plus longs.

Des essais en auto-creuset ont aussi été réalisés pour étudier l'interaction du laitier avec l'alumine sous forme massive et dense.

L'analyse micrographique de grains corrodés et de tranches de creusets a permis d'observer les couches d'aluminates précipitées autour des grains mais aussi les changements de phase dans le laitier. Les micrographies réalisées sur les grains et sur les prélèvements des essais en auto-creuset ont permis d'observer les textures des différents précipités.

Les essais de corrosion avec diffraction des rayons X en température in situ, ont permis de réaliser des quantifications pour les durées inférieures à 10 minutes et compléter ainsi les résultats ex situ. Deux diffractomètres avec des géométries différentes, Bragg-Brentano et asymétrique ont été employés. La chambre de chauffage utilisée offrait une rampe de chauffage élevée (300 °C/min) permettant ainsi d'éviter les réactions à l'état solide. Il a été possible de réaliser des essais sur des mélanges contenant jusqu'à 40 %m de laitier. Cependant, la caractérisation in situ n'a pas été possible pour le mélange à 68 %m de laitier.

### 3.4.3 Synthèse sur les résultats

Nous avons constaté des cinétiques très rapides, aux trois températures et pour tous les mélanges. Pourtant, l'équilibre thermodynamique n'était toujours pas atteint au bout de 24 heures pour le mélange pauvre en laitier B15-85. L'équilibre est atteint d'autant plus vite que la proportion de laitier et la température sont élevées. La corrosion observée est donc thermiquement activée et le laitier joue un rôle prépondérant dans le mécanisme.

La corrosion se divise en deux périodes délimitées par la transformation complète du laitier. Dans la première période, la corrosion de l'alumine résulte d'un double mécanisme de dissolution / précipitation à l'interface solide / laitier et de diffusion solide entre les couches. Quand le laitier est complètement transformé, seule la diffusion solide reste dans la deuxième période et les vitesses de réaction diminuent fortement.

Les aluminates  $CA_6$ ,  $CA_2$  et  $CA$  ont été observés mais en proportion et sous des formes différentes en fonction de la température et de la quantité relative de laitier, c'est-à-dire, du mélange. Le  $CA_6$  se présente sous la forme d'une couche homogène et d'une épaisseur plutôt régulière enrobant directement le grain d'alumine. Le  $CA_2$  se présente sous la forme d'une couche plus ou moins homogène en fonction des conditions de l'essai et son interface irrégulière avec le laitier semble indiquer une instabilité du front de précipitation.

Pour le mélange pauvre en laitier B15-85, le laitier est très rapidement consommé à 1600 °C (analyses in situ) et donc aussi à 1650 °C en extrapolant. A ces deux températures, les phases attendues à l'équilibre  $Al_2O_3$  et  $CA_6$  n'évoluent presque plus après 2 heures de traitement et il n'y a presque pas d'écart entre les cinétiques de ces deux phases. La phase métastable  $CA_2$  a aussi été identifiée créant des ponts entre les grains recouverts de  $CA_6$ . Le  $CA_2$  réagit très peu avec l'alumine en excès pour former toute la quantité de  $CA_6$  attendue à l'équilibre.

A 1500 °C, le mécanisme est sensiblement ralenti. La phase  $CA_6$  apparaît toujours sous forme de couche et il en est de même pour la phase  $CA_2$ . A cette température, on pourrait s'attendre à la présence de  $CA$  comme phase métastable. Les analyses in situ montrent que le  $CA$  n'est pas présent et que le laitier, dont la quantité a été calculée, existe encore en faible quantité à

30 minutes. Les analyses ex situ indiquent la présence de la phase CA et nous n'avons pas besoin d'un complément de laitier pour obtenir l'équilibre en chaque point. On peut aussi noter que la quantité de laitier (calculée) pour l'analyse in situ correspond à la quantité mesurée de CA pour les essais ex situ. Les micrographies MEB montrent que la phase CA ne se présente pas sous forme de couche autour du grain d'alumine mais provient d'une cristallisation du laitier. On peut donc en conclure que le CA ne précipite pas sous forme de couche mais est dû à la cristallisation du laitier. Nous pouvons envisager deux explications à la formation de cette phase :

- Le laitier résiduel cristallise lors de la trempe pour les essais ex situ. Cette hypothèse est probable pour les faibles durées de traitement (10 min, 30 min et 1 h) quand il est possible que du laitier existe encore ;
- Le laitier s'enrichit en alumine au cours du processus de dissolution et finit par précipiter dans la phase en équilibre. La trempe ne modifie alors plus la composition de l'échantillon.

Pour le mélange plus riche en laitier B40-60, bien que les cinétiques correspondant à la première période soient plus lentes, les transformations continuent plus longtemps et l'équilibre est finalement atteint. Le mécanisme de blocage apparent constaté pour le premier mélange n'apparaît pas ici. L'augmentation de la quantité relative de laitier permet d'atteindre l'équilibre. La comparaison des résultats ex situ aux trois températures montre un mécanisme de corrosion clairement thermiquement activé. Le résultat est moins net pour les analyses in situ entre 1500 et 1600 °C. La phase CA<sub>2</sub> s'est formée cette fois sous forme de couche recouvrant le CA<sub>6</sub>. La phase métastable CA, observée dans les essais ex situ, représente une fraction significative au début de la transformation aux trois températures puis sa quantité diminue pour réagir avec le CA<sub>6</sub> pour former le CA<sub>2</sub>. Les micrographies de grains corrodés montrent que le mono-aluminate ne précipite pas en couche mais dans le laitier. Enfin, le CA n'a pas été détecté dans les analyses in situ. On peut donc tirer les mêmes conclusions que pour le mélange B15-85.

La comparaison des résultats à 10 minutes pour les deux méthodes ex situ et in situ montrent en l'état des différences significatives entre les fractions massiques et les courbes de cinétiques ne se raccordent donc pas totalement pour toutes les phases. Cependant, les vitesses font apparaître les mêmes tendances.





# CHAPITRE 4



## **Chapitre 4. Étude expérimentale de la cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$**

Ce chapitre traite des résultats cinétiques de la corrosion d'un réfractaire d'alumine, sous forme granulaire ou massive par un laitier alumine-chaux-silice.

### **4.1 Introduction**

Les techniques expérimentales employées pour étudier la cinétique de corrosion de l'alumine par un laitier binaire alumine-chaux ont été appliquées à un laitier ternaire alumine-chaux-silice. L'ajout de silice modifie la basicité du laitier et sa viscosité [Bui 2005].

Nous avons ainsi étudié l'influence de l'ajout de 10 %m en silice dans le laitier tout en conservant un rapport massique  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO} = 1$  du laitier binaire. Le laitier de composition : 45 %m CaO – 45 %m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10 %m  $\text{SiO}_2$  sera nommé par la suite « laitier ternaire ».

Dans le cas du laitier binaire, l'indice de basicité est égal à 0,5 (%m CaO / %m  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tandis que pour le laitier ternaire, l'indice est égal à 0,82 (%m CaO / (%m  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + %m  $\text{SiO}_2$ )).

La Figure 4-1 présente l'évolution de la viscosité pour les deux laitiers entre 1000 et 1800 °C. La viscosité a été déterminée à l'aide du modèle « quasichemical » modifié [Grundy 2008] [Grundy 2008]. Il est observé que la viscosité est plus importante à faible température pour le laitier ternaire. L'écart diminue avec la température jusqu'à être relativement faible à 1800 °C. Bien que la viscosité du laitier ternaire soit toujours supérieure, l'ajout de 10 %m de silice dans le mélange impacte faiblement la viscosité. A titre d'exemple, la viscosité à 1800 °C pour un laitier à 40 %m en silice, 30 %m en alumine et 30 %m en chaux, est de 0,259 Pa.s.

L'étude de la cinétique a été réalisée selon les procédures d'essais préalablement décrits :

- Corrosion ex situ de l'alumine granulaire par le laitier ternaire à différentes températures : 1500 °C, 1600 °C et 1650 °C ;
- Corrosion ex situ de l'alumine massive par le laitier ternaire à 1650 °C ;
- Corrosion in situ de l'alumine granulaire par le laitier ternaire à 1500 °C et 1600 °C.

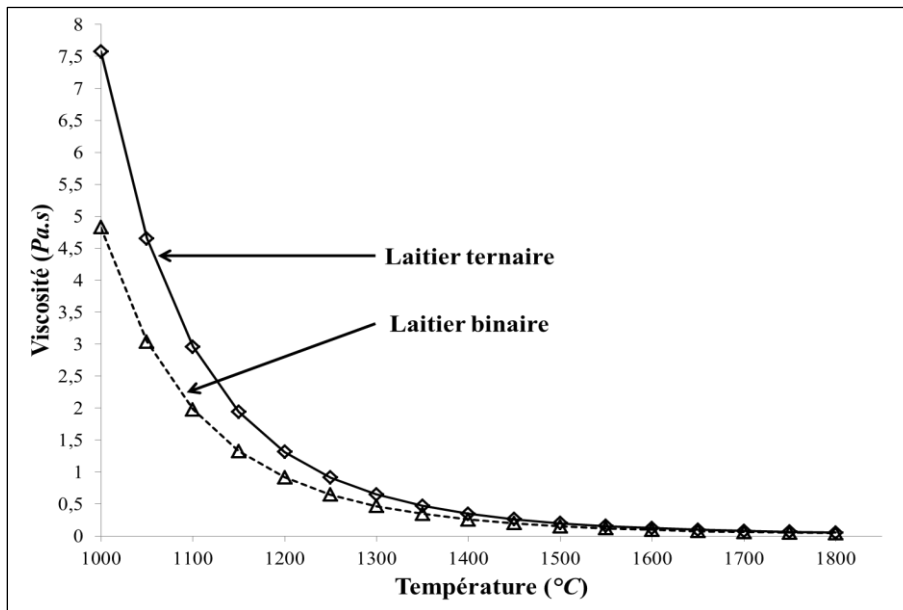


Figure 4-1. Viscosité pour les deux laitiers étudiés.

## 4.2 Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier ternaire avec analyse ex situ

Le protocole expérimental employé est identique à celui utilisé avec le laitier binaire alumine-chaux (voir paragraphe 2.2.1, Chapitre 2). Le Tableau 4-1 résume les conditions expérimentales des essais réalisés. Tous les essais de corrosion ont été effectués avec de 2 grammes de réactifs.

Tableau 4-1. Conditions expérimentales des essais de corrosion.

<b>Réfractaire</b>	Alumine granulaire
<b>Laitier / oxydes liquides (%m)</b>	45 CaO – 45 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10 SiO <sub>2</sub>
<b>Type d'essai</b>	Ex situ sur poudre
<b>Fractions massiques des mélanges (%m)</b>	15 laitier + 85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1500 et 1600
<b>Température d'essai (°C)</b>	40 laitier + 60 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1500, 1600 et 1650
<b>Caractérisation des produits de réaction</b>	Diffraction des rayons X à température ambiante

### 4.2.1 Corrosion du mélange : 15 %m de laitier – 85 %m d'alumine = T15-85

La Figure 4-2 et la Figure 4-3 présentent, à 1500 °C et 1600 °C, les évolutions des fractions massiques des différentes phases : l'alumine, l'hexa-aluminate de calcium, le di-aluminate de calcium CA<sub>2</sub> et le laitier en fonction du temps de réaction. Il est à noter que dans chaque cas, une fraction de quartz provenant du laitier a été identifiée et quantifiée. Sa fraction massique est de 1,3 %m à 1500 °C et de 1,1 %m à 1600 °C.

Les fractions massiques des composés ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CA}_6$  et laitier) sont représentées à l'équilibre thermodynamique par des droites horizontales (en traits pleins).

A 1500 °C, les fractions massiques des produits de corrosion tendent vers des valeurs correspondant à l'équilibre thermodynamique. Il est également observé que le laitier atteint rapidement sa valeur d'équilibre. Le composé métastable  $\text{CA}_2$  précipite dès le début de la corrosion ; cette phase réagit avec l'alumine pour former le  $\text{CA}_6$ . Globalement, même avec l'ajout de silice, les cinétiques des réactions restent très rapides puisque les réactions sont très avancées au bout de quelques minutes.

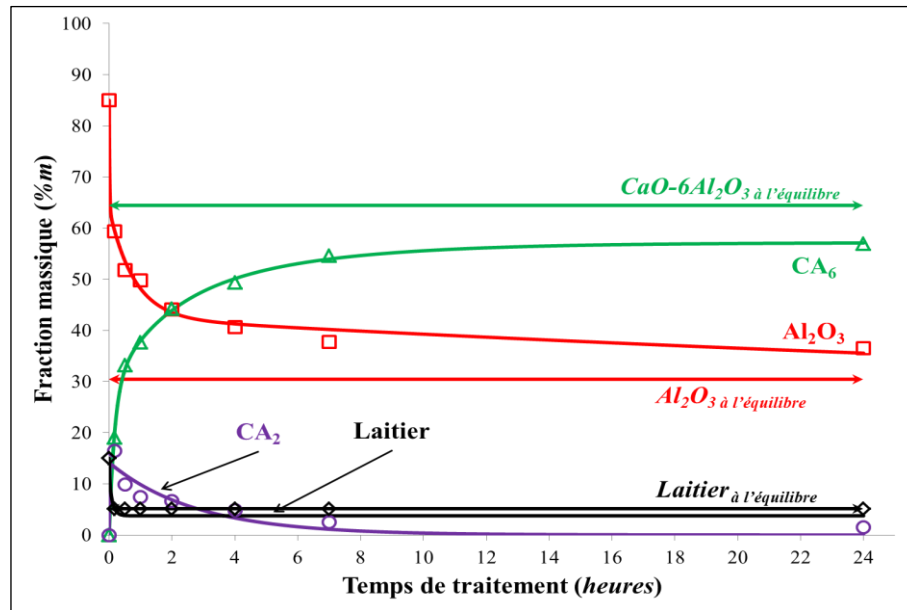


Figure 4-2. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T15-85 à 1500 °C

A 1600 °C, l'équilibre thermodynamique est atteint en 24 heures. Dès 10 min de traitement, 40 %m de  $\text{CA}_6$  est formé. Le composé métastable  $\text{CA}_2$  se comporte comme à 1500 °C en précipitant dès le début et en réagissant avec l'alumine pour former l'hexa-aluminate de calcium. Le laitier atteint sa valeur d'équilibre en 10 minutes.

La Figure 4-4 présente les vitesses de transformation de l'alumine et de l'hexa-aluminate de calcium en fonction du temps de traitement pour des températures de 1500 et 1600 °C. La cinétique de corrosion évoluant très rapidement, les vitesses ont été déterminées dans un intervalle de temps de 300 secondes.

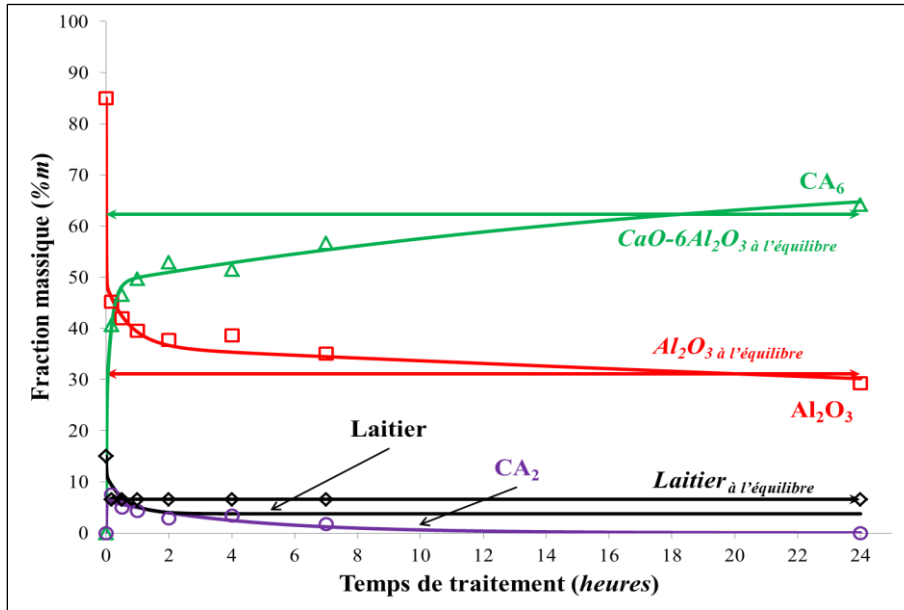


Figure 4-3. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T15-85 à 1600 °C

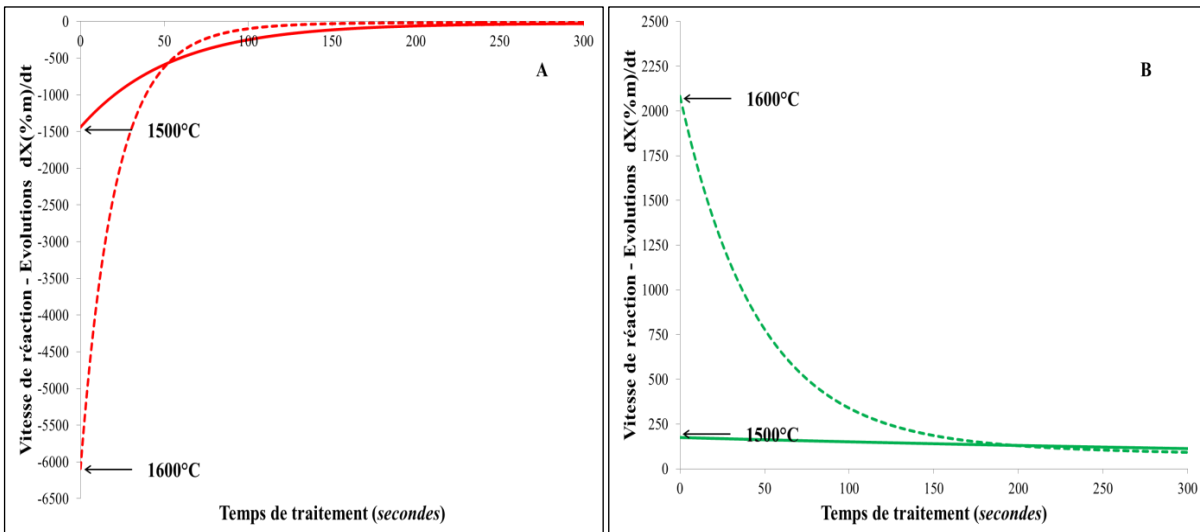


Figure 4-4. Vitesses de transformation du mélange T15-85 à 1500 °C et 1600 °C  
 A) Vitesses de dissolution de l'alumine ; B) Vitesses de précipitation du  $CA_6$

Ces figures montrent que :

- La vitesse de dissolution de l'alumine diminue au cours de la corrosion tout comme celle de précipitation du  $CA_6$  ;
- On retrouve les mêmes trois périodes observées pour le laitier binaire :
  - 0 – 10 min, la dissolution et la précipitation sont très rapides : 26 %m de l'alumine a réagi à 1500 °C, 40 %m à 1600 °C ; 19 %m du  $CA_6$  total est produit à 1500 °C contre 41 %m à 1600 °C ;
  - 10 min – 2 h, la dissolution et la précipitation sont ralenties : 15 %m de l'alumine réagit à 1500 °C, 7,5 %m à 1600 °C ; 25 %m du  $CA_6$  est produit à 1500 °C et 12 %m à 1600 °C ;

- 2 h – 24 h, les deux réactions deviennent faibles. Les courbes convergent vers les valeurs d'équilibre thermodynamique ;
- Les vitesses de dissolution de l'alumine de précipitation du  $CA_6$  sont plus élevées à 1600 °C qu'à 1500 °C ;
- La vitesse de dissolution de l'alumine s'annule pratiquement au bout de 5 minutes ;
- Celle de précipitation du  $CA_6$  au bout d'environ 15 minutes.

Les fractions massiques ont été converties en épaisseurs de couches équivalentes autour d'un grain d'alumine de 100  $\mu\text{m}$  de rayon (Figure 4-5). Les évolutions sont similaires à celles des fractions massiques en fonction du temps de traitement et les trois domaines sont également visibles sur les courbes : une rapide évolution des épaisseurs dans les dix premières minutes, une évolution ralentie entre 10 minutes et 2 heures puis une évolution encore plus lente jusqu'à 24 heures.

En 24 heures et à 1600 °C, le grain d'alumine a une variation de 30  $\mu\text{m}$  alors que la couche de  $CA_6$  est à 34  $\mu\text{m}$ . Ce résultat confirme le caractère expansif du  $CA_6$ . Cette augmentation du diamètre représente 13 %. Ce ratio est bien plus important que celui obtenu dans le cas du laitier binaire.

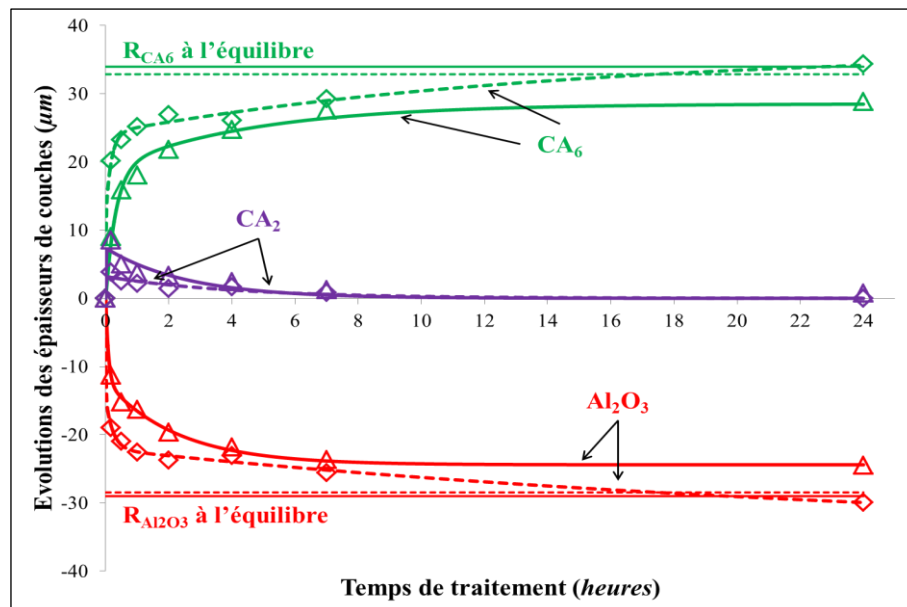


Figure 4-5. Évolution des épaisseurs de l'alumine et des précipités  $CA_2$  et  $CA_6$   
Mélange T15-85 à 1600 °C

#### 4.2.2 Corrosion du mélange : 40 %m de laitier – 60 %m d'alumine = T40-60

La Figure 4-6, la Figure 4-7 et la Figure 4-8 présentent les fractions massiques des différentes phases en fonction du temps, jusqu'à 24 heures de réaction, respectivement à 1500 °C, 1600 °C et 1650 °C.

Les droites horizontales représentent les fractions attendues à l'équilibre thermodynamique.

Les phases cristallines  $Al_2O_3$ ,  $CA_6$ ,  $CA_2$  ont été identifiées et le laitier a été calculé pour obtenir la stœchiométrie nécessaire à l'obtention de l'équilibre.



De faibles taux de silice ont été quantifiés (2 %m à 1500 °C, 0,3 %m à 1600 °C et 0,3 %m à 1650 °C), provenant de la cristallisation partielle du laitier.

Les quantifications, à 10 minutes et 1 heure, des essais à 1500 et 1600 °C donnent une fraction massique de  $CA_2$  supérieure à la valeur de l'équilibre alors que cette phase est la phase majoritaire. La fraction de la phase  $CA_6$  dépasse aussi sa valeur d'équilibre à 24 h. Ces résultats ne sont pas explicables par la thermodynamique et proviennent des incertitudes de quantification, plutôt élevées ici. Les conclusions ne prendront donc pas en compte le comportement de ces phases pour cet essai.

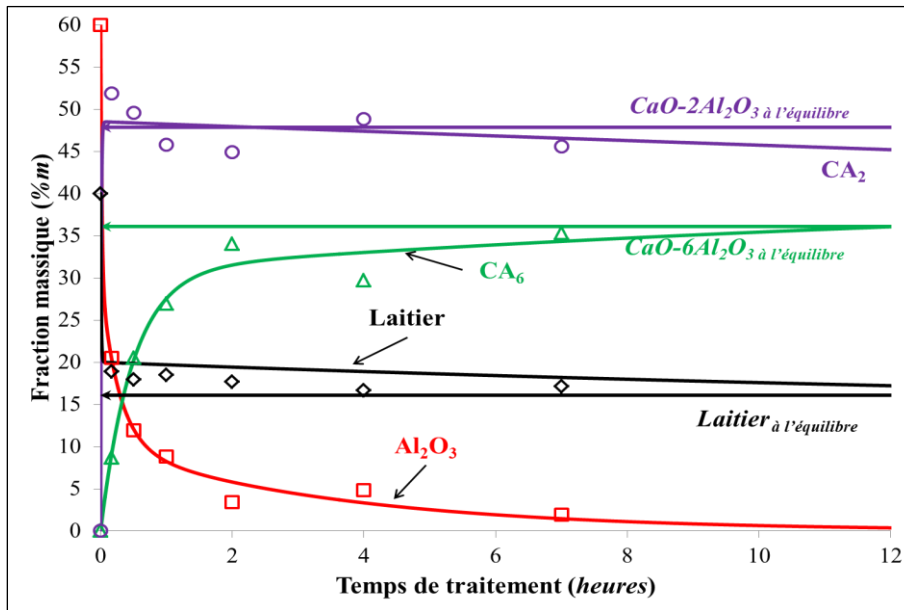


Figure 4-6. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T40-60 à 1500 °C

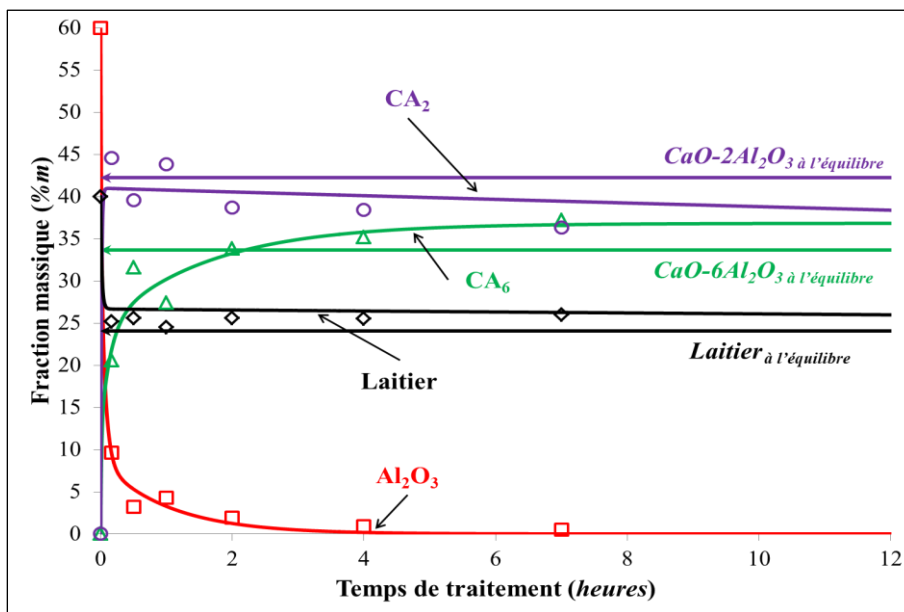


Figure 4-7. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T40-60 à 1600 °C

A 1650 °C (Figure 4-8), les résultats sont plus cohérents. Le laitier atteint sa fraction d'équilibre presque immédiatement et ne joue donc plus aucun rôle. Les phases cristallines atteignent leurs fractions d'équilibre pratiquement au bout de deux heures.

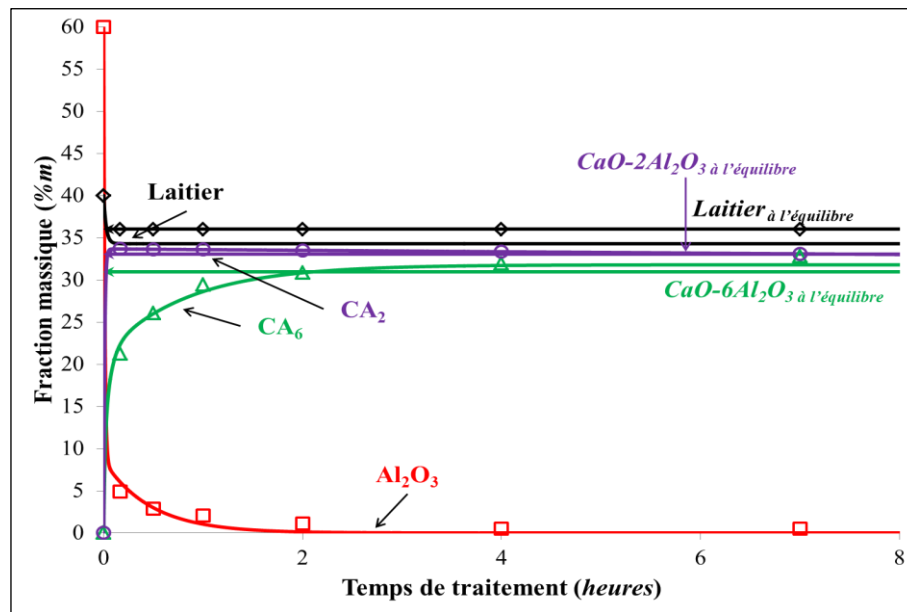


Figure 4-8. Cinétique de corrosion ex situ du mélange T40-60 à 1650 °C

La Figure 4-9 présente les évolutions des vitesses de dissolution de l'alumine en A et de précipitation du CA<sub>2</sub> en B en fonction du temps de traitement pour des températures de 1600 °C et 1650 °C. L'association des 3 courbes permet de mettre en évidence que :

- Les vitesses de dissolution de l'alumine et de précipitation du CA<sub>6</sub> augmentent avec la température ;
- Les trois domaines sont présents : domaine rapide de 0 à 10 minutes ; domaine modéré de 10 minutes à 2 heures ; domaine lent de 2 à 24 heures ;
- Les vitesses de réaction tendent vers 0 en près de 5 minutes pour les trois phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CA<sub>6</sub> et CA<sub>2</sub> ;
- Les évolutions de vitesse associées aux quantités de CA<sub>2</sub> précipitées indiquent une précipitation plus importante à plus basse température. En accord avec le diagramme de phase à l'isotherme de 1500 °C, le chemin de corrosion passe à travers le domaine de coexistence du CA / CA<sub>2</sub> avant le domaine CA<sub>2</sub> / CA<sub>6</sub>. Le CA<sub>2</sub> est donc formé en quantité importante à plus faible température ;
- L'équilibre thermodynamique n'est obtenu qu'à 1650 °C.

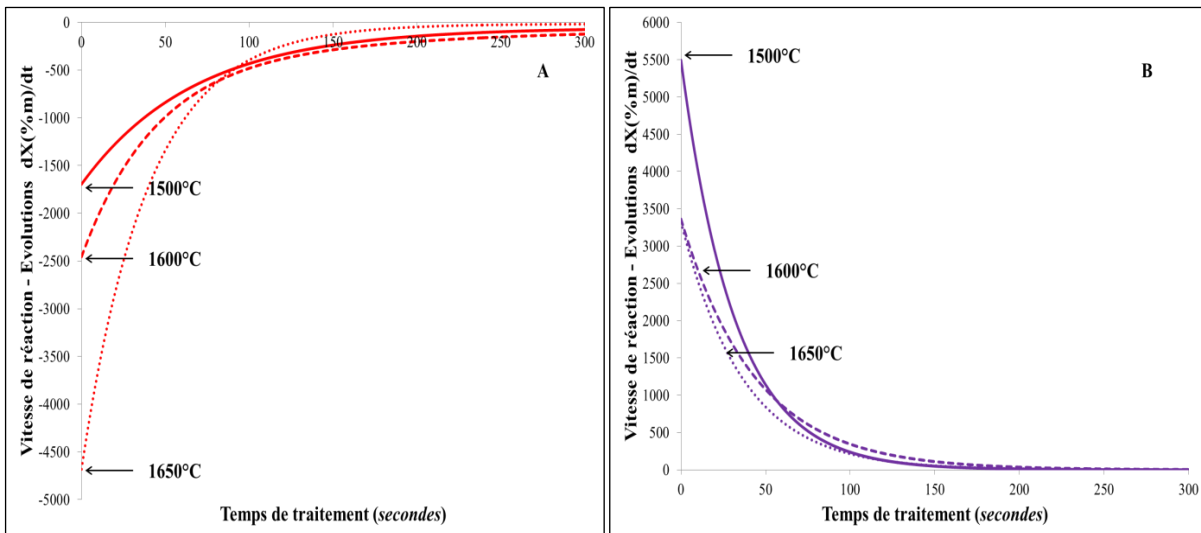


Figure 4-9. Vitesses de transformation du mélange T40-60 à 1500 °C, 1600 °C et 1650 °C  
 A) Vitesses de dissolution de l'alumine ; B) Vitesses de précipitation du CA<sub>2</sub>

#### 4.2.2.1 Synthèse des résultats

Pour le mélange riche en alumine, T15-85, la fraction massique du laitier est de 15 %m au début de l'essai et elle n'est plus que de 5 %m à l'équilibre. Le laitier atteint donc très vite sa fraction d'équilibre (en moins de dix minutes), il n'intervient alors plus dans les transformations. Nous avons vérifié par calcul que la recombinaison de la phase métastable CA<sub>2</sub> avec l'alumine excédentaire par rapport à l'équilibre permet d'obtenir l'équilibre en chaque point. Cela signifie que le mécanisme de dissolution par le laitier s'est bien arrêté dès les premières minutes. Dans le cas du mélange riche en laitier, T40-60, seul l'essai à 1650 °C permet l'analyse. A cette température, l'équilibre est pratiquement obtenu en 2 heures.

Les dix premières minutes déterminent fortement la suite des transformations. Il est donc nécessaire de diminuer le temps d'acquisition des diffractogrammes pour pouvoir quantifier les produits de corrosion dès les premières secondes.

### 4.3 Corrosion de l'alumine granulaire par le laitier ternaire avec analyse in situ

Des essais avec analyses DRX in situ ont été réalisés pour étudier l'interaction entre le réfractaire et le laitier dans les premiers instants.

#### 4.3.1 Cinétique de corrosion

La Figure 4-10 présente un exemple de diffractogramme obtenu à la fin d'un essai avec un mélange pauvre en laitier T15-85 à 1600 °C. L'analyse a été réalisée après retour à la température ambiante avec le diffractomètre D8 (Bragg-Brentano). Le diffractogramme à température ambiante couvre ainsi toute la gamme angulaire.

La phase CA<sub>2</sub> présente deux pics principaux avec des intensités élevées positionnés à 25,3° et à 34,4° en 2θ. Le Pic à 34,4° est celui que nous avons suivi dans les analyses in situ avec le laitier binaire mais montre ici une moins bonne résolution. De plus, la convolution de la réflexion à 25,3° avec un pic de l'alumine rend plus difficile la quantification par intégration. Utiliser la même fenêtre angulaire 30° - 40° nous a semblé pertinent avec le laitier ternaire.

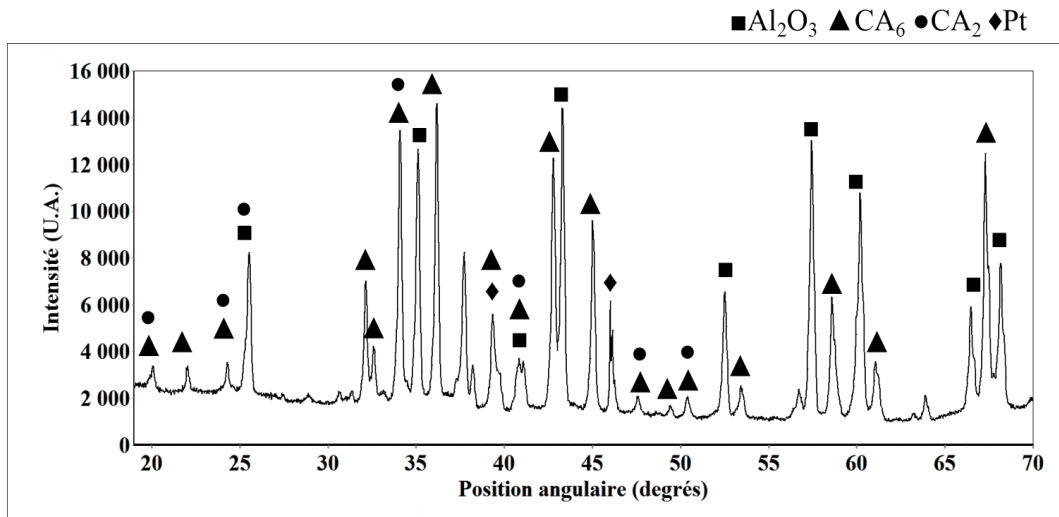


Figure 4-10. Diffractogramme complet enregistré à température ambiante  
Corrosion d'une alumine granulaire (85 %m) par le laitier ternaire (15 %m) à 1600 °C

Par ailleurs, la présence d'une phase liquide avec le laitier ternaire pendant le traitement en température engendre des réflexions dont les largeurs à mi-hauteur sont élevées et dont l'intensité décroît quand la température augmente. La résolution des diffractogrammes est alors dégradée comme le montre la Figure 4-11.

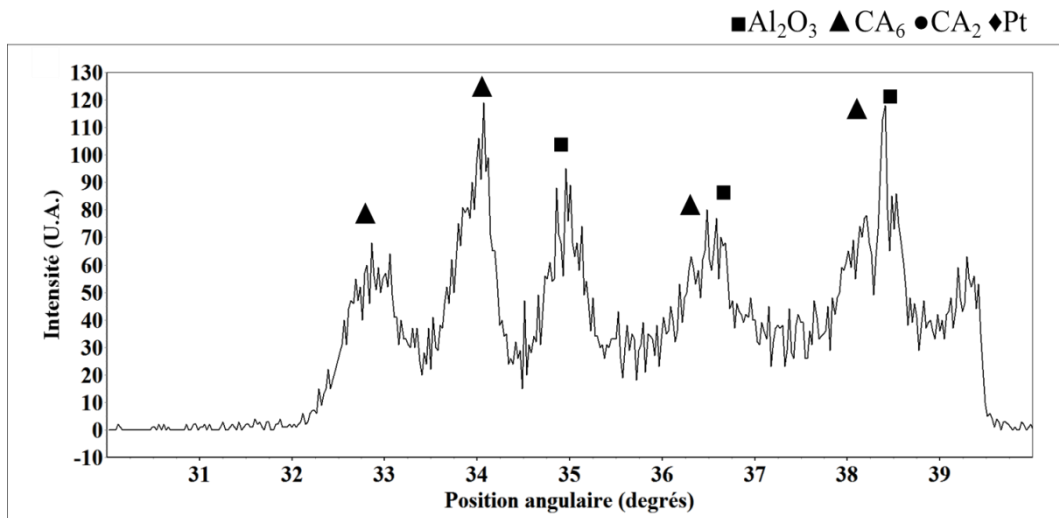


Figure 4-11. Diffractogramme entre 30° et 40° enregistré à 1500 °C  
Mélange à 15 %m en laitier et 85 %m en alumine après dix minutes de traitement

Il n'a donc pas été possible de trouver une fenêtre large de 10° comprenant au moins un pic de chaque phase avec une intensité suffisante pour compenser la perte de résolution et avec une position suffisamment éloignée des autres pour limiter la convolution. La méthode d'analyse avec une géométrie Bragg-Brentano en mode fixe, associée à une quantification par intégration n'était donc pas envisageable et a montré ici ses limites.

A contrario, le détecteur courbe du diffractomètre Equinox 3000 de la société Inel a permis de réaliser un essai de corrosion en analyse in situ sur l'alumine granulaire au contact du laitier.

L'essai a été réalisé à 1600 °C sur un mélange pauvre en laitier T15-85. La Figure 4-12 présente les fractions massiques obtenues par affinement Rietveld.

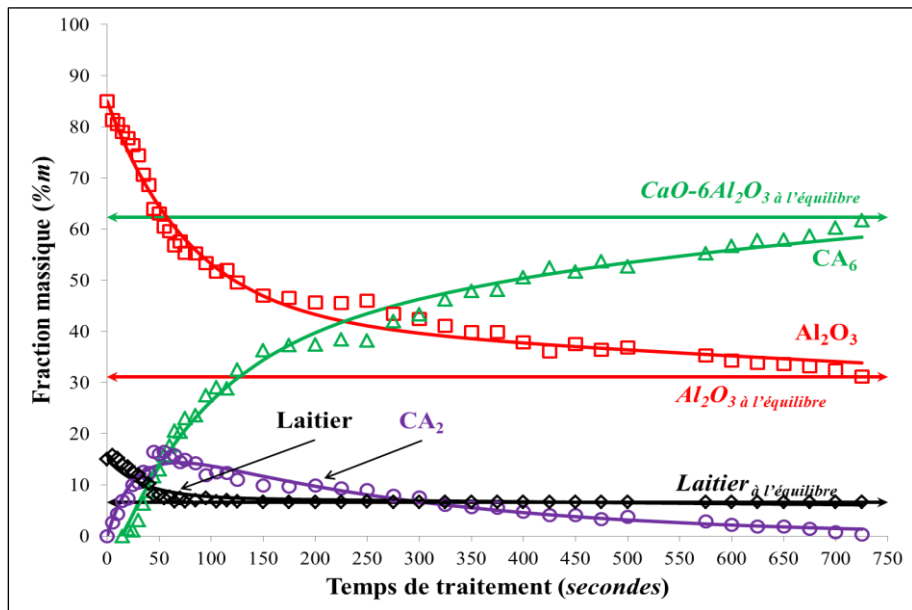


Figure 4-12. Cinétique de corrosion in situ du mélange T15-85 à 1600 °C  
Géométrie asymétrique

Il est observé que l'équilibre thermodynamique est pratiquement atteint en 12 minutes ; le laitier atteint sa valeur d'équilibre en moins de 3 minutes et le  $CA_2$  est observable 15 secondes avant le  $CA_6$ . Le comportement est similaire à celui observé en voie ex situ où le  $CA_2$  précipite puis diminue en se combinant à l'alumine pour former le  $CA_6$ . On observe également que la source de calcium nécessaire à la formation du  $CA_6$  est fournie par le laitier dans un premier temps puis par le  $CA_2$  une fois que la fraction liquide a atteint son équilibre ; l'inflexion de la courbe du  $CA_2$  coïncide avec la stabilisation du laitier.

L'évolution des vitesses de transformation (Figure 4-13) confirme ces observations. Les vitesses ont fortement diminué au bout de 5 minutes. La transformation du  $CA_6$  dure un peu plus longtemps.

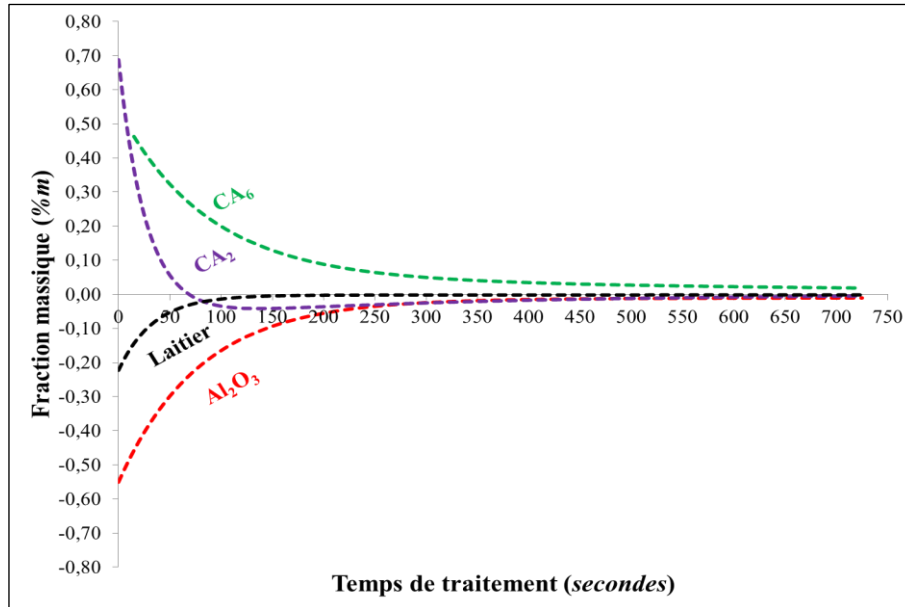


Figure 4-13. Vitesses de transformation du mélange T15-85 à 1600°C  
Géométrie asymétrique

La Figure 4-14 caractérise l'évolution des rayons des aluminates de calcium autour d'une particule d'alumine de 100  $\mu\text{m}$ . Le rayon de l'alumine varie de 28  $\mu\text{m}$  alors que l'épaisseur de  $\text{CA}_6$  précipité autour du grain est de 33  $\mu\text{m}$ , ce qui corrobore le comportement expansif de l'aluminate. L'augmentation du diamètre est de 15 %, ce qui corrobore l'expansion volumique observée au paragraphe 4.2.1 (page 125).

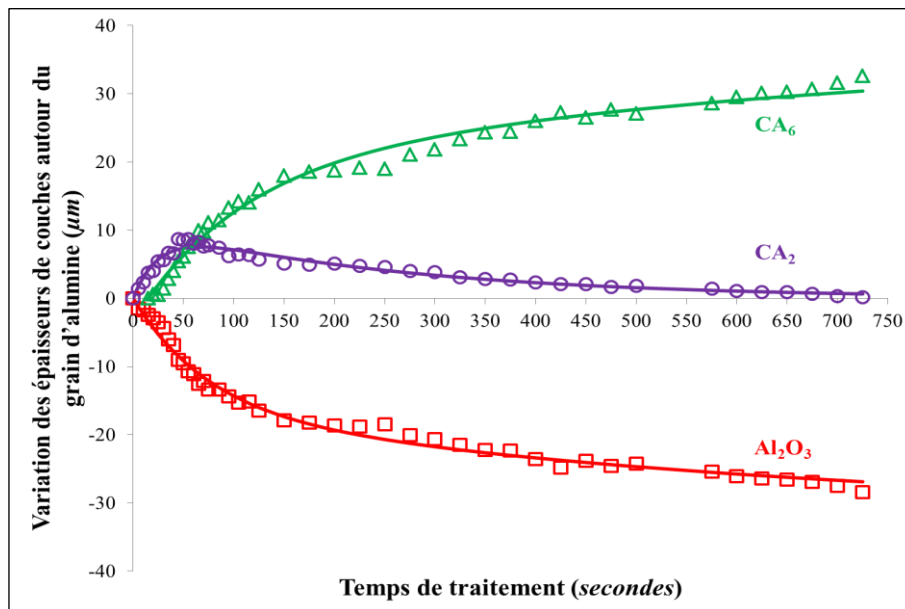


Figure 4-14. Évolution des épaisseurs de l'alumine et des précipités  
 $\text{CA}_2$  et  $\text{CA}_6$   
Mélange T15-85 à 1600 °C

### 4.3.2 Evolution des paramètres de maille des phases

A partir des quantifications par affinement de profil Rietveld, il est possible de déterminer les paramètres de maille en température.

A température ambiante, les composés étudiés cristallisent selon :

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  : maille trigonale (type hexagonale) avec  $a = b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ;  $\gamma = 120^\circ$ .  
Groupe d'espace R-3cH ;  $a = 4,7597 \cdot 10^{-10}$  m ;  $c = 12,9935 \cdot 10^{-10}$  m ;
- $\text{CA}_6$  : maille hexagonale avec  $a = b \neq c$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ;  $\gamma = 120^\circ$ .  
Groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc ;  $a = 5,5587 \cdot 10^{-10}$  m ;  $c = 21,8929 \cdot 10^{-10}$  m ;
- $\text{CA}_2$  : maille monoclinique avec  $a \neq b \neq c$  ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ .  
Groupe d'espace C12/c1 ;  $a = 12,866 \cdot 10^{-10}$  m ;  $b = 8,879 \cdot 10^{-10}$  m ;  $c = 5,440 \cdot 10^{-10}$  m ;  
 $\beta = 106,75^\circ$ .

Le Tableau 4-2 montre l'évolution des paramètres de maille et de la taille des cristallites en fonction de la température et du temps de traitement pour une alumine corrodée par un laitier alumine-chaux-silice à 1600 °C. La caractérisation a été effectuée en géométrie asymétrique avec le diffractomètre Equinox 3000 Inel. La Figure 4-15 présente l'évolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction du temps de corrosion.

Pour les deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , on observe trois domaines :

- Un premier domaine où les paramètres de maille augmentent dû notamment à la dilatation de la maille en température ;
- Un second domaine où les paramètres sont stables (palier en température) ;
- Un troisième domaine où les variations sont importantes lors du retour à la température ambiante.

Tableau 4-2. Paramètres de maille  $a$  et  $c$  et taille des cristallites pour l'alumine

Fonction de la température et du temps de traitement

Corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux-silice à 1600 °C en géométrie asymétrique

Paramètre de maille $a$ ( $10^{-10}$ m)	Paramètre de maille $c$ ( $10^{-10}$ m)	Taille des cristallites ( $10^{-10}$ m)	Temps de traitement (secondes)	Température (°C)
4,8535	13,2743	2070,45	395	1513
4,8560	13,2829	1273,00	410	1590
4,8569	13,2874	1260,99	435	1600
4,8609	13,2907	2379,28	485	1600
4,8598	13,2838	2399,25	535	1600
4,8606	13,2844	2396,74	635	1600
4,8585	13,2919	2312,16	835	1600
4,8587	13,2912	2313,33	1085	1600
4,8446	13,2325	2684,48	1165	1273
4,7968	13,0822	2671,28	1425	25

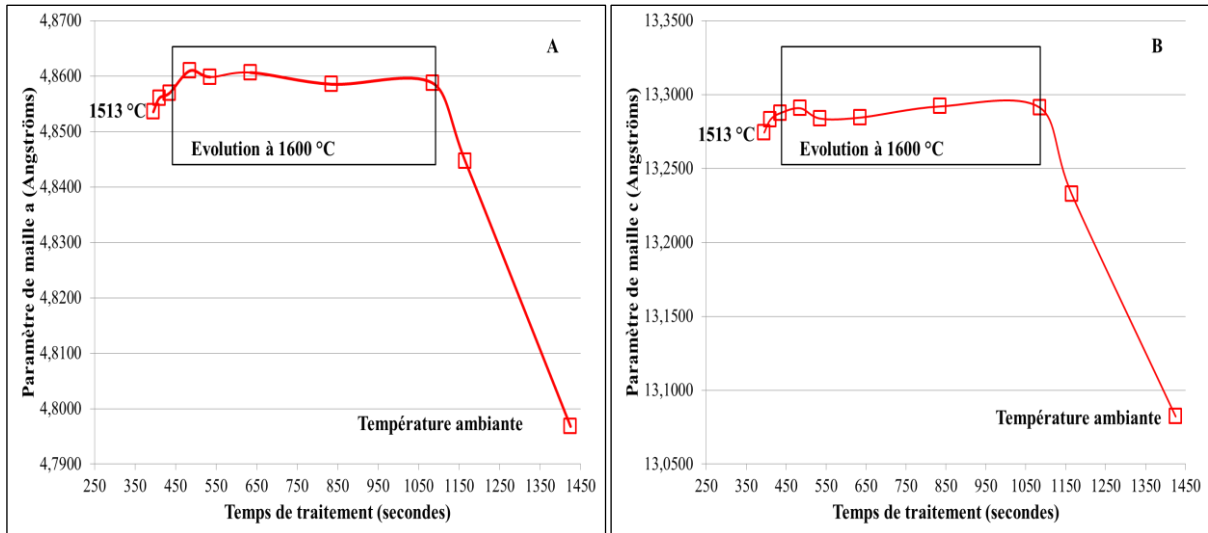


Figure 4-15. Paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction du temps de traitement

A – Paramètre de maille  $a$  de l'alumine

B – Paramètre de maille  $c$  de l'alumine

Les résultats obtenus sont cohérents ; les écarts étant principalement issus du bruit de fond important avec une acquisition de 5 secondes des diffractogrammes.

Le Tableau 4-3 et la Figure 4-16 présentent les données obtenues pour l'hexa-aluminate de calcium. Dans ce cas, deux domaines sont observables en excluant le premier point. Dès la précipitation de la phase, les paramètres de maille évoluent très peu avant de diminuer pendant le refroidissement.

Tableau 4-3. Paramètres de maille  $a$  et  $c$  et taille des cristallites pour le  $CA_6$

Fonction de la température et du temps de traitement

Corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux-silice à 1600 °C en géométrie asymétrique

Paramètre de maille $a$ ( $10^{-10}$ m)	Paramètre de maille $c$ ( $10^{-10}$ m)	Taille des cristallites ( $10^{-10}$ m)	Temps de traitement (secondes)	Température (°C)
5,6032	22,6462	1469,68	395	1513
5,6735	22,4444	1456,55	410	1590
5,6710	22,4961	1454,22	435	1600
5,6720	22,5309	2265,98	485	1600
5,6721	22,5247	2271,24	535	1600
5,6727	22,5135	2276,39	635	1600
5,6731	22,4996	5770,72	835	1600
5,6721	22,5082	5771,29	1085	1600
5,6542	22,3989	5862,92	1165	1273
5,5994	22,0762	5855,19	1425	25



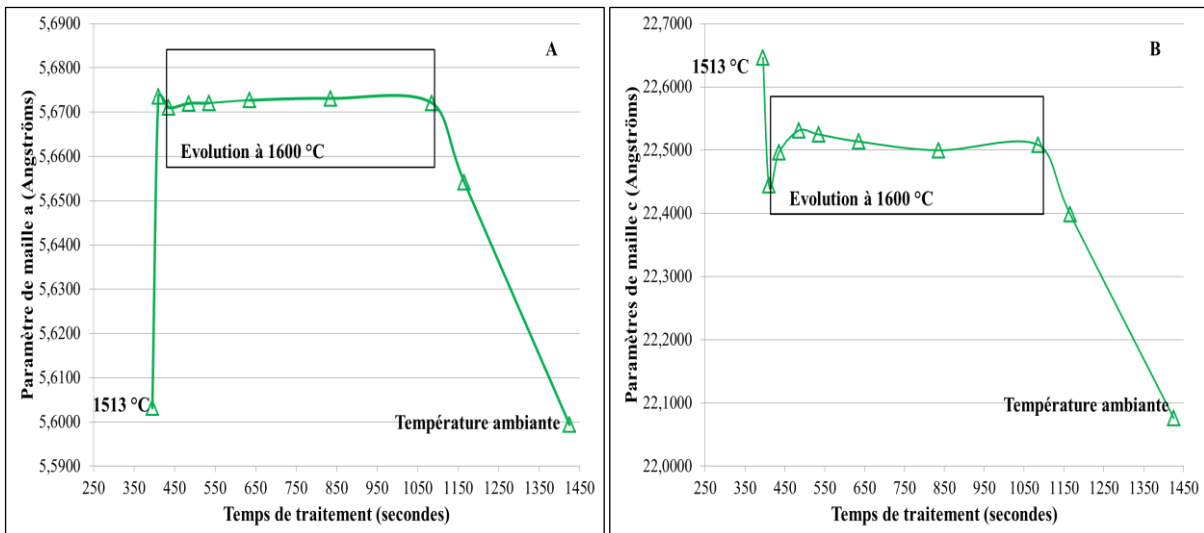


Figure 4-16. Paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction du temps de traitement

A – Paramètre de maille  $a$  du CA<sub>6</sub>

B – Paramètre de maille  $c$  du CA<sub>6</sub>

## Conclusion

Les résultats permettent de confirmer la cohérence des quantifications de profil Rietveld en température. D'autre part, la caractérisation en géométrie asymétrique avec le diffractomètre Equinox 3000 Inel permet de proposer des valeurs pour les paramètres de maille des trois phases à 1600 °C, domaine peu documenté dans la littérature :

- Alumine :  $a = 4,8593 \cdot 10^{-10}$  m ;  $c = 13,288 \cdot 10^{-10}$  m ;
- CA<sub>6</sub> :  $a = 5,6721 \cdot 10^{-10}$  m ;  $c = 22,512 \cdot 10^{-10}$  m ;
- CA<sub>2</sub> :  $a = 13,053 \cdot 10^{-10}$  m ;  $b = 9,0103 \cdot 10^{-10}$  m ;  $c = 5,5170 \cdot 10^{-10}$  m ;  $\beta = 107,26^\circ$  (le Tableau 4-4 présente les données).

Tableau 4-4. Paramètres de maille  $a$  et  $c$  et taille des cristallites pour le CA<sub>2</sub>

Fonction de la température et du temps de traitement

Corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux-silice à 1600 °C en géométrie asymétrique

Paramètre de maille $a$ ( $10^{-10}$ m)	Paramètre de maille $b$ ( $10^{-10}$ m)	Paramètre de maille $c$ ( $10^{-10}$ m)	Paramètre de maille $\beta$ (degrés)	Taille des cristallites ( $10^{-10}$ m)	Temps de traitement (secondes)	Température (°C)
12,9958	9,0271	5,4921	106,7793	1024,60	395	1513
13,0588	9,0472	5,5047	107,2337	867,62	410	1590
12,9831	8,8271	5,5273	107,2898	867,61	435	1600
13,0820	9,0541	5,5184	107,3114	1296,90	485	1600
13,0829	9,0389	5,5197	107,2801	1327,33	535	1600
13,0709	9,0401	5,5178	107,3142	1331,04	635	1600
13,0564	9,0542	5,5003	107,0605	1505,30	835	1600
13,0400	9,0476	5,5184	107,2788	1505,01	1085	1600

#### 4.4 Analyse microstructurale des grains corrodés

La Figure 4-17 présente une micrographie de la corrosion d'un grain d'alumine par le laitier pendant 4 heures à 1650 °C. Il est observé que l'alumine est enrobée par une couche de  $CA_6$  homogène. Contrairement au système binaire, la présence de  $CA_2$  n'a pas été identifiée.

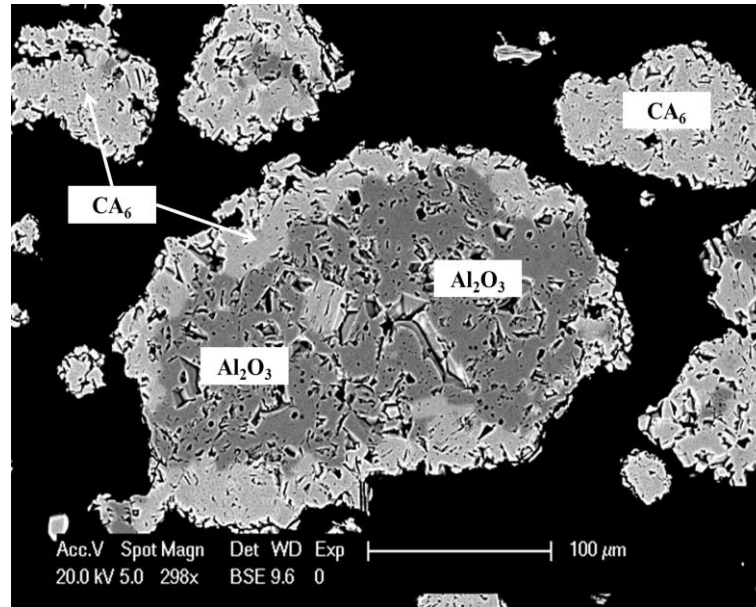


Figure 4-17. Couche de  $CA_6$  autour d'un grain d'alumine corrodé  
Mélange T15-85 à 1650 °C pendant 4 heures

#### 4.5 Corrosion de l'alumine en auto-creuset par le laitier ternaire avec analyse ex situ

Le Tableau 4-5 résume les conditions expérimentales des essais réalisés en auto-creusets.

Tableau 4-5. Conditions expérimentales des essais de corrosion

<b>Réfractaire</b>	Creuset d'alumine dense
<b>Laitier / oxydes liquides (%m)</b>	45 CaO – 45 $Al_2O_3$ – 10 $SiO_2$
<b>Type d'essai</b>	Ex situ sur creuset
<b>Temps de corrosion</b>	10 min ; 1 h ; 2 h ; 4 h ; 7 h
<b>Température d'essai (°C)</b>	1650
<b>Caractérisation des produits de réaction</b>	MEB/EDS

La Figure 4-18 présente la micrographie des couches ( $CA_2$  et  $CA_6$ ) précipitées à l'interface paroi du creuset / laitier après 7 heures de corrosion à 1650 °C.

La couche d'hexa-aluminate de calcium est homogène et en contact avec l'alumine. Le di-aluminate de calcium  $CA_2$  présente un front instable à son interface avec le laitier.

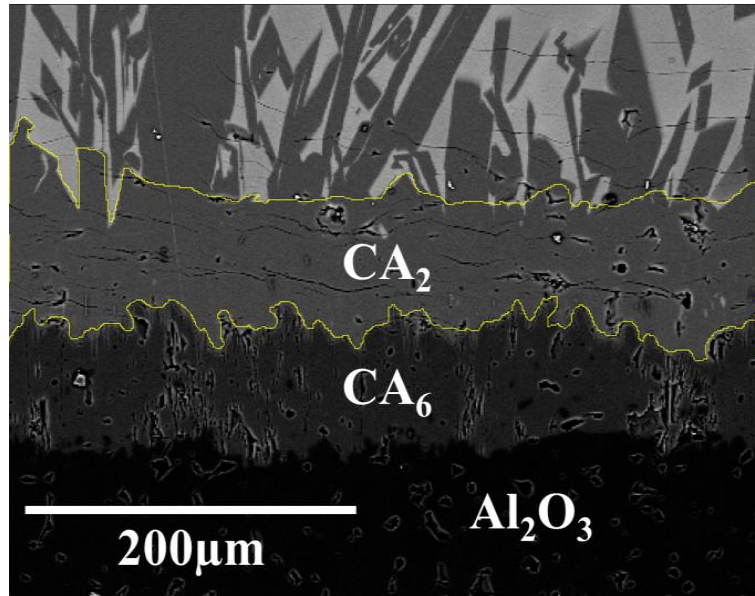


Figure 4-18. Micrographie MEB d'une alumine dense corrodée par le laitier  
 Traitement pendant 7 heures à 1650 °C

Les épaisseurs de couches ont été calculées à partir des micrographies pour des essais réalisés à 1650 °C avec des durées comprises entre 10 minutes et 7 heures. Seule la zone homogène de la couche de CA<sub>2</sub> a été prise en compte pour le calcul (Figure 4-18). Les évolutions des épaisseurs en fonction de la racine carrée du temps sont présentées à la Figure 4-19. Les courbes montrent une bonne linéarité indiquant une croissance pilotée par la diffusion. Les pentes des droites sont très proches.

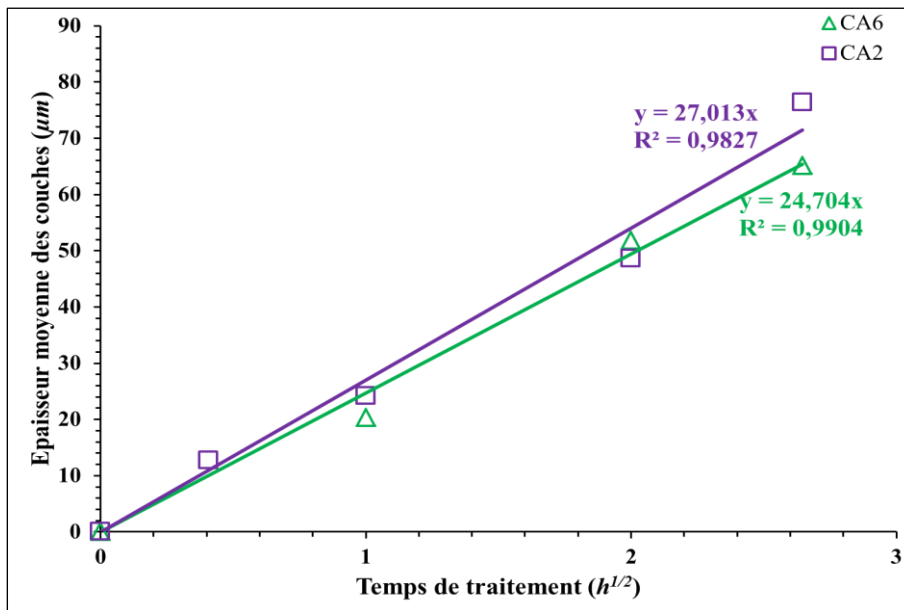


Figure 4-19. Croissance des couches de CA<sub>2</sub> et CA<sub>6</sub>  
 Corrosion d'un creuset d'alumine dense par le laitier à 1650 °C

La pente obtenue pour le CA<sub>6</sub> (24,7  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1/2}$ ) est proche de celle calculée à partir de l'essai avec le laitier binaire (25,5  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1/2}$ ). On peut considérer que la croissance de la couche est liée principalement à un mécanisme diffusif dans le solide. Les deux essais ont été réalisés à la même température ; on peut donc s'attendre à des coefficients voisins. Cette nouvelle valeur donne un coefficient de diffusion apparent  $D_{\text{CA6}} = 8,47 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . Pour le CA<sub>2</sub> la nouvelle pente est sensiblement différente, 27,0  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1/2}$  pour le laitier ternaire contre 16,2  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1/2}$  pour le laitier binaire. Cette différence peut être expliquée par l'effet de la dissolution qui modifie le comportement diffusif. Le nouveau coefficient de diffusion est  $D_{\text{CA2}} = 10,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . Le Tableau 4-6 compare les valeurs pour les deux systèmes.

Tableau 4-6. Comparaison des coefficients de diffusion apparents pour les deux systèmes

Laitier	Binaire	Ternaire
$D_{\text{CA6}}$ (m <sup>2</sup> /s)	9,03 10 <sup>-14</sup>	8,47 10 <sup>-14</sup>
$D_{\text{CA2}}$ (m <sup>2</sup> /s)	3,65 10 <sup>-14</sup>	10,1 10 <sup>-14</sup>

## 4.6 Synthèse des essais de corrosion d'un réfractaire d'alumine par le laitier ternaire

### 4.6.1 Récapitulatif des essais

La corrosion du réfractaire d'alumine par un laitier ternaire (45 %m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 45 %m CaO – 10 %m SiO<sub>2</sub>) a été effectuée à des températures comprises entre 1500 °C et 1650 °C jusqu'à 24 heures.

Trois types d'essai ont été réalisés :

- Essais de corrosion à 1500, 1600 et 1650 °C sur une alumine granulaire suivis d'une quantification DRX ex situ par affinement Rietveld ;
- Essais de corrosion sur une alumine granulaire avec une quantification DRX in situ par affinement Rietveld avec le détecteur courbe du diffractomètre en géométrie asymétrique uniquement ;
- Essais de corrosion en auto-creuset, massif et dense, avec analyse microstructurale ex situ par microscopie électronique à balayage.

Deux mélanges ont été testés pour les essais sur l'alumine granulaire :

- Le mélange T15-85 correspond à 15 %m du laitier binaire et 85 %m d'alumine ;
- Le mélange T40-60 correspond à 40 %m du laitier binaire et 60 %m d'alumine.

Tableau 4-7. Synthèse des essais réalisés avec le laitier ternaire

Réfractaire	Mélanges	T (°C)	Type d'analyse	Géométrie du diffractomètre - Microscope	Exploitations des résultats
Alumine granulaire	T15-85	1500	Ex situ	Bragg-Brentano 2θ complet - MEB	Cinétiques des fractions massiques ; Analyse de la microstructure - Observation des phases précipitées
		1600			
		1650			
	T40-60	1500			
		1600			
		1650			
T15-85	1500	In situ	Géométrie asymétrique 2θ complet	Résultats inexploitable	
	1600			Cinétique des fractions massiques	
Massif auto-creuset	/	1650	Ex situ	MEB	Observation des phases précipitées ; Cinétique des épaisseurs

T : température de traitement ; caractérisation en géométrie Bragg-Brentano effectuée avec le diffractomètre D8 Advance Bruker ; caractérisation en géométrie asymétrique effectuée avec le diffractomètre Equinox 3000 Inel

#### 4.6.2 Synthèse sur les aspects méthodologiques

La technique ex situ utilisée a permis de réaliser des quantifications pour 3 températures, 1500, 1600 et 1650 °C et pour des durées d'essais comprises entre 10 minutes et 24 heures pour les tests les plus longs.

Des essais en auto-creuset ont aussi été réalisés pour étudier l'interaction du laitier avec l'alumine sous forme massive et dense.

Les micrographies réalisées sur les grains et sur les prélèvements des essais en auto-creuset ont permis d'observer les textures des différents précipités.

L'essai de corrosion avec diffraction des rayons X en température, in situ, a permis de réaliser des quantifications pour les durées inférieures à 10 minutes et compléter ainsi les résultats ex situ. La technique basée sur la géométrie Bragg-Brentano en mode fixe s'est avérée inutilisable. Aucune plage angulaire ne permet d'effectuer la quantification. Le détecteur courbe a montré ici tout son intérêt. Le même four a été utilisé et il a été constaté qu'il n'y avait pas de réaction solide avant la fusion du laitier. Seul un essai avec le mélange à 15 %m de laitier a été exploitable à 1600 °C.

#### 4.6.3 Synthèse sur les résultats

Nous avons constaté des cinétiques très rapides, aux trois températures et pour tous les mélanges. Les transformations tendent vers l'équilibre pour tous les mélanges sauf pour celui pauvre en laitier (T15-85) à 1500 °C. Pour tous les autres essais, l'équilibre est atteint d'autant plus vite que la proportion de laitier et la température sont élevées. La corrosion observée est donc logiquement, thermiquement activée et le laitier joue un rôle prépondérant dans le mécanisme.

La corrosion se divise en deux périodes délimitées par la transformation complète du laitier. Dans la première période, la corrosion de l'alumine résulte d'un double mécanisme de dissolution / précipitation à l'interface solide / laitier et de diffusion solide entre les couches. Dans la deuxième période, quand le laitier atteint sa fraction d'équilibre, nulle pour le mélange T40-60 à 1650 °C et non nulle pour les autres essais, il n'intervient plus dans les réactions. On observe alors une forte réduction des vitesses de transformations qui ne résultent plus que de la diffusion solide.

Les aluminates  $CA_6$  et  $CA_2$  ont été observés mais en proportion et sous des formes différentes en fonction de la température et de la quantité relative de laitier, c'est-à-dire, du mélange. Le  $CA_6$  se présente sous la forme d'une couche homogène et d'une épaisseur plutôt régulière enrobant directement le grain. Le  $CA_2$  se présente sous la double forme d'une couche homogène en contact direct avec le  $CA_6$  et possède une interface très irrégulière avec le laitier.

Pour le mélange pauvre en laitier T15-85, l'équilibre thermodynamique prévoit une fraction résiduelle de laitier, signifiant que le laitier est partiellement transformé. Pour les deux températures, le laitier initial excédentaire est très rapidement consommé. L'analyse in situ indique que le laitier atteint son équilibre au bout de 200 s. Les phases attendues à l'équilibre  $Al_2O_3$  et  $CA_6$  continuent d'évoluer pour se stabiliser au bout de 7 heures de traitement. Les différences entre les cinétiques aux deux températures confirment des cinétiques thermiquement activées à l'exception du laitier dont l'évolution apparaît moins sensible à la température. La phase métastable  $CA_2$  a aussi été identifiée et elle réagit avec l'alumine en excès pour former toute la quantité de  $CA_6$  attendue à l'équilibre.

Pour le mélange plus riche en laitier T40-60, bien que les résultats à 1500 et 1600 °C indiquent des incohérences en certains points, on observe que la transformation du laitier reste rapide et que les réactions ralentissent très fortement après 7 heures.

La comparaison des résultats à 10 minutes pour les deux méthodes ex situ et in situ montrent en l'état des différences significatives entre les fractions massiques et les courbes de cinétiques ne se raccordent que partiellement. Cependant, les vitesses font apparaître les mêmes tendances.



# CHAPITRE 5





## **Chapitre 5. Mécanisme et modélisation de la cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides**

La méthodologie employée et décrite au chapitre 2 a permis de caractériser les comportements en température lors de la mise en contact d'un réfractaire d'alumine avec un laitier liquide. Les chapitres 3 et 4 ont respectivement permis de décrire les cinétiques pour l'utilisation d'un laitier binaire alumine-chaux puis ternaire alumine-chaux-silice.

Ce chapitre est consacré au mécanisme et à la modélisation de la cinétique :

- La première partie est une synthèse comparative des données obtenues lors des interactions entre le réfractaire d'alumine et le laitier binaire puis le laitier ternaire ;
- La seconde partie propose un mécanisme réactionnel ;
- La troisième partie propose une simulation des résultats à travers l'utilisation de modèles de base tels que le modèle R3 (volume contractant), le modèle de diffusion Jander D3, le modèle Ginstling-Brounshtein D4 ou le modèle Valensi-Carter ;
- La quatrième partie propose un modèle associant à la fois la croissance multicouche (Buscaglia) à la dissolution d'un grain sphérique (Rice) afin de tester les différentes cinétiques.

### **5.1 Discussion et comparaison générale des deux systèmes étudiés**

Ce paragraphe est une synthèse de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les deux mélanges à 15 %m en laitier – 85 %m en alumine et à 40 %m en laitier – 60 %m en alumine en fonction de la température et de la nature du laitier employé.

Nous discuterons :

- Du laitier ;
- De la nature des phases formées ;
- Des quantités de produits formés ;
- Des équilibres ;
- Des réactions et mécanismes mis en jeux ;
- La comparaison des données cinétiques obtenues par les techniques ex situ et in situ.

#### **5.1.1 Le laitier.**

Les essais ex situ et in situ indiquent que la très grande partie du laitier binaire est consommée dans les cinq premières minutes de la réaction globale. Au cours de la corrosion, le laitier s'enrichit en alumine et la quantité de laitier résiduel au-delà des 10 minutes précipite probablement sous forme de CA ; cette quantité est trop faible pour être détectée en diffraction des rayons X. Les essais in situ montrent cependant une quantité résiduelle de laitier.

Le laitier ternaire peut exister partiellement à l'équilibre en fonction de sa quantité relative initiale. Si l'on ne s'intéresse qu'à la quantité du laitier théoriquement consommée dans la corrosion, on observe que, là encore, la transformation est très rapide puisque l'analyse in situ indique que le laitier a atteint sa fraction d'équilibre en moins de 200 secondes.

### 5.1.2 Nature des phases formées au cours des réactions.

L'étude des diagrammes de phase a permis d'identifier les phases susceptibles d'être formées lors de la corrosion par un laitier binaire et un autre ternaire en fonction des mélanges :

Tableau 5-1. Synthèse des phases attendues à l'équilibre thermodynamique en fonction des mélanges

Laitier	Mélange		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA	Laitier
Binaire	15-85		10,7	88,3	0	0	0
Binaire	40-60		0	11,9	88,1	0	0
Ternaire	15-85	1500 °C	30,4	64,5	0	0	5,1
		1600 °C	31,1	62,3	0	0	6,6
		1650 °C	32,0	60,1	0	0	7,9
Ternaire	40-60	1500 °C	0	36,1	47,8	0	16,1
		1600 °C	0	33,7	42,2	0	24,1
		1650 °C	0	30,9	33,1	0	36,0

Les analyses DRX réalisées ex situ sur les essais de corrosion ont donné les résultats suivants :

Tableau 5-2. Synthèse des phases obtenues après quantification en analyse ex situ

Laitier	Mélange	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA	SiO <sub>2</sub>
Binaire	15-85	OUI	OUI	OUI	OUI – 1500°C	NON
Binaire	40-60	OUI	OUI	OUI	OUI	NON
Ternaire	15-85	OUI	OUI	OUI	NON	OUI
Ternaire	40-60	OUI	OUI	OUI	NON	OUI

Les analyses DRX réalisées in situ sur les essais de corrosion ont donné les résultats suivants :

Tableau 5-3. Synthèse des phases obtenues après quantification en analyse ex situ

Laitier	Mélange	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>	CA	SiO <sub>2</sub>
Binaire	15-85	OUI	OUI	OUI	NON	NON
Binaire	40-60	OUI	OUI	OUI	NON	NON
Ternaire	15-85	OUI	OUI	OUI	NON	NON
Ternaire	40-60	ND	ND	ND	ND	ND

ND – Non Déterminé

La comparaison entre les courbes de cinétiques ex situ et in situ ont montré que la phase CA observée ex situ provenait probablement d'une cristallisation secondaire lors de la trempe de l'échantillon pour les essais de courtes durées. Pour les essais plus longs, le CA observé ex situ pour les essais à 1500 °C correspond à la précipitation du laitier qui s'est enrichi en

alumine au cours de la corrosion. Cette phase est effectivement stable à cette température pour certains taux d'avancements.

La phase CA<sub>2</sub> est présente soit comme phase métastable pour les faibles quantités initiales de laitier soit comme phase stable pour les mélanges plus riches en laitier. Quand le CA<sub>2</sub> est la phase métastable, sa réaction avec l'alumine pour former la phase CA<sub>6</sub> attendue à l'équilibre est très lente. Pour les mélanges plus riches en laitier, quand le CA<sub>2</sub> devient une phase stable, sa production est obtenue par la réaction entre le CA<sub>6</sub> et le CA. En fonction de la quantité de CA formée, le CA<sub>2</sub> peut atteindre sa fraction d'équilibre. Les micrographies ont montré que le CA<sub>2</sub> présentait une forme double : une couche plutôt homogène enrobant la couche de CA<sub>6</sub> et une interface avec le laitier très irrégulière indiquant une instabilité lors de sa précipitation. Les irrégularités observées sont d'autant plus prononcées que la température est élevée.

La phase CA<sub>6</sub> est une phase stable pour tous les mélanges étudiés aux trois températures d'essai. Cette phase a bien été observée dans tous les cas sous forme d'une couche monominérale homogène précipitée et enveloppant directement le grain d'alumine. La phase CA<sub>2</sub> est observée aux trois températures pour le mélange B15-85 comme phase métastable.

### 5.1.3 Quantification des phases formées.

Pour synthétiser les résultats sur les quantités de phases formées et essayer d'en dégager des tendances, nous proposons de nous intéresser aux taux de conversion des phases stables pour les différents essais ex situ à 10 minutes et à 2 heures.

Tableau 5-4. Synthèse des taux de conversion des phases stables en fonction de la température  
a : à 10 minutes ; b : à 2 heures

Mélanges	Température (°C)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a / b	CA <sub>6</sub> a / b	CA <sub>2</sub> a / b	Laitier a / b
B15-85	1500	0,52 / 0,72	0,30 / 0,54	Métastable	/
	1600	0,73 / 0,86	0,57 / 0,77		/
	1650	0,74 / 0,85	0,60 / 0,76		/
B40-60	1500	0,63 / 0,93	1,57 / 2,95	0,15 / 0,38	/
	1600	0,81 / 0,95	2,16 / 2,03	0,32 / 0,63	/
	1650	0,89 / 0,96	2,19 / 1,92	0,40 / 0,64	/
T15-85	1500	0,47 / 0,75	0,30 / 0,68	1 / 1	1 / 1
	1600	0,74 / 0,88	0,65 / 0,85	1 / 1	1 / 1
T40-60	1500	0,65 / 0,94	0,25 / 0,96	1 / 1	1 / 1
	1600	0,84 / 0,97	0,62 / 1,00	1 / 1	1 / 1

La comparaison des taux de conversion montre que la dissolution de l'alumine est bien une réaction thermiquement activée. Les écarts sont nets entre 1500 °C et 1600 °C ; passer à 1650 °C ne semble pas changer sensiblement les cinétiques. La dissolution est aussi logiquement plus rapide avec plus de laitier car la saturation de celui-ci en alumine est retardée. Enfin, la dissolution de l'alumine est ralentie au début de la réaction (à 10 minutes)

par la présence de silice. La silice ne semble plus avoir aucun rôle à 2 heures. En effet, il a été constaté que le laitier était transformé dans les premières minutes.

La phase  $CA_6$  est toujours attendue à l'équilibre. Quand elle n'est plus la phase majoritaire attendue à l'équilibre, c'est-à-dire, quand le mélange initial est enrichi en laitier, on observe que sa fraction dépasse sa valeur d'équilibre. On observe aussi qu'elle atteint très difficilement sa valeur d'équilibre en particulier avec le laitier binaire et à température élevée. L'ajout de silice ralentit la formation de cette phase et permet ensuite d'atteindre plus facilement l'équilibre.

La phase  $CA_2$ , quand elle est stable, montre une évolution plus progressive que les autres phases. La présence de silice favorise clairement sa transformation.

#### 5.1.4 Comparaison des courbes cinétiques ex situ et in situ.

Trois types d'essais ont été mis en œuvre dans ce travail. Nous proposons dans cette section de comparer :

- Les deux méthodes de quantifications utilisées pour les résultats des essais in situ ;
- Les fractions massiques obtenues à 10 minutes par les méthodes in situ et ex situ pour vérifier ainsi le raccordement des courbes.

La Figure 5-1 montre la comparaison entre les quantifications obtenues par la méthode Rietveld à partir des diffractogrammes enregistrés in situ avec le diffractomètre en géométrie asymétrique (détecteur courbe ; traits pleins sur la figure) et les diffractogrammes enregistrés in situ avec le diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano (traits pointillés).

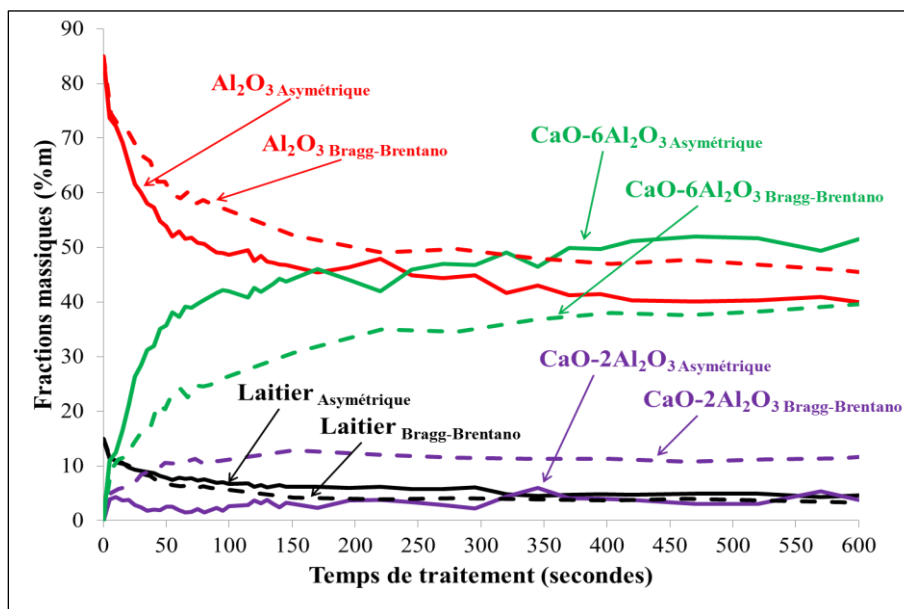


Figure 5-1. Comparaison des quantifications in situ entre les deux méthodes

Géométrie asymétrique en traits pleins ; géométrie Bragg-Brentano en traits pointillés

Il est observé que la quantification par intégration des pics utilisée pour les diffractogrammes issus de la géométrie Bragg-Brentano surestime la quantité d'alumine et celle du  $CA_2$  de

façon plus prononcée. Inversement, la méthode par intégration sous-estime la phase  $CA_6$  pour compenser cet écart. Ces écarts se situent dans une bande de 10 %m au maximum.

Pour vérifier le raccordement des courbes cinétiques, les fractions massiques évaluées à 10 minutes par les deux méthodes ex situ et in situ sont indiquées dans le Tableau 5-5. A 1500 °C, on compare entre la méthode ex situ et la méthode in situ par intégration des pics. A 1600 °C, on compare entre la méthode ex situ et la méthode in situ par affinement Rietveld.

On peut constater que les résultats sont assez proches à 1600 °C et que les courbes se rejoignent plutôt bien pour les phases  $Al_2O_3$  et  $CA_6$ . La phase  $CA_2$  montre une grande différence. Les écarts sont plutôt importants avec la méthode par intégration des pics confirmant sa tendance à surestimer l'alumine. Le raccordement des courbes est aussi évalué en traçant les courbes ex situ et in situ sur le même graphique (Figure 5-2). L'échelle logarithmique a été adoptée pour garder le graphique lisible avec des échelles de temps aussi différentes. Les pentes très proches entre les paires de courbes (trait continu avec trait pointillé) confirment un assez bon raccordement pour les phases  $Al_2O_3$  et  $CA_6$ .

Du point de vue expérimental, on peut aussi confirmer que l'analyse DRX in situ avec le détecteur courbe a permis une quantification par affinement Rietveld plus précise.

Tableau 5-5. Comparaison des résultats in situ et ex situ et raccordement des courbes.

Température	1500 D8				1600 Equinox 3000			
	$Al_2O_3$	$CA_6$	$CA_2$	CA/Laitier	$Al_2O_3$	$CA_6$	$CA_2$	Laitier
Traitement ex situ	53,4	26,5	14,0	6,1	35,1	51,1	13,7	0
Traitement in situ	66,3	16,4	9,1	8,2	39,4	53,0	2,8	4,8

Les quantités d'alumine, de  $CA_6$ , de  $CA_2$  et de CA/laitier à 1600°C et à 10 minutes sont comparées en fonction de la méthode de corrosion employée. Mélange B15-85

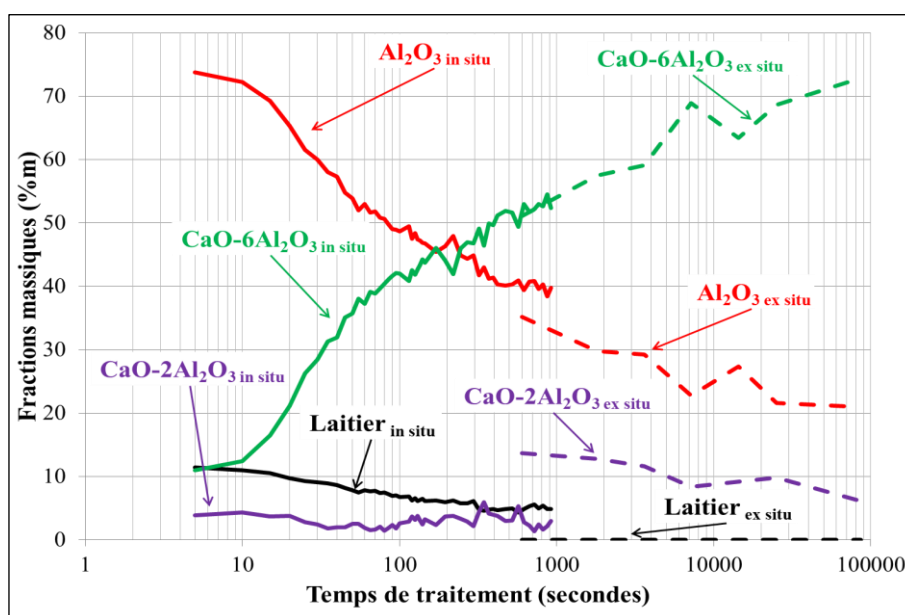


Figure 5-2. Raccordement des courbes de cinétiques in situ et ex situ

Les écarts peuvent aussi être expliqués par d'autres facteurs :

- Les quantités de mélange employées sont différentes : ~ 0,05 g en in situ et 2 g en ex situ ;
- Les conditions thermiques à l'intérieur des fours sont différentes. Les montées en température des échantillons suivent des évolutions certainement différentes. Or nous avons vu que la corrosion se produisait principalement dans les premiers instants et que ce qui se passait dans cette phase transitoire avait un effet fort sur la suite.

## 5.2 Mécanisme de dissolution / précipitation lors de la corrosion de l'alumine par le laitier

A partir des résultats expérimentaux, il est possible de proposer un mécanisme de corrosion du réfractaire granulaire d'alumine par un laitier liquide. Considérons un grain d'alumine représenté ici avec une forme sphérique pour la simplicité graphique (Figure 5-3). Lorsque le grain est mis en contact avec le laitier, il apparaît un gap de concentration à l'interface alumine / laitier en alumine et en chaux. Le laitier considéré ici correspond à la composition binaire mais le même raisonnement peut être tenu avec le laitier ternaire.

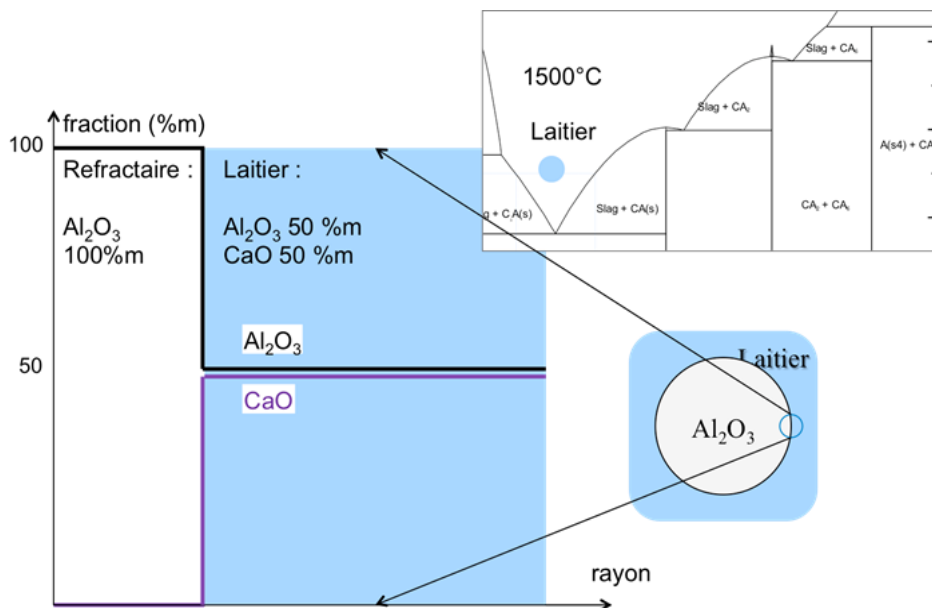


Figure 5-3. État initial de la corrosion d'un grain d'alumine par un laitier

Le laitier et le réfractaire ne sont pas en équilibre thermodynamique et le laitier commence à dissoudre le grain. Un gradient de concentration apparaît alors dans le laitier entraînant la diffusion liquide des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  vers le réfractaire d'alumine et des ions aluminium  $\text{Al}^{3+}$  de l'alumine dissoute vers le laitier. Très rapidement la succession de couches d'aluminates va se former en fonction de leurs limites de solubilité et des conditions d'équilibre thermodynamique. Ainsi, à 1500 °C, le grain va être recouvert par les couches de moins en moins riches en alumine vers le laitier :  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CA}_6 / \text{CA}_2 / \text{CA} / \text{laitier}$ . Le processus de formation de ces couches, correspondant peut-être à un processus de germination en croissance est très rapide et n'a pas pu être mis en évidence avec les moyens expérimentaux utilisés. Une fois cette phase transitoire passée, un deuxième régime se met en place où l'équilibre local est atteint (Figure 5-4).

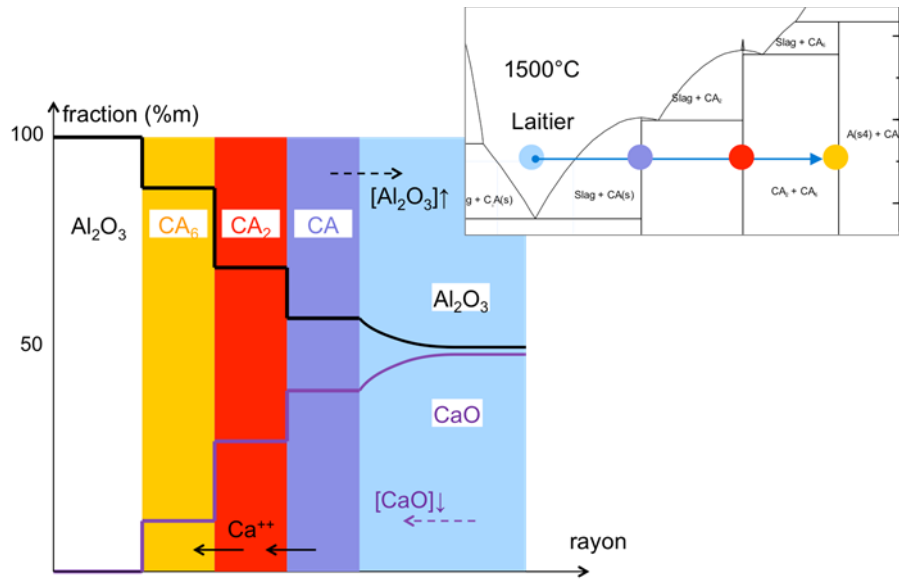


Figure 5-4. Equilibre local en régime stationnaire  
Evolution des couches successives des aluminates de calcium

Les couches d'aluminates vont voir leurs épaisseurs alors évoluer selon deux mécanismes simultanés :

- Un mécanisme de diffusion en phase solide au sein des phases cristallisées ;
- Un mécanisme de dissolution à l'interface entre la couche solide extérieure, ici le CA, et le laitier.

Scian et al. [Scian 1987, Scian 1987] et Dominguez et al. [Dominguez 2001] ont montré que la croissance des couches d'aluminates était due à la diffusion des seuls ions calcium  $Ca^{2+}$ . L'évolution des couches va alors correspondre aux réactions suivantes :

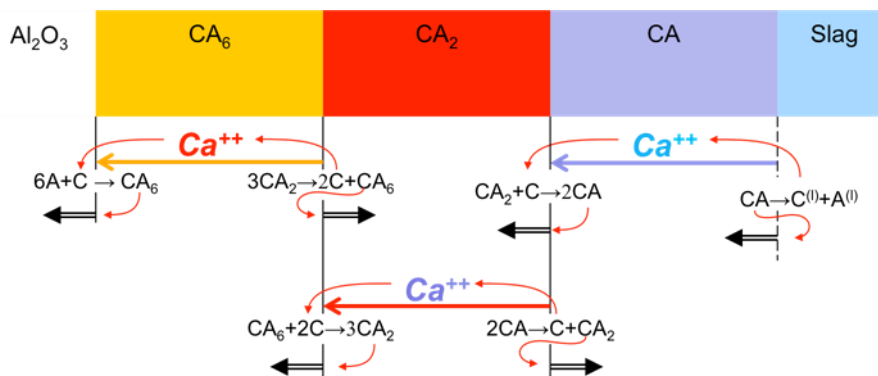
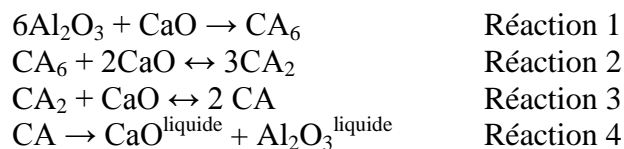


Figure 5-5. Réactions aux interfaces par diffusion des ions  $Ca^{2+}$



La réaction 1 est obtenue par diffusion d'un ion  $\text{Ca}^{2+}$  recombinaé avec l'oxygène et réagissant avec l'alumine pour produire l'hexa-aluminate de calcium. La réaction 2 à double sens (réversible) conduit à la formation de  $\text{CA}_6$  quand un ion quitte l'interface  $\text{CA}_6/\text{CA}_2$  et à la formation de  $\text{CA}_2$  quand un ion arrive à cette même interface. De même, la réaction 3 à double sens (réversible) conduit à la formation de  $\text{CA}_2$  quand un ion quitte l'interface  $\text{CA}_2/\text{CA}$  et à la formation de  $\text{CA}$  quand un ion arrive à cette même interface. Enfin, la réaction 4 correspond à la dissolution de la couche la plus externe  $\text{CA}$  libérant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  impliqués dans les trois premières réactions.

Cet ensemble de réactions produit ainsi la dissolution indirecte du grain d'alumine selon un mécanisme de dissolution/précipitation régi par la diffusion solide au sein des couches cristallisées et par la diffusion liquide. L'évolution des couches sera donc a priori fonction des différentes diffusivités des ions au sein des couches des aluminates, de celle dans la phase liquide, du gap de concentration entre celle à l'interface avec le laitier et celle du laitier mais aussi des volumes molaires des différents aluminates.

En ce qui concerne le laitier, sa concentration en alumine augmente par le don des ions calcium et la dissolution de l'alumine. Le gradient des concentrations dans le laitier provoque aussi la diffusion des ions aluminium vers le cœur du laitier et celle des ions calcium vers l'interface de dissolution. Si le laitier est en grande quantité par rapport au solide, sa concentration globale ne va pas évoluer de façon significative et il va se former une couche limite de dissolution autour de l'enrobage du grain. Le grain d'alumine va progressivement être dissous. Quand le grain d'alumine est totalement dissous, c'est au tour du  $\text{CA}_6$  de jouer le rôle de noyau dissous puis ce sera celui du  $\text{CA}_2$  et enfin du  $\text{CA}$ . Il n'y aura alors plus de phase solide dans le mélange. Si au contraire, la quantité de laitier est limitée comme dans les essais dans ce travail, sa concentration va fortement évoluer et la précipitation des aluminates pourra même se produire au sein même du laitier comme l'ont observé Vázquez et al. [Vasquez 2009]. La micrographie réalisée sur l'essai à 1500 °C pour un mélange à 40 %m en laitier et 60 %m en alumine (Figure 3-6) montre que ce phénomène s'est bien produit avec une faible quantité de laitier.

A 1600 °C, la phase  $\text{CA}$  n'existe pas à l'équilibre et la succession des couches doit être :  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6/\text{CA}_2/\text{laitier}$ . Le raisonnement reste le même. On peut cependant noter que le gap de concentration à l'interface avec le laitier augmente et que la dissolution devient plus rapide en raison de l'augmentation des coefficients de diffusion avec la température selon la loi d'Arrhenius mais aussi en raison de ce gap plus élevé.

Avec l'ajout de la silice dans le laitier (pour la composition choisie), les phases à l'équilibre restent les mêmes et le mécanisme proposé ne change pas. La silice joue de façon simplifiée un rôle de modificateur de la diffusion dans la phase liquide et donc un rôle de réducteur de la vitesse de dissolution.

Dans le cas des essais ex situ réalisé dans ce travail, le laitier est complètement consommé. Cela signifie donc d'après le mécanisme proposé que les grains d'alumine restant sont enrobés des couches d'aluminates et qu'une partie du laitier a cristallisé. On obtient de façon générale la succession de couches  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6/\text{CA}_2/\text{CA}$  (Figure 5-6). Les ions proviennent des deux couches externes  $\text{CA}_2$  et  $\text{CA}$  et diffusent vers le cœur d'alumine pour réagir aux deux interfaces  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6$  et  $\text{CA}_6/\text{CA}_2$ . La compacité de la structure atomique de la phase  $\text{CA}_6$  confère à la couche correspondante une diffusivité plus faible que celle des autres couches et l'augmentation de l'épaisseur va encore limiter la diffusion ionique. Le flux d'ions arrivant donc à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CA}_6$  sera plus faible et l'épaississement de la couche de

CA<sub>6</sub> par déplacement de cet interface sera plutôt limité. A contrario, les ions diffusent plus facilement à travers la couche de CA<sub>2</sub>. Ce déplacement des ions de l'interface CA<sub>2</sub> / CA vers l'interface CA<sub>6</sub> / CA<sub>2</sub> va produire du CA<sub>2</sub> aux deux interfaces et donc un épaississement de cette couche tant que du CA existera. Quand la phase de CA aura été consommée, la quantité de CA<sub>2</sub> va diminuer très lentement pour produire du CA<sub>6</sub>.

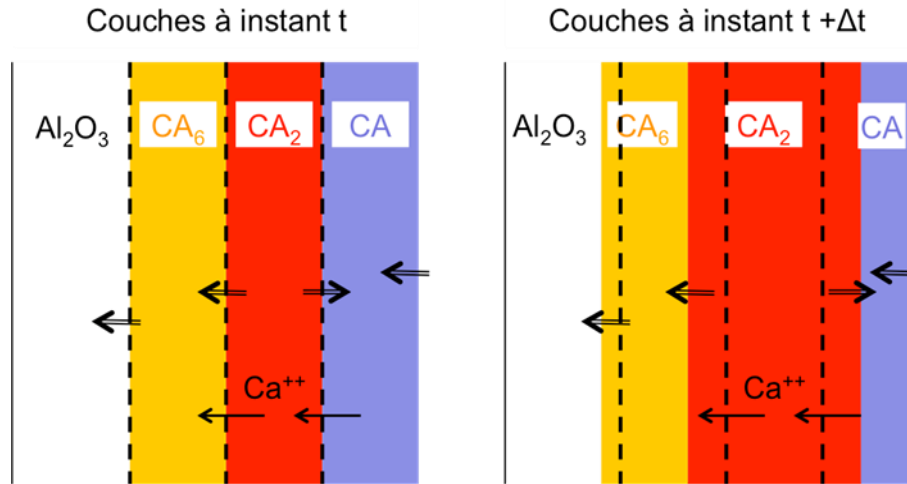


Figure 5-6. Évolution des couches solides après consommation complète du laitier

Il est maintenant possible d'expliquer les résultats obtenus avec les essais ex situ par ce mécanisme :

- Pour les essais ex situ avec très peu de laitier binaire (laitier 15 %m, alumine 85 %m), il a été vu que le laitier était consommé dans les toutes premières minutes et que la couche de CA n'existait pas ou en très faible quantité. Nous sommes donc dans le cas de figure où les phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CA<sub>6</sub> / CA<sub>2</sub> n'évoluent pratiquement plus ;
- Pour les essais ex situ avec un peu plus de laitier binaire (laitier 40 %m, alumine 60 %m), le laitier est présent plus longtemps, ce qui permet une plus grande dissolution de l'alumine. Les quantités de CA<sub>6</sub> et de CA produites pendant cette étape sont d'autant plus élevées que la température est faible. A plus basse température, la vitesse de dissolution est plus faible et les couches ont plus de temps pour se former. Dans la deuxième partie de la transformation, c'est-à-dire quand le laitier est consommé, la plus grande quantité de CA produite permet une meilleure conversion du CA<sub>6</sub>. Cette fois la conversion sera plus importante avec une température croissante puisque la diffusion augmente avec celle-ci. L'équilibre thermodynamique est pratiquement atteint pour les deux températures 1600 et 1650 °C alors que ce n'est pas le cas à 1500 °C ;
- La présence de silice dans le laitier ternaire ralentit la dissolution et amplifie les phénomènes.

Du point de vue de la corrosion, les aluminates de calcium forment des couches protectrices autour des grains d'alumine. Ce résultat est bien connu et a été analysé par Berjonneau et al. [Berjonneau 2008] par exemple. La couche de CA<sub>6</sub> en particulier est connue pour constituer une barrière protectrice de par la compacité de sa structure atomique. Par ailleurs, au fur et à mesure que le laitier réagit avec le réfractaire et progresse au sein de la porosité, sa

composition évolue et il devient de moins en moins corrosif jusqu'à cristalliser et bloquer ainsi l'imprégnation.

### 5.3 Modélisation simplifiée de la dissolution des grains d'alumine

Les réactions impliquées dans les essais ex situ se divisent en deux périodes : une première période avec le laitier suivie d'une période sans laitier avec des réactions solides mais dont les conditions initiales dépendent fortement des transformations produites durant la première période. La modélisation de cette deuxième phase ne peut donc se faire raisonnablement qu'après avoir modéliser la première. Par ailleurs, la modélisation de la première période porte à la fois sur la dissolution et sur la diffusion solide entre les couches. La modélisation de la première phase devrait donc permettre celle de la deuxième sans trop de difficulté si besoin. Enfin, nous ne chercherons ici à modéliser seulement cette première période. En effet, elle correspond à la physique qui nous intéresse dans l'étude globale de la corrosion débute comme un processus de transport réactif.

#### 5.3.1 Présentation des modèles classiques

De nombreux modèles de cinétique des réactions solides ont été proposés depuis longtemps. Khawam et Flanagan en présentent une revue après bien d'autres [Khawam 2006] [Khawam 2005].

La vitesse d'avancement d'une réaction est généralement définie par :

$$\dot{\alpha} = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) = k(T) f(\alpha) \quad (5-1)$$

- $A$  : facteur pré-exponentiel dont la dimension est l'inverse du temps ;
- $E_a$  : énergie d'activation ;
- $R$  : constante des gaz parfaits ;
- $\alpha$  : taux d'avancement et  $f(\alpha)$  correspond au modèle de réaction.

A une température donnée,  $A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} = k$  donne la constante cinétique.

On montre que pour une fonction  $f(\alpha)$ , il existe une fonction intégrale du modèle telle que :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{du}{f(u)} = k \cdot t \quad (5-2)$$

De nombreux couples de fonctions  $f(\alpha)$ ,  $g(\alpha)$  ont été développés à partir de considération géométriques, puisque les réactions sont hétérogènes, en établissant la relation entre le taux de conversion  $\alpha$  et la variation de géométrie.

Le mécanisme réel des réactions étudiées ici étant bien plus complexe que celui idéal utilisé pour obtenir les modèles, nous avons choisi de tester certains d'entre eux puisqu'ils pouvaient être proches du mécanisme simplifié proposé dans la section précédente. Les modèles testés sont indiqués dans le Tableau 5-6. Sans reprendre toutes les démonstrations, nous indiquons les hypothèses clés qui conduisent aux fonctions.

Tableau 5-6. Modèles ayant été testés sur les résultats expérimentaux obtenus.

Modèle	Hypothèses	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<b>R3</b> Volume contractant	$R(t)=R_0-kt$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<b>D3</b> Diffusion-Jander	$\alpha^2 = kt$ Diffusion à partir d'une surface plane	$\frac{[3(1-\alpha)^{2/3}]}{[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
<b>D4</b> Ginstling-Brounshtein	Diffusion Fickienne à partir d'une surface sphérique	$3/[2((1-\alpha)^{1/3}) - 1]$	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1-\alpha)^{2/3}$
<b>D5</b> Valensi-Carter	D4 avec prise en compte des volumes molaires	$[1 + (z-1)\alpha]^{2/3} + (z-1) \cdot (1-\alpha)^{2/3}$ $= z + 2(1-z)\frac{k}{R^2}t$	

Tous ces modèles correspondent à une seule réaction et les combiner entre eux pour modéliser toutes les transformations observées n'est pas immédiat. Dans la suite de l'étude, nous ne considérerons que la consommation du grain d'alumine. L'assimiler à une sphère justifie le choix des modèles 3D sphériques. Le taux d'avancement sera calculé à partir des fractions massiques initiales, instantanées et à l'équilibre thermodynamique de l'alumine. On considèrera donc que les couches précipitées et le laitier constituent le milieu extérieur qui réagit avec la sphère assimilable ainsi à une seule réaction. Le taux d'avancement s'écrit :

$$\alpha = \frac{\%m_{Al_2O_3}(t) - \%m_{Al_2O_3}(0)}{\%m_{Al_2O_3}(\infty) - \%m_{Al_2O_3}(0)} \quad (5-3)$$

Identifier un modèle consiste à vérifier sa pertinence en regard des résultats expérimentaux et à déterminer les valeurs optimales du modèle donnant une simulation qui s'accorde au mieux à l'expérience. Il y a plusieurs possibilités pour atteindre cet objectif :

- On calcule le taux d'avancement expérimental  $\alpha_{exp}$  puis on cherche la valeur optimale de la constante cinétique qui donne un jeu de valeurs simulées  $\alpha_{sim}$  pour que la courbe obtenue soit au plus près des points expérimentaux. Les valeurs simulées sont obtenues par intégration de l'équation  $\dot{\alpha} = k \cdot f(\alpha)$ . Le modèle peut être préalablement choisi en comparant la forme de courbe  $\alpha_{exp}(t)$  aux courbes standards. L'optimisation de la constante cinétique est généralement obtenue par la méthode des moindres carrés. La pertinence d'un modèle peut être estimée par comparaison de la somme des carrés écarts (fonction objective) avec les résultats des autres modèles ;
- On trace la courbe  $g(\alpha_{exp})$  en fonction du temps qui doit théoriquement être une droite si le modèle est pertinent. La valeur optimale de la constante cinétique correspond ainsi à la pente de la droite de régression linéaire et la pertinence est jugée à partir du coefficient de corrélation ;
- On trace la courbe  $g(\alpha_{exp})$  en fonction du temps réduit. Le temps réduit est le ratio entre le temps et l'instant pour lequel le taux d'avancement a une valeur particulière. Le temps de référence généralement pris correspond à un taux égal à 0,5 et le temps réduit devient  $\tau = t / t_{0,5}$ . La fonction intégrale prend alors la forme particulière  $g(\alpha) = g(0,5) \cdot \tau / t_{0,5}$  et la pente de la droite de régression doit alors être  $k =$

$g(0,5)/t_{0,5}$ . La pertinence du modèle est alors évaluée à la fois par le coefficient de corrélation et par la valeur de la pente. Cette méthode est donc plus discriminante que les deux autres.

### 5.3.2 Application aux résultats in situ

Pour chaque mélange, le temps réduit  $g(\alpha)$  correspond à un point expérimental. Parallèlement, la pertinence des résultats a été évaluée à la fois par la valeur du coefficient de corrélation et par la comparaison des valeurs entre la pente et  $g(\alpha)$ .

#### 5.3.2.1 Mélange B15-85 à 1500 °C et mélange B15-85 à 1600 °C

Tableau 5-7. Comparaison des modèles pour le mélange B15-85 à 1500 °C

Modèle	R3	D3	D4	VC
$t_{\alpha=0.3}$ (s)	1315			
$g(\alpha=0.30)$	0,11	0,012	0,011	<b>0,00969</b>
<b>pente</b>	0,11	0,012	0,011	<b>0,0097</b>
<b>corrélation</b>	-0,63 !	0,73	0,89	<b>0,89</b>
<b>k (s<sup>-1</sup>)</b>				<b>7,4 10<sup>-6</sup></b>

Bien que les pentes des modèles D3 et D4 soient proches de leurs valeurs théoriques, le modèle de Valensi-Carter présente une meilleure corrélation.

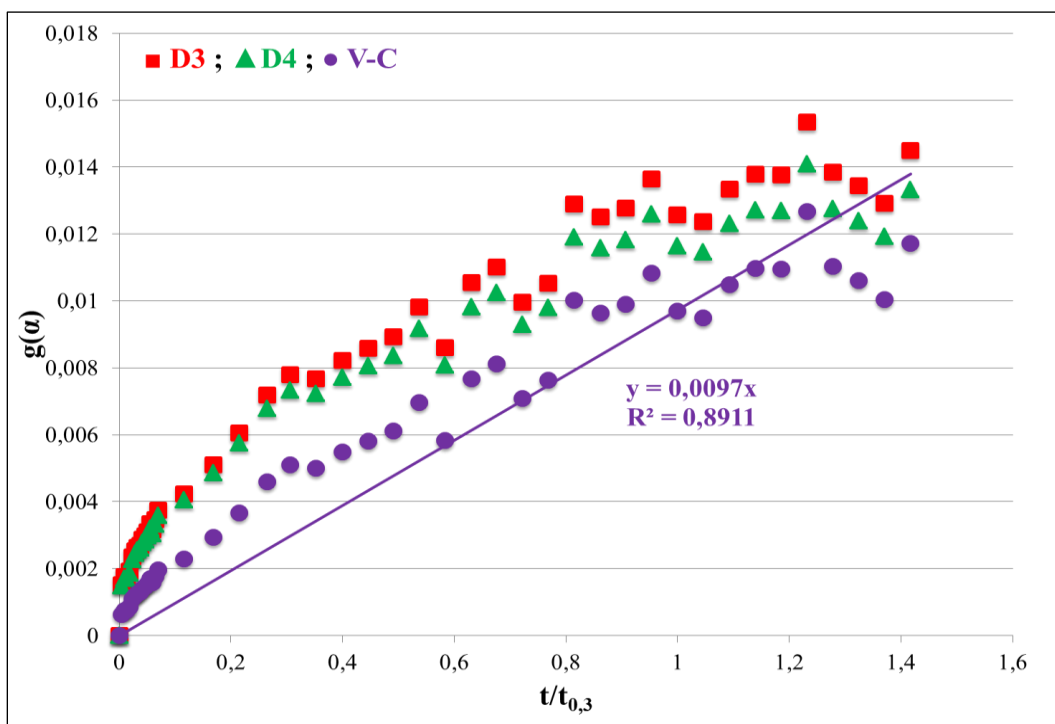


Figure 5-7. Simulation à l'aide des modèles D3, D4 et V-C  
Mélange B15-85 à 1500 °C

Tableau 5-8. Comparaison des modèles pour le mélange B15-85 à 1600 °C

Modèle	R3	D3	D4	VC
$t_{\alpha=0.3}$ (s)	43			
$g(\alpha=0.31)$	0,12	0,014	0,013	0,011
penste	0,083	0,0022	0,0018	0,0028
corrélation	-0,66 !	0,64	0,57	0,77

Pour les essais à faible quantité de laitier, les modèles de Ginstling-Brounshtein (D4) et de Valensi-Carter donnent des résultats en bon accord avec les essais à 1500 °C. Aucun modèle ne semble adapté à 1600 °C.

### 5.3.2.2 Mélange B40-60 à 1500 °C et mélange B40-60 à 1600 °C

Tableau 5-9. Comparaison des modèles pour le mélange B40-60 à 1500 °C

Modèle	R3	D3	D4	VC
$t_{\alpha=0.28}$ (s)	146			
$g(\alpha=0.28)$	0,10	0,0010	0,097	<b>0,0159</b>
penste	0,031	0,0086	0,069	<b>0,016</b>
corrélation	0,69	0,73	0,88	<b>0,90</b>
$k$ (s <sup>-1</sup> )				<b>1,1 10<sup>-4</sup></b>

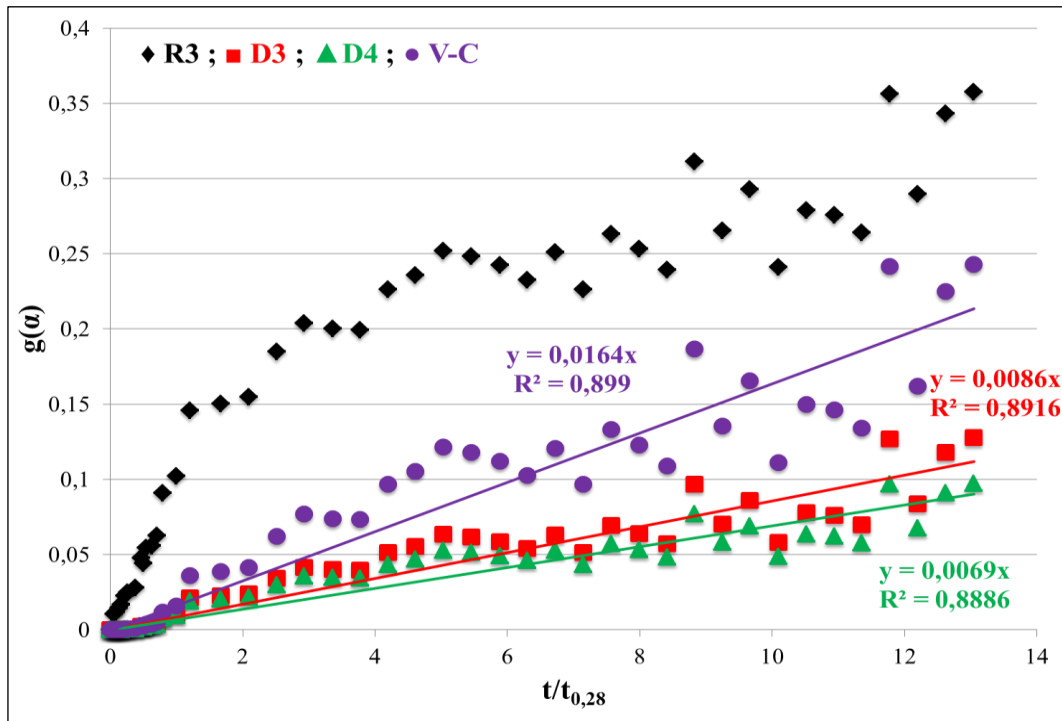


Figure 5-8. Simulation à l'aide des modèles R3, D3, D4 et V-C  
Mélange B40-60 à 1500 °C

Tableau 5-10. Comparaison des modèles pour le mélange B40-60 à 1600 °C

Modèle	R3	D3	D4	VC
$t_{\alpha=0.3}$ (s)	176			
$g(\alpha=0.31)$	0,11	0,012	0,011	<b>0,019</b>
penste	0,034	0,0092	0,0075	<b>0,018</b>
corrélation	0,79	0,95	0,95	<b>0,95</b>
$k$ (s <sup>-1</sup> )				<b>1 10<sup>-4</sup></b>

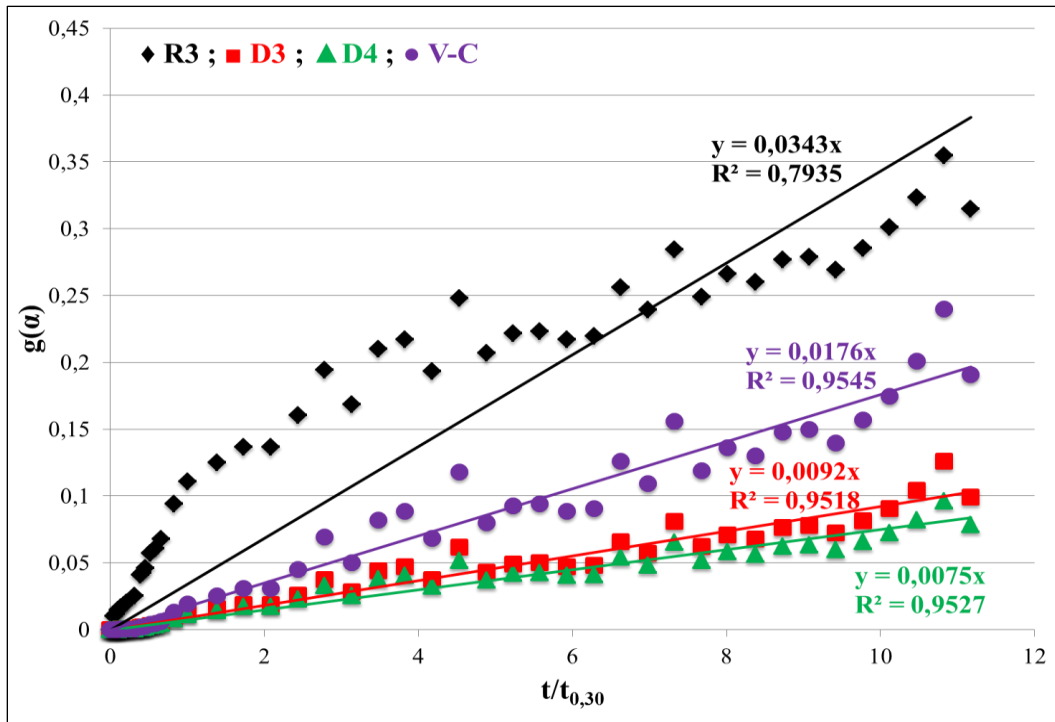


Figure 5-9. Simulation à l'aide des modèles R3, D3, D4 et V-C  
Mélange B40-60 à 1600 °C

Pour les essais avec plus de laitier, le modèle de Valensi-Carter donne des résultats en bon accord avec les essais aux deux températures. Le résultat est surprenant, la variation de température ne semble pas avoir d'effet sur la constante cinétique.

### 5.3.2.3 Mélange T15-85 à 1600 °C

Tableau 5-11. Comparaison des modèles pour le mélange T15-85 à 1600 °C

Modèle	R3	D3	D4	VC
$t_{\alpha=0.3}$ (s)	415			
$g(\alpha=0.30)$	0,11	0,013	<b>0,012</b>	0,0079
penste	0,046	0,025	<b>0,015</b>	0,022
corrélacion	0,77	0,98	<b>0,97</b>	0,99
$k$ (s <sup>-1</sup> )			<b>3,71 10<sup>-5</sup></b>	

Bien que la valeur du coefficient de corrélation pour le modèle Ginstling-Brounshtein (D4) ne soit pas la plus élevée, le modèle a été jugé le plus adapté, notamment de par le plus faible écart entre la pente et  $g(\alpha)$ .

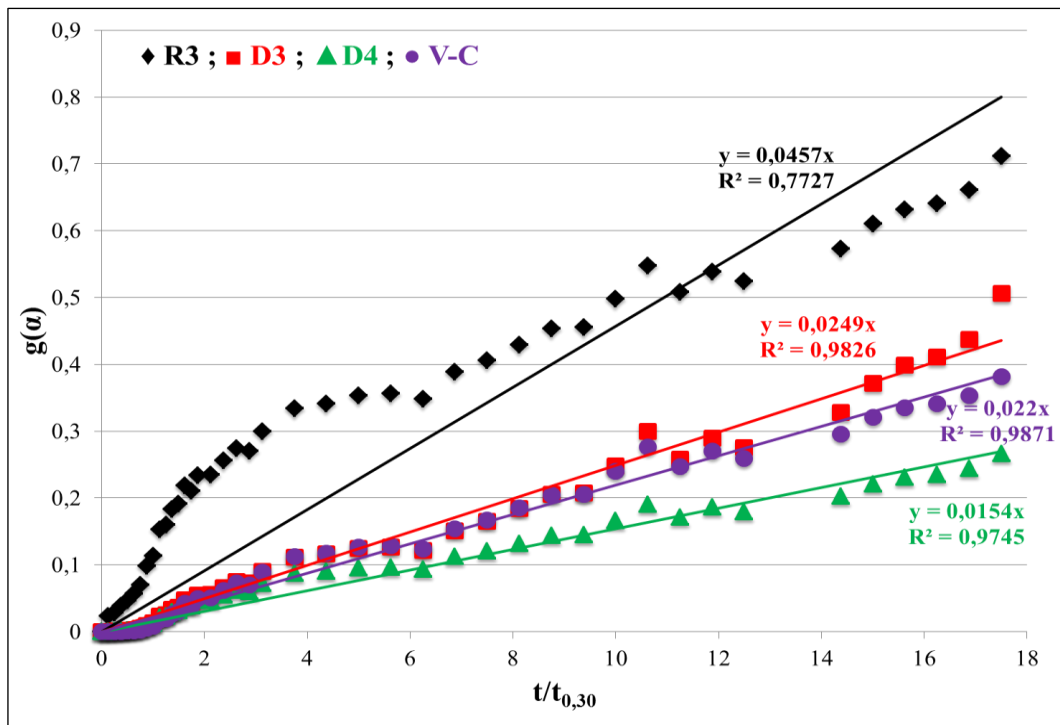


Figure 5-10. Simulation à l'aide des modèles R3, D3, D4 et V-C  
Mélange T15-85 à 1600 °C

## 5.4 Proposition d'un modèle de dissolution / précipitation adapté au mécanisme identifié

### 5.4.1 Modèle de diffusion solide entre les couches précipitées

Le modèle proposé ici est issu du modèle proposé par Buscaglia et Milanese [Buscaglia 2005]. Les auteurs modélisent la formation de  $n$  couches monocristallines autour d'une sphère (produit A) de rayon défini et immergée dans un fluide B. Les couches formées correspondent aux compositions définies dans le binaire  $A / A_{v_1}B / \dots / A_{v_n}B / B$ . Les réactions prennent place aux interfaces à partir des espèces diffusantes.



Les vitesses de croissance des couches sont exprimées en fonction des flux massiques, des constantes cinétiques du second ordre et des contraintes géométriques. Les volumes molaires des phases sont pris en compte et le volume initial de la particule peut donc évoluer. La phase B est supposée être en quantité illimitée.

Les auteurs se placent dans des conditions quasi-stationnaires et reprennent l'expression du flux massique à travers une coque sphérique de Crank [Crank 1956].

$$Q_i = 4\pi \cdot k_i \cdot \frac{R_{i-1} \cdot R_i}{R_i - R_{i-1}} \quad (5-4)$$

Où  $R_{i-1}$  et  $R_i$  sont respectivement les rayons interne et externe de la coque. La constante cinétique  $k_i$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) peut être définie en fonction de la diffusivité constante  $D_i$  et des concentrations limites aux interfaces  $C_i$  et  $C_{i-1}$  dans le cas d'un profil de concentration linéaire :

$$k_i = D_i \cdot (C_i - C_{i-1}) \quad (5-5)$$

Cette égalité correspond à l'hypothèse que la diffusion dans la couche constitue l'étape limitante de la transformation.

La transposition du modèle proposé au système étudié ici donne la modélisation suivante :

- Le grain d'alumine correspond à la phase A de forme sphérique ;
- La chaux contenue dans le laitier correspond à la phase B ;
- La quantité illimitée de la phase B correspond au cas industriel où le laitier est bien en quantité illimitée ;
- Seules les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CA}_6$  et  $\text{CA}_2$  ont été observées dans les essais in situ, la phase CA n'a pas été observée ;
- La succession des couches devient ici :  $A / A_{v_1} C / A_{v_2} C / C$  avec  $A = \text{Al}_2\text{O}_3$  et  $C = \text{CaO}$  ;
- Les coefficients stœchiométriques généralisés adaptés deviennent :  $v_0 = v_A = \infty$ ,  $v_1 = v_{\text{CA}_6} = 6$ ,  $v_2 = v_{\text{CA}_2} = 2$ ,  $v_3 = v_C = 0$ .

En régime quasi-stationnaire, la conservation de la masse exprimée pour chaque couche s'écrit :

$$\begin{cases} \dot{V}_{\text{CA}_6} = 4\pi \cdot R_{\text{CA}_6}^2 \dot{R}_{\text{CA}_6} = \tilde{V}_{\text{CA}_6} \left( \frac{3}{2} Q_{C/\text{CA}_6} - \frac{1}{2} Q_{C/\text{CA}_2} \right) \\ \dot{V}_{\text{CA}_2} = 4\pi \cdot R_{\text{CA}_2}^2 \dot{R}_{\text{CA}_2} = \tilde{V}_{\text{CA}_2} \left( -\frac{3}{2} Q_{C/\text{CA}_6} + \frac{5}{2} Q_{C/\text{CA}_2} - Q_{C/\text{CA}} \right) \\ \dot{V}_{\text{CA}} = 4\pi \cdot R_{\text{CA}}^2 \dot{R}_{\text{CA}} = \tilde{V}_{\text{CA}} (-2Q_{C/\text{CA}_2} + 2Q_{C/\text{CA}}) \end{cases} \quad (5-6)$$

- $\dot{V}_{\text{CA}_i}$  : vitesse de croissance du volume de la phase  $\text{CA}_i$  ;
- $R_{\text{CA}_i}$  : rayon externe de la couche ;
- $\tilde{V}_{\text{CA}_i}$  : volume molaire ;
- $Q_{C/\text{CA}_i}$  : variation de quantité de la phase  $\text{CA}_i$  produite par la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  provenant de la chaux contenue dans le laitier ( $C = \text{CaO}$ ).

Ces variations peuvent être exprimées en fonction de la géométrie des couches et des constantes cinétiques  $k_{CA_i}$  [Crank 1956].

$$\begin{cases} Q_{C/CA_6} = 4\pi \cdot k_{CA_6} \cdot \frac{R_A \cdot R_{CA_6}}{R_{CA_6} - R_A} \\ Q_{C/CA_2} = 4\pi \cdot k_{CA_2} \cdot \frac{R_{CA_6} \cdot R_{CA_2}}{R_{CA_2} - R_{CA_6}} \\ Q_{C/CA} = 4\pi \cdot k_{CA} \cdot \frac{R_{CA_2} \cdot R_{CA}}{R_{CA} - R_{CA_2}} \end{cases} \quad (5-7)$$

Les constantes cinétiques sont définies par la relation de Nernst-Einstein :

$$k_{CA_i} = \frac{\nu_i(\nu_{i-1} - \nu_{i+1})}{(\nu_{i-1} - \nu_i)(\nu_i - \nu_{i+1})} \nu_i D_{C,i} \frac{|\Delta G_i^0|}{\tilde{V}_i R_g T} \quad (5-8)$$

Où  $\Delta G_i^0$  est l'énergie libre de Gibbs de formation d'une mole de  $A_{\nu_i}C$  à partir des deux couches adjacentes à la température T ;  $R_g$  est la constante des gaz.  $D_{C,i}$  est le coefficient de diffusion des cations  $Ca^{2+}$  dans la couche  $CA_i$ .

En recombinaison ces équations et en ajoutant la relation géométrique entre le rayon initial de la sphère, les rayons instantanés et les volumes molaires, on obtient le système différentiel suivant :

$$\mathbb{Z} \cdot (R_i^2 \dot{R}_i) = \mathbb{A} \cdot \mathbb{O} \quad (5-9)$$

Avec

$$\mathbb{Z} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ \frac{1}{z_A} & \frac{1}{z_{CA_6}} & \frac{1}{z_{CA_2}} \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad z_i = \frac{\tilde{V}_i}{\nu_i \cdot \tilde{V}_A} \quad (5-10)$$

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} z_{CA_6} \frac{\nu_{CA_6}}{\nu_{CA_6} - \nu_{CA_2}} & -z_{CA_6} \frac{\nu_{CA_6}}{\nu_{CA_6} - \nu_{CA_2}} & 0 \\ -z_{CA_2} \frac{\nu_{CA_2}}{\nu_{CA_6} - \nu_{CA_2}} & z_{CA_6} \frac{\nu_{CA_2}}{\nu_{CA_6} - \nu_{CA_2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tilde{V}_A$$

Et

$$\mathbb{O} = \begin{pmatrix} k_{CA_6} \frac{R_A \cdot R_{CA_6}}{R_{CA_6} - R_A} \\ k_{CA_2} \frac{R_{CA_6} \cdot R_{CA_2}}{R_{CA_2} - R_{CA_6}} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5-11)$$

La dernière ligne du système exprime la dépendance entre tous les rayons des couches.

La résolution du système permet de déterminer l'évolution temporelle des rayons et d'en déduire l'évolution des fractions massiques. La Figure 5-11 montre les fractions massiques des couches en fonction du temps. Les calculs ont été réalisés sur une sphère de rayon  $R_0=100\ \mu\text{m}$  avec les deux constantes cinétique  $k_i = 10^{-10}\ \text{mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Le volume molaire de la phase constituant le cœur est  $\tilde{V}_0 = 10\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$  et les composés définis binaires correspondent à  $\nu_0=\infty$ ,  $\nu_1=2$ ,  $\nu_2=0,5$  et  $\nu_3=\nu_C=0$ .

Ces valeurs correspondent à celles prises par les auteurs et ont permis de valider la résolution numérique du système différentiel.

La sphère initiale (Figure 5-11 courbe  $a_0$ ) est complètement dissoute à environ 8000 s. La couche intermédiaire (Figure 5-11 courbe  $a_1$ ) est ensuite complètement convertie à environ 12000 s. Avec ce modèle, on suppose que la phase constituant le fluide d'immersion est en quantité infinie. On obtient ainsi à la fin de la réaction globale le composé binaire le moins riche en phase A,  $A_{\nu_2}C$  (Figure 5-11 courbe  $a_2$ ) puisqu'aucun processus de dissolution de la couche la plus externe n'est pris en compte dans ce modèle.

En résumé, cette modélisation permet de bien prendre en compte la transformation des couches précipitées pilotées par la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  provenant de la chaux contenue dans le laitier. Les variations géométriques intègrent les masses molaires à l'instar du modèle de Valensi-Carter. Les diffusivités des couches pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$  est définie indirectement par les constantes cinétiques  $k_i$ . Néanmoins, la dissolution de la couche externe par le laitier n'est pas prise en compte. C'est l'objet de la prochaine section de ce chapitre.

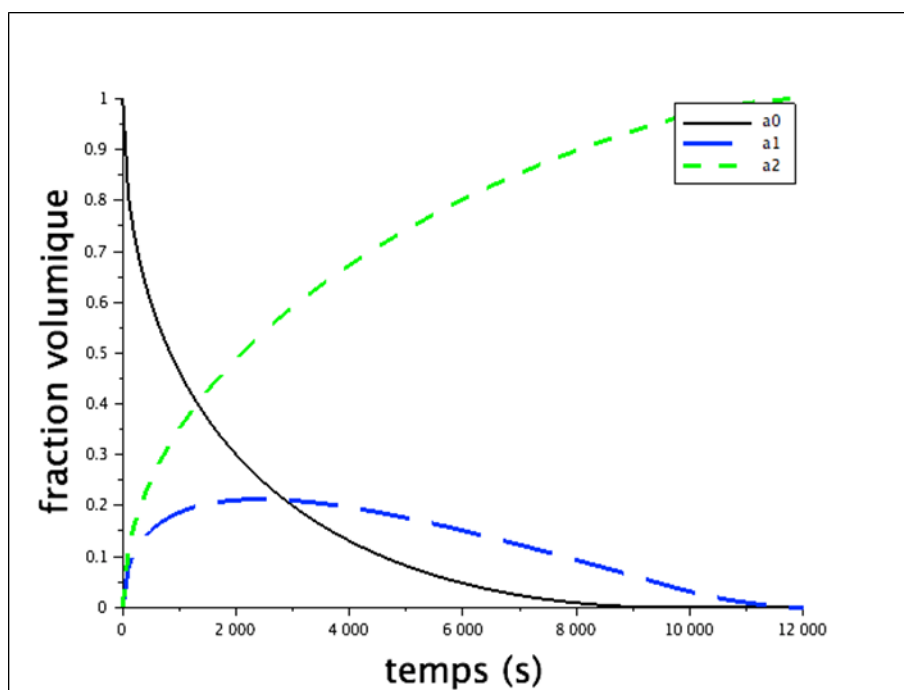


Figure 5-11. Simulation de la croissance d'un système multicouche

#### 5.4.2 Modèle de dissolution d'une particule sphérique

La dissolution d'une particule, sous forme de plaque ou de sphère, a beaucoup été étudiée. Le modèle choisi ici est celui proposé par Rice et Do [Rice 2006] donnant la solution exacte de la

dissolution d'une sphère dans un liquide de quantité illimitée et n'évoluant pas au cours de la dissolution. Le modèle est basé sur la conservation de la masse et sur une diffusion de Fick. La variation du rayon de la particule est alors définie par :

$$\dot{R}(t) = -D S \left[ \frac{1}{R(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right] \quad (5-12)$$

$$\text{Avec } S = \frac{C^* - C_0}{\rho_s \left(1 - \frac{C^*}{\rho_0}\right)}$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion moléculaire de la phase solide dissoute dans le liquide,  $S$  est le facteur de solubilité.  $C^*$  est la limite de solubilité à l'interface solide / liquide.  $C_0$  est la concentration moyenne de la phase solide dans le liquide.  $\rho_s$  est la masse volumique de la phase solide et  $\rho_0$ , celle de la solution saturée.

### 5.4.3 Combinaison des deux modèles

L'interface externe de la couche extérieure voit son rayon changer à cause de l'évolution de toutes les couches solides dans le modèle de Buscaglia. Dans le même temps la couche extérieure est dissoute et le rayon externe tend à diminuer du fait de la dissolution. On peut alors faire l'hypothèse que la variation de rayon de la couche la plus externe est la somme de la variation provenant de l'évolution des couches prise en compte dans le modèle de Buscaglia [Buscaglia 2005] et de la variation due à la dissolution issue du modèle de Rice [Rice 2006] :

$$\dot{R}_n = \dot{R}_{n1} + \dot{R}_{n2} = -\frac{z_n}{R_n^2} \left[ \sum_{i=0}^{n-1} R_i^2 \dot{R}_i \left( \frac{1}{z_i} - \frac{1}{z_{i+1}} \right) \right] - D S \left[ \frac{1}{R_n(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right] \quad (5-13)$$

Si on considère un processus de dissolution indirecte d'une particule sphérique avec la précipitation d'une seule couche entre la sphère et le liquide, on obtient le système différentiel suivant à résoudre :

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ \frac{1}{z_0} - \frac{1}{z_1} & \frac{1}{z_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_0^2 \dot{R}_0 \\ R_1^2 \dot{R}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{v_1} \tilde{V}_1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 \frac{R_0 \cdot R_1}{R_1 - R_0} \\ D S \left[ \frac{1}{R_1(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right] \end{pmatrix} \quad (5-14)$$

La Figure 5-12 montre l'évolution des fractions massiques de la phase dissoute et de la couche intermédiaire en fonction du temps, calculées à partir d'une sphère de 100  $\mu\text{m}$  de rayon. La constante cinétique a été définie  $k_l = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Le volume molaire de la phase constituant le cœur est  $\tilde{V}_0 = 10 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$  et le composé défini binaire correspondent à  $v_0=\infty$ ,  $v_l=1$  et  $v_2=0$ . Les paramètres caractérisant la dissolution sont les suivants :

- $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  ;
- $C_s = 0,561 \text{ g.cm}^{-3}$  ;
- $C_0 = 0 \text{ g.cm}^{-3}$  ;
- $\rho_0 = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$  ;
- $\rho_s = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ .

La sphère initiale (Figure 5-12 courbe a<sub>0</sub>) est complètement dissoute à environ 1100 s.

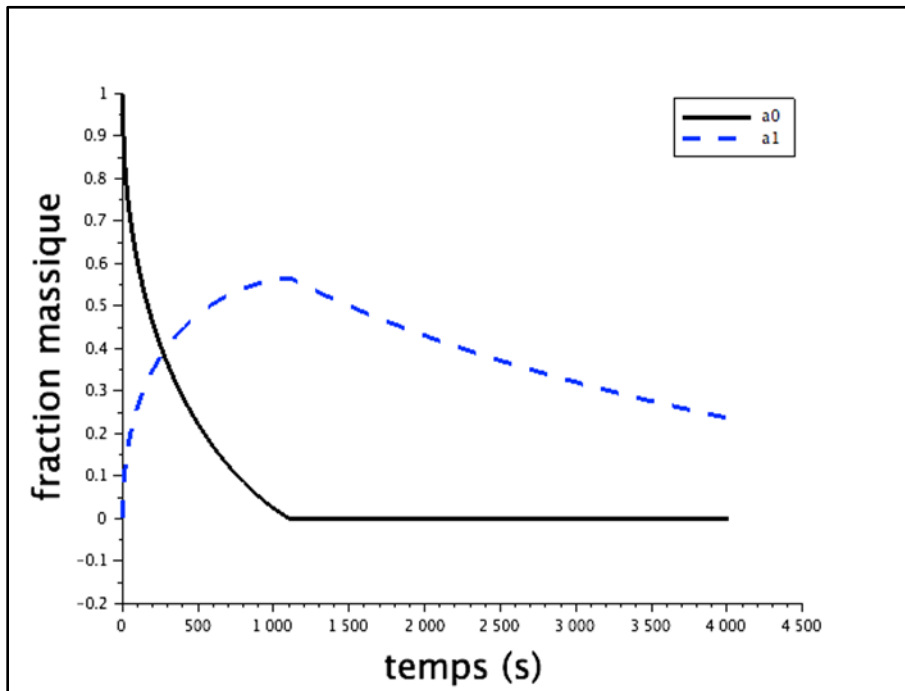


Figure 5-12. Dissolution indirecte d'une sphère avec précipitation d'une couche intermédiaire.

Combiner le modèle de dissolution avec le modèle de diffusion multicouches permet ainsi de modéliser les deux mécanismes de la corrosion. Néanmoins, le modèle de dissolution proposé est basé sur l'hypothèse que la composition du laitier n'évolue pas. Nous avons vu dans les essais que ce n'était pas le cas. Ce changement peut avoir pour effet une évolution de la diffusivité et surtout du facteur de solubilité puisque celui-ci est défini en fonction de la concentration, dans le liquide, de l'espèce dissoute. Cette hypothèse deviendra cependant réaliste dans le cas industriel.

#### 5.4.4 Application aux résultats expérimentaux in situ

Le modèle combiné de croissance de couches dans un système binaire combiné au modèle de dissolution d'une sphère dans un liquide de quantité infinie a été appliqué aux résultats de l'essai in situ avec le mélange B40-60 à 1600 °C (Chapitre 3).

La simulation a été réalisée avec l'objectif d'identifier les deux constantes cinétiques  $k_{CA6}$  et  $k_{CA2}$ . Les valeurs initiales entrées pour l'identification ont été calculées à partir des constantes cinétiques de type II proposées par Kohatsu et Brindley [Kohatsu 1968] avec :

$$k_i^{II} = k_i \frac{(v_{i-1} - v_{i+1})}{(v_{i-1} - v_i)(v_i - v_{i+1})} \tilde{V}_i \quad (5-15)$$

Tableau 5-12. Constantes cinétiques  $k_{CA6}$  et  $k_{CA2}$

	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>
$k_i^H$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$6 \cdot 10^{-12}$	$0,6 \cdot 10^{-12}$
$\tilde{V}_i$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	230,23	90,26
$k_i$ (mol.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$2,6 \cdot 10^{-14}$	$8,8 \cdot 10^{-15}$

La diffusivité dans le laitier a été choisie :  $D_0 = 1,0 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Le facteur de solubilité a été calculé avec :  $S = \frac{C^* - C_0}{\rho_s(1 - \frac{C^*}{\rho_0})} = \frac{2,27 - 1,45}{3,97(1 - \frac{2,27}{2,9})} = 0,95$

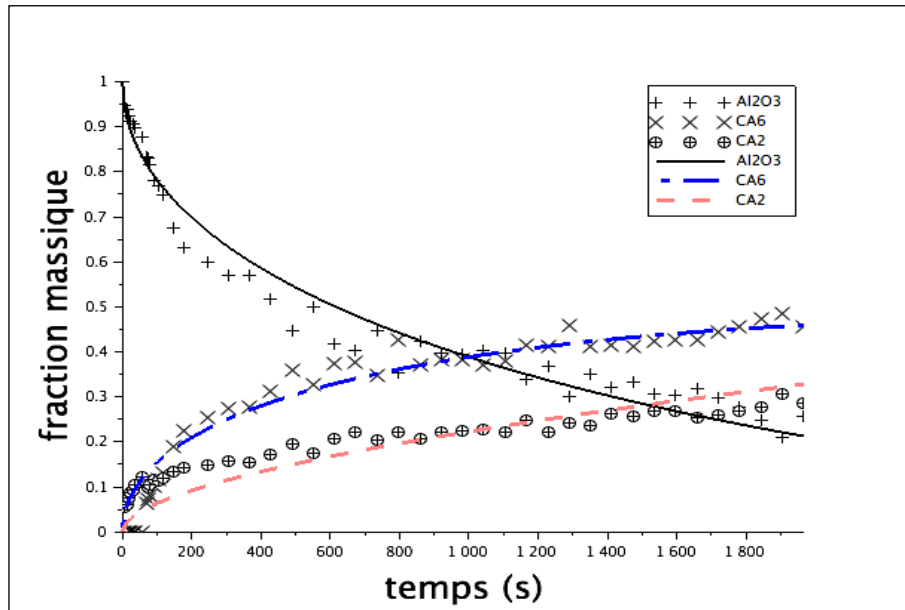


Figure 5-13. Identification des constantes cinétiques pour l'essai in situ B40-60 à 1600 °C

Les constantes cinétiques obtenues par identification et les diffusivités calculées à partir de la relation de Nernst-Einstein sont indiquées dans le Tableau 5-13.

Tableau 5-13. Constantes cinétiques et diffusivités obtenues par identification

	CA <sub>6</sub>	CA <sub>2</sub>
$k_i$ (mol.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-11}$
$T$ (K)	1873	
$ \Delta G_i^0 $ (J)	7988	14060
$\tilde{V}_i$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	230,23	90,26
$D_{C,i}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$

On observe sur la Figure 5-13 que la dissolution de l'alumine et la précipitation du CA<sub>6</sub> sont à peu près correctement reproduites. En revanche, la simulation de la précipitation / dissolution de la phase CA<sub>2</sub> ne reproduit pas correctement les résultats expérimentaux.

La constante cinétique et la diffusivité obtenues selon la relation de Nernst-Einstein pour cette phase sont d'ailleurs anormalement inférieures à celle de la phase CA<sub>6</sub>.

Cette contradiction peut s'expliquer par la mauvaise prise en compte de la diffusion dans le laitier et de son évolution due à l'hypothèse de laitier en quantité infinie. La vitesse de dissolution par le laitier, induite par la diffusivité choisie pour cette application, est probablement trop faible au départ pour devenir trop grande quand le laitier a évolué. La phase CA<sub>6</sub> est en quantité supérieure à la phase CA<sub>2</sub> et avec des rayons d'interface par définition plus petits. Son épaisseur est donc plus grande et c'est donc cette couche qui pilote principalement le mécanisme de diffusion solide. La diffusivité obtenue pour le CA<sub>6</sub> est donc plus réaliste que celle obtenue pour le CA<sub>2</sub>.

Cependant, elle est du même ordre de grandeur que la diffusivité estimée à partir du modèle de Valensi-Carter appliqué dans la section précédente soit :  $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Si  $R_0$  est le rayon initial du grain d'alumine supposé sphérique et si on suppose de façon simplifiée que le laitier enrobe au début de la réaction le grain pour former une coque sphérique de rayon  $R_s$ , alors on montre que le rapport des rayons est fonction du rapport alumine / laitier définissant le mélange initial et du rapport des densités :

$$\frac{R_s}{R_0} = \sqrt[3]{1 + \alpha \frac{\rho_{Al_2O_3}}{\rho_{laitier}}}$$

Pour le mélange B40-60,  $\alpha = 40/60$ . On prendra  $\rho_{Al_2O_3} = 3,97 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{laitier} = 2,9 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Cela donne :  $R_s \sim 1,24 R_0$ . Pour un rayon de grain  $R_0 = 200 \text{ }\mu\text{m}$ , on obtient  $R_s \sim 250 \text{ }\mu\text{m}$ . La différence de rayon peut être rapprochée d'une longueur caractéristique pour la diffusivité du CA<sub>6</sub> obtenue précédemment et en déduire un temps de transformation complète  $t = 1250 \text{ s}$ .

Cette durée montre bien que la cinétique est très rapide et que l'évolution du laitier doit être prise en compte pour une meilleure simulation des réactions.

## 5.5 Conclusion sur la tentative de modélisation.

Un mécanisme double de dissolution / précipitation a été proposé. La croissance des couches intermédiaires CA<sub>6</sub> et éventuellement CA<sub>2</sub> est pilotée par la diffusion solide des cations Ca<sup>2+</sup>. La croissance de la couche externe CA<sub>2</sub> et éventuellement de CA est principalement pilotée par la dissolution par le laitier.

Dans les essais réalisés, le CA n'a pas été observé sous la forme d'une couche mais sous la forme de précipité dans le laitier.

Le système complet multicouche a donc été réduit à la séquence A / CA<sub>6</sub> / CA<sub>2</sub> / laitier pour la modélisation. Tous les essais réalisés ont montré que la cinétique globale de transformation était très rapide et les analyses ex situ manquent de points de mesure dans les 10 premières minutes. La tentative de modélisation a donc été réalisée dans ce travail à partir des résultats in situ.

L'approche simplifiée a permis de déterminer des constantes cinétiques équivalentes pour la dissolution indirecte du grain d'alumine. Le modèle de Valensi-Carter a montré un bon accord pour les essais avec le laitier binaire montrant ainsi que la diffusion est bien le mécanisme limitant de la réaction et que la prise en compte des volumes molaires améliore un peu les

résultats. La proximité des deux constantes obtenues pour le même mélange B40-60 à 1500 °C et 1600 °C n'a pas permis de vérifier le comportement Arrhenius du mécanisme. Le mécanisme de diffusion reste limitant pour le laitier ternaire mais la prise en compte des volumes molaires ne donne pas un meilleur résultat.

La tentative de modélisation basée sur la combinaison d'un modèle de croissance multicouche par diffusion solide avec un modèle de dissolution a montré des résultats encourageants. Néanmoins, ce modèle a aussi montré ses limites à cause de l'hypothèse d'un laitier en quantité infinie, hypothèse trop forte avec les quantités limitées et imposées par l'analyse in situ mais réaliste dans le cas industriel. Ce modèle devra donc être enrichi par la prise en compte des changements qui s'opèrent dans le laitier.





# CONCLUSION ET PERSPECTIVES



## Conclusion générale et perspectives

Les céramiques réfractaires sont des matériaux consommables utilisés dans de nombreuses industries : sidérurgie, cimenterie, verrerie ou encore dans les industries de pointe telles que l'aérospatial. Depuis de nombreuses années, les laboratoires industriels et académiques étudient la corrosion des réfractaires par les laitiers. L'étude bibliographique, première étape de cette recherche, a montré que les systèmes chimiques impliqués dans la corrosion sont généralement connus du point de vue thermodynamique. Les diagrammes de phases ont été établis et les données thermodynamiques identifiées sont maintenant fiables. Cependant, les données cinétiques de réaction entre un réfractaire et un laitier sont relativement pauvres, que ce soit en termes de mesure ou de modélisation.

Ce travail représente ainsi la première étape de l'étude des cinétiques de corrosion des réfractaires par les laitiers fondus en se focalisant sur le système alumine-chaux-silice. Ces trois oxydes constituent très souvent les composants de base dans les réfractaires et dans les laitiers industriels auxquels s'ajoutent d'autres constituants en plus faibles quantités. Plus précisément, nous avons étudié les cinétiques de corrosion d'un réfractaire d'alumine par un laitier binaire alumine-chaux puis par un laitier ternaire alumine-chaux-silice. Les objectifs de ce travail étaient :

- De proposer une méthode expérimentale de caractérisation et de quantification des produits de réaction lors de l'interaction liquide / solide ;
- D'appliquer la méthode au couple réfractaire d'alumine, laitier binaire alumine-chaux pour valider l'approche et obtenir des données cinétiques. Le laitier synthétisé comportait 50 %m d'alumine et 50 %m de chaux correspondant à un eutectique du système binaire ;
- D'étendre l'étude à un laitier enrichi à 10 %m en silice, tout en gardant le même ratio pour l'alumine et la chaux, pour mesurer l'impact de l'ajout de cet oxyde et pour tendre progressivement vers des laitiers industriels ;
- De proposer une modélisation du mécanisme de dissolution / précipitation opérant lors de la corrosion et de présenter des constantes cinétiques.

Deux types d'essais de corrosion ont été réalisés :

- Des essais de corrosion sur des échantillons denses d'alumine. Dans ces essais en auto-creuset, les creusets jouaient le rôle des échantillons réfractaires. Les épaisseurs des couches précipitées ont été quantifiées à partir des micrographies par analyse d'image. Il a ainsi été possible de tracer leurs évolutions en fonction du temps et d'en déduire des coefficients de diffusion apparents ;
- Des essais de corrosion sur une poudre d'alumine. Des analyses MEB-EDS ont été réalisées sur les produits de la corrosion. La quantification des phases a été effectuée par analyse DRX ex situ et affinement Rietveld. Nous avons également réalisé une analyse DRX in situ associée à une quantification par intégration des pics pour la géométrie Bragg-Brentano et par affinement Rietveld pour la géométrie asymétrique. Cette technique in situ qui constitue l'approche originale de ce travail de recherche a permis de suivre, à haute température, les transformations de phases dès les premiers instants de l'interaction entre le réfractaire solide et le laitier fondu.

Deux mélanges réfractaire / laitier ont été principalement étudiés :

- 15 %m de laitier avec 85 %m d'alumine ;
- 40 %m de laitier avec 60 %m d'alumine.

Les principaux résultats obtenus montrent que :

- Les cinétiques de dissolution / précipitation en présence de la phase liquide sont très rapides. A contrario, les cinétiques de diffusion une fois le laitier totalement consommé, sont lentes ;
- L'équilibre thermodynamique est obtenu d'autant plus rapidement que deux conditions sont réunies : la quantité de laitier au contact des phases solides doit être en quantité suffisante pendant un temps étendu et la température de traitement doit être importante ;
- L'hexa-aluminate de calcium  $CA_6$  précipite toujours sous la forme d'une couche homogène autour du grain d'alumine. La phase possède des interfaces nettes et régulières des deux côtés ( $Al_2O_3-CA_6$  et  $CA_6-CA_2$ ). Le di-aluminate de calcium  $CA_2$ , quant à lui, précipite sous la forme d'une couche juxtaposée à l'hexa-aluminate de calcium. Cependant, son interface au contact du laitier est très irrégulière et la phase précipite aussi dans le laitier pour de faibles taux de laitier ;
- Il a été vérifié que le di-aluminate de calcium était bien une phase métastable pour les mélanges à faibles taux de laitiers quand l'hexa-aluminate de calcium et l'alumine étaient attendues à l'équilibre. A contrario, pour une isotherme croisant le mono-aluminate de calcium dans le diagramme binaire, le CA n'a pas été observé comme couche précipitée au même titre que le  $CA_2$  et le  $CA_6$ . Au lieu de cela, le mono-aluminate de calcium a été observé sous forme recristallisée dans le laitier. Cependant, en travaillant avec des mélanges plus riches en laitier, l'évolution de la couche de CA autour du grain d'alumine pourrait être potentiellement observée ;
- L'utilisation du laitier ternaire à 10 %m en silice ne modifie pas les phases attendues à l'équilibre thermodynamique. Cependant, la diffusivité du laitier est diminuée, ce qui ralentit la dissolution des phases solides, permettant ainsi d'atteindre l'équilibre plus facilement ;
- Des coefficients de diffusion apparents ont été définis :
  - o Formation de la couche de di-aluminate de calcium  $CA_2$  avec le laitier binaire :  $3,65 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  ;
  - o Formation de la couche d'hexa-aluminate de calcium  $CA_6$  avec le laitier binaire :  $9,03 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  ;
  - o Formation de la couche de di-aluminate de calcium  $CA_2$  avec le laitier ternaire :  $10,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  ;
  - o Formation de la couche d'hexa-aluminate de calcium  $CA_6$  avec le laitier ternaire :  $8,47 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ .

En ce qui concerne les aspects instrumentaux et la méthodologie employée, il a été observé que :

- Les essais ex situ trouvent leurs limites à cause des cinétiques rapides. Les observations micrographiques nous renseignent sur les mécanismes réactionnels et ont

aidé à mettre au point l'analyse in situ ; En associant les deux observations, il a été possible de décrire plus précisément les mécanismes ;

- Un point important dans les essais était d'obtenir la réaction entre le réfractaire solide et le laitier fondu et donc d'éviter toute réaction entre solides pendant la montée en température. La préparation du mélange et le dispositif de chauffage pour la caractérisation liquide / solide in situ ont permis de satisfaire cette contrainte. Aucune réaction solide / solide entre les deux poudres de réactifs n'a été observée lors de la montée en température ;
- La méthodologie in situ développée avec la géométrie Bragg-Brentano a montré ses limites pour des mélanges riches en laitier et pour des laitiers dont une partie résiduelle persiste à l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, avec cette géométrie, les bras doivent être bloqués pour les cinétiques rapides de réactions comme celles étudiées ici. En bloquant les bras, la fenêtre  $2\theta$  est réduite à l'étendue de mesure du détecteur et il ne sera pas possible de trouver une position contenant au moins un pic pour chaque phase cristalline impliquée dans la corrosion ;
- La géométrie asymétrique du diffractomètre Equinox 3000 Inel équipé d'un détecteur courbe s'est montrée être une méthode de caractérisation adaptée aux cinétiques rapides avec des temps d'acquisition de quelques secondes ; Elle a permis de quantifier précisément jusqu'à 4 oxydes en température. Son étendue de mesure  $2\theta$  permettra de détecter tous les pics nécessaires à la quantification, même pour des systèmes plus complexes ;
- Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille en température des différents composés mais aussi d'accéder à des informations originales comme la présence de phases cristallisées surnageant dans un liquide ;
- La comparaison entre les profils cinétiques ex situ et in situ montrent un accord pour l'alumine et l'hexa-aluminate de calcium  $CA_6$  mais des écarts importants existent pour le di-aluminate de calcium  $CA_2$  et le laitier. La méthodologie nécessite encore quelques ajustements instrumentaux principalement pour améliorer l'acquisition et la qualité des diffractogrammes et pour analyser un plus grand volume de l'échantillon.

Les résultats expérimentaux ont été simulés selon deux approches :

- Plusieurs modèles classiques de réaction (R3, D3, D4 et Valensi-Carter) ont été testés sur la dissolution des grains d'alumine. Le modèle de Valensi-Carter s'est montré le plus adapté. Des constantes de vitesse ont également été déterminées ;
- Un modèle associant la croissance multicouche pour un système binaire [Buscaglia 2005] avec la dissolution d'un grain d'alumine supposé sphérique dans un liquide de composition constante et de quantité limitée [Rice 2006] a été testé. Ce modèle permet de reproduire les évolutions de l'alumine et du  $CA_6$ . Les écarts observés entre les valeurs expérimentales et simulées s'expliquent par l'hypothèse faite sur le laitier.

Ce travail se veut être une première approche méthodologique de quantification et de modélisation de la corrosion des céramiques réfractaires par un laitier liquide. De nombreuses perspectives peuvent être envisagées pour les trois axes suivants : expérimental ; instrumental et méthodologique ; modélisation et simulation.

Pour le volet expérimental :

- Pour le système ternaire alumine-chaux-silice étudié, l'ajout en faible quantité de silice n'a pas modifié la liste des phases précipitées. Il serait utile d'augmenter la fraction de silice pour caractériser de nouveaux composés d'aluminosilicate de calcium : anorthite  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ; gehlenite  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ;
- Des essais sur des laitiers plus complexes doivent être effectués, notamment en complexifiant le système pour tendre vers des laitiers sidérurgiques (ajout d'oxyde de fer, d'oxyde de magnésium) ou des laitiers avec des compositions proches des cendres liquides dans les procédés de gazéification de la biomasse contenant des alcalins ;
- Des études d'interactions entre les laitiers alumine-chaux et alumine-chaux-silice avec un réfractaire de composition plus complexe peuvent être envisagées ;
- Les analyses ex situ par diffraction des rayons X offrent des résultats limités, dus notamment au temps d'acquisition des données. Une étude micrographique plus détaillée pour tous les temps de traitement permettrait l'observation de microstructures intéressantes et de définir des épaisseurs de couches autour des grains en fonction de la température.

Pour le volet instrumental et méthodologique :

- La géométrie Bragg-Brentano sur un diffractomètre conventionnel a montré ses limites. Un travail instrumental important reste à effectuer pour utiliser cette géométrie pour la caractérisation des cinétiques rapides. Il faudrait par exemple obtenir des réflexions avec une bonne résolution tout en diminuant le temps d'acquisition et en augmentant la gamme angulaire détectée ;
- Des expériences peuvent être réalisées en travaillant sur grand instrument avec une source synchrotron (faisceau parallèle). Des essais préliminaires ont été effectués. Bien que la gamme angulaire exploitable soit importante et que les mouvements des bras soient rapides, le temps de latence entre deux acquisitions restait trop long dans la configuration utilisée. La première piste serait de réduire le temps total d'acquisition d'un diffractogramme en accélérant le positionnement du bras et en réduisant le temps de latence ;
- D'un autre côté, la géométrie asymétrique avec l'utilisation d'un détecteur courbe est une méthode de caractérisation adaptée pour les cinétiques rapides. Cependant, les paramètres instrumentaux restent perfectibles. Un travail d'optimisation de l'angle d'incidence et de l'ouverture du faisceau peut être fait. Les résultats peuvent également être améliorés en utilisant une source X avec un flux plus important et un miroir elliptique (flux 4 fois plus important qu'avec un miroir parabolique) ;
- Un travail instrumental important doit être effectué pour caractériser des échantillons avec une proportion de laitier importante. En effet, la mauvaise résolution instrumentale en analyse in situ ne permet pas la quantification correcte des phases ;

- La quantification par affinement de profil Rietveld nécessiterait un étalonnage des composés analysés. Une analyse préalable en géométrie asymétrique des composés purs permettrait de déterminer les paramètres de maille et les facteurs d'agitation thermique. Ces paramètres pourraient alors être fixés dans l'optimisation Rietveld pour la quantification lors des essais de corrosion. On aurait ainsi moins de degrés de libertés et le post-traitement serait plus robuste ;
- Enfin, le suivi in situ des épaisseurs des couches précipitées donnerait une information précieuse pour la modélisation. La microscopie confocale à balayage laser à haute température permettrait ce suivi comme le montrent les résultats présentés par [Feichtinger 2014], [Liu 2007] et [Deillon 2014].

Pour le volet modélisation et simulation :

- Si le laitier peut être supposé en quantité infinie et de composition invariable dans la situation industrielle, ce n'est pas le cas dans les essais réalisés à l'échelle du laboratoire pour un suivi in situ. Le modèle proposé doit donc prendre en compte l'évolution du laitier par la conservation des espèces le composant ;
- Les coefficients de diffusion alors obtenus pourront être utilisés pour simuler le mécanisme de dissolution / précipitation lors de l'imprégnation du laitier dans la porosité. Celle-ci pourra être simplifiée par une forme géométrique élémentaire (sphère, cylindre). Le déplacement du laitier résultera des équations de Navier-Stokes. La croissance des couches et la dissolution de la couche externe pourront être obtenues par la méthode de suivi de front par exemple. Cette approche pourrait aussi être appliquée à une géométrie d'un réseau poreux réel obtenue par microscopie électronique à balayage en 2D ou par tomographie en 3D ;
- Parallèlement, la simulation 1D proposée pourra aussi être couplée avec l'imprégnation pour simuler l'imprégnation réactive à l'échelle macroscopique ;
- Enfin et à plus long terme, la modélisation doit s'appliquer et être développée pour prédire la corrosion des réfractaires utilisés dans des conditions industrielles.





# RÉFÉRENCES



## Références

- [Alexander 1954] Alexander, L., *The synthesis of X-ray spectrometer line profiles with application to crystallite size measurements*. Journal of Applied Physics, 25, [2] 155-161, (1954).
- [Ali 1989] Ali, M.M. and Raina, S.J., *Kinetics and diffusion studies in  $CA_2$  formation*. Cement and Concrete Research, 19, 47-52, (1989).
- [Andreev 1994] Andreev, Y.G., *The use of the serial-correlations concept in the figure-of-merit function for powder diffraction profile fitting*. Journal of Applied Crystallography, 27, 288-297, (1994).
- [Bale 2009] Bale, C.W., Bélisle, E., Chartrand, P., Dechterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Jung, I.H., Kang, Y.B., Melançon, J., Pelton, A.D., Robelin, C., and Petersen, S., *FactSage thermochemical software and databases — recent developments*. Calphad, 33, [2] 295-311, (2009).
- [Bale 2002] Bale, C.W., Chartrand, P., Degterov, S.A., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., Melançon, J., Pelton, A.D., and Petersen, S., *FactSage thermochemical software and databases*. Calphad, 26, [2] 189-228, (2002).
- [Bayart 2014] Bayart, A., Saitzek, S., Ferri, A., Pouhet, R., Chambrier, M.H., Roussel, P., and Desfeux, R., *Microstructure and nanoscale piezoelectric/ferroelectric properties in  $Ln_2Ti_2O_7$  ( $Ln = La, Pr$  and  $Nd$ ) oxide thin films grown by pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, 553, 71-75, (2014).
- [Béar 1993] Béar, J.F. and Baldinozzi, G., *Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction*. Journal of Applied Crystallography, 26, [1] 128-129, (1993).
- [Berjonneau 2008] Berjonneau, J., Prigent, P., and Poirier, J., *The development of a thermodynamic model for  $Al_2O_3$ - $MgO$  refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags*. Ceramics International, 35, [2] 623-635, (2008).
- [Bish 1988] Bish, D.L., *Quantitative phase analysis using the Rietveld method*. Journal of Applied Crystallography, 21, 86-91, (1988).
- [Blond 2010] Blond, E., *Modélisation du comportement de structures et de matériaux aux hautes températures, Habilitation à Diriger des Recherches*, Université d'Orléans, 144, (2010).
- [Blond 2007] Blond, E., Schmitt, N., and Hild, F., *Effect of slag impregnation on termal degradations in refractories*. Journal of the American Ceramic Society, 90, [1] 154-162, (2007).
- [Boigelot 2012] Boigelot, R., *Gazéification de déchets organiques dans un réacteur à flux entraîné : impact des inorganiques sur le fonctionnement du réacteur et choix des céramiques réfractaires, Doctorat, Sciences des Matériaux*, Université d'Orléans, 216, (2012).
- [Bui 2005] Bui, A.H., Ha, H.M., Chung, I.S., and Lee, H.G., *Dissolution kinetics of alumina into mold fluxes for continuous steel casting*. ISIJ International, 12, 1856-1863, (2005).
- [Buscaglia 2005] Buscaglia, V. and Milanese, C., *Diffusion-controlled solid-state reactions of spherical particles, a general model for multiphase binary systems*. The Journal of Physical Chemistry B, 109, [39] 18475-18482, (2005).
- [Caglioti 1958] Caglioti, G., Paoletti, A., and Ricci, F.P., *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. Nuclear Instruments, 3, [4] 223-228, (1958).
- [Chatterjee 1972] Chatterjee, A.K. and Zhmoidin, G.I., *The phase equilibrium diagram of the system  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$* . Journal of Materials Science, 7, [1] 93-97, (1972).
- [Cho 2004] Cho, W.D. and Fan, P., *Diffusional dissolution of alumina in various steelmaking slags*. ISIJ International, 44, [2] 229-234, (2004).
- [Choi 2002] Choi, J.Y., Lee, H.G., and Kim, J.S., *Dissolution rate of  $Al_2O_3$  into molten  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  slags*. ISIJ International, 42, [8] 852-860, (2002).
- [Chou 1981] Chou, K.S. and Burnet, G., *Formation of calcium aluminates in the lime-sinter process. Part II. Kinetic study*. Cement and Concrete Research, 11, 167-174, (1981).
- [Crank 1956] Crank, J., *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1956.

- [de Faoite 2012] de Faoite, D., Browne, D.J., Chang-Diaz, F.R., and Stanton, K.T., *A review of the processing, composition, and temperature-dependent mechanical and thermal properties of dielectric technical ceramics*. Journal of Materials Science, 47, 4211-4235, (2012).
- [De Jonghe 1984] De Jonghe, L.C., Schmid, H., and Chang, M., *Interreaction between  $Al_2O_3$  and  $CaO-Al_2O_3$  melt*. Journal of the American Ceramic Society, 67, [1] 27-30, (1984).
- [De Wolff 1959] De Wolff, P.M., Taylor, J.M., and Parrish, W., *Experimental study of crystallite size statistics on X-ray diffractometer intensities*. Journal of Applied Physics, 30, [1] 63-69, (1959).
- [Deillon 2014] Deillon, L., Zollinger, J., Daloz, D., Založnik, M., and Combeau, H., *In-situ observations of solutal melting using laser scanning confocal microscopy: The Cu/Ni model system*. Materials Characterization, 97, [0] 125-131, (2014).
- [Dekeyser 1951] Dekeyser, W.L., *Contribution à l'étude des réactions à l'état solide entre la chaux et l'alumine*. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 60, [11-1] 516-541, (1951).
- [Dollase 1986] Dollase, W.A., *Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model*. Journal of Applied Crystallography, 19, 267-272, (1986).
- [Dominguez 2001] Dominguez, C., Chevalier, J., Torrecillas, R., Gremillard, L., and Fantozzi, G., *Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminate*. Journal of the European Ceramic Society, 21, 907-917, (2001).
- [Eriksson 1993] Eriksson, G. and Pelton, A.D., *Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $CaO-Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-SiO_2$  and  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  systems*. Metallurgical Transactions B, 24B, 807-815, (1993).
- [Evain 1993] Evain, M., Deniard, P., Jouanneaux, A., and Brec, R., *Potential of the INEL X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting*. Journal of Applied Crystallography, 26, 563-569, (1993).
- [Feichtinger 2014] Feichtinger, S., Michelic, S.K., Kang, Y.B., and Bernhard, C., *In situ observation of the dissolution of  $SiO_2$  particles in  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  slags and mathematical analysis of its dissolution pattern*. Journal of the American Ceramic Society, 97, [1] 316-325, (2014).
- [Filonenko 1949] Filonenko, N.E. and Lavrov, I.V., *Geksaalyuminat izvesti v sisteme  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$* . Doklady Akademii Nauk SSSR, 66, [4] 673-676, (1949).
- [Geetha 2000] Geetha, K., Umarji, A.M., and Kutty, T.R.N., *Ceramic joining through reactive wetting of alumina with calcium aluminate refractory cements*. Bulletin of Materials Science, 23, [4] 243-248, (2000).
- [Glazer 1978] Glazer, A.M., Hidaka, M., and Bordas, J., *Energy-dispersive powder profile refinement using synchrotron radiation*. Journal of Applied Crystallography, 11, [3] 165-172, (1978).
- [Grundy 2008] Grundy, A.N., Jung, I.H., Pelton, A.D., and Decterov, S.A., *A model to calculate the viscosity of silicate melts. Part II.: viscosity of the multicomponent  $NaO_{0.5}-MgO-CaO-AlO_{1.5}-SiO_2$  system*. International Journal of Materials Research, 99, [11] 1195-1209, (2008).
- [Grundy 2008] Grundy, A.N., Liu, H.C., Jung, I.H., Decterov, S.A., and Pelton, A.D., *A model to calculate the viscosity of silicate melts. Part I.: viscosity of binary  $SiO_2-MeO_x$  systems ( $Me = Na, K, Ca, Mg, Al$ )*. International Journal of Materials Research, 99, [11] 1185-1194, (2008).
- [Guinebretière 2002] Guinebretière, R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Lavoisier, 2002.
- [Guinier 1956] Guinier, A., *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, 1956.
- [Hallstedt 1990] Hallstedt, B., *Assessment of the  $CaO-Al_2O_3$  system*. The Journal of the American Ceramic Society, 73, [1] 15-23, (1990).
- [Han 2006] Han, Z.J., Liu, L., Lind, M., and Holappa, L., *Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions by calcium treatment*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 19, [1] 1-8, (2006).
- [Hastings 1984] Hastings, J.B., Thomlinson, W., and Cox, D.E., *Synchrotron X-ray powder diffraction*. Journal of Applied Crystallography, 17, [2] 85-95, (1984).
- [Hill 1987] Hill, R.J., *Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method*. Journal of Applied Crystallography, 20, 467-474, (1987).

- [Hill 1992] Hill, R.J., *Rietveld refinement round robin. I. Analysis of standard X-ray and neutron data for PbSO<sub>4</sub>*. Journal of Applied Crystallography, 25, 589-610, (1992).
- [Hill 1990] Hill, R.J. and Fischer, R.X., *Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis*. Journal of Applied Crystallography, 23, 462-468, (1990).
- [Hoerkner 1976] Hoerkner, W. and Mueller Buschbaum, H., *Zur kristallstruktur von CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. ICSD, 260, (1976).
- [Jansen 1994] Jansen, E., Schäfer, W., and Will, G., *R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement*. Journal of Applied Crystallography, 27, 492-496, (1994).
- [Jerebtsov 2001] Jerebtsov, D.A. and Mikhailov, G.G., *Phase diagram of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*. Ceramics International, 27, [1] 25-28, (2001).
- [Ju 2012] Ju, H., Deng, W., Wang, B., Liu, J., Tao, X., and Xu, S., *The structure and luminescence properties of green Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Bi<sup>3+</sup> phosphors*. Journal of Alloys and Compounds, 516, 153-156, (2012).
- [Jung 2013] Jung, I.H., Review of engineering thermodynamics and FactSage applications, in FIRE Summer School, Orléans (France), (2013).
- [Kaknics 2014] Kaknics, J., Gazéification de la biomasse en lit fluidisé bouillonnant : interactions à haute température entre les composés inorganiques et les matériaux granulaires, Université d'Orléans, (2014).
- [Khawam 2005] Khawam, A. and Flanagan, D.R., *Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics I. isothermal kinetic studies*. Thermochimica Acta, 429, 93-102, (2005).
- [Khawam 2006] Khawam, A. and Flanagan, D.R., *Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals*. The Journal of Physical Chemistry B, 110, [35] 17315-17328, (2006).
- [Kohatsu 1968] Kohatsu, I. and Brindley, G.W., *Solid state reactions between CaO and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 60, 79-89, (1968).
- [Lagerqvist 1937] Lagerqvist, K., Wallmark, S., and Westgren, A.Z., *Röntgenuntersuchung der System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, , 234, 1-16, (1937).
- [Lea 1964] Lea, F.M. and Desch, C.H., *Phases diagram for ceramists*. American Ceramic Society, 1964.
- [Lee 2004] Lee, W.E. and Zhang, S., *Direct and indirect slag corrosion of oxide and oxide-c refractories*, in VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, (2004).
- [Lefort 2009] Lefort, P. and Valette, S., *Cinétique des réactions du solide à température élevées. Modèles et applications*. Techniques de l'Ingénieur, AF 3 689, 1-23, (2009).
- [Li 2009] Li, X.P., Dong, H.J., and Xiang-Jun, J., *Structure and luminescence properties of pure CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> by self-propagating combustion synthesis*. Optoelectronics and Advanced Materials, 3, [12] 1276-1279, (2009).
- [Lind 2006] Lind, M., Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions in steel by calcium treatment, *PhD degree*, Helsinki University of Technology, 89, (2006).
- [Liu 2007] Liu, J., Verhaeghe, F., Guo, M., Blanpain, B., and Wollants, P., *In situ observation of the dissolution of spherical alumina particles in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> melts*. Journal of the American Ceramic Society, 90, [12] 3818-3824, (2007).
- [Lutterotti 2003] Lutterotti, L. and Bortolotti, M., *Object oriented programming and fast computation techniques in Maud, a program for powder diffraction analysis written in java*. IUCr: Compcomm Newsletter, 1, 43-50, (2003).
- [Lutterotti 1990] Lutterotti, L. and Scardi, P., *Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method*. Journal of Applied Crystallography, 23, [4] 246-252, (1990).
- [Ma 2011] Ma, C., Kampf, A.R., Connolly Jr., H.C., Beckett, J.R., Rossman, G.R., Sweeney Smith, S.A., and Schrader, D.L., *Krotite, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a new refractory mineral from the NWA 1934 meteorite*. American Mineralogist, 96, 709–715, (2011).
- [Mao 2006] Mao, H., Hillert, M., Selleby, M., and Sundman, B., *Thermodynamic assessment of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system*. Journal of the American Ceramic Society, 89, [1] 298-308, (2006).

- [Mao 2004] Mao, H., Selleby, M., and Sundman, B., *A re-evaluation of the liquid phases in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems*. Calphad, 28, [3] 307-312, (2004).
- [Masson 1998] Masson, O., Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation, *Sciences des Matériaux Céramiques*, Université de Limoges, (1998).
- [Masson 1998] Masson, O., Guinebrière, R., and Dauger, A., *Profile analysis in asymmetric powder diffraction with parallel beam geometry and curved position sensitive detector*. Materials Science Forum, 278-281, 115-120, (1998).
- [Mauviel 2009] Mauviel, G., Dufour, A., and Lédé, J., *Procédés de gazéification et de pyrolyse de la biomasse*. (2009).
- [McCusker 1999] McCusker, L.B., Von Dreele, R.B., Cox, D.E., Louër, D., and Scardi, P., *Rietveld refinement guidelines*. Journal of Applied Crystallography, 32, 36-50, (1999).
- [Michel 2012] Michel, R., Kaknics, J., Bouchetou, M.L., Gratuze, B., Balland, M., Hubert, J., and Poirier, J., *Physicochemical changes in Miscanthus ash on agglomeration with fluidized bed material*. Chemical Engineering Journal, 207-208, 497-503, (2012).
- [Michel 2011] Michel, R., Rapagnà, S., Di Marcello, M., Burg, P., Matt, M., Courson, C., and Gruber, R., *Catalytic steam gasification of miscanthus X giganteus in fluidised bed reactor on olivine based catalysts*. Fuel Processing Technology, 92, [6] 1169-1177, (2011).
- [Mohamed 1997] Mohamed, B.M. and Sharp, J.H., *Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of Materials Chemistry, 7, [8] 1595-1599, (1997).
- [Monaghan 2004] Monaghan, B.J. and Chen, L., *Dissolution behavior of alumina micro-particles in CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liquid oxide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 347, 254-261, (2004).
- [Mondal 1975] Mondal, P. and Jeffery, J.W., *The crystal structure of tricalcium aluminate Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>*. Acta Crystallographica, B31, 689-697, (1975).
- [Nicola 2001] Nicola, V.Y., Madsen, S., and Madsen, I.C., *On-line x-ray diffraction for quantitative phase analysis: application in the Portland cement industry*. Powder Diffraction, 16, [2] 71-80, (2001).
- [Nurse 1965] Nurse, R.W., Welch, J.H., and Majumbar, A.J., *The CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in a moisture-free atmosphere*. Transaction British Ceramic Society, 64, 323-332, (1965).
- [Ormerod 2003] Ormerod, R.M., *Solid oxide fuel cells*. Chemical Society Reviews, 32, 17-28, (2003).
- [Osborn 1960] Osborn, E.F. and Muan, A., *Phase equilibrium diagrams of oxide systems, Plate 1. The system CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>*. American Ceramic Society and Edward Orton, Jr, Ceramic Foundation, 1960.
- [Osborn 1964] Osborn, E.F. and Muan, A., *Phases diagram for ceramists*. American Ceramic Society, 1964.
- [Pillière 2010] Pillière, H., *Description of some XRD techniques*, in 1<sup>st</sup> workshop "Combined Analysis Using X-ray and Neutron Scattering", Caen, (2010).
- [Poirier 2014] Poirier, J., *Céramiques réfractaires*. Techniques de l'Ingénieur, N4 804, (2014).
- [Poirier 2011] Poirier, J., Lefort, P., and Valette, S., *Corrosion des céramiques*. Techniques de l'Ingénieur, COR 401, (2011).
- [Poirier 2008] Poirier, J., Qafssaoui, F., Ildefonse, J.P., and Bouchetou, M.L., *Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides*. Journal of the European Ceramic Society, 28, [8] 1557-1568, (2008).
- [Ponomarev 1970] Ponomarev, V.I., Kheiker, D.M., and Belov, N.V., *Crystal structure of calcium dialuminate CA<sub>2</sub>*. ICSD, 16191, (1970).
- [Prigent 2010] Prigent, P., Approche multiéchelle des mécanismes de corrosion à haute température des céramiques réfractaires : application à la dégradation des carbures de silicium par les sels, *Doctorat, Sciences des Matériaux*, Université d'Orléans, (2010).
- [Prigent 2011] Prigent, P., Bouchetou, M.L., and Poirier, J., *Andalusite: an amazing refractory raw material with excellent corrosion resistance to sodium vapours*. Ceramics International, 37, 2287-2296, (2011).
- [Raab 2011] Raab, B. and Poellmann, H., *Heat flow calorimetry and SEM investigations to characterize the hydration at different temperatures of different 12CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) samples*

- synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process.* Thermochemica Acta, 513, 106-111, (2011).
- [Rankin 1915] Rankin, G.A. and Wright, F.E., *Ternary system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.* The American Journal of Science, 39, 1-79, (1915).
- [Rice 2006] Rice, R.G. and Do, D.D., *Dissolution of a solid sphere in an unbounded, stagnant liquid.* Chemical Engineering Science, 61, [2] 775-778, (2006).
- [Rietveld 1969] Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.* Journal of Applied Crystallography, 2, [2] 65-71, (1969).
- [Sabine 1987] Sabine, T.M., *A powder diffractometer for a synchrotron source.* Journal of Applied Crystallography, 20, 173-178, (1987).
- [Sandhage 1988] Sandhage, K.H. and Yurek, G., *Indirect dissolution of sapphire into silicate melts.* The Journal of the American Ceramic Society, 71, [6] 478-489, (1988).
- [Sandhage 1990] Sandhage, K.H. and Yurek, G., *Indirect dissolution of sapphire into calcia-magnesia-alumina-silica melts: electron microprobe analysis of the dissolution process.* The Journal of the American Ceramic Society, 73, [12] 3643-3649, (1990).
- [Sandhage 1990] Sandhage, K.H. and Yurek, G., *Direct and indirect dissolution of sapphire in calcia-magnesia-alumina-silica melts: dissolution kinetics.* The Journal of the American Ceramic Society, 73, [12] 3633-3642, (1990).
- [Schmitt 2000] Schmitt, N., Hernandez, J.F., Lamour, V., Berthaud, Y., Meunier, P., and Poirier, J., *Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable.* Cement and Concrete Research, 30, [10] 1597-1607, (2000).
- [Scian 1987] Scian, A.N., Porto Lopez, J.M., and Pereira, E., *High alumina cements. Study of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation. II. Kinetics.* Cement and Concrete Research, 17, 525-531, (1987).
- [Scian 1987] Scian, A.N., Porto Lopez, J.M., and Pereira, E., *High alumina cements. Study of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation. I. Stoichiometric mechanism.* Cement and Concrete Research, 17, 198-204, (1987).
- [Shepherd 1909] Shepherd, E.S., Rankin, G.A., and Wright, F.E., *Binary systems of alumina with silica, lime and magnesia.* The American Journal of Science, 28, 293-333, (1909).
- [Simonin 2000] Simonin, F., Olagnon, C., Maximilien, S., and Fantozzi, G., *Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions.* Journal of the American Ceramic Society, 83, [10] 2481-2490, (2000).
- [Singh 1990] Singh, V.P., Ali, M.M., and Mandal, U.K., *Formation kinetics of calcium aluminates.* Journal of the American Ceramic Society, 73, [4] 872-876, (1990).
- [Singh 2002] Singh, V.P. and Sharma, K.K., *Low-temperature synthesis of hexa-aluminate.* Journal of the American Ceramic Society, 84, [4] 769-772, (2002).
- [Steene 2007] Steene, L.V., *Etat de la gazéification de la biomasse : technologie et verrous.* Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement CIRAD, <http://www.cirad.fr>, (2007).
- [Taira 1993] Taira, S., Nakashima, K., and Mori, K., *Kinetic behavior of dissolution of sintered alumina into CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags.* ISIJ International, 33, [1] 116-123, (1993).
- [Taira 1997] Taira, S., Yamasaki, Y., Nakashima, K., and Mori, K., *Dissolution rate of silicon nitride ceramics into molten CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags.* The Journal of the American Ceramic Society, 80, [4] 925-932, (1997).
- [Thompson 1993] Thompson, W.J., *Numerous neat algorithms for the Voigt profile function.* Computers in physics, 7, [6] 627-631, (1993).
- [Tian 2013] Tian, Y., Qiu, Y., Chai, Y., Bai, P., and Gong, C., *The effect of sintering temperature on the structure and properties of calcium hexaluminate/anorthite ceramics.* Science of Sintering, 45, [2] 141-147, (2013).
- [Turq 1990] Turq, P. and Simonin, J.P., *Mesure des coefficients de diffusion.* Techniques de l'Ingénieur, p1515, [1-17] (1990).
- [Utsunomiya 1988] Utsunomiya, A., Tanaka, K., Morikawa, H., Marumo, F., and Kojima, H., *Structure refinement of CaO-6(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).* ICSD, 202616, (1988).



- [Vasquez 2009] Vasquez, B.A., Pena, P., De Aza, A.H., Sainz, M.A., and Cabalero, A., *Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaaluminate by calcium silicate slags*. Journal of the European Ceramic Society, 29, [8] 1347-1360, (2009).
- [Wroblewski 1991] Wroblewski, T., *Resolution functions of powder diffractometers at a synchrotron-radiation source*. Acta Crystallographica A, 47, 571-577, (1991).
- [Young 1982] Young, R.A. and Wiles, D.B., *Profile shape functions in Rietveld refinements*. Journal of Applied Crystallography, 15, [4] 430-438, (1982).

# ANNEXES



# Liste des annexes :

<b>Annexe 1. Diffraction des rayons X et méthodologie</b> .....	<b>187</b>
A.1.1 Configuration Bragg-Brentano du diffractomètre Bruker-D8 Advance.....	187
A.1.2 Configuration asymétrique du diffractomètre Inel-Equinox 3000.....	187
A.1.3 Faisceau incident.....	188
A.1.4 Temps de comptage.....	188
A.1.5 Expression de l'intensité diffractée.....	189
A.1.6 Full Width at Half Maximum FWHM et largeur intégrale $\beta$ .....	190
A.1.7 Prise en compte de l'asymétrie des réflexions.....	191
A.1.8 Prise en compte d'une orientation préférentielle.....	192
A.1.9 Absorption massique et micro-absorption.....	193
A.1.10 Impact d'un étalon interne.....	194
A.1.11 Facteurs liés au traitement en température.....	197
A.1.12 Affinement en température.....	198
A.1.13 Vérification de la préparation des échantillons.....	199
A.1.14 Compléments sur les « facteurs de fiabilité » ou « facteurs de désaccord ».....	200
<b>Annexe 2. Cinétiques de corrosion</b> .....	<b>203</b>
A.2.1 Mélange à 15% m en laitier et 85% m en alumine : B15-85.....	203
A.2.2 Mélange à 40% m en laitier et 60% m en alumine : B40-60.....	204
A.2.3 Mélange à 68% m en laitier et 32% m en alumine : B68-32.....	205
<b>Annexe 3. Micrographies de corrosion des auto-creusets d'alumine</b> .....	<b>207</b>
A.3.1 Micrographies après corrosion des auto-creusets d'alumine par le laitier binaire.....	207
A.3.2 Micrographies après corrosion des auto-creusets d'alumine par le laitier ternaire.....	209
<b>Annexe 4. Synthèse des données pour les phases étudiées</b> .....	<b>211</b>



## **Annexe 1. Diffraction des rayons X et méthodologie**

En 1912, Max von Laue a mis en évidence le phénomène de diffraction des rayons X par des cristaux. Quatre ans plus tard en 1916, Debye et Scherrer ont mis en pratique les hypothèses de Bragg en Allemagne en effectuant les premières expériences de diffraction sur échantillons polycristallins [Guinebretière 2002]. Depuis, plusieurs configurations instrumentales ont été imaginées [Guinier 1956] où les sources synchrotrons ont largement contribué aux développements instrumentaux originaux [Hastings 1984] [Sabine 1987] [Wroblewski 1991].

Un diffractomètre rayon X de poudre est constitué d'une source X monochromatique à collimation contrôlée, d'un système de détection en position des rayons X diffractés par l'échantillon et d'un support échantillon composé d'un ensemble goniométrique plus ou moins complexe. Les déclinaisons instrumentales permettent d'apporter différents degrés de performances, tantôt sur la résolution, sur l'intensité ou la rapidité, sur la statistique, ou la surface de détection. Des considérations liées à l'échantillon lui-même : forme, réactivité, poids, complexité microstructurale sont également à prendre en compte.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux diffractomètres de poudre de configuration différente : l'un en géométrie Bragg-Brentano (Bruker D8 Advance), l'autre en mode asymétrique (Inel Equinox 3000). Cette annexe complète le Chapitre 2 – Méthodologie et matériaux.

### **A.1.1 Configuration Bragg-Brentano du diffractomètre Bruker-D8 Advance**

La géométrie Bragg-Brentano est uniquement employée pour des mesures en réflexion. Elle est caractérisée par un faisceau divergent sur l'échantillon qui est focalisé sur le détecteur. Ceci signifie que la source, l'échantillon et le détecteur doivent être positionnés sur le cercle de focalisation. Pour remplir cette condition, l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon,  $\Omega$ , doit être égal à l'angle entre la surface de l'échantillon et le détecteur,  $2\theta$ .

Il doit y avoir une synchronisation des mouvements de l'échantillon et du détecteur. Le diffractogramme est tracé en intégrant un temps de comptage pour chaque couple de position ( $\theta / 2\theta$ ). Dans le cas du diffractomètre décrit, la source et le détecteur tournent autour de l'échantillon. La surface de l'échantillon reste horizontale.

Les caractéristiques instrumentales sont les suivantes :

- Source : cuivre ;
- Optique : filtre nickel ;
- Détecteur : 1D linéaire ;
- Divergence :  $0,7^\circ$  ;
- Sollers primaire :  $2,5^\circ$ .
- Sollers secondaire :  $2,5^\circ$ .

### **A.1.2 Configuration asymétrique du diffractomètre Inel-Equinox 3000**

La géométrie asymétrique correspond aux montages de diffraction en réflexion dans lesquels il n'y a pas de couplage  $\theta / 2\theta$ . Durant la mesure du diffractogramme, l'angle d'incidence  $\Omega$  est fixe et donc la surface éclairée l'est également. Le faisceau est parallèle, voire légèrement focalisant sur le détecteur pour minimiser les aberrations optiques.

Ce type de montage est toujours utilisé pour les mesures de texture, de diffraction rasante ou diffraction à petits angles. Il est utilisé dans la diffraction de poudre, lorsque le détecteur à localisation couvre un grand domaine angulaire sans mouvement. C'est le cas du détecteur courbe à localisation développé par la société Inel.

Les caractéristiques instrumentales sont les suivantes :

- Source : cuivre ;
- Optique : miroir parabolique ;
- Collimation avant : système de fentes croisées ;
- Collimation arrière : aucune ;
- Taille de faisceau sur l'échantillon :  $S = e \cdot \sin \Omega$  où  $e$  est l'épaisseur du faisceau ;
- Rayon du détecteur : 250 mm ;
- Fente d'analyse : aucune ;
- Détecteur : 1D courbe sur  $120^\circ$  en  $2\theta$ , résolution par pixel ( $0,03^\circ$ ).

### A.1.3 Faisceau incident

En diffractométrie des rayons X, les caractéristiques du faisceau incident influent de manière notable sur la qualité de la mesure. Les facteurs du faisceau sont :

- La résolution liée aux paramètres dimensionnels du foyer de la source ;
- La monochromaticité liée à la qualité de l'optique (filtre, monochromateur, miroir) ;
- La divergence axiale et équatoriale : contrôlable par des jeux de fentes, de pin-hole, de Soller ou du monochromateur ;
- La forme dépendante de la forme du foyer, le faisceau peut être ponctuel ou linéaire ;
- Le flux dépendant de la source et de l'optique.

### A.1.4 Temps de comptage

A titre d'indication, le Tableau A1-1 présente l'influence du temps de comptage sur la gamme angulaire pour des résultats interprétables (en température). Notons que la géométrie asymétrique permet de limiter les temps « morts » entre deux enregistrements observés avec la géométrie Bragg-Brentano (une à deux secondes). On observe un rapport de 10 entre les gammes angulaires enregistrées pour des temps de comptage similaires. La géométrie asymétrique in situ est donc adaptée à l'étude des cinétiques rapides avec des acquisitions de quelques secondes des diffractogrammes.

Tableau A1-1. Influence du temps de comptage sur la gamme angulaire enregistrable pour une expérience de corrosion in situ

Géométrie	Temps de comptage (secondes)	Gamme angulaire $2\theta$ enregistrée (degrés)	Temps morts (secondes)
Bragg-Brentano	4	10	1 à 2
Asymétrique	5	100	0

### A.1.5 Expression de l'intensité diffractée

L'intensité d'une réflexion représente le nombre de photons collectés à une position angulaire donnée. Elle est souvent notée  $I_{hkl}$  et représente l'intégration du profil de diffraction pour chaque réflexion caractérisée par les indices de Miller (hkl). Dans le cas d'un échantillon monophasique, l'intégration est relativement simple mais devient plus compliquée pour un échantillon poly-phasique lorsqu'il y a un chevauchement ou une superposition des réflexions. Dans ce cas, l'intégration doit s'effectuer par un ajustement du profil.

Différentes équations ont été définies pour rendre compte de l'intensité diffractée selon la géométrie employée : géométrie Debye-Scherrer – transmission ou géométrie Bragg-Brentano – réflexion (équation A1-1). Usuellement, l'expression de l'intensité diffractée est simplifiée par l'équation A1-2.

$$I_{hkl} = \left( \frac{I_0 \lambda^3 l_S}{64 \pi R} \right) * \frac{1}{\mu} * \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 * \frac{j_{hkl}}{V_c} * L_p * |F_{hkl}|^2 \quad (\text{A1-1})$$

$$I_{hkl} = S \cdot j_{hkl} \cdot L_p \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{A1-2})$$

- $S$  : facteur d'échelle ;
- $j_{hkl}$  : multiplicité de la réflexion (hkl) ;
- $L_p$  : facteur de Lorentz-polarisation ;
- $F_{hkl}$  : facteur de structure de la réflexion ;
- $I_0$  : intensité du faisceau incident ;
- $\lambda$  : longueur d'onde de la source utilisée (raie  $K_\alpha$  du cuivre) ;
- $l_S$  : hauteur de la fente du détecteur ;
- $R$  : distance entre l'échantillon et le détecteur ;
- $\mu$  : coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon ;
- $e$  : charge d'un électron ;
- $m_e$  : masse d'un électron ;
- $c$  : vitesse de la lumière ;
- $V_c$  : volume de la maille unitaire.

Dans le cas des rayons X, le facteur de Lorentz-polarisation  $L_p$  est un facteur géométrique représentant la combinaison des facteurs de Lorentz et de polarisation, dépendant de l'utilisation d'un monochromateur où  $\theta_M$  représente l'angle de réflexion du monochromateur. Les équations A1-3 et A1-4 présentent respectivement les expressions du facteur avec et sans emploi d'un monochromateur :

$$(1 + \cos^2 2\theta_M \cdot \cos^2 2\theta_{hkl}) / (\sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_{hkl}) \quad (\text{A1-3})$$

$$(1 + \cos^2 2\theta_{hkl}) / (\sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_{hkl}) \quad (\text{A1-4})$$

Le facteur de structure  $F_{hkl}$  (équation A1-5) pour une réflexion (hkl) est un élément important contenant l'information sur le motif cristallin. Il relie directement l'intensité diffractée aux positions atomiques de la maille élémentaire. Le facteur de déplacement atomique est défini par l'équation A1-6 pour un déplacement isotrope et représente un critère de mérite quant à la qualité de l'affinement obtenu lorsque l'on travaille en voie in situ.



$$F_{hkl} = \sum_i f_i T_i \exp^{2\pi i h \cdot x_i} \quad (\text{A1-5})$$

$$T_i = e^{(-B_i \sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (\text{A1-6})$$

- $x_i$  : coordonnées réduites de l'atome  $i$  ;
- $h$  : vecteur du réseau réciproque de la réflexion ;
- $f_i$  : facteur de diffusion de l'atome considéré ;
- $T_i$  : facteur de déplacement atomique ;
- $B_i$  : facteur de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope pour un atome  $i$  (Å).

### A.1.6 Full Width at Half Maximum FWHM et largeur intégrale $\beta$

Un pic de diffraction représente la distribution en intensité autour de l'angle de Bragg dont la largeur varie avec la nature de l'échantillon (effet d'élargissement dû à la taille des grains et aux contraintes) et la résolution instrumentale du diffractomètre (système optique : rayonnement de la source X + optique ; notée IRF « Instrumental Resolution Function»). De nombreuses équations mathématiques ont été établies pour retranscrire ces distributions [Young 1982]. Dans notre cas, nous nous limitons à l'expression des deux équations ayant été utilisées : la fonction de Caglioti et la fonction pseudo-Voigt.

La fonction de Caglioti est initialement basée sur un raisonnement d'optique géométrique et a été définie pour la diffraction des neutrons pour le choix de collimateurs afin d'optimiser la luminosité et la résolution [Caglioti 1958]. La fonction a été étendue à des logiciels de quantification par diffraction des rayons X tel que MAUD [Lutterotti 1990]. La fonction est décrite par l'équation A1-7 où  $H$  représente la FWHM et  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont des coefficients à affiner par calibration [Rietveld 1969, Lutterotti 1990]. Pour des valeurs aberrantes, le diffractogramme expérimental ne concorde pas avec le diffractogramme théorique, ce qui se traduit par des pics larges, mal définis et peu intenses.

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (\text{A1-7})$$

La fonction Voigt est une fonction dont la résolution est très coûteuse en temps [Thompson 1993]. L'alternative est d'utiliser la fonction pseudo-Voigt normalisée qui est la convolution entre une lorentzienne (fonction de résolution instrumentale) et une gaussienne (fonction de l'état microstructural de l'échantillon). Les équations A1-8 ; A1-9 et A1-10 définissent la fonction. Le facteur de mélange  $\eta$  est compris entre 0 et 1 (respectivement limite gaussienne et lorentzienne). Généralement, les largeurs à mi-hauteurs gaussienne  $H_G$  et lorentzienne  $H_L$  sont regroupées sous le terme  $H$ .

$$PV(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G) \quad (\text{A1-8})$$

$$L(2\theta, H_L) = \frac{2}{\pi H_L} \cdot \left(1 + \frac{4}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_h)^2\right)^{-1} \quad (\text{A1-9})$$

$$G(2\theta, H_G) = \frac{2}{H_G} \cdot \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-4 \ln 2}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_h)^2\right) \quad (\text{A1-10})$$

Rappelons que cette fonction a été utilisée pour modéliser les réflexions des produits lors de l'analyse en voie in situ en géométrie Bragg-Brentano et représente la fonction de base pour la quantification par affinement Rietveld avec le logiciel MAUD.

Deux largeurs sont usuellement utilisées pour représenter cette distribution (Figure A1-1) :

- La largeur à mi-hauteur notée FWHM (Full-Width at Half Maximum) ou  $H$ , dont la diminution de la valeur nous a permis de valider les paramètres du montage en géométrie asymétrique. Elle correspond à une meilleure résolution instrumentale du diffractomètre et évolue avec l'angle de Bragg ;
- La largeur intégrale  $\beta$  est obtenue en divisant l'intensité intégrée par la hauteur du pic et correspond à la largeur du rectangle ayant la même surface et la même hauteur que le pic.

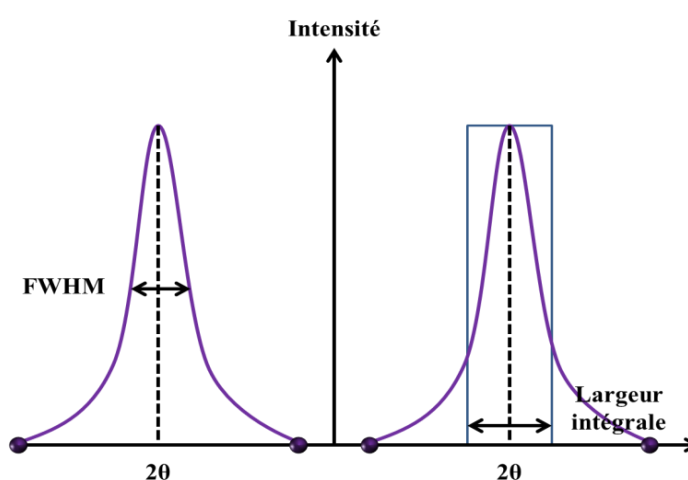


Figure A1-1. Représentation de la FWHM et de la largeur intégrale d'un pic de diffraction

### A.1.7 Prise en compte de l'asymétrie des réflexions

L'asymétrie ou « effet parapluie » est caractéristique des pics de diffraction enregistrés à bas angles. Ce phénomène est principalement dû à un effet de divergence axiale lié à la distance échantillon-détecteur, à la taille de la fente du détecteur et à la taille finie de l'échantillon. Elle se caractérise par des réflexions non-symétriques (Figure A1-2).

Dans un cas normal, la répartition de l'intensité doit être symétrique autour du pic de Dirac. Cette asymétrie peut être corrigée par des méthodes empiriques du type Bérar-Baldinozzi [Bérar 1993], efficace avec une asymétrie modérée de la forme.

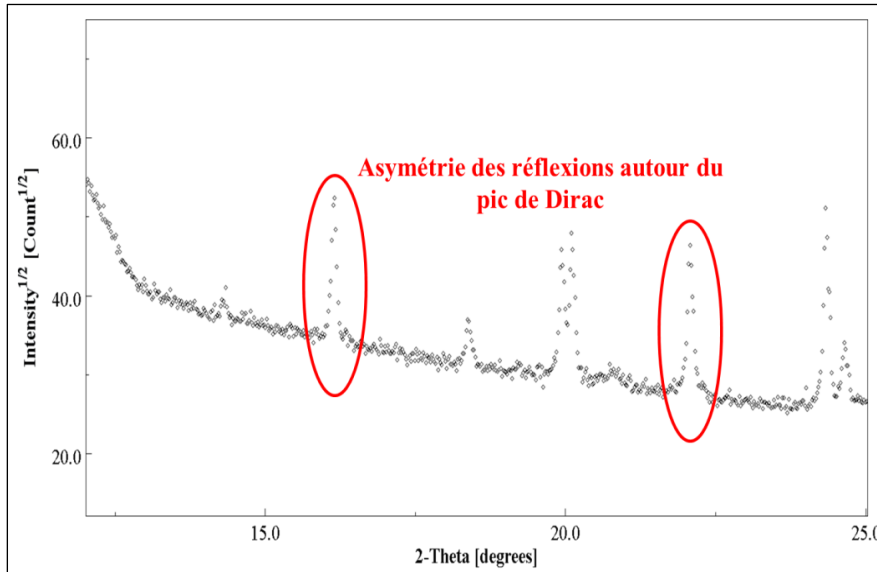


Figure A1-2. Représentation d'un exemple d'asymétrie autour du pic de Dirac pour une géométrie Bragg-Brentano

Cet effet a particulièrement été pris en compte en géométrie Bragg-Brentano en voie ex situ avec le logiciel MAUD qui intègre directement une fonction de correction où trois coefficients au maximum ont été libérés.

#### A.1.8 Prise en compte d'une orientation préférentielle

Un échantillon idéal possède une orientation des vecteurs de ses cristallites de manière aléatoire. Dans le cas d'un échantillon orienté (Figure A1-3), une des trois directions de l'espace est privilégiée. Cette propriété est notamment recherchée dans le domaine des élaborations de couches minces par épitaxie ou celle de l'analyse des fibres. L'orientation préférentielle impacte les intensités mesurées et conduit à une surévaluation de la proportion d'une phase  $\varphi$  dans le mélange. L'intensité d'une réflexion (hkl) s'écrit alors selon l'équation A1-11 où  $O_{hkl}$  représente la densité de pôles au vecteur de diffusion considéré :

$$I_{hkl} = S \cdot O_{hkl} \cdot L_p \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{A1-11})$$

$$O_{hkl} = \sum_{j=1}^{j_{hkl}} (r^2 \cos^2 \alpha_j + r^2 \sin^2 \alpha_j)^{-3/2} \quad (\text{A1-12})$$

L'expression désigne la fonction nommée March-Dollase, usuellement utilisée pour prendre en compte l'existence d'une orientation préférentielle où :

- $\alpha_j$  est l'angle entre la direction de l'orientation préférentielle et le vecteur de diffraction ;
- $r$  désigne le degré de texture de l'échantillon ( $r=1$  pour un échantillon d'orientation aléatoire) et peut être ajusté lorsque l'orientation est connue.

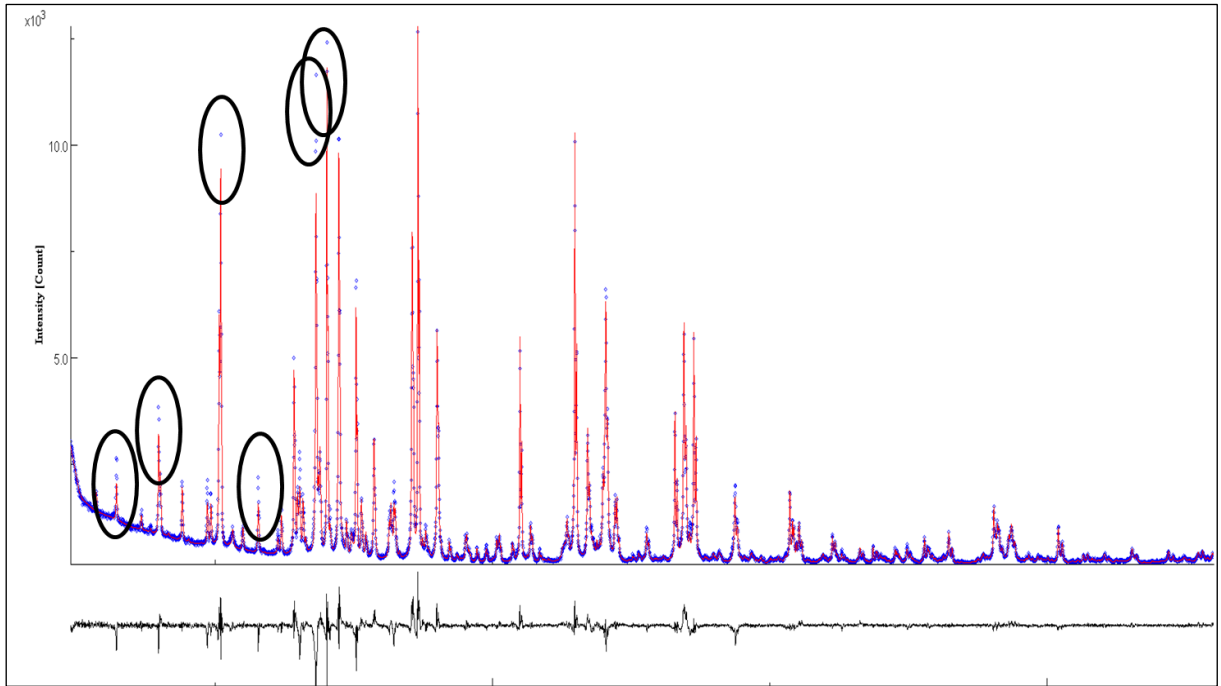


Figure A1-3. Représentation d'un exemple d'orientation préférentielle pour la corrosion d'un grain d'alumine par un laitier alumine-chaux-silice à 1650 °C

A noter que certains logiciels d'affinement tel que MAUD permettent d'appliquer une texture arbitraire. Dans ce cas, les valeurs des figures de mérites diminuent. On s'affranchit cependant de la cohérence physique des résultats.

L'orientation préférentielle a particulièrement été prise en compte dans les expériences ex situ sur poudre (géométrie Bragg-Brentano) avec une correction par la fonction March-Dollase. L'orientation préférentielle la plus récurrente étant pour le  $CA_6$  dans les directions (004), (006), (103) et (107).

### A.1.9 Absorption massique et micro-absorption

Pour un échantillon à plusieurs constituants, un paramètre d'absorption massique doit être pris en compte où l'intensité diffractée d'un élément absorbant sera réduite. L'intensité définie doit être réévaluée selon l'équation A1-13 où  $\mu$  représente le coefficient d'absorption linéaire du solide.

$$I_{hkl} = S \cdot \mu^{-1} \cdot L_p \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{A1-13})$$

La micro-absorption est caractérisée par la rugosité de surface de l'échantillon (l'intensité diffractée est sensiblement impactée dans les grands angles) et la taille de grain des différentes phases. Ce dernier effet est dépendant de la taille des particules mais également de la différence entre le coefficient d'absorption linéaire de la phase  $\varphi$  et le coefficient d'absorption moyen de l'échantillon ( $\mu_\varphi - \langle \mu \rangle$ ). Plus les coefficients d'absorption entre deux phases sont importants, plus les effets de micro-absorption sont exacerbés.

Le classement de Brindley représente un moyen de prendre en compte ces phénomènes. Dans le cas d'une poudre moyenne, l'absorption du rayonnement par les particules n'est pas négligeable et la profondeur sondée est suffisamment élevée pour que le processus de

diffraction soit volumique (dans le cas d'une poudre très grossière  $\mu^*D > 1$ , la diffraction est limitée en surface). Nous pouvons établir :

- $0,01 < \mu^*D < 0,1$  avec  $\mu$ , le coefficient d'absorption linéaire et  $D$ , la taille linéaire du grain ;
- La fraction massique d'une phase  $\varphi$  peut alors s'écrire selon l'équation A1-14 où  $\tau_\varphi$  est le facteur de Brindley de contraste d'absorption défini par l'équation A1-15 ;

$$W_\varphi = \frac{S_\varphi \cdot \frac{(ZMV_c)_\varphi}{\tau_\varphi}}{\sum_{\varphi 1}^N \frac{(ZMV_c)_\varphi}{\tau_\varphi}} \quad (\text{A1-14})$$

$$\tau_\varphi = \frac{1}{V_\varphi} \cdot \int_0^{V_\varphi} \exp(-(\mu_\varphi - \bar{\mu}) \cdot x) \cdot dV_\varphi \quad (\text{A1-15})$$

- $V_\varphi$  : volume d'un grain de la phase  $\varphi$  ;
- $\mu_\varphi$  : coefficient d'absorption linéaire du grain considéré ;
- $\bar{\mu}$  : coefficient d'absorption linéaire moyen de l'échantillon ;
- $x$  : longueur de trajet de la radiation à l'intérieur du grain lorsqu'il est diffracté par le volume  $dV_\varphi$ .

Un broyage adéquat des échantillons est donc nécessaire pour homogénéiser la taille des grains et atténuer les problèmes d'absorption et de micro-absorption des composés bien que l'on augmente les défauts.

#### A.1.10 Impact d'un étalon interne

Avec une interaction entre le réfractaire solide et le laitier binaire liquide, il n'est pas exclu de récupérer une fraction de laitier n'ayant pas corrodé le réfractaire, principalement pour un temps de corrosion faible. Dans ce cas, une phase cristallisée hors équilibre peut être quantifiée ou une phase amorphe peut être présente dont l'information ne peut être observée sur les diffractogrammes. Il n'est pas aisé de le confirmer en voie in situ au contraire de la voie ex situ où l'utilisation d'un étalon interne est possible puisque la caractérisation est à température ambiante. En ce sens, nous avons utilisé un étalon interne pour vérifier la présence d'une phase amorphe dans les mélanges.

Pour la corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire, les diffractogrammes enregistrés n'ont montré aucune phase liée à la recristallisation du laitier. Dans ce cas, la phase liquide résiduelle ne peut être que sous la forme amorphe.

Le choix de l'étalon interne ne peut être arbitraire, il est nécessaire qu'il réponde à certaines contraintes. Nous avons choisi le quartz  $\text{SiO}_2$  en fonction de trois critères :

- Son coefficient d'absorption linéaire est proche de ceux des aluminates de calcium et de l'alumine (Tableau A1-2). Ce choix permet d'éviter de trop larges différences d'absorption des rayons X entre les phases cristallines ;
- Ses raies principales recouvrent peu celles des aluminates ;
- Nous nous plaçons dans un cas où on se rapproche de l'utilisation d'un laitier ternaire alumine-chaux-silice.

Tableau A1-2. Coefficients d'absorption linéaire des composés analysés par diffraction des rayons X à température ambiante

Composés	SiO <sub>2</sub>	CA	CA <sub>2</sub>	CA <sub>6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Coefficients d'absorption linéaire (cm<sup>-1</sup>)</b>	88,9	180,1	142,8	142,7	120,6

La première étape est de vérifier que le choix du quartz est adéquat. Nous avons effectué trois enregistrements des produits de corrosion sans étalon (1), puis avec 20 %m de quartz (2). Dans chaque cas, les échantillons ont été homogénéisés avant la caractérisation. Les valeurs présentées dans le Tableau A1-3 sont les moyennes de trois quantifications. On remarque que les fractions massiques « sans étalon » correspondent aux fractions « avec étalon » normalisées du taux de quartz.

On en conclut que l'ajout de l'étalon interne ne change pas les proportions des différentes phases. Il n'y a donc pas de problème d'absorption ni de recouvrement des réflexions des aluminates par celles du quartz. Le choix du quartz est adéquat.

Tableau A1-3. Comparaison des fractions massiques obtenues pour l'analyse d'un échantillon corrodé pendant 10 minutes à 1650 °C (85 %m de réfractaire pour 15 %m de laitier) : 1 – sans mélange avec l'étalon interne ; 2 – mélangé à 20 %m d'étalon interne

Phases	Fractions massiques – 1 (%m)	Fractions massiques – 2 (%m)
CA	4,6	4,6
CA <sub>2</sub>	22,1	22,9
CA <sub>6</sub>	28,1	28,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,2	44,5

Le Tableau A1-4 présente une quantification obtenue à 1650 °C pour 10 minutes de traitement d'un mélange à 85 %m en alumine pour 15 %m de laitier évaluées à partir des équations A1-16 et A1-17.

On observe que le quartz est surévalué de près de 14 %m. En ramenant sa proportion à sa valeur connue de 20 %m, toutes les phases sont réévaluées et le reste représente la phase amorphe. On observe que la phase amorphe est évaluée à 40 %m. Le taux de laitier initial n'est que de 15 %m et il consomme l'alumine pour former les différents aluminates de calcium. Son taux doit alors diminuer en fonction du temps. La proportion de phase amorphe liée à la phase liquide résiduelle est donc aberrante.

Cette méthode a été utilisée pour vérifier la présence d'une phase amorphe lors de la corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire puisqu'aucune fraction liquide n'est attendue à l'équilibre thermodynamique (au contraire de la corrosion avec le laitier ternaire).

$$\%m_j^{red} = \%m_j * \frac{\%m_{SiO_2}^{th}}{\%m_{SiO_2}^{exp}} \quad (A1-16)$$

$$\%m_{amorphe} = 1,0 - \sum_{j=1}^N \%m_j^{red} \quad (A1-17)$$

- $\%m_j^{red}$  : pourcentage massique redéfini de la phase  $j$  ;
- $\%m_j$  : pourcentage massique de la phase  $j$  ;
- $\%m_{SiO_2}^{th}$  : pourcentage massique théorique de l'étalon interne ;
- $\%m_{SiO_2}^{exp}$  : pourcentage massique réel de l'étalon interne.

Tableau A1-4. Comparaison des fractions massiques pour l'analyse d'un échantillon corrodé pendant 10 minutes à 1650 °C  
Quantification brute ; prise en compte de la phase amorphe

Phases	Quantification brute (%m)	Prise en compte de la phase amorphe (%m)
SiO <sub>2</sub>	33,9	20,0
CA	2,9	1,7
CA <sub>2</sub>	15,2	8,9
CA <sub>6</sub>	18,1	10,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,9	17,6
Amorphe	0,0	41,2

L'impact de la méthode de broyage sur la quantification des phases minérales a été observé. Le Tableau A1-5 présente une étude comparative avec un échantillon industriel d'hexa-aluminate de calcium dont la pureté est assurée à 95 %m avec quelques traces de silice et d'alumine (97,1 %m CA<sub>6</sub> ; 1,0 %m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 1,9 %m SiO<sub>2</sub> ; fournie par la société Almatiss). Les valeurs présentées sont la moyenne de trois analyses et la poudre industrielle a été mélangée à 20 %m de quartz.

Tableau A1-5. Influence du temps de broyage pour une poudre industrielle d'hexa-aluminate de calcium de la société Almatiss

Echantillon industriel – CA <sub>6</sub> (Almatiss)	CA <sub>6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Données fournisseur (%m)	≥95	≤5	
Composition sans étalon interne (%m)	97,1	1,0	1,9
<b>80 %m CA<sub>6</sub><sup>industriel</sup> + 20 %m Quartz</b>	<b>CA<sub>6</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>
Réévaluation à 80 %m du CA <sub>6</sub> (%m)	77,6	0,8	1,6
Composition théorique du mélange (%m)	77,6	0,8	21,6
Composition réelle du mélange ; Broyage 15 min (%m)	70,9	1,0	28,1
Composition réelle du mélange ; Broyage 60 min – Excès d'éthanol (%m)	77,9	1,0	21,1

Pour un broyage de 15 minutes, le quartz est évalué à 28 %m et est donc surestimé de 6 %m. Ainsi, même en considérant que la phase ayant le plus faible coefficient d'absorption soit surestimée, l'écart reste important. Pour justifier que cet écart dans les proportions est directement influencé par la taille des particules, un broyage de 60 minutes dans un excès d'éthanol a été effectué. Dans ces conditions, la composition réelle est similaire à la composition théorique.

Pour toutes les caractérisations par diffraction des rayons X, un temps de broyage de 60 minutes dans un excès d'éthanol a été utilisé sur les échantillons traités par une analyse ex situ.

#### **A.1.11 Facteurs liés au traitement en température**

L'ajout de la température en condition in situ implique de nouvelles contraintes à appliquer lors des affinements Rietveld. Trois paramètres ont particulièrement été pris en compte :

- La variation de hauteur du porte-échantillon en platine :  
Avec l'augmentation de la température, le ruban en platine utilisé pour chauffer le mélange réfractaire / laitier subit une déformation conduisant à une déviance de la hauteur de l'échantillon. Cela mène à une erreur géométrique qui varie d'un échantillon à l'autre et au sein de la même expérience (analyse dynamique). Il est nécessaire d'affiner constamment cette variation de hauteur avant de libérer les paramètres de maille de chaque phase.  
Avec la géométrie asymétrique, une poudre d'alumine a été utilisée pour étalonner le comportement en température du ruban jusqu'à 1000 °C (paragraphe 2.3.2.5 du Chapitre 2) ;
- La déformation du ruban en température :  
Associée à la variation de hauteur, le ruban peut subir une déformation dans le plan par gonflement. L'erreur géométrique en x et y doit alors être prise en compte pendant l'affinement. La Figure A1-3 présente un cas extrême de gonflement du ruban en platine, conduisant à des aberrations géométriques importantes ;
- Les facteurs d'agitation thermique :  
La température influence les déplacements atomiques, ce qui se traduit par une variation des paramètres de maille pendant le traitement et donc à une variation de la position angulaire d'une même réflexion. Dans le cas d'une libération trop importante des paramètres, les facteurs d'agitation peuvent être utilisés pour compenser les paramètres de profil et les erreurs systématiques. Dans notre cas, nous avons choisi de contraindre les facteurs de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope  $B_j$  à une valeur comprise entre 0 et 2 ou à la valeur initiale de la fiche de référence dans les cas les plus problématiques.



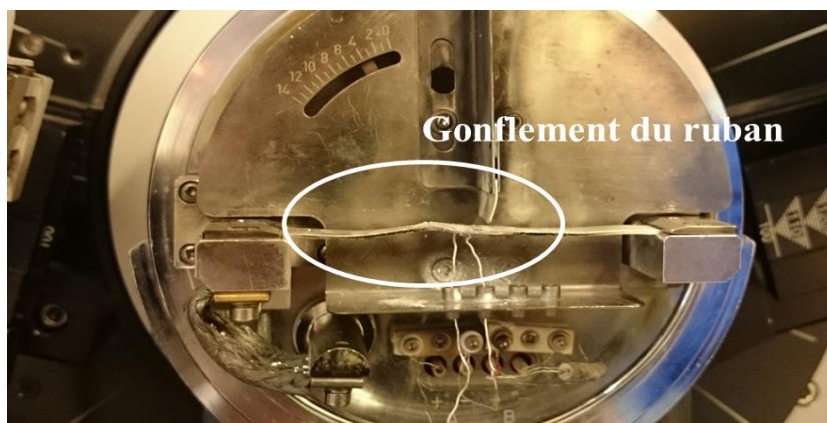


Figure A1-4. Exemple de gonflement du ruban de platine  
Corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux-silice à  
1600 °C

### A.1.12 Affinement en température

Lors de la quantification par affinement de profil Rietveld en température, il est possible d'obtenir un résultat sans que l'ensemble des phases n'aient été prises en compte. La Figure A1-5 présente un exemple d'une quantification directement faite à partir d'un diffractogramme enregistré à 1600 °C. La phase  $CA_6$  n'a pas été prise en compte. On peut expliquer ce phénomène en considérant que les paramètres de maille théoriques de la phase étaient trop éloignés de ceux du diagramme expérimental pendant l'affinement.

Il est donc difficile de quantifier directement à une température donnée les produits de corrosion. Une approche pas à pas est nécessaire.

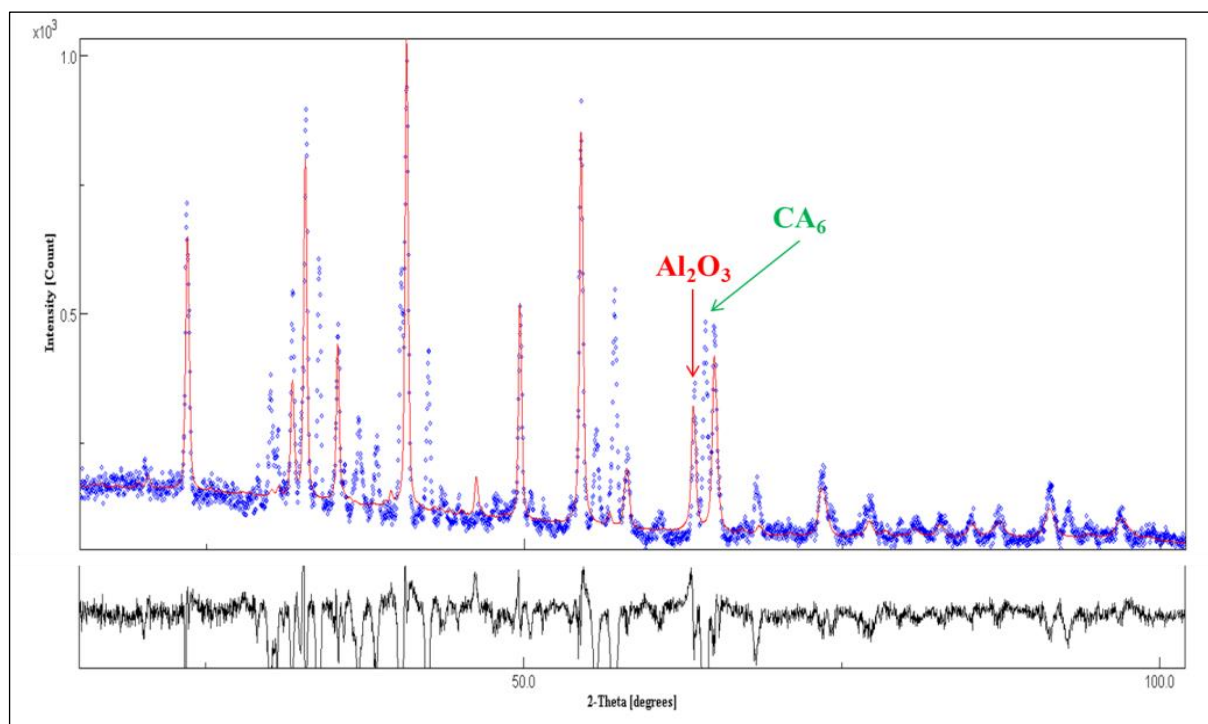


Figure A1-5. Présentation d'une quantification aberrante  
Diffractogramme enregistré à 1600 °C avec le diffractomètre Equinox 3000 Inel

A titre de comparaison, la Figure A1-6 présente le résultat d'une quantification effectuée avec une analyse de proche en proche à 1600 °C. Avec une approche au cas par cas, soit un affinement toutes les 10 secondes ou tous les 2 scans, l'affinement en température permet d'obtenir plus aisément les différentes phases du système.

La quantification directe à une température élevée est donc difficile à obtenir. Il est nécessaire de procéder par une évolution de proche en proche pour que les paramètres à un diagramme  $N$ , s'ajustent aux valeurs du diagramme  $N-1$ .

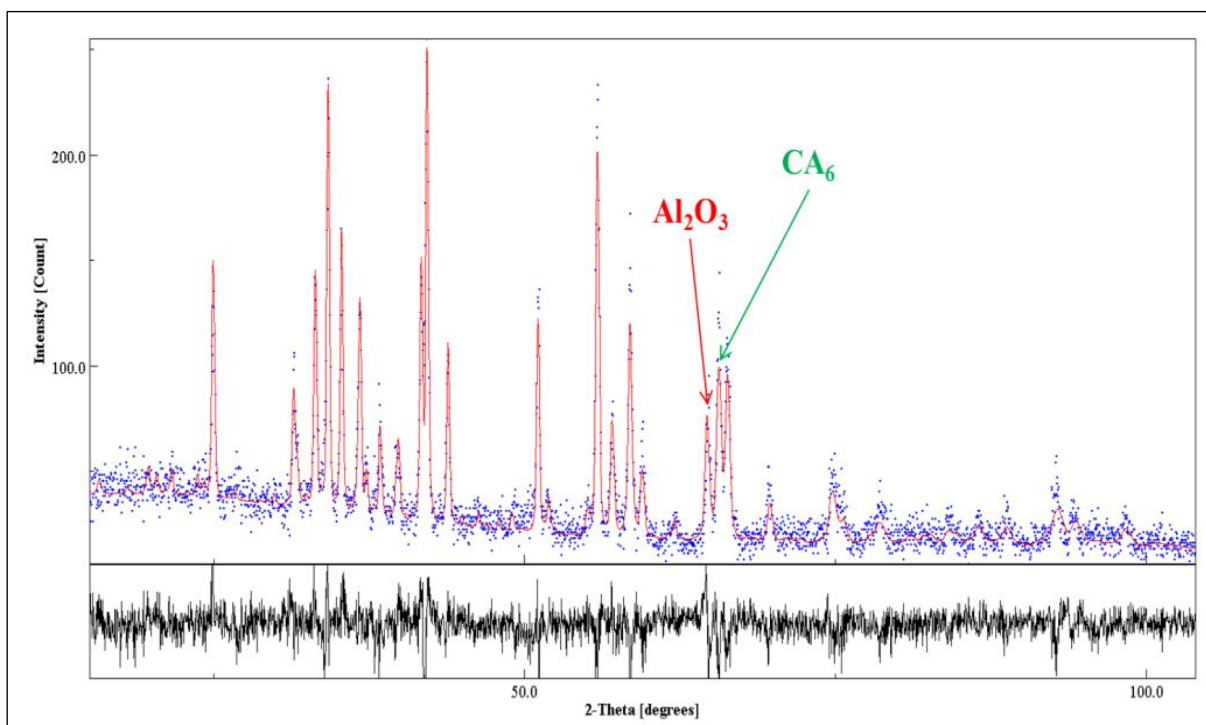


Figure A1-6. Présentation d'un résultat réaliste  
Diffractogramme enregistré à 1600 °C avec le diffractomètre Equinox 3000 Inel  
Prise en compte d'un processus de proche en proche pour éviter les incohérences

### A.1.13 Vérification de la préparation des échantillons

Un des paramètres influençant considérablement l'acquisition d'un diffractogramme est la préparation des échantillons. En effet, une mauvaise préparation peut engendrer une orientation préférentielle des cristallites, complexifiant les affinements de profil Rietveld.

La Figure A1-7 montre la superposition de neuf diffractogrammes enregistrés à température ambiante pour la corrosion d'une alumine granulaire par le laitier alumine-chaux (1650 °C pendant 10 minutes). Ces diffractogrammes représentent la somme de trois analyses effectuées sur trois essais de corrosion.

Il est observé que les positions angulaires sont similaires et que le bruit de fond est parfaitement superposé. Les intensités varient peu, les orientations préférentielles sont également limitées. En conséquence, les échantillons sont préparés de manière identique et ont un impact limité sur les écarts observés pour les quantifications. On en déduit également que la répétabilité du protocole de corrosion est validée.

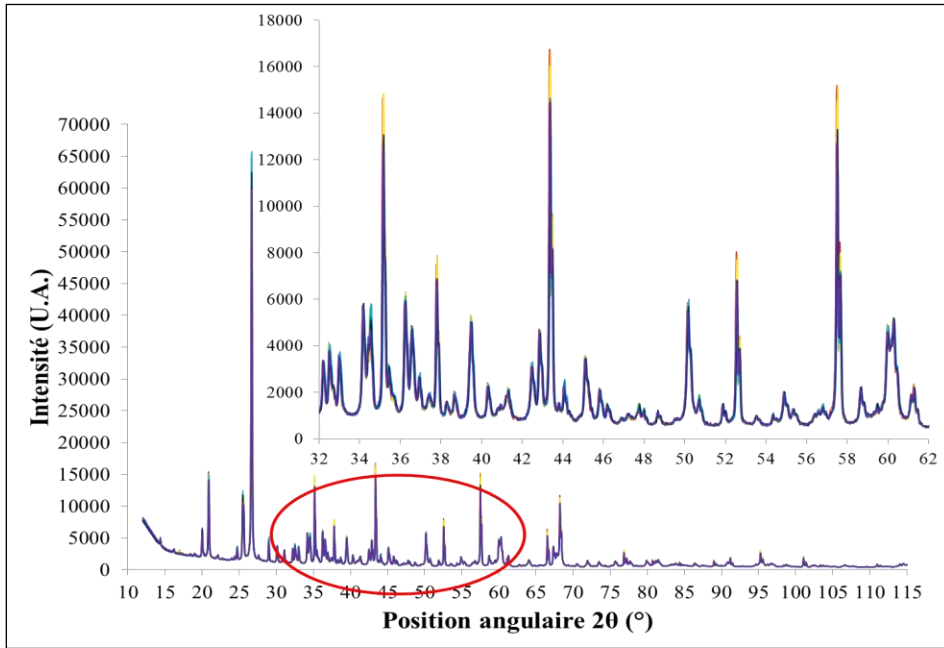


Figure A1-7. Vérification de la bonne préparation des échantillons  
 Corrosion d'une alumine granulaire par un laitier alumine-chaux à 1650 °C pendant 10 minutes  
 Superposition de neuf diffractogrammes (3 analyses \* 3 essais de corrosion)

#### A.1.14 Compléments sur les « facteurs de fiabilité » ou « facteurs de désaccord »

La justesse des valeurs obtenues lors des quantifications est fonction des valeurs observées pour les facteurs de désaccord à la fin de chaque cycle d'affinement. Ces facteurs correspondent à la qualité de la superposition entre un diffractogramme théorique (construit à partir des structures cristallographiques importés) et un diffractogramme expérimental (issu des enregistrements obtenus sur les essais) et doivent être minimisés. Ces facteurs représentent les différences entre les deux profils et sont principalement au nombre de trois :  $R_p$  – résidu de profil ;  $R_{wp}$  – résidu pondéré du profil ;  $R_{Bragg}$  – résidu de Bragg.

$$R_p = 100 * \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (A1-18)$$

$$R_{wp} = 100 * \left( \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i \cdot y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} = 100 * \left( \frac{S}{\sum w_i \cdot y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A1-19)$$

$$R_{Bragg} = 100 * \frac{\sum |I_k - I_k^{calc}|}{\sum I_k} \quad (A1-20)$$

- $y_i$  : nombre de coup observé au pas « i » ;
- $y_{ci}$  : nombre de coup total calculé au pas « i » ;
- $I_k$  : intensité expérimentale ;
- $I_k^{calc}$  : intensité intégrée calculée pour chaque réflexion  $k$  au moyen de la fonction de profil normalisée ;
- $S$  : fonction de coût minimisée.

Ainsi, lorsqu'un affinement converge correctement, la fonction de coût doit diminuer régulièrement en libérant progressivement les contraintes (paramètres de maille, taille des cristallites...).

Parallèlement, deux variantes peuvent être déterminées : les facteurs  $cR_p$  et  $cR_{wp}$ . Ils représentent respectivement les résidus de profil et de profil pondéré en ne considérant pas le fond continu. Ces facteurs sont définis par les équations suivantes :

$$cR_p = 100 * \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum |y_i - y_{fi}|} \quad (A1-21)$$

$$cR_{wp} = 100 * \left( \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i \cdot (y_i - y_{fi})^2} \right)^{1/2} \quad (A1-22)$$

- $y_{fi}$  : nombre de coup du bruit de fond calculé au pas « i ».

Par définition, les valeurs  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  sont donc plus élevées que  $R_p$  et  $R_{wp}$ . Ainsi, bien que la stratégie soit de minimiser les différents facteurs,  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  peuvent être plus significatifs, notamment pour valider les paramètres de forme des raies ou pour les affinements issus de diffractogrammes de moins bonne qualité (traitement en température pour exemple).

En effet, dans le cas du  $R_{wp}$ , en considérant un diffractogramme possédant un mauvais rapport entre la réflexion et le bruit de fond (le pic a une faible intensité et le bruit de fond est élevé), il est possible d'obtenir une faible valeur du facteur de reliabilité bien qu'il y ait un mauvais accord entre les valeurs calculées et observées. Dans ce cas, la valeur erronée du numérateur du  $R_{wp}$  est compensée par un artefact numérique lié au dénominateur (la contribution du fond continu est artificiellement augmentée). A contrario, le facteur  $cR_{wp}$  ne considère pas le fond continu et ne sera donc pas impacté par cet artefact numérique. La valeur sera donc élevée mais permettra de s'affranchir des aberrations numériques.

Paradoxalement, il est ainsi possible d'obtenir de faibles valeurs pour un diffractogramme de mauvaise qualité (poudre mal cristallisé, réflexions larges et de mauvaise résolution, bruit de fond mal résolu). In fine, la stratégie ne consiste donc pas à obtenir les plus faibles valeurs pour les facteurs de désaccord mais à obtenir une valeur répondant à un jeu de contrainte « facteurs minimisés / limitation des artefacts numériques », représentatif de la réalité expérimentale, et ce, notamment pour les essais en température.



## Annexe 2. Cinétiques de corrosion

Cette annexe présente les cinétiques pour les trois mélanges étudiés lors de la corrosion de l'alumine granulaire par le laitier binaire :

- Le mélange à 15 %m en laitier et 85 %m en alumine B15-85 à 1500 °C et 1600 °C ;
- Le mélange à 40 %m en laitier et 60 %m en alumine B40-60 à 1500 °C et 1600 °C ;
- Le mélange à 68 %m en laitier et 32 %m en alumine B68-32 à 1650 °C.

### A.2.1 Mélange à 15%*m* en laitier et 85%*m* en alumine : B15-85

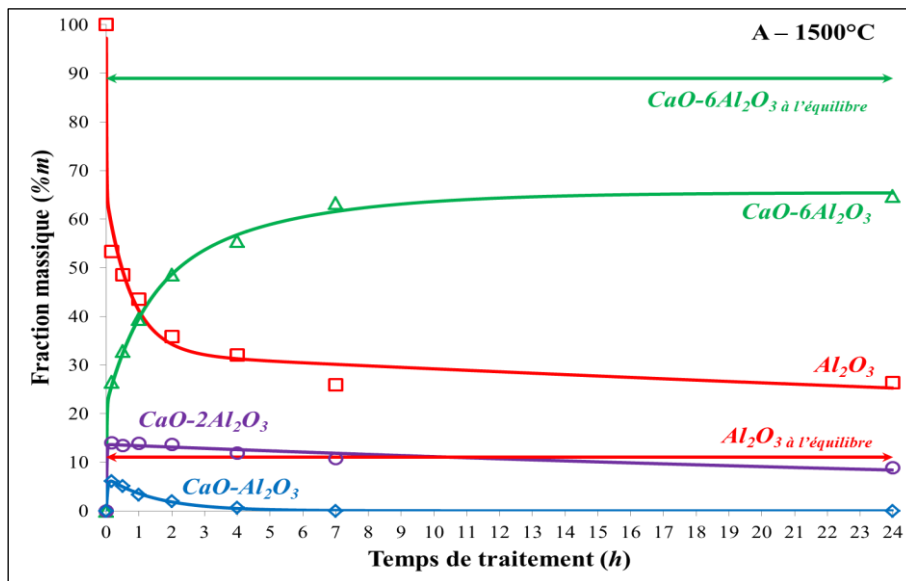


Figure A2-1. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B15-85 à 1500 °C

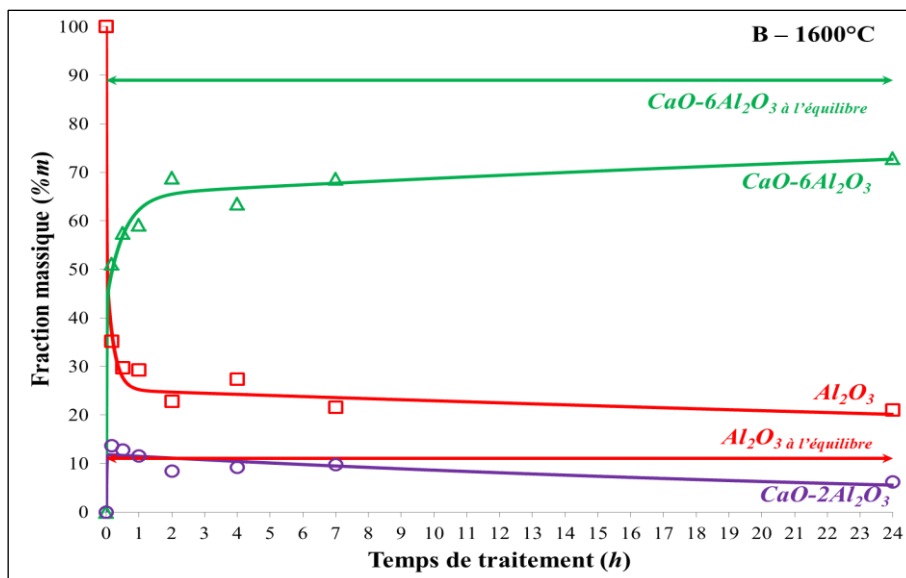


Figure A2-2. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B15-85 à 1600 °C

Il est observé que :

- Le laitier est totalement consommé dès dix minutes de traitement ;
- La température augmente le taux dissous d'alumine et le taux de  $CA_6$  précipité ;
- Les équilibres ne sont pas atteints en 24 heures ;
- Trois domaines sont répertoriés : 0 - 10 minutes avec de rapides variations ; 10 min – 2 h avec des variations modérées ; 2 h – 24 h avec de faibles variations.

### A.2.2 Mélange à 40%*m* en laitier et 60%*m* en alumine : B40-60

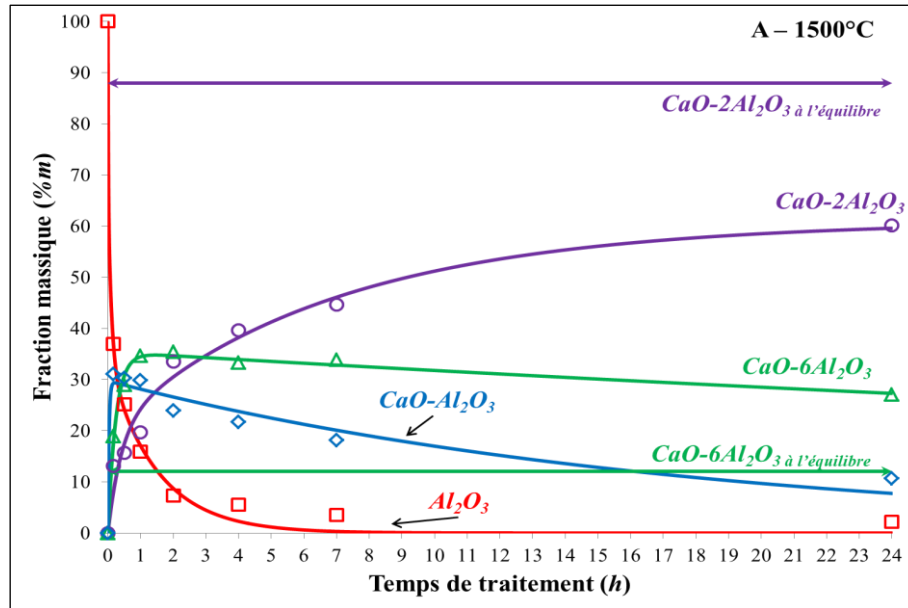


Figure A2-3. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B40-60 à 1500 °C

Il est observé que :

- Le laitier est totalement consommé dès dix minutes de traitement ;
- La température augmente le taux dissous d'alumine et le taux de  $CA_2$  précipité ;
- Le mono-aluminate de calcium est précipité préférentiellement à 1500 °C ;
- Les équilibres ne sont pas atteints en 24 heures (30 heures estimées à 1600 °C) ;
- Trois domaines sont répertoriés : 0 - 10 minutes avec de rapides variations ; 10 min – 2 h avec des variations modérées ; 2 h – 24 h avec de faibles variations.

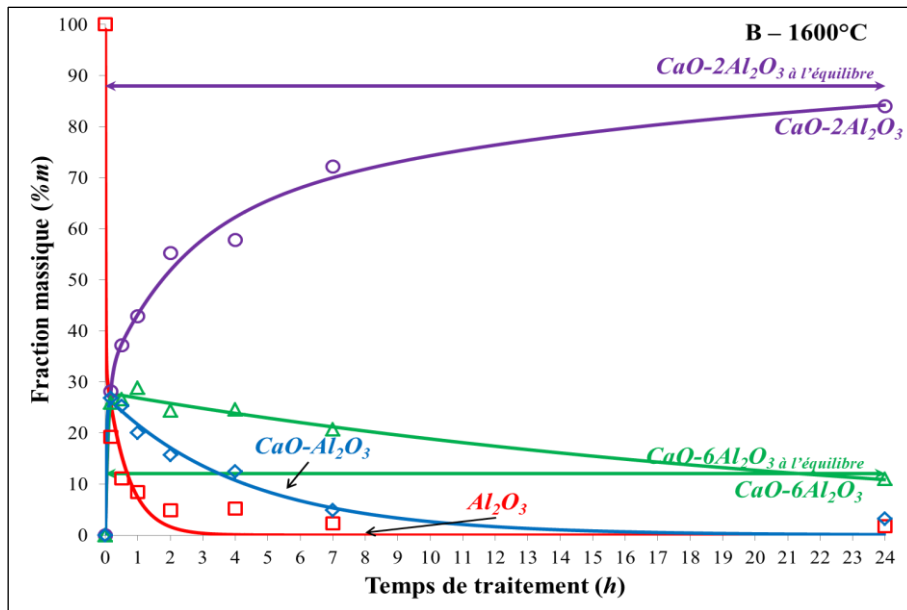


Figure A2-4. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B40-60 à 1600 °C

### A.2.3 Mélange à 68%m en laitier et 32%m en alumine : B68-32

Il est observé que :

- Le laitier est totalement consommé dès dix minutes de traitement ;
- L'alumine est quasiment consommée à 10 minutes ;
- L'équilibre thermodynamique est obtenu en 1 heure de traitement à 1650 °C ;

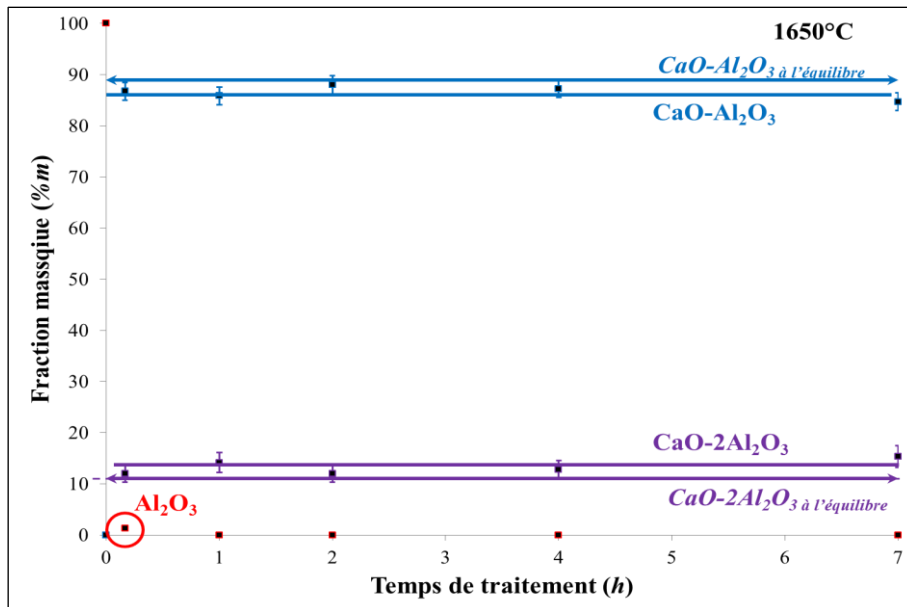


Figure A2-5. Cinétique de corrosion ex situ du mélange B68-32 à 1650 °C





## Annexe 3. Micrographies de corrosion des auto-creusets d'alumine

Cette annexe présente les micrographies utilisées pour déterminer les épaisseurs des couches des aluminates de calcium pour une alumine corrodée par un laitier alumine-chaux puis alumine-chaux-silice. Les essais ont été effectués à 1650 °C pour des temps de traitement allant jusqu'à 7 heures.

### A.3.1 Micrographie après corrosion des auto-creusets d'alumine par le laitier binaire

Les Figures A3-1 à A3-4 montrent les micrographies pour des temps de traitement, respectivement de 10 minutes, 2 heures, 4 heures et 7 heures.

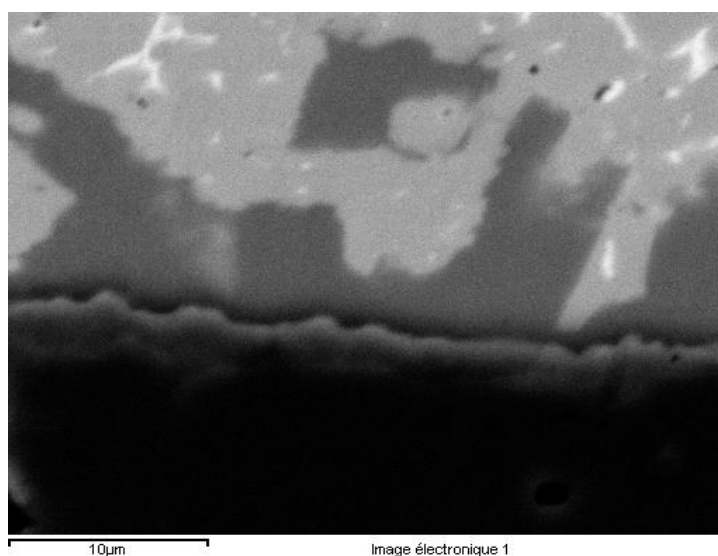


Figure A3-1. Micrographie à 10 minutes de traitement  
Corrosion d'un creuset d'alumine par le laitier alumine-chaux à 1650 °C

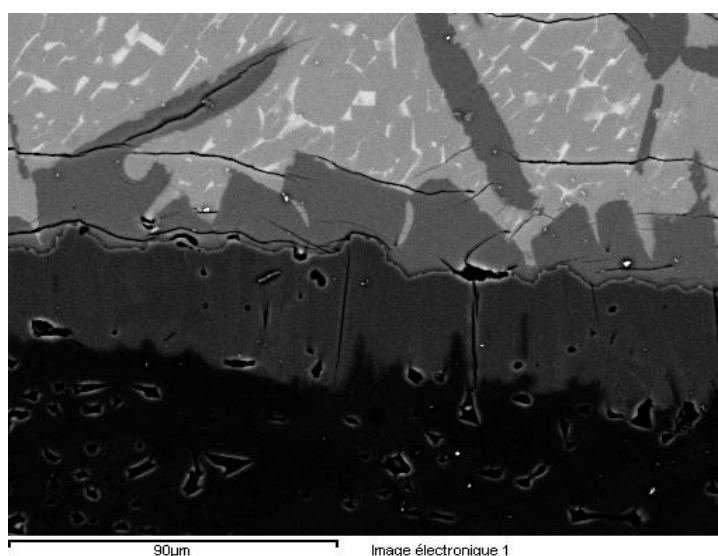


Figure A3-2. Micrographie à 2 heures de traitement  
Corrosion d'un creuset d'alumine par le laitier alumine-chaux à 1650 °C

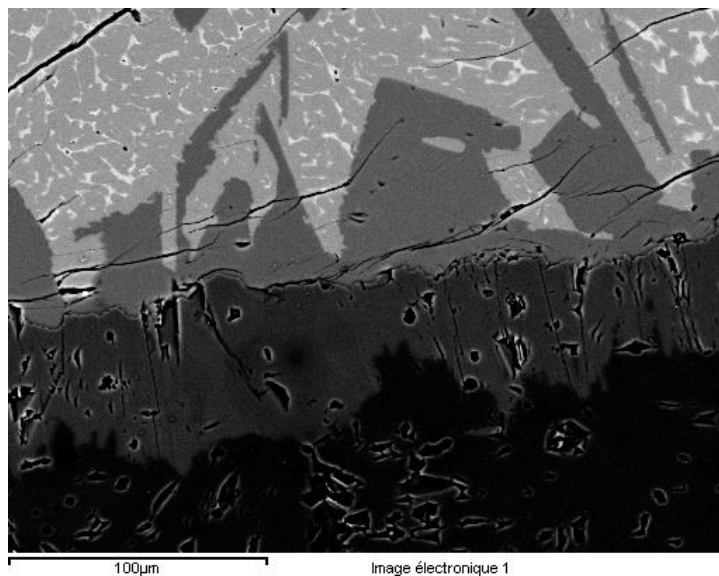


Figure A3-3. Micrographie à 4 heures de traitement  
Corrosion d'un creuset d'alumine par le laitier alumine-chaux à 1650 °C

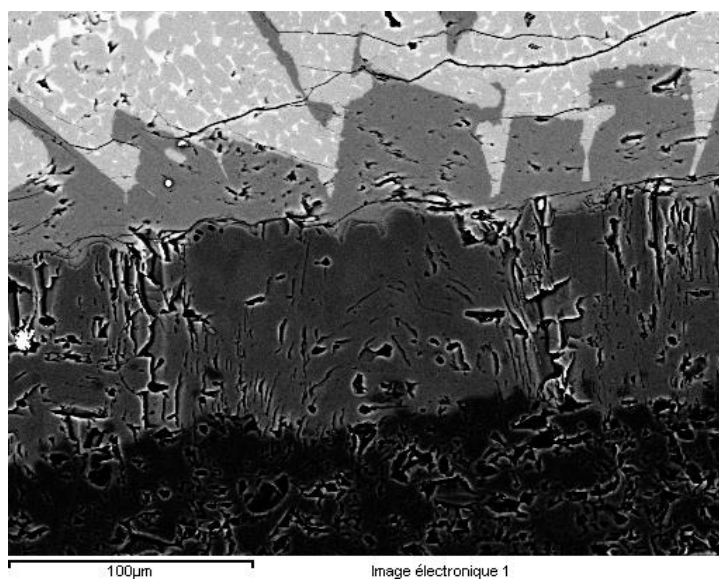


Figure A3-4. Micrographie à 7 heures de traitement  
Corrosion d'un creuset d'alumine par le laitier alumine-chaux à 1650 °C

Pour les quatre micrographies, il est observé que :

- Le  $CA_2$  a une forme irrégulière à l'interface avec le laitier. De plus, des cristaux ont précipité dans le laitier, principalement sous la forme de dendrites ;
- Le  $CA_6$  a une interface nette et régulière ;
- Les fractures sont principalement localisées à l'interface entre les deux aluminates.

### A.3.2 Micrographies après corrosion des auto-creusets d'alumine par le laitier ternaire

Les Figures A3-5 à A3-8 illustrent les corrosions des auto-creusets d'alumine par le laitier à 45 %m en alumine, 45 %m en chaux et 10 %m en silice. Les temps de traitement effectués sont respectivement à 10 minutes, 1 heure, 4 heures et 7 heures.

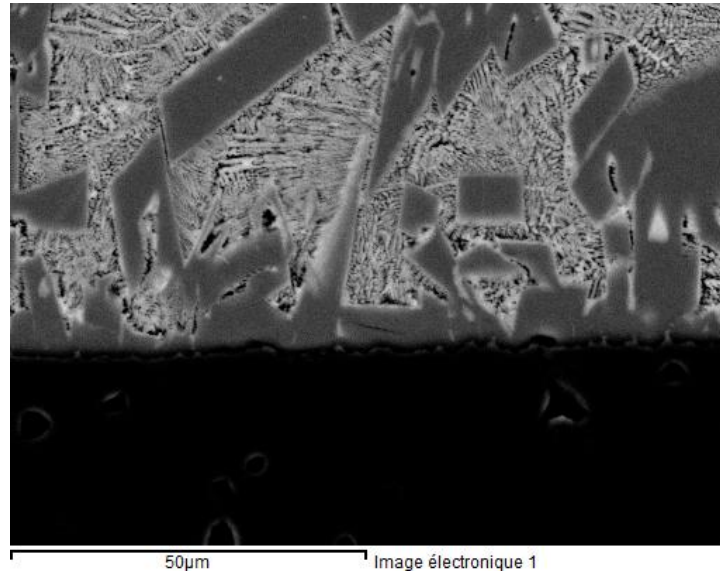


Figure A3-5. Micrographie à 10 minutes de traitement  
Corrosion d'un creuset d'alumine par le laitier alumine-chaux-silice à 1650 °C

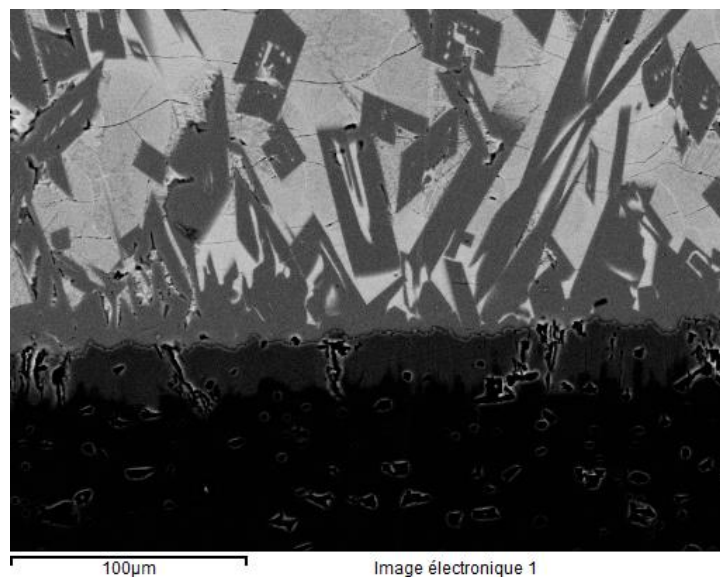


Figure A3-6. Micrographie à 1 heure de traitement  
Corrosion d'un creuset d'alumine par le laitier alumine-chaux-silice à 1650 °C

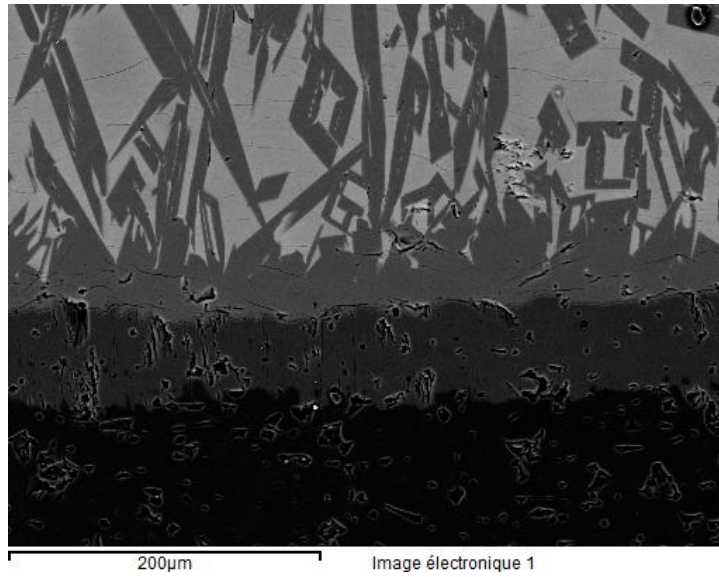


Figure A3-7. Micrographie à 4 heures de traitement  
Corrosion d'un creuset d'alumine par le laitier alumine-chaux-silice à 1650 °C

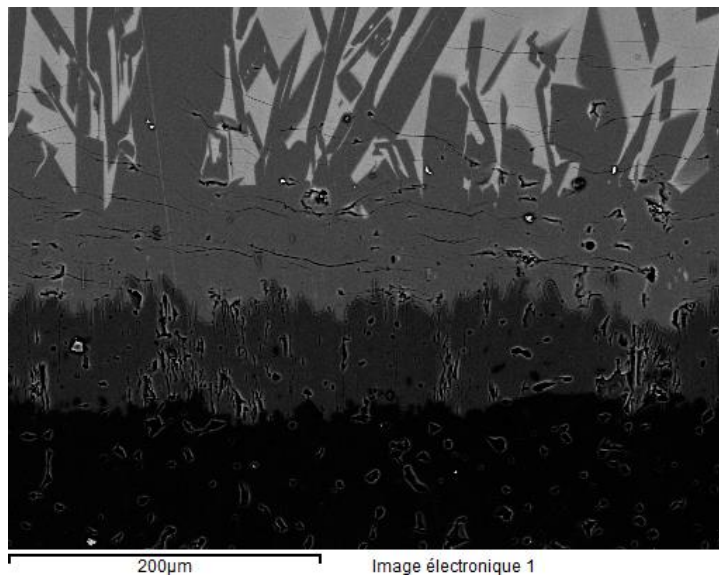


Figure A3-8. Micrographie à 7 heures de traitement  
Corrosion d'un creuset d'alumine par le laitier alumine-chaux-silice à 1650 °C

Conjointement aux observations faites pour le système précédent, le  $CA_2$  précipite dans le laitier et le  $CA_6$  a une interface nette et régulière. Cependant, aucune fracture entre les deux aluminates n'a été observée.

## Annexe 4. Synthèse des données pour les phases étudiées

Cette annexe synthétise les données liées aux phases étudiées dans ce travail (Tableau A4-1).

Tableau A4-1. Données en référence aux phases étudiées dans ce travail

Nom minéral	Corindon	Hibonite	Grossite	Krotite	Quartz
Nom usuel	Alumine	Hexa-aluminate de calcium	Di-aluminate de calcium	Mono-aluminate de calcium	Dioxyde de silicium
Formulation	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	$\text{SiO}_2$
Notation chimique	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
Notation cimentaire	A	$\text{CA}_6$	$\text{CA}_2$	CA	S
Symétrie	Trigonale (n°167 hexagonal)	Hexagonale (n°194)	Monoclinique (n°15)	Monoclinique (n°14)	Trigonale (n°154)
Groupe d'espace	R-3c	$\text{P } 6_3/\text{mmc}$	$\text{C } 1\ 2/c\ 1$	$\text{P } 1\ 2_1/n\ 1$	$\text{P } 3_2\ 2\ 1$
Paramètres de maille à température ambiante ( $10^{-10}$ m)	$a = 4,7597$ $c = 12,9935$	$a = 5,5587$ $c = 21,8929$	$a = 12,866$ $b = 8,879$ $c = 5,440$ $\beta = 106,75^\circ$	$a = 8,6942$ $b = 8,0930$ $c = 15,2197$ $\beta = 90,167^\circ$	$a = 4,9146$ $c = 5,4065$
Paramètres de maille à température ambiante ( $10^{-10}$ m)	$a = 4,8593$ $c = 13,288$	$a = 5,6721$ $c = 22,512$	$a = 13,053$ $b = 9,0103$ $c = 5,5170$ $\beta = 107,26^\circ$	Non Déterminé	Non Déterminé







**Mathieu DOMBROWSKI**

## **Cinétique de corrosion d'un réfractaire d'alumine par les oxydes liquides $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$**

Ce travail présente une étude cinétique de la corrosion d'un réfractaire d'alumine par un laitier liquide  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  puis  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ . Les objectifs sont : d'adapter une méthodologie originale de caractérisation en diffraction des rayons X associée à une quantification des phases par affinement de profil Rietveld en température ; de déterminer les cinétiques réactionnelles ; d'établir un mécanisme et de modéliser les réactions via des simulations numériques. Deux types d'essais ont été menés : ex situ pour des temps de quelques heures (jusqu'à 24 h) ; in situ pour acquérir les informations dès les premières secondes.

Les essais de corrosion ex situ entre 1500 °C et 1650 °C montrent que les cinétiques de dissolution/précipitation sont très rapides et que les cinétiques de diffusion sont lentes. Le suivi in situ à haute température a permis d'établir les cinétiques de corrosion. Ainsi, la méthodologie in situ en géométrie asymétrique avec un détecteur courbe en collaboration avec la société Inel montre que les phases précipitent en un temps inférieur à 5 minutes.

Un mécanisme combiné de dissolution/précipitation/diffusion a été proposé où le grain d'alumine est enrobé par les aluminates de calcium selon l'ordre :  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CA}_6 - \text{CA}_2 - \text{laitier}$ . Les données in situ intégrées aux simulations numériques ont montré que le modèle Valensi-Carter est le plus adapté. Pour les résultats in situ, un modèle théorique a été testé en associant une croissance multicouche (modèle Buscaglia) à une dissolution de grain sphérique (modèle de Rice).

Mots clés : réfractaire, cinétique, diffraction des rayons X, in situ, modélisation, simulation, alumine, quantification Rietveld en température

## **Corrosion kinetics of an alumina refractory by liquid oxides $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$**

This work presents a kinetic study of the alumina refractory corrosion by a liquid slag  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  then  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ . The objectives are: to adapt an original method of characterisation by X-ray diffraction at high temperature combined at a Rietveld quantification; to determine reactional kinetics; to describe a mechanism and to model reactions by numerical simulations. Two different tests were performed: ex situ experiments to obtain expanded time treatment (up to 24 hours); and in situ experiments to acquire firsts moments of the interaction.

The ex situ corrosion tests between 1500 °C and 1600 °C show some very fast dissolution/precipitation kinetics and slower diffusion kinetics. The in situ experiment at high temperature is adapted to obtain kinetics curves of alumina corrosion. In association with Inel society, the in situ method in asymmetric geometry associated to a curved detector sensitive show a fast precipitation in 5 minutes or less.

A combined dissolution/precipitation/diffusion mechanism was proposed where the alumina grain is coated by some calcium aluminates according to  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CA}_6 - \text{CA}_2 - \text{slag}$  order. The data were integrated at some numerical simulations and showed that the Valensi-Carter equation is suitable to results. To fit the in situ results, a theoretical model was tested by association of n-binary growth equation (Buscaglia model) with spherical grain dissolution (Rice model).

Keywords: refractory, kinetics, x-ray diffraction, in situ, numerical simulation, alumina, Rietveld quantification at high temperature



**CEMHTI**  
1d Avenue de la recherche scientifique  
45071 Orléans Cedex 2

