UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE ET DES SELS SUR LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES RÉFRACTAIRES ALUMINOSILICEUX PAR L'ALUMINIUM LIQUIDE

ÉMILIE DAJOUX
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
DÉCEMBRE 2003

© Émilie Dajoux, 2003.

National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisisitons et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 0-612-89193-3
Our file Notre référence
ISBN: 0-612-89193-3

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou aturement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE ET DES SELS SUR LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES RÉFRACTAIRES ALUMINOSILICEUX PAR L'ALUMINIUM LIQUIDE

présenté par : DAJOUX Émilie
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. RIGAUD Michel, D.Sc.A, président
M. ALLAIRE Claude, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Claude Allaire, mon directeur de recherche, pour sa confiance, pour m'avoir offert la chance de connaître le domaine de la recherche et, finalement, m'avoir donné le goût de continuer.

Mes remerciements vont ensuite à Saied Afshar, pour son encadrement et ses conseils tout au long de ce projet. J'ai pu observer à ses côtés l'importance de l'esprit critique et de la rigueur à développer face aux expériences et aux résultats.

Je ne manquerais pas de remercier Michel Rigaud, aujourd'hui directeur du laboratoire à la retraite et professeur émérite à l'École Polytechnique, pour son dynamisme et tous ses précieux conseils.

Je ne pourrais pas oublier non plus d'adresser mes remerciements :

- à Roger Pelletier et à Jean-Philippe Bouchard, pour leurs réponses à tous les problèmes, respectivement théoriques et pratiques.

- à tous les partenaires industriels de REFRAL, ALCAN, LAFARGE, PECHINEY et RHI, pour leur soutien financier et pour toutes les analyses effectuées dans le cadre de ce projet (et parfois dans l'urgence… merci Andris).

- à tous ceux qui ont contribué à la bonne ambiance au travail pendant ces deux années passées au CIREP, Emilie Herny, Xavier Arnould, Emmanuel Divry, Redouane Megateli, Vincent Ebacher, Yassine Douche, Huguette Rioux, Thérèsa Crisson et tous les autres …

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de plus loin, c'est-à-dire mes « colocs » à Montréal, ainsi que ma famille et mes amis, de France ou d'ailleurs.

RÉSUMÉ

Les conditions d'utilisation des réfractaires dans l'industrie de l'aluminium constituent un environnement sévère auquel ils doivent résister. Les principaux problèmes rencontrés dans les fours de maintien et de refonte proviennent de la corrosion des matériaux réfractaires par l'aluminium liquide et de l'oxydation de l'alliage d'aluminium. La présence d'éléments d'alliage ou de sels dans le métal fondu joue un rôle évident sur la résistance à la corrosion des réfractaires. Ces sels peuvent être des mélanges, à base de chlorures et/ou de fluorures. Ils sont ajoutés à la surface de l'alliage pour différentes raisons : ils permettent de diminuer l'oxydation du métal par l'atmosphère, d'assécher la couche des oxydes de surface ou de retirer certaines inclusions et impuretés du métal. Mais l'addition de ces sels ne reste pas sans effet sur la corrosion des matériaux réfractaires.

Les matériaux réfractaires utilisés dans ce travail sont tous des aluminosiliceux, de teneurs en silice et alumine variées (SiO_2/Al_2O_3 = 0,14 - 1,12). Plusieurs types d'expériences sont menés, adaptés à l'évaluation de la résistance des matériaux au contact de l'aluminium liquide. Des tests de corrosion, comme le test standard d'immersion totale, permettent d'apprécier les effets des éléments d'alliage ; les compositions des alliages utilisés sont : Al-5%poids Mg, Al-13%poids Si, Al-5,5%poids Zn et l'alliage 7075 (5,5%poids Zn, 2,5%poids Mg, 1,6%poids Cu). Les tests de corindonage, reproduisant les conditions rencontrées à la ligne de métal, permettent d'étudier l'influence des sels chlorés et fluorés ($MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl, NaCl, MgF_2, CaF_2, NaF, Na_3AlF_6) sur la corrosion de ces réfractaires aluminosiliceux. Associés à des analyses thermogravimétriques, ils renseignent sur l'oxydation des alliages.

Ce travail montre que le magnésium joue un rôle important dans le mécanisme de corrosion et qu'il est le plus agressif des éléments d'alliage utilisés ici. Des observations microscopiques des échantillons après des tests de corrosion d'immersion

totale ne révèlent pas de signes de pénétration ou de corrosion en présence de silicium ou de zinc tandis que la présence de magnésium provoque une corrosion sévère. Les tests et observations effectués avec l'alliage 7075 confirment que l'implication du zinc dans les mécanismes de corrosion n'est pas encore claire : selon leur composition, certains réfractaires peuvent être plus corrodés par l'alliage Al-5%poids Mg ou par l'alliage 7075, mais le zinc n'est pas détecté à l'intérieur de la microstructure de corrosion. Cependant, la présence de zinc a été observée à la surface du produit d'oxydation de l'alliage 7075 ainsi que dans des produits de corrosion par cet alliage en atmosphère plus oxydante.

Concernant les effets des sels, il apparaît que la présence d'un sel, quelle que soit sa composition, diminue la cinétique d'oxydation de l'alliage Al-5%poids Mg. Néanmoins, les sels fluorés semblent moins efficaces que les sels chlorés. Ils semblent empêcher la formation d'une couche continue de magnésie MgO à la surface de l'alliage en contact avec l'atmosphère. De plus, la présence de sodium dans les sels, et plus particulièrement lorsqu'il est associé au fluor (NaF ou Na_3AlF_6), rend l'alliage plus agressif envers le réfractaire et provoque une importante corrosion.

ABSTRACT

Refractories used in the aluminum industry have to face hard environment conditions. In holding and melting furnaces, major problems come from the corrosion of the refractories by molten aluminum and from the oxidation of the molten metal. The presence of alloying elements inside the molten metal plays a role on the corrosion resistance of refractories, as well as the addition of fluxes. These fluxes are molten salts, chloride or fluoride-based, added on the surface of the molten alloy. They may have different functions such as preventing the metal from oxidation, reducing the metal content of the skim or removing inclusions or impurities from the metal. But these salts do not remain without any effect on the corrosion of the refractory materials.

Refractory materials concerned in this work are all aluminosilicate refractories with various compositions (SiO_2/Al_2O_3 = 0,14 - 1,12). Different kinds of experiments are performed to evaluate their resistance in contact with molten aluminum. Corrosion tests like the standard full immersion test are used to appreciate the effects of alloying elements; they imply aluminum alloys such as Al-5%poids Mg, Al-13%poids Si, Al-5,5%poids Zn and the 7075 alloy (5,5%poids Zn, 2,5%poids Mg, 1,6%poids Cu). Corrosion Bellyband tests reproducing conditions at the metal line and thermogravimetric analyses allow to study the influence of chloride and fluoride salts ($MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl, NaCl, MgF_2, CaF_2, NaF, Na_3AlF_6) on the corrosion of these aluminosilicate refractories and on the oxidation of these aluminum alloys.

The present work indicates that magnesium plays an important role in the corrosion mechanism and is the most aggressive among the alloying elements used in this study. Microscopic observations of the samples after tests do not show any significant penetration or corrosion in presence of zinc or silicon whereas magnesium presence leads to a severe corrosion. Tests and observations with 7075 alloy tend to prove that zinc does not play a clear role in corrosion mechanisms : depending on their

composition, some refractories may be more corroded by Al-5 poids% Mg or by 7075 alloy but zinc does not appear inside the corroded microstructure. However, the presence of zinc has been observed on the surface of the oxidation product of 7075 alloy and in some corrosion product formed in an oxidizing atmosphere with 7075 alloy.

Concerning the effects of salts, both chloride and fluoride salts decrease the oxidation kinetics of Al-5%poids Mg. But fluoride salts appear to be less efficient to reduce oxidation than chloride salts. They prevent the formation of a continuous magnesia MgO surface layer. Moreover, the presence of sodium in fluoride salts (NaF or Na_3AlF_6) seems to increase the aggressiveness of the aluminum alloy towards refractory samples and provokes an important corrosion.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS ..... **iv**

RÉSUMÉ ..... **v**

ABSTRACT ..... **vii**

TABLE DES MATIÈRES ..... **ix**

LISTE DES TABLEAUX ..... **xiii**

LISTE DES FIGURES ..... **xiv**

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE **3**

1.1. Généralités **3**

1.1.1. Les bétons réfractaires *3*

1.1.2. Modélisation des fours de traitement de l'aluminium *4*

1.1.3. Utilisation des sels *6*

1.2. Pénétration **7**

1.3. Corrosion par oxydoréduction **10**

1.3.1. Réactions de corrosion *11*

1.3.2. Composition chimique du réfractaire *12*

1.3.3. Microstructure du réfractaire *13*

1.3.4. Présence d'agents anti-mouillants *13*

1.3.5. Température de cuisson *14*

1.3.6. Influence de l'oxygène et de la température de test *15*

1.3.7. Influence des éléments d'alliage *15*

1.3.8. Influence des sels *18*

1.4. Oxydation directe du métal **19**
1.4.1. Réaction d'oxydation *19*
1.4.2. Influence du magnésium *20*
1.4.3. Influence du silicium et de dopants contenant du silicium *27*
1.4.4. Influence du zinc et de dopants contenant du zinc *28*
1.4.5. Influence d'autres éléments d'alliage *29*
1.4.6. Influence des sels *30*

CHAPITRE 2 : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE **32**
2.1. Composition des matériaux **32**
2.1.1. Le réfractaire *32*
2.1.2. L'alliage *33*
2.1.3. Les sels *35*
2.2. Test CIREP d'immersion totale **36**
2.2.1. Préparation des échantillons *36*
2.2.2. Montage et procédure expérimentale *37*
2.2.3. Evaluation de la corrosion *39*
2.3. Test de corindonage CIREP **40**
2.3.1. Préparation des échantillons *41*
2.3.2. Montage et procédure expérimentale *42*
2.3.3. Validation de la procédure *44*
2.3.4. Evaluation de la corrosion *47*
2.4. Mesures thermogravimétriques **48**
2.4.1. Préparation des échantillons *48*
2.4.2. Montage et procédure expérimentale *49*
2.5. Analyse des échantillons **50**
2.5.1. Observations microscopiques *51*
2.5.2. Analyses chimiques *52*
2.5.3. Analyses de phases (XRD) *52*

CHAPITRE 3 : INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE 55

3.1. Résultats 55

3.1.1. Préliminaires 55

3.1.2. Présence de magnésium 56

3.1.3. Présence de silicium 60

3.1.4. Présence de zinc 61

3.1.5. Alliage 7075 63

3.1.6. Influence sur l'oxydation 67

3.2. Discussion 70

3.2.1. Contenu en silice et corrosion 70

3.2.2. Agents anti-mouillants et corrosion 72

3.2.3. Rôle du magnésium 74

3.2.4. Rôle du silicium 76

3.2.5. Rôle du zinc 76

3.3. Conclusion sur l'influence des éléments d'alliage 86

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES SELS CHLORÉS ET FLUORÉS 89

4.1. Résultats des tests de corindonage CIREP 89

4.1.1. Résultats préliminaires 89

4.1.2. Résultats en présence de sels chlorés 90

4.1.3. Résultats en présence de sels fluorés 93

4.2. Analyses thermogravimétriques 97

4.2.1. Analyses préliminaires 97

4.2.2. Sels chlorés 100

4.2.3. Sels fluorés 104

4.2.4. Influence d'un germe de corindon 107

4.3. Discussion : comparaisons entre sels chlorés et sels fluorés 110

4.3.1. Influence sur la corrosion 112

4.3.2. Influence sur l'oxydation 113

4.3.3. Formation d'aiguilles de magnésie 116

4.3.4. Microstructure des produits d'oxydation 118

4.4. Conclusions sur l'influence des sels 125

CONCLUSION 128

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 130

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Compositions chimiques des matériaux réfractaires 33
Tableau 2-2 : Caractéristiques des sels étudiés 35
Tableau 2-3 : Définitions des critères d'évaluation de la corrosion.....39
Tableau 2-4 : Composition de phases pour le matériau C-8090-4 cuit à 1200°C.....54
Tableau 3-1 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans un bain d'Al pur.....56
Tableau 3-2 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans un bain d'Al-5%poids Mg 57
Tableau 3-3 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans un alliage Al-13%poids Si 60
Tableau 3-4 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans un alliage Al-5,5%poids Zn 62
Tableau 3-5 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans l'alliage 7075 63
Tableau 3-6 : Résultats des tests de corindonage CIREP sans ajout de sel 67
Tableau 3-7 : Résultats des analyses de phases XRD des matériaux réfractaires étudiés70
Tableau 3-8 : Composition des réfractaires en agent anti-mouillant 73
Tableau 3-9 : Résultats complémentaires des analyses de phases XRD des matériaux réfractaires.....74
Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des résultats des tests en présence de sels chlorés.111
Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des résultats des tests en présence de sels fluorés .111
Tableau 4-3 : Analyses de métal après test de corindonage CIREP 113

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Modélisation d'un four de traitement de l'aluminium 4
Figure 1-2 : Formation d'oxydes à la ligne de métal 6
Figure 1-3 : Définition de l'angle de mouillage 7
Figure 1-4 : Représentation schématique des conditions de formation de couche d'oxyde non protectrice due à une instabilité du joint de grain. a) Configuration de joint de grain stable - b) Configuration de joint de grain instable 10
Figure 1-5 : Photographie optique d'une microstructure de corrosion 11
Figure 1-6 : Représentation schématique de la croissance interne de corindon par oxydoréduction 16
Figure 1-7 : Diagramme des domaines d'oxydation et de réaction d'alliages Al-Mg-Zn 18
Figure 1-8 : Description schématique de la proposition de mécanisme d'oxydation (Lanxide^{TM}) 22
Figure 1-9 : Courbes schématiques de gain de masse et de cinétique d'oxydation d'un alliage binaire Al-Mg dans l'intervalle de température 1050-1250°C 23
Figure 1-10 : a) Aspect externe du corindon (champignons) et b) Microstructure en bandes 25
Figure 1-11 : Diagramme d'oxydation des alliages d'aluminium 28
Figure 2-1 : Aspect des matériaux réfractaires sains 34
Figure 2-2 : Test CIREP d'immersion totale : a) four b) creuset 37
Figure 2-3 : Représentation schématique du test CIREP d'immersion totale 38
Figure 2-4 : Dimensions (en mm) du creuset réfractaire 41
Figure 2-5 : Test de corindonage CIREP: a) four b) échantillons 42
Figure 2-6 : Représentation schématique du test de corindonage CIREP 43
Figure 2-7 : Fissure du matériau C6070-3 (1200°C) non pénétrée par l'alliage Al-5%poids Mg 44

Figure 2-8 : Influence du nombre d'échantillons 45
Figure 2-9 : Influence de la forme du métal a) coulé directement dans le creuset b) cylindre de métal ajouté dans le creuset 46
Figure 2-10 : Influence de l'ajout de sel a) à froid b) à chaud 47
Figure 2-11 : Représentation schématique de l'analyse thermogravimétrique 49
Figure 2-12 : Spectres d'analyse XRD pour le matériau C-8090-4 cuit à 1200°C 53
Figure 3-1 : Aspect des échantillons cuits à 1200°C après tests de corrosion dans Al pur 56
Figure 3-2 : Aspect des échantillons cuits à 1200°C après tests de corrosion dans Al-5%poids Mg 58
Figure 3-3 : Aspect des échantillons cuits à 815°C après tests de corrosion dans Al-5%poids Mg 59
Figure 3-4 : Aspect des échantillons après tests de corrosion dans un alliage Al-13%poids Si 60
Figure 3-5 : Aspect des échantillons (1200°C) après tests de corrosion dans un alliage Al-5,5%poids Zn 61
Figure 3-6 : Aspect du matériau C-4060-2 après tests de corrosion dans un alliage Al-5,5%poids Zn 62
Figure 3-7 : Aspect des échantillons de C-8090-4 après test d'immersion totale dans l'alliage 7075 64
Figure 3-8 : Aspect des échantillons de C-7080-5 et C-6070-3 après test d'immersion totale dans l'alliage 7075 65
Figure 3-9 : Aspect des échantillons de C-4060-2 après tests d'immersion totale dans l'alliage 7075 66
Figure 3-10 : Aspect des échantillons du matériau C-8090-4 après test de corindonage 68
Figure 3-11 : Aspect des échantillons du matériau C-7080-5 après test de corindonage 68
Figure 3-12 : Aspect des échantillons du matériau C-6070-3 après test de corindonage 68
Figure 3-13 : Aspect des échantillons du matériau C-4060-2 après test de corindonage 69

Figure 3-14 : Observations au microscope optique de la microstructure de corrosion de C-8090-4 (1200°C) par Al-5%poids Mg : (a) dans la matrice et (b) dans un agrégat – grossissement : 1000X 75
Figure 3-15 : Spectre XRD de l'échantillon C-8090-4 (1200°C) corrodé par Al-5%poids Mg 75
Figure 3-16 : Images de l'analyse de l'échantillon de C-8090-4 (1200°C) testé dans l'alliage 7075 77
Figure 3-17 : Observations au microscope optique de la microstructure de corrosion de C-8090-4 (1200°C) par l'alliage 7075 : (a) dans la matrice et (b) dans un agrégat– grossissement : 1000X 78
Figure 3-18 : Observations au MEB de la microstructure de corrosion de C-8090-4 (1200°C) : (a) par Al-5%poids Mg et (b) par l'alliage 7075 – Images en électrons rétrodiffusés 79
Figure 3-19 : Carte des phases stables formées en présence de silice et d'Al-5,5%poids Zn 80
Figure 3-20 : Carte des phases stables formées en présence de silice et d'alliage 7075..81
Figure 3-21 : Produit d'oxydation de C-8090-4 (1200°C) par l'alliage 7075 82
Figure 3-22 : Cartographie RX du produit d'oxydation de la Figure 3-21 83
Figure 3-23 : Interface réfractaire/métal observée au MEB 84
Figure 3-24 : Spectres d'analyse des zones proches de l'interface métal/réfractaire d'un échantillon de C-8090-4 après test de corindonage en présence d'alliage 7075 85
Figure 4-1 : Aspect des échantillons testés avec $MgCl_2$ – Al-5%poids Mg 90
Figure 4-2 : Aspect des échantillons testés avec KCl – Al-5%poids Mg 91
Figure 4-3 : Aspect des échantillons testés avec $CaCl_2$ – Al-5%poids Mg 91
Figure 4-4 : Aspect des échantillons testés avec NaCl – Al-5%poids Mg 92
Figure 4-5 : Aspect des échantillons testés avec MgF_2 – Al-5%poids Mg 93
Figure 4-6 : Aspect des échantillons testés avec CaF_2 – Al-5%poids Mg 94
Figure 4-7 : Aspect des échantillons testés avec NaF – Al-5%poids Mg 94
Figure 4-8 : Aspect des échantillons testés avec la cryolithe Na_3AlF_6– Al-5%poids Mg95

Figure 4-9 : Aspect des échantillons testés avec la cryolithe Na_3AlF_6– Al-5,5%poids Zn 96
Figure 4-10 : Aspect des échantillons testés avec la cryolithe Na_3AlF_6– alliage 7075 96
Figure 4-11 : Aspect de l'échantillon de référence – Al-5%poids Mg sans sel 97
Figure 4-12 : Variation de masse de l'échantillon de référence – Al-5%poids Mg sans sel 98
Figure 4-13 : Cinétique d'oxydation de l'échantillon de référence – Al-5%poids Mg sans sel 99
Figure 4-14 : Aspect des échantillons après oxydation en présence de sels chlorés 101
Figure 4-15 : Variations de masse des échantillons d'Al-5%poids Mg en présence de sels chlorés 102
Figure 4-16 : Décomposition du sel NaCl 102
Figure 4-17 : Cinétique d'oxydation d'un échantillon d'Al-5%poids Mg en présence de NaCl 103
Figure 4-18 : Aspect des échantillons après oxydation en présence de sels fluorés 104
Figure 4-19 : Variations de masse des échantillons d'Al-5%poids Mg en présence de sels fluorés 105
Figure 4-20 : Décomposition du sel NaF 106
Figure 4-21 : Cinétique d'oxydation d'un échantillon d'Al-5%poids Mg en présence de NaF 107
Figure 4-22 : Influence d'un germe de corindon sur la variation de masse d'échantillons d'Al-5%poids Mg – Sans sel ajouté 108
Figure 4-23 : Influence d'un germe de corindon sur la variation de masse d'échantillons d'Al-5%poids Mg – Ajout de NaCl 108
Figure 4-24 : Influence d'un germe de corindon sur la cinétique d'oxydation d'échantillons d'Al-5%poids Mg – Sans sel ajouté 109
Figure 4-25 : Influence d'un germe de corindon sur la cinétique d'oxydation d'échantillons d'Al-5%poids Mg – Ajout de NaCl 109
Figure 4-26 : Surface des échantillons de thermobalance 114

Figure 4-27 : Spectre d'analyse RX de la surface d'oxydation en présence de NaCl ...115
Figure 4-28 : Spectre d'analyse RX de la surface d'oxydation en présence de CaF_2....115
Figure 4-29 : Aiguilles de magnésie observées au MEB – Présence de MgF_2.....117
Figure 4-30 : Aiguilles de magnésie observées au MEB – Présence de CaF_2.....117
Figure 4-31 : Spectre de composition des aiguilles 118
Figure 4-32 : Microstructure d'oxydation (a) et agrandissement de la surface externe (b) du produit d'oxydation d'Al-5%poids Mg en présence de $MgCl_2$ et du matériau C-7080-5 (après test de corindonage CIREP).....119
Figure 4-33 : Cartographie de la zone de surface d'un oxyde 119
Figure 4-34 : Image et cartographie de l'épaisseur du produit d'oxydation de Al-5%poids Mg avec le chlorure de calcium $CaCl_2$.....120
Figure 4-35 : Image et cartographie de la zone de surface du produit d'oxydation de Al-5%poids Mg avec le chlorure de calcium 122
Figure 4-36 : Image et cartographie de la zone de surface du produit d'oxydation de Al-5%poids Mg avec la cryolithe.....123
Figure 4-37 : Microstructures dans les différentes couches du produit d'oxydation de l'alliage Al-5%poids Mg sans sel ajouté.....124
Figure 4-38 : Microstructures dans les différentes couches du produit d'oxydation de l'alliage Al-5%poids Mg en présence de cryolithe 125

INTRODUCTION

L'industrie de l'aluminium compte parmi les principaux consommateurs de réfractaires. Pour chaque étape de production comprenant un risque de contact avec l'aluminium liquide, les installations doivent être protégées par un revêtement. Les sollicitations qui lui sont imposées sont très variées et dépendent de l'environnement. Il peut s'agir de contraintes thermiques, thermochimiques, ou thermomécaniques. C'est pourquoi le matériau employé doit être adapté très précisément aux conditions d'utilisation.

Le sujet de cette recherche découle d'un besoin des industriels de l'aluminium et des producteurs de réfractaires. Il s'intéresse aux interactions de nature chimique entre le réfractaire et le métal à haute température afin de mieux connaître et comprendre les mécanismes de dégradation et les paramètres qui les influencent. Ce travail s'inscrit dans le programme des recherches menées par le laboratoire du CIREP (Céramiques Industrielles et Réfractaires de l'École Polytechnique) et plus particulièrement par la chaire industrielle REFRAL (Réfractaires pour l'aluminium). Cette chaire CRSNG (Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada) implique des partenaires industriels qui sont autant des professionnels de l'aluminium, utilisateurs de réfractaires, ALCAN et PECHINEY, que des producteurs de réfractaires, LAFARGE et RHI. Ce partenariat permet d'orienter les recherches vers des applications et des résolutions de problèmes réels.

Dans les fours de maintien et de refonte, l'aluminium subit les derniers traitements visant à l'affiner et à obtenir le produit désiré par le client : des éléments d'alliage vont être ajoutés et les impuretés retirées. Mais l'opérateur doit faire face à un sérieux problème, l'oxydation de l'aluminium. Il se forme en effet, à la surface du bain métallique, une couche d'oxydes, très dure, qui empêche toute manipulation et qui

attaque et pénètre dans la paroi réfractaire. Au moment d'ôter ce produit de réaction, son incrustation est si forte qu'une partie du revêtement est détériorée, entraînant une durée de vie de la protection très limitée. Une solution est l'utilisation de sels chlorés et/ou fluorés, dispersés à la surface du métal liquide. Ils ont pour rôle d'éviter la formation de la couche d'oxydes ou de la ramollir pour faciliter le nettoyage du four. Certains réagissent avec des inclusions réfractaires ou métalliques et en simplifient le retrait.

Cependant, l'addition de ces sels ainsi que des éléments d'alliage dans le métal n'est pas sans effet sur son comportement vis-à-vis du réfractaire et sur la résistance à la corrosion du matériau isolant. Ces deux paramètres vont être étudiés dans le cas de bétons réfractaires aluminosiliceux à différentes teneurs en alumine et silice.

Ce travail se présente en trois parties. Une revue bibliographique permet de dresser un état des lieux des connaissances actuelles sur les problèmes rencontrés dans les fours de traitement de l'aluminium, ainsi que sur les mécanismes chimiques mis en jeu lors de la corrosion du réfractaire et de l'oxydation du métal. Les recherches effectuées sur l'influence des éléments d'alliage et des sels chlorés et fluorés sont revues. La deuxième partie décrit les techniques et procédures utilisées durant la phase expérimentale de ce travail, de la préparation des échantillons à leur analyse après test. Enfin, la dernière partie présente les résultats obtenus et les discussions qui en découlent. Ils sont organisés en deux chapitres, influence des éléments d'alliage puis des sels chlorés et fluorés, en prenant en compte, dans chaque cas, les points de vue de la corrosion et de l'oxydation. L'aboutissement en est une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion, essentiellement la formation de corindon en présence d'alliages de compositions différentes.

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralités

1.1.1. Les bétons réfractaires

Un matériau réfractaire est avant tout un matériau hétérogène, constitué d'une matrice, d'agrégats et de pores, qui conserve de bonnes propriétés chimiques et mécaniques à très haute température. Il est défini par sa résistance pyroscopique, c'est-à-dire sa résistance à l'effondrement sous son propre poids lorsqu'il est porté à une température de plus de 1500°C. Les matériaux réfractaires peuvent être utilisés façonnés, comme les briques, ou non façonnés, comme les bétons. Ils sont principalement constitués d'oxydes (alumine, magnésie) ou de carbure de silicium. Un seul type de matériaux réfractaires va être abordé dans ce travail ; il s'agit des bétons à base d'alumine et de silice.

Ces bétons aluminosiliceux sont souvent employés dans l'industrie en raison de leur faible coût pour de bonnes propriétés thermomécaniques[1]. Un béton est obtenu par mélange d'agrégats (75 µm - 8 mm) et de fines poudres réactives (0,14 – 75 µm) avec une quantité adaptée d'eau. Les agrégats peuvent être de différentes tailles et compositions, les poudres sont généralement des poudres d'alumine, de silice ou d'oxyde de calcium. La quantité d'eau ajoutée permet d'avoir une bonne coulabilité du béton ainsi qu'une mise en forme facile mais elle influence aussi les propriétés mécaniques : la présence d'eau forme des porosités qui vont diminuer la résistance mécanique du matériau. Le béton est généralement mis en place directement dans le four et cuit pendant la montée en température. La cuisson entraîne une réaction entre les fines

particules pour former une matrice qui lie les agrégats entre eux : c'est le frittage. Ce mécanisme confère au béton sa résistance mécanique.

Les propriétés d'un béton en service sont largement influencées par sa composition chimique, notamment sa résistance à la corrosion par l'aluminium liquide. Ce phénomène fait l'objet d'une explication dans la partie suivante. Les propriétés requises par les réfractaires ne sont pas les mêmes dans tous les endroits du four car les conditions n'y sont pas identiques.

1.1.2. Modélisation des fours de traitement de l'aluminium

Un four de traitement de l'aluminium peut être modélisé en trois zones[2] comme le montre la Figure 1-1. La différence entre un four de maintien et un four de refonte réside essentiellement dans la température de l'atmosphère du four, environ 1100°C pour les fours de maintien et pouvant atteindre plus de 1400°C dans les fours de refonte.

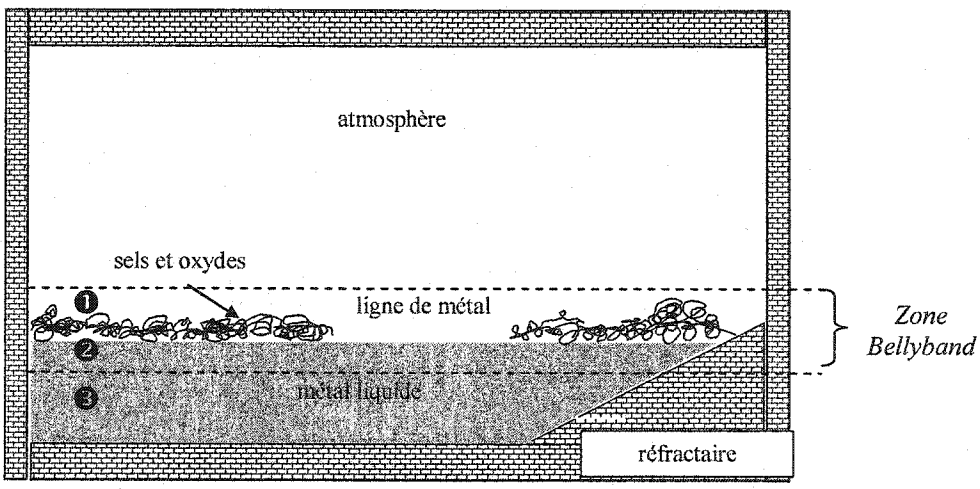


Figure 1-1 : Modélisation d'un four de traitement de l'aluminium

La zone③ s'étend du fond du four jusqu'à environ 30 cm au-dessous de la ligne de métal. Dans cette zone, le réfractaire est cuit à une température de 850°C et se trouve en contact avec l'alliage fondu, lui aussi à 850°C.

La zone entourant la ligne de métal subit des conditions plus spéciales. Elle s'étend de 30 cm environ en dessous de la ligne de métal à 30 cm environ au-dessus de la ligne de métal. Elle est délimitée par les niveaux minimum et maximum de métal dans le four et est nommée « zone Bellyband ». Elle peut être partagée en deux parties, les zones ① et ②.

Dans la zone ②, partie basse de la zone « Bellyband », le réfractaire est cuit à 1200°C et va se trouver en contact avec du métal liquide à 850°C mais peut éventuellement voir l'atmosphère à une température supérieure à 1100°C.

Dans la zone ①, partie supérieure de la zone « Bellyband », le réfractaire est également cuit à 1200°C et va être exposé à l'atmosphère du four (T>1100°C) et peut être parfois en contact avec les oxydes formés à la surface, les sels et le métal fondu (T=850°C).

La zone Bellyband regroupe des conditions très spéciales. Un gradient thermique existe dans cette zone entre le métal (850°C) et l'atmosphère (1100°C-1400°C). De plus, une triple interface existe et le réfractaire est mis en présence à la fois du métal liquide et de l'atmosphère. L'oxydation de l'aluminium, très réactif avec l'oxygène de l'air, engendre la formation d'une importante couche d'oxydes, comme le montre la Figure 1-2. Il s'agit de corindon, qui peut réagir avec le réfractaire et s'y accrocher. La croissance de ce produit entraîne une diminution du volume utile du four et de son efficacité. Elle cause également la fissuration du réfractaire et diminue son pouvoir isolant[3].

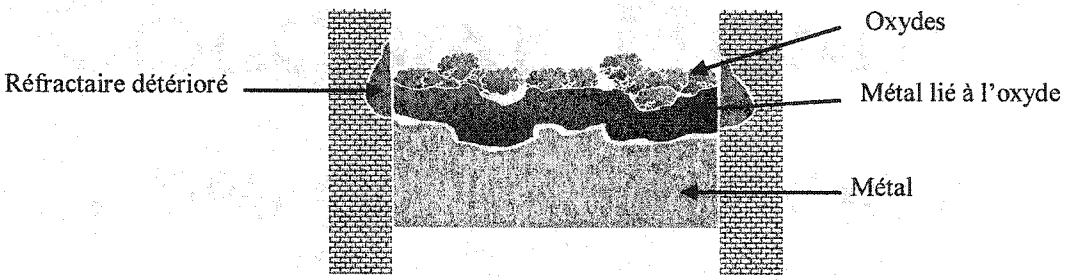


Figure 1-2 : Formation d'oxydes à la ligne de métal

1.1.3. Utilisation des sels

Une solution pour éviter la formation de cette couche d'oxydes destructrice pour le réfractaire réside dans l'utilisation de sels. Ces sels peuvent être des mélanges de sels, à base de chlore ou de fluor. Leurs principales propriétés[4] sont un bas point de fusion et une densité plus faible que celle du métal, associés à une bonne fluidité. Ils peuvent ainsi recouvrir le métal lorsqu'ils fondent et former un film de surface limitant le contact entre le métal et l'oxygène et protégeant de l'oxydation. Leurs autres fonctions sont variées : ils permettent d'enlever les inclusions métalliques ou réfractaires, d'éliminer l'hydrogène contenu dans le métal ou encore d'assécher l'écume, c'est-à-dire récupérer le métal de la couche d'oxydes de surface.

Le fluorure de sodium[4], par exemple, diminue la tension de surface entre le métal et le sel et entre le sel et l'oxyde ; l'aluminium réagit plus facilement et s'associe avec le sodium présent dans le bain. D'un autre côté, sa mouillabilité va être augmentée, ce qui favorise la séparation entre le métal et les oxydes (inclusions ou crasses de surface).

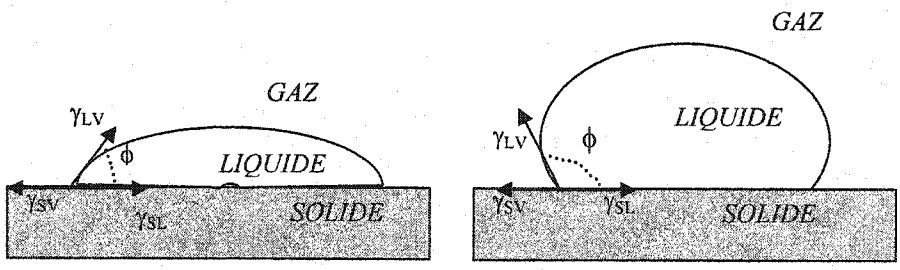
Des précautions sont à prendre sur la nature des sels utilisés en fonction de la composition du bain métallique. L'utilisation d'un fluorure de sodium dans un bain d'aluminium-magnésium est déconseillée pour éviter la contamination par le sodium[4]. Sa présence dans l'alliage favorise une oxydation massive du métal liquide et provoque une fragilisation à chaud du produit lors de la mise en forme.

Avant d'aborder le phénomène de corrosion du réfractaire, quelques notions doivent être définies plus précisément, notamment la pénétration.

1.2. Pénétration

Le terme de pénétration désigne le mécanisme physique[5] d'entrée d'un liquide dans un solide sans aucune interaction chimique lorsqu'il s'agit d'un liquide non réactif. En présence d'un liquide réactif, la pénétration est accompagnée d'une dissolution. Elle résulte des influences de plusieurs paramètres, dont la capillarité et la mouillabilité. La capillarité dépend de la taille des pores et de l'angle de mouillage. La mouillabilité dépend des tensions de surface du réfractaire, du métal liquide et de la phase gazeuse présente.

Deux cas sont à distinguer, liés à la nature du liquide : mouillant ou non mouillant. La mouillabilité se définit par la mesure de l'angle de mouillage ϕ du liquide sur le solide, comme le montre la Figure 1-3.



a) liquide mouillant **b) liquide non mouillant**

Figure 1-3 : Définition de l'angle de mouillage

Un liquide est considéré comme mouillant si l'angle de mouillage ϕ est inférieur à 90° et comme non mouillant si cet angle est supérieur à 90°.

Cet angle est lié aux énergies d'interface entre le solide (S), le liquide (L) et le gaz (V) selon l'équation de Young (Equation 1-1) :

$$\gamma_{LV} \cos\phi = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad \textbf{Équation 1-1}$$

Un matériau réfractaire contient un réseau de pores qui peuvent être assimilés à des capillaires dans lesquels le métal va pénétrer ou non.

Cette pénétration est liée à la différence de pression à l'interface liquide-gaz en fonction de l'angle de mouillage. Elle est déterminée par l'Equation 1-2, tirée de l'équation de Young (Equation 1-1) :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv}\cos\phi}{R}$$ **Équation 1-2**

Cette différence de pression est très sensible à la nature du liquide, mouillant ou non mouillant.

Dans le cas d'un liquide mouillant, la pénétration se fait spontanément ($\Delta P>0$) par succion du liquide. La profondeur de pénétration l du liquide dans le capillaire de rayon R est régie par la loi de capillarité[6], ou loi de Jurin, donnée par l'équation 1-3 :

$$l = \frac{2\gamma_{lv}\cos\phi}{\rho g R}$$ **Équation 1-3**

Cette loi est fonction de la gravité et de la mouillabilité (à travers l'angle ϕ).

Dans le cas d'un liquide non mouillant, l'angle de mouillage est supérieur à 90° et implique $\Delta P<0$: la pénétration ne se fera que sous une pression supplémentaire, imposée par exemple par une hauteur de métal dans le capillaire plus importante.

La pénétration dépend également de la température et du temps d'exposition. Des facteurs supplémentaires influencent la loi de capillarité :

- l'effet du changement de composition du métal après pénétration, dû à la réaction entre le réfractaire et le métal liquide et entraînant la formation de nouveaux produits, l'utilisation ou le rejet de certains éléments

- l'influence du gradient thermique sur le revêtement, provoquant un refroidissement non homogène

- l'augmentation de viscosité du métal due à la précipitation d'alumine solide

Enfin, un autre facteur important est la texture[5] du matériau, c'est-à-dire la quantité de pores, leur taille et le réseau interconnecté qu'ils forment. Elle détermine la perméabilité du matériau, c'est-à-dire son aptitude à être pénétré.

Dans le cas des alliages d'aluminium, un phénomène supplémentaire doit être pris en compte : l'oxydation. L'aluminium possédant une très forte affinité avec l'oxygène, une réaction d'oxydation de sa surface est quasi inévitable. Des films d'oxydes peuvent se former à la surface du métal liquide, modifiant l'angle de mouillage et la tension de surface[7,8]. L'étude des énergies d'interface entre les grains d'oxyde, l'atmosphère et le métal permet de prévoir la stabilité de cette couche et d'expliquer le phénomène de mouillabilité[9].

La stabilité aux joints de grains peut être illustrée par la Figure 1-4. Les valeurs des tensions de surface liquide/solide γ_{SL} (oxyde/métal), solide/vapeur γ_{SV} (oxyde/air) et l'énergie de joints de grains γ_B oxyde/oxyde déterminent la stabilité aux joints de grains de la couche d'oxyde. Sachant qu'un système tend toujours à minimiser son énergie, si le métal mouille l'oxyde, c'est-à-dire $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ (équation 1-1), et si $\gamma_B > 2\ \gamma_{SL}$, la configuration de joint de grain la plus stable n'est pas celle où deux grains d'oxyde sont en contact direct (Figure 1-4 a), mais celle dans laquelle les deux grains d'oxyde sont séparés par un canal d'aluminium (Figure 1-4 b) : il y a succion du métal entre les grains. La couche d'oxyde n'est pas protectrice et la pénétration est favorisée.

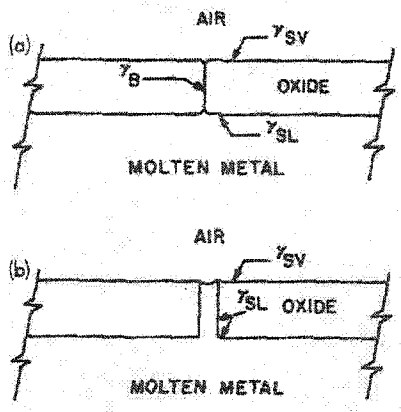


Figure 1-4 : Représentation schématique[9] des conditions de formation de couche d'oxyde non protectrice due à une instabilité du joint de grain. a) Configuration de joint de grain stable. b) Configuration de joint de grain instable.

La présence de certains éléments d'alliage dans l'aluminium, notamment le magnésium[7,8] ou le silicium, favorise le mouillage des oxydes par l'alliage d'aluminium en diminuant la tension de surface du liquide, l'énergie d'interface liquide/solide ou en provoquant des réactions entre le liquide et le solide, favorisant ainsi la corrosion.

Dans la suite de ce travail, l'intérêt est porté vers la corrosion du réfractaire par l'alliage, les interactions chimiques entre l'alliage liquide et le réfractaire, ainsi que vers l'oxydation du métal par l'atmosphère.

1.3. Corrosion par oxydoréduction

La corrosion du réfractaire se caractérise par un changement de microstructure[1]. Une zone « affectée » peut différer d'une zone « saine » par un changement de couleur mais les microstructures de la matrice et des agrégats restent les mêmes. Par opposition, la zone corrodée se présente sous la forme de deux réseaux interconnectés : un réseau formé par le métal pénétré dans les pores, enchevêtré dans un réseau constitué par le réfractaire. Cette microstructure typique de corrosion est le résultat d'une réaction entre le réfractaire et l'aluminium. La photographie de la Figure 1-5 montre bien la différence

entre une microstructure corrodée et une microstructure non corrodée, observées au microscope optique à un grossissement de 500X.

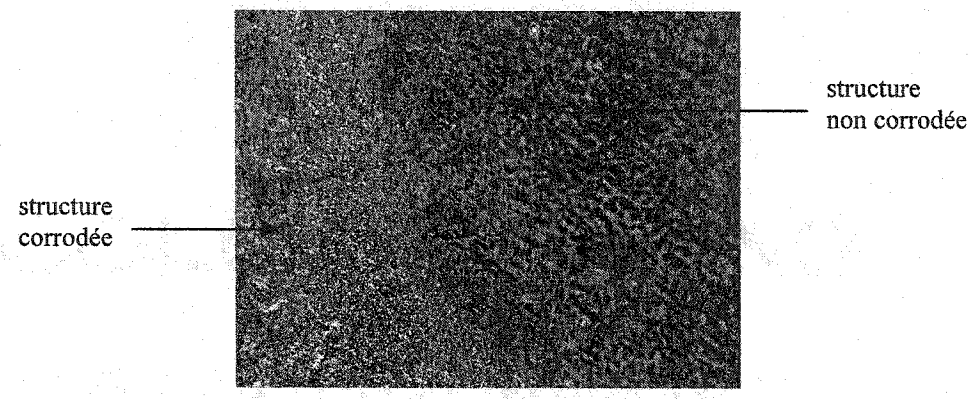


Figure 1-5 : Photographie optique d'une microstructure de corrosion

1.3.1. Réactions de corrosion

L'aluminium fait preuve d'une très forte affinité avec l'oxygène et forme de l'alumine Al_2O_3. En présence d'un réfractaire, l'aluminium réagit avec l'oxygène contenu dans certains de ses oxydes et les réduit. Cette réaction, avancée par Brondyke[10] en 1953 et toujours valide actuellement, est extrêmement rapide, notamment avec la silice, et donne le résultat suivant :

$$3\ SiO_2\ (\text{Réfr.}) + 4\ Al\ (\text{Liq.}) \rightarrow 2\ Al_2O_3\ (\text{Sol.}) + 3\ Si\ (\text{Liq.}) \qquad \textbf{Réaction 1-1}$$

$$3\ [3Al_2O_3.2SiO_2]\ (\text{Réfr.}) + 8\ Al\ (\text{Liq.}) \rightarrow 13\ Al_2O_3\ (\text{Sol.}) + 6\ Si\ (\text{Liq.}) \qquad \textbf{Réaction 1-2}$$

La cinétique de réduction de la silice libre, quartz ou cristobalite, par l'aluminium (réaction 1-1) est très rapide, celle impliquant la mullite (réaction 1-2) l'est moins, mais n'est toutefois pas négligeable. Dans les deux cas, de l'alumine solide, également appelée corindon, se forme ainsi que du silicium solide qui se dissout dans le

bain métallique. Le corindon a un volume inférieur à celui de la silice initiale ce qui permet une infiltration du métal à l'intérieur du réfractaire et une réaction poursuivie en profondeur[11].

De nombreux paramètres liés aux caractéristiques du réfractaire ou à celles de l'aluminium influencent ces réactions de corrosion et peuvent favoriser l'attaque du matériau par l'alliage. De plus, le réfractaire étant très hétérogène, une nette différence de comportement apparaît entre la matrice et les agrégats.

1.3.2. Composition chimique du réfractaire

Ayant connaissance de la réaction de réduction de la silice par l'aluminium, le réflexe logique est de penser qu'une diminution de la quantité de silice contenue dans le réfractaire au profit d'une teneur élevée en alumine permettrait d'améliorer la résistance à la corrosion du matériau ; avec peu ou pas de silice, l'attaque de l'aluminium serait faible ou inexistante. De plus, Richard et Emery[12] ont observé que la teneur en alumine influence l'aspect du corindon formé. Si la teneur en alumine est élevée, le corindon est dur et compact, facile à enlever et la brique garde son volume. Si la teneur en alumine est faible, la brique gonfle, se fissure et s'écaille.

Cependant, des échantillons contenant plus de 90%poids d'alumine ont été corrodés lors d'expériences menées par Afshar, Allaire[1] et Richard, Emery[12]. La teneur en alumine d'un réfractaire, même si elle améliore la résistance à la corrosion, n'est donc pas le facteur dominant. La présence d'autres oxydes, contenant éventuellement des alcalins[1], joue un rôle dans la résistance à la corrosion. Une comparaison du comportement à la corrosion d'une quinzaine de matériaux à différentes teneurs en oxydes et alcalins dégage une conclusion générale : sile rapport des quantités d'oxydes réductibles (SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3) sur la quantité d'alumine, d'une part, et le contenu en alcalins du réfractaire, d'autre part, sont tous les deux inférieurs à 0,3, le réfractaire présente une bonne résistance à la corrosion. Si ces deux valeurs sont supérieures à 0,5, les agrégats puis la matrice se corrodent. La raison d'un effet néfaste de la présence

d'alcalins sur la résistance à la corrosion serait la formation de phases liquides à des températures plus basses que celles d'utilisation[13].

1.3.3. Microstructure du réfractaire

À composition chimique équivalente, c'est-à-dire pour des teneurs en alumine et silice identiques, la nature des oxydes (mullite, sillimanite, corindon, silice libre) pourraient influencer la résistance à la corrosion. Richard et Emery[12] ont analysé des échantillons sains et corrodés d'un même matériau en vue de comparer les phases présentes. Ils montrent que toutes les phases contenant de la silice ont disparu. Qu'il s'agisse de silice libre, de mullite ou de sillimanite, la réduction de la silice par l'aluminium a lieu. La nature des phases n'est donc pas le seul facteur.

La densification du réfractaire lors de sa cuisson pourrait jouer un rôle sur la cinétique de corrosion. Des expériences de Afshar et Allaire[1] ont montré qu'un matériau plus homogène et contenant moins de gros pores et plus de petits pores présente une cinétique de corrosion plus lente qu'un matériau hétérogène et contenant plus de gros pores.

Selon Afshar et Allaire[1], la nature et la taille des agrégats interviennent également dans la résistance à la corrosion du réfractaire par le fait qu'ils ne possèdent pas les mêmes caractéristiques que la matrice. Dans le cas où les agrégats seraient corrodés avant la matrice, les produits de corrosion formés pourraient modifier localement la composition du métal pénétré, le rendant plus agressif envers la matrice.

1.3.4. Présence d'agents anti-mouillants

Les agents anti-mouillants sont des additifs dont le rôle est de diminuer la mouillabilité et/ou la réactivité du réfractaire en contact avec l'aluminium liquide. Les plus utilisés sont le sulfate de baryum ($BaSO_4$), les fluorures de calcium (CaF_2) ou d'aluminium (AlF_3) dont les effets sont étudiés par Afshar et Allaire[14], ainsi que des oxydes de terres rares (CeO_2, La_2O_3), étudiés par O'Brien *et al.*[15]. Ils sont ajoutés dans le

réfractaire sous forme de particules fines et réagiraient avec les particules fines de la matrice lors de la cuisson du matériau pour former de nouveaux composés. Ils protègeraient ainsi la matrice mais n'auraient aucun effet sur les agrégats, qui eux, ne subissent généralement aucune transformation de phases[14]. Dans le réfractaire, les agrégats peuvent être les éléments faibles, les plus sensibles à la corrosion. S'ils se trouvent en contact direct avec l'aluminium, ils peuvent se corroder d'abord, et transmettre ensuite la corrosion à la matrice environnante.

Le mécanisme d'action de ces additifs n'est pas réellement connu mais des expériences effectuées par Afshar et Allaire[14] ont permis d'en observer les effets. Le sulfate de baryum réagirait avec les particules fines d'alumine et de silice lors de la cuisson et formerait ainsi de la mullite et de l'hexa-celsian ou du celsian (silicates d'aluminium et de baryum). La formation de ces produits contenant de la silice diminuerait la teneur en silice libre du matériau et améliorerait ainsi sa résistance à la corrosion. Les fluorures de calcium et d'aluminium favoriseraient la formation de mullite pendant la cuisson à haute température.

Cependant, la température de cuisson n'est pas sans avoir d'effet néfaste sur l'efficacité de ces agents anti-mouillants.

1.3.5. Température de cuisson

La cuisson d'un matériau réfractaire est une étape cruciale puisqu'elle lui permet d'acquérir bon nombre de ses propriétés thermomécaniques et thermochimiques. À haute température a lieu le phénomène de frittage. Il s'agit d'une densification du matériau par réaction entre les particules fines de la matrice, conduisant à un retrait de volume et, en général, une diminution de la porosité ouverte. Il s'est néanmoins avéré, lors d'expériences de corrosion de Afshar *et al.*[16], qu'une cuisson à une température supérieure à 1050°C diminuait la résistance à la corrosion des matériaux. Certains agents anti-mouillants perdraient leur efficacité à haute température (1200°C)[2].

1.3.6. Influence de l'oxygène et de la température de test

D'après Afshar *et al.*[16], l'oxygène pourrait avoir une influence sur la corrosion des réfractaires par l'aluminium liquide, même dans la zone du fond des fours de traitement où il n'y a pas de contact direct avec l'atmosphère. L'oxygène gazeux diffuserait dans le réseau de porosités ouvertes du réfractaire, à partir de la surface et jusqu'à l'interface avec le métal. La pression partielle de l'oxygène dans les pores influencerait l'épaisseur et la densité de la couche d'oxyde formée à l'interface réfractaire/métal liquide. Pour une pression partielle très élevée, la couche ne serait plus protectrice et n'empêcherait pas la pénétration de l'alliage dans les pores du réfractaire, ce qui favoriserait la corrosion.

Une augmentation de la température de test accélère la réaction de réduction de la silice et, en augmentant la fluidité de l'alliage, facilite la pénétration.

En plus de ces paramètres liés au réfractaire ou à l'expérimentation, des facteurs dépendants de l'alliage d'aluminium entrent en jeu.

1.3.7. Influence des éléments d'alliage

1.3.7.1. Magnésium

Les alliages d'aluminium contenant du magnésium sont fréquemment utilisés dans l'industrie et leur influence sur les réfractaires est étudiée depuis de nombreuses années. Drouzy et Richard[17], en 1974, ont observé un effet inhibiteur de corrosion du magnésium pour de faibles teneurs (0,03% - 0,05%), disparaissant à des concentrations plus importantes ou en présence de zinc.

Cependant, les recherches de Afshar et Allaire[18] montrent une corrosion plus prononcée en présence de magnésium. Dans le cas d'aluminium pur, la couche d'oxyde qui se forme est compacte et continue, assez mince ; elle protège le réfractaire de la corrosion. La présence de magnésium dans l'alliage diminue l'énergie de surface oxyde/métal liquide de telle sorte que les joints de grains oxyde/oxyde deviennent

instables (section 1.2. p.7) ; le métal pénètre alors continuellement dans le réfractaire, la couche d'oxyde n'est plus protectrice et la corrosion n'est pas stoppée.

Le mécanisme est décrit plus précisément par C. Allaire[19] comme étant une croissance interne de corindon, représentée sur le schéma de la Figure 1-6.

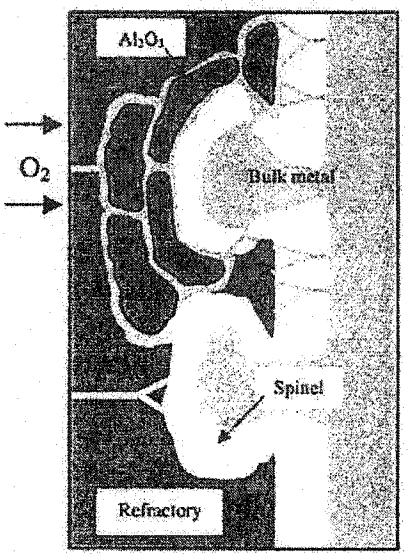


Figure 1-6 : Représentation schématique de la croissance interne de corindon par oxydoréduction[19]

La présence de magnésium dans l'alliage liquide permet la formation d'une couche de spinelle $MgAl_2O_4$ suivant la réaction 1-3 :

$$Mg\ (Liq.) + 2\ Al\ (Liq.) + 2\ SiO_2\ (Réfr.) \rightarrow MgAl_2O_4\ (Sol.) + 2\ Si\ (Liq.) \qquad \textbf{Réaction 1-3}$$

Cette réaction s'accompagne d'une diminution de volume qui crée des microcanaux dans cette couche de spinelle et favorise la pénétration de l'alliage. Pendant la pénétration, la concentration en magnésium du métal liquide diminue jusqu'à une concentration limite d'équilibre entre le liquide, le spinelle et la magnésie ; l'alliage est alors agressif envers le réfractaire et le corrode par réduction de la mullite selon la réaction 1-2. Le retrait volumique qui en découle favorise encore la pénétration du

métal, de même que le rejet de silicium solide (diminution de la viscosité de l'alliage liquide) et le réfractaire se transforme peu à peu en composite Al_2O_3/Al.

L'effet induit par le magnésium reste néanmoins difficile à reproduire exactement, les résultats des tests de corrosion ne présentant pas toujours une corrosion accentuée en présence de magnésium, selon les matériaux réfractaires utilisés.

1.3.7.2. Silicium

Le silicium est souvent présent dans les alliages d'aluminium pour son effet bénéfique sur la coulabilité. Il provoque en effet une diminution de la viscosité du métal liquide, facilitant la coulée des alliages. Ainsi, si le réfractaire est déjà sensible à la pénétration, celle-ci s'en trouve favorisée sous l'effet du silicium.

Des analyses de Afshar et Allaire[18] effectuées sur des échantillons corrodés montrent que la teneur en silicium est assez importante dans les canaux de métal du produit de réaction ; le silicium rejeté par la réduction de la silice ne diffuse pas instantanément dans le bain métallique mais reste concentré au front de pénétration et modifie localement la composition de l'alliage liquide, pouvant augmenter son agressivité.

D'un autre côté, pour confirmer ou infirmer cet effet néfaste du silicium, Afshar et Allaire[18] ont expérimenté des alliages d'Al-5%poids Mg contenant de 1 à 25%poids de silicium. Les résultats observés pour n'importe laquelle de ces teneurs ne diffèrent pas de ceux ne mettant en jeu que du magnésium. Il en ressort que l'ajout de silicium dans l'alliage ne reproduirait pas les conditions réelles de corrosion impliquées par les changements chimiques et physiques du matériau réfractaire.

1.3.7.3. Zinc

Le zinc est souvent utilisé lui aussi dans les alliages d'aluminium, mais rarement seul. Le meilleur exemple en est l'alliage 7075, contenant 5,5 %poids Zn, 2,5 %poids Mg, 1,6 %poids Cu et quelques autres impuretés. Depuis les années 1970, le zinc est

réputé pour avoir un effet néfaste sur la corrosion des réfractaires[17] ; l'ajout de zinc, même en très faible quantité, augmente considérablement la réactivité de l'alliage vis-à-vis du matériau. L'ajout de magnésium provoque un effet bénéfique pour des teneurs moyennes en zinc, qui disparaît pour des teneurs plus élevées. Le diagramme de la Figure 1-7 montre les domaines de réactivité avec un béton alumineux et d'oxydation à l'air des alliages d'aluminium en fonction de leur contenu en magnésium et en zinc.

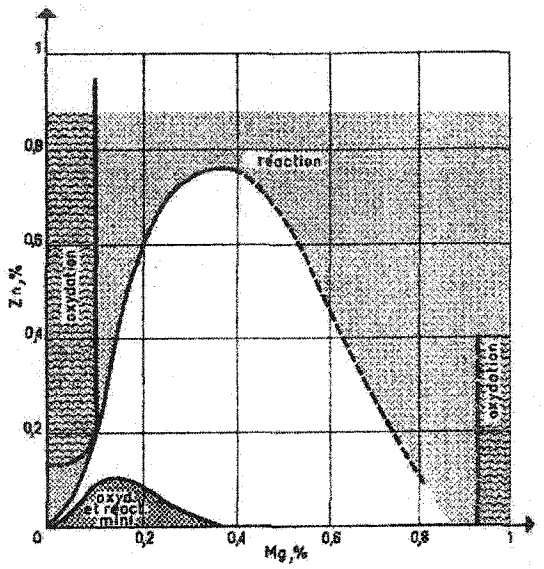


Figure 1-7 : Diagramme des domaines d'oxydation et de réaction d'alliages Al-Mg-Zn

Pour des teneurs en zinc inférieures à 0,1, un faible ajout de magnésium peut contrer l'effet nocif du zinc. Pour des teneurs plus élevées en zinc, la réaction sera forte. Ce diagramme met en évidence que tout alliage oxydable est réactif, mais qu'un alliage peu oxydable s'avère parfois lui aussi très réactif.

1.3.8. Influence des sels

L'utilisation de sels est primordiale pour limiter l'oxydation de l'alliage ou pour en retirer des impuretés, mais certains sels sont nocifs pour l'alliage ou le réfractaire, d'un point de vue de la corrosion. Richard et Emery[12] ont trouvé que le fluorure de

sodium par exemple est agressif envers le réfractaire : le fluor a un pouvoir de dissolution de la silice et de l'alumine tandis que le sodium provoque une baisse de la réfractarité du matériau.

L'effet de ces sels sur l'oxydation sera vu ultérieurement mais un compromis doit constamment être trouvé pour ménager à la fois l'oxydation et la corrosion.

Ce phénomène de corrosion par oxydoréduction mène à une détérioration du réfractaire à la suite d'un contact direct entre le métal liquide et le matériau. Une autre source de dégradation passe par la formation d'oxydes à la surface du bain métallique, qui rentrent en contact avec le réfractaire et l'attaquent. Ce deuxième processus est expliqué dans la partie suivante.

1.4. Oxydation directe du métal

1.4.1. Réaction d'oxydation

Ce mécanisme peut être décrit très simplement par la réaction d'oxydation de l'aluminium suivante :

$$4\ Al\ (Liq.) + 3\ O_2\ (air) \rightarrow 2\ Al_2O_3\ (Sol.)$$ **Réaction 1-4**

L'aluminium du bain réagit directement avec l'oxygène de l'air, à l'interface métal/atmosphère, ou alors, une fois pénétré, il réagit avec l'oxygène infiltré lui aussi dans les porosités ouvertes. Cette réaction se produit essentiellement dans les zones de contact réfractaire-atmosphère-métal liquide, zones ① et ② des fours, par référence à la Figure 1-1. Le volume occupé par le corindon est nettement supérieur à celui de l'aluminium liquide et la formation de corindon entraîne un gonflement du matériau et sa fissuration, permettant une pénétration accrue du métal liquide et une oxydation continue. Lorsque le bain est un aluminium relativement pur, l'oxydation est ralentie car la couche d'oxyde qui se forme à la surface est protectrice et empêche le contact

métal/oxygène. En présence d'éléments d'alliage comme le magnésium ou le zinc, elle n'est plus protectrice et l'oxydation peut devenir catastrophique.

1.4.2. Influence du magnésium

Le mécanisme engendré par la présence de magnésium devient beaucoup plus complexe et n'est pas encore complètement maîtrisé.

Drouzy et Richard[17] sont parmi les premiers à effectuer quelques commentaires quant à l'effet du magnésium sur la réaction d'oxydation. Leurs expériences utilisent des alliages contenant de 0,005 à 20 %poids de magnésium. Ils constatent que la réaction a tendance à s'arrêter lorsque tout le magnésium est oxydé en magnésie MgO ou en spinelle $MgAl_2O_4$. La vitesse d'oxydation est beaucoup plus rapide qu'avec l'aluminium pur pendant l'élimination du magnésium mais est pratiquement nulle ensuite. Ils en déduisent ainsi un effet inhibiteur d'oxydation du magnésium pour des teneurs inférieures à 0,03%. Richard et Emery[12] confirment l'effet inhibiteur du magnésium pour d'autres concentrations ; si le magnésium est en quantité inférieure à 0,25 %, l'oxydation se produit, s'il est supérieur à 0,25 %, l'oxydation ne se fait pas. Ils avancent pour cela l'hypothèse d'une imperméabilisation de la couche d'oxyde par formation de magnésie ou de spinelle.

Plus tard, Silva et Talbot[20] observent et rapportent deux comportements d'oxydation. Le premier consiste en une oxydation diminuant progressivement au cours du temps, correspondant à la formation d'une couche d'oxydes cohérente et protectrice. Le deuxième est une oxydation faible au départ mais s'accélérant rapidement après un temps d'incubation ; ceci serait caractéristique d'une couche d'oxydes initialement cohérente et protectrice qui subirait des changements structuraux lui faisant perdre sa cohérence et menant à sa rupture. Il s'avère que les alliages contenant moins de 3 % de magnésium suivent le premier comportement tandis que ceux contenant plus de 5 % de magnésium répondent au deuxième.

Selon Afshar et Allaire[18], la présence de magnésium dans un alliage d'aluminium, à une concentration de 5%poids, provoque la formation d'une couche non protectrice, ce qui confirmerait les observations de Silva et Talbot[20].

Toutes ces expériences ne permettent pas de comprendre clairement l'effet du magnésium mais elles semblent aller dans le même sens et confirmer une influence différente du magnésium selon sa concentration dans l'alliage. Cette complexité de l'interprétation n'empêche pas l'utilisation du mécanisme d'un point de vue pratique.

Lanxide Corporation utilise actuellement cette réaction d'oxydation en présence de magnésium et a mis au point une méthode brevetée de formation des composites alumine/aluminium[9,21,22,23,24,25], portant le nom de formation Lanxide™.

1.4.2.1. Mécanisme d'oxydation

Ce mécanisme consiste en une oxydation directe du métal fondu par un gaz, l'oxygène, pour produire un composé céramique solide (procédé DIMOX™, DIrect Metal OXidation). Antolin et Nagelberg[21] le décomposent en quatre étapes.

La surface de l'alliage fondu commence par s'oxyder rapidement vers 850°C - 900°C, pendant la montée en température, pour former une couche « duplex » ou double, irrégulière, composée de spinelle $MgAl_2O_4$ et de métal, recouverte de magnésie MgO. La deuxième étape correspond à une oxydation beaucoup plus lente et un épaississement de la couche spinelle/magnésie. Puis, la surface subit un changement de morphologie et prend une structure en couches MgO/métal/$MgAl_2O_4$. Enfin, des nodules de composites germent à la surface de l'oxyde et coalescent en formant une couche continue de spinelle $MgAl_2O_4$ près de l'alliage et d'alumine Al_2O_3 près de l'interface avec l'atmosphère. Ils en donnent une description plus précise dans la deuxième partie de leur article[22]. Le schéma de la Figure 1-8 résume les étapes du mécanisme qu'ils proposent pour l'oxydation.

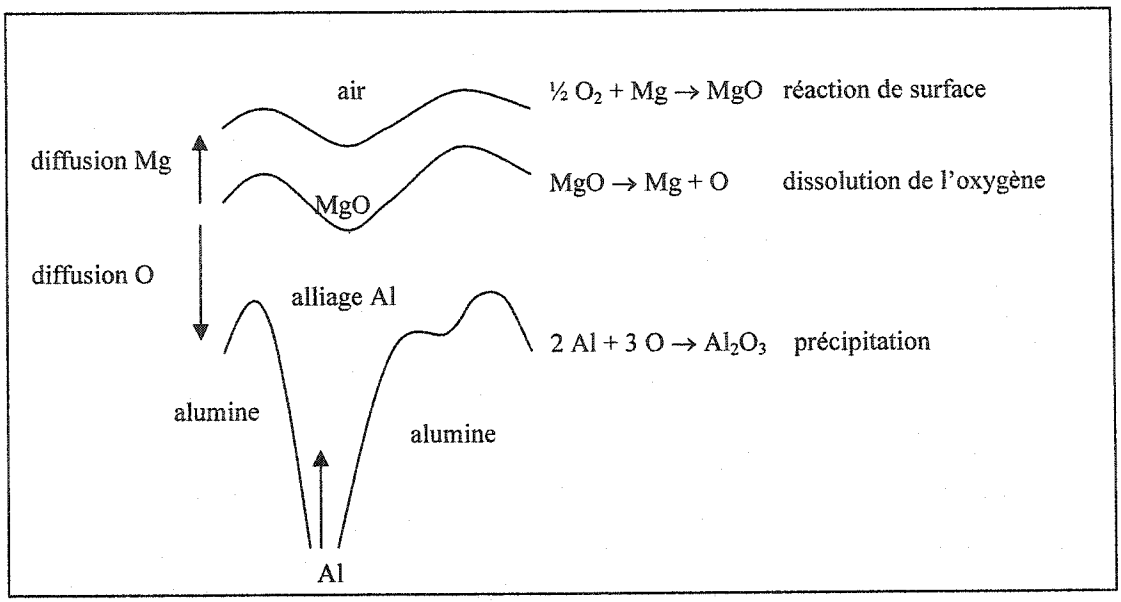


Figure 1-8 : Description schématique de la proposition de mécanisme d'oxydation (Lanxide™)

L'équipe de chercheurs de Lanxide Corporation explique la formation du composite d'alumine/métal par un procédé de dissolution-précipitation[22]. Les principales étapes sont :

① - la diffusion de l'oxygène de l'atmosphère à travers la couche externe de magnésie MgO. Ce déplacement se fait par réaction de l'oxygène avec du magnésium issu de la décomposition de la couche de magnésie à l'interface MgO/métal et qui a diffusé à travers la couche de magnésie.

② - L'oxygène produit par la dissociation de la magnésie à l'interface magnésie/métal se dissout dans l'alliage d'aluminium liquide, diffuse dans cette couche de métal et réagit avec l'aluminium à l'interface aluminium/alumine. Il continue ainsi la progression du réseau d'alumine.

③ - L'apport en aluminium liquide au front de réaction se fait par succion du métal liquide à travers les microcanaux interconnectés d'alumine.

Cette explication est reprise par Salas *et al.*[26]. Ils différencient deux sortes de spinelle. Pendant l'oxydation initiale rapide, le spinelle formé serait poreux et infiltré par

des microcanaux de métal. Sa formation se terminerait par la formation d'un spinelle dense qui « boucherait » les microcanaux créés par le spinelle poreux. Il proviendrait de la réaction directe du métal avec l'atmosphère favorisée par l'amincissement et la fissuration de la couche externe de magnésie.

1.4.2.2. Cinétique d'oxydation

Les expériences d'oxydation sont généralement des mesures thermogravimétriques, enregistrant les variations de masse et de cinétique d'oxydation. Des courbes de cinétique typiques du phénomène d'oxydation ont été obtenues, comme le montre la Figure 1-9 de Salas *et al.*[26] et des tentatives de mise en relation des différentes étapes avec le mécanisme ont été faites.

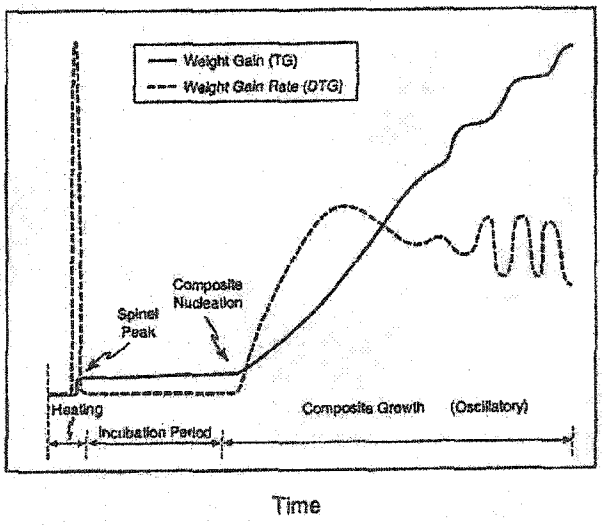


Figure 1-9 : Courbes schématiques de gain de masse et de cinétique d'oxydation d'un alliage binaire Al-Mg dans l'intervalle de température 1050-1250°C[26]

Le premier pic dans la vitesse d'oxydation, correspondant à une faible augmentation de masse se produisant pendant le chauffage, est dû à la formation du spinelle, d'après Antolin[21]. Ce pic est suivi d'une période d'incubation, plus ou moins longue, puis d'une oxydation rapide et importante. L'oxydation massive commence par la

formation de nodules de composites d'alumine à la surface des couches d'oxydes et ne s'arrête que lorsque tout le métal est consommé ou si la température du procédé n'est pas maintenue.

Nagelberg *et al.*[22] s'intéressent au modèle de cinétique d'oxydation d'un point de vue quantitatif. Ils étudient et caractérisent les cinétiques d'oxydation de chacune des étapes du mécanisme qu'ils proposent (mécanisme décrit dans la partie 1.4.2.1. p.21). Ils parviennent par leurs expériences à vérifier leur modèle ; la vitesse d'oxydation varierait en fonction de la température de réaction et de la pression partielle d'oxygène. L'équation 1-4 donne la cinétique d'oxydation V_{oxy} obtenue en fonction de ces deux paramètres :

$$V_{oxy} = 3,6\times10^{8} P_{O_2}^{1/4} \exp\left[\frac{-370kJ/mol}{RT}\right] \qquad \text{(en g/cm}^2\text{.s)} \qquad \textbf{Équation 1-4}$$

La vitesse d'oxydation augmenterait avec la pression partielle d'oxygène et la température.

1.4.2.3. Temps d'incubation

La période d'incubation se situe entre la fin du pic de spinelle et le début de l'oxydation massive et correspond à une vitesse d'oxydation très faible, quasiment nulle. Le mécanisme se produisant durant la période d'incubation n'est pas réellement connu.

Les expériences de Xiao et Derby[27] montrent que l'augmentation de température, de même qu'un état de surface irrégulier, diminuent le temps d'incubation.

Salas *et al.*[26] proposent une explication à cette période d'incubation : elle correspondrait au temps nécessaire pour que des microcanaux se forment à travers la couche de spinelle dense et permettent au métal d'atteindre l'interface $MgAl_2O_4$/MgO et de réagir avec MgO pour former l'alumine.

D'après les observations de Antolin *et al.*[21], la fin de la période d'incubation se caractérise par la formation d'un front d'oxydation ; des nodules de composites

alumine/aluminium se forment et progressent ; c'est l'oxydation massive. Cette nucléation de nodules pourrait être provoquée par un défaut ou une fissure de la double couche magnésie/spinelle.

1.4.2.4. Microstructure du produit d'oxydation

Le produit d'oxydation formé lors des expériences de Salas *et al.*[26,28] présente une microstructure en bandes dans lesquelles se retrouvent les différentes phases décrites dans le mécanisme d'oxydation. Cette microstructure est montrée sur la Figure 1-10.

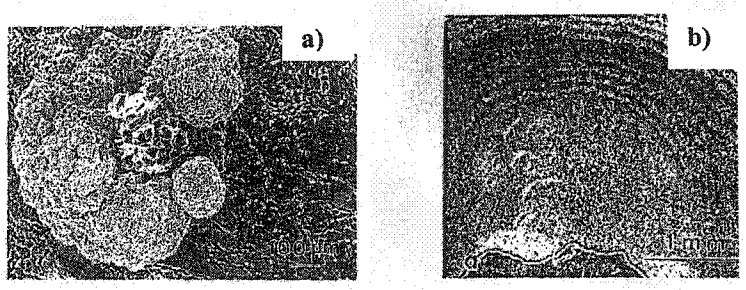


Figure 1-10 : a) Aspect externe du corindon (champignons)[26] et b) Microstructure en bandes[28]

La surface en contact direct avec l'atmosphère est recouverte d'une fine couche de magnésie (≈ 1 µm dans les observations de Salas *et al.*[26]). Juste en dessous se situe une couche de spinelle dense qui recouvre le corindon. Le corindon représente la couche la plus importante et est constitué de bandes de largeurs différentes, contenant plus ou moins de métal infiltré. Ces bandes correspondraient au corindon formé par décomposition de la magnésie ou du spinelle. Les bandes les plus étroites seraient celles formées à plus faible vitesse et semblent moins pénétrées par le métal ; elles proviendraient de la réaction avec le spinelle. Les bandes plus larges présentent plus de microcanaux infiltrés par le métal : elles résulteraient de la dégradation de la magnésie. Ces bandes de corindon prennent appui sur une couche de spinelle poreux, contenant de nombreux canaux de métal et constituant l'interface avec l'alliage métallique. Les

couches supérieures de magnésie et de spinelle ne sont pas toujours observées à cause de leur finesse.

Cependant, lors de ces expériences, le contrôle de la pression d'oxygène est plutôt difficile à réaliser et même la température peut varier rapidement sans contrôle. La variation des épaisseurs des bandes d'alumine pourrait être influencée également par la pression partielle d'oxygène comme le suggèrent Nagelberg *et al*[22].

L'élément principal de ce produit d'oxydation est le corindon. Une observation à plus petite échelle permet de distinguer un réseau de corindon en trois dimensions dont les microcanaux sont infiltrés de métal formant ainsi deux réseaux enchevêtrés. Ce produit peut être défini comme un composite alumine/aluminium ou composite à matrice céramique.

L'aspect de ce composite varie en fonction de la nature de l'atmosphère, selon Afshar *et al.*[16]. Sous air, la couche d'oxyde est poreuse, volumineuse et imprégnée de métal tandis que sous azote, elle est fine et dense. Mais en aucun cas l'azote ne permet d'inhiber l'oxydation. Selon Drouzy et Richard[17], la présence de fluor dans l'atmosphère du four réduirait l'oxydabilité des alliages d'aluminium ; la formation d'une couche de poudre blanche à la surface empêcherait le corindonage.

La température à laquelle se fait l'oxydation influence également la microstructure du composite. Selon les expériences de Breval *et al.*[25], pour une température plus basse, la microstructure obtenue est plus grossière, contient plus de métal et cette phase métallique possède plus d'interconnections qu'un composite formé à température plus élevée.

Cette structure particulière de composite lui confère de bonnes propriétés grâce à l'alliance entre céramique et métal. Il peut être utilisé dans des applications à hautes températures et montre une bonne dureté, une rigidité élevée, une faible densité et de bonnes résistances à la corrosion, à l'oxydation et à l'usure. Le principal défaut est sa fragilité, rendant le matériau sensible aux chocs mécaniques et thermiques.

1.4.3. Influence du silicium et de dopants contenant du silicium

Une remarque doit être faite quant à l'ajout d'éléments ou de dopants. Il peut s'agir de dopants internes ou externes. Si l'élément est soluble, il est ajouté directement dans l'alliage, ce sont les éléments d'alliage ou dopants internes. Sinon, le dopant peut être ajouté à la surface du métal, sous forme de poudre d'oxydes ; il s'agit alors d'un dopant externe. L'effet qui en résulte est différent.

L'influence du silicium sur l'oxydation est controversée. Newkirk *et al.*[9] affirment que la présence de magnésium seul dans l'aluminium ne peut pas initier l'oxydation et qu'il est nécessaire d'avoir également du silicium ou un autre élément. Salas *et al.*[26,28] montrent, eux, que l'oxydation est possible en présence de magnésium uniquement, et sans perturbation de la surface au cours de l'expérience. Ils reconnaissent cependant que les résultats sont moins reproductibles qu'avec le silicium.

La présence de contaminants tels que des éléments provenant du creuset n'est pas étudiée dans leurs expériences et pourrait jouer le rôle du deuxième élément favorisant l'oxydation, rejoignant la théorie de Newkirk *et al*[9].

Des expériences effectuées avec des alliages Al-3 %poids Mg et Al-3 %poids Mg-3 %poids Si donnent des résultats identiques quant au produit d'oxydation et à sa microstructure ; seule la cinétique est modifiée, la période d'incubation étant considérablement diminuée dans le second cas.

La présence d'un dopant externe SiO_2 est reconnue pour jouer également un rôle de catalyseur sur la réaction d'oxydation et en diminuer le temps d'incubation[26,29].

Park et Kim[29] confirment ces deux observations en testant un dopage interne par addition de silicium en tant qu'élément d'alliage et un dopage externe en ajoutant de la poudre de silice à la surface de l'alliage. Dans les deux cas, la période d'incubation s'en trouve diminuée et le dopage externe s'avère plus efficace que le dopage interne.

1.4.4. Influence du zinc et de dopants contenant du zinc

Le zinc fait partie des éléments qui augmentent la réactivité des alliages d'aluminium ainsi que leur oxydabilité[17], même pour de faibles teneurs (0,05 – 0,1%), et une augmentation de sa concentration ne rend pas les réactions plus intenses. Drouzy et Richard[17] ont mis au point un diagramme d'oxydation des alliages d'aluminium en fonction de leurs teneurs en magnésium et en zinc, montré par la Figure 1-11.

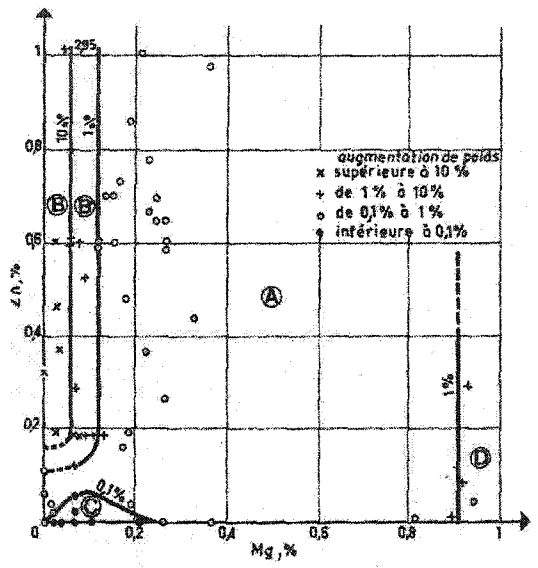


Figure 1-11 : Diagramme d'oxydation des alliages d'aluminium

Quatre zones se distinguent :

- une zone d'oxydation normale (A), majeure partie du diagramme, où l'échantillon se recouvre d'une fine couche d'oxyde (0,1 à 1 % de son poids)

- une zone d'oxydation anormale (B et B'), dans laquelle l'augmentation de masse peut atteindre 80%

- une zone d'oxydation faible (C) pour de faibles teneurs en zinc et en magnésium ; le magnésium joue un rôle inhibiteur d'oxydation

- une zone de forte oxydation pour des teneurs en magnésium supérieures ou égales à 1%, lorsqu'il ne joue plus son rôle protecteur

Ce diagramme est à mettre en relation avec celui de la Figure 1-7 qui rassemble les comportements de réaction et d'oxydation. Il permet d'éviter l'utilisation de certaines concentrations de magnésium et de zinc qui risqueraient d'endommager gravement le revêtement réfractaire.

Une étude de Hanabe *et al.*[30] s'intéresse à l'oxydation d'alliages Al-Zn. L'observation du produit d'oxydation montre la présence d'une couche externe d'oxyde de zinc ZnO, pouvant contenir du spinelle $ZnAl_2O_4$, recouvrant le corps du composite d'alumine-aluminium. La présence d'une quantité suffisante de magnésium peut entraîner la formation de magnésie MgO dans la couche externe, en contact avec l'atmosphère.

L'influence du zinc comme dopant externe provoque des avis contraires. Selon Sindel *et al.*[31], la présence de zinc ne suffit pas à provoquer une oxydation et il est nécessaire d'avoir du magnésium, même en très faible quantité. Shamsudin et Hand[32,33] obtiennent une oxydation en utilisant des dopants contenant du zinc (ZnO et spinelle $ZnAl_2O_4$). La structure du produit de réaction ne varie que par sa composition et non par sa structure : la couche externe est du ZnO et non du MgO, le spinelle est un spinelle de zinc et aluminium.

D'autres éléments d'alliage peuvent encore se trouver dans l'aluminium pour lui donner de meilleures propriétés mécaniques lors de son utilisation ; quelques-uns ont été testés dans des situations d'oxydation.

1.4.5. Influence d'autres éléments d'alliage

Des expériences de Thiele[34]et de Drouzy *et al.*[35] mettent en jeu certains éléments d'alliage comme le fer, le cuivre, le plomb, le béryllium, le calcium et le sodium. Il apparaît que le fer, le cuivre et le plomb n'ont pas ou peu d'effet sur l'oxydation tandis

que le béryllium la ralentit[17] ; un ajout de 0,005% diminue en moyenne l'oxydabilité par 10. Le sodium et le calcium, par contre, l'accélèrent considérablement.

Newkirk *et al.*[9] montrent que le germanium, l'étain et le plomb, combinés au magnésium dans un alliage d'aluminium tendent à promouvoir l'oxydation.

Cependant, une étude de Nagelberg[23] de l'oxydation d'un alliage complexe contenant du silicium, du zinc, du cuivre, du fer et du magnésium montre que, si la cinétique est modifiée, la microstructure du produit est quasiment identique à celle obtenue par oxydation d'un alliage Al-Mg-Si ; la taille et l'espacement entre les microcanaux de métal est plus faible dans le cas de l'alliage complexe, à cause de la présence de métaux de transition comme le fer et le cuivre. De plus, pour l'alliage complexe, la couche externe d'oxyde n'est pas de la magnésie MgO mais de l'oxyde de zinc ZnO.

1.4.6. Influence des sels

De nombreux sels ont pour mission première d'éviter ou de minimiser l'oxydation des alliages en formant une couche protectrice à la surface, éliminant le contact entre l'alliage et l'atmosphère. L'utilisation d'un sel de couverte de composition 10% $MgCl_2$ avec de la cryolithe limite l'oxydation ; les oxydes formés, même s'ils attaquent le réfractaire, ne sont pas adhérents et peuvent être facilement enlevés.

La présence de traces de fluor dans l'atmosphère du four diminue l'oxydabilité des alliages d'aluminium[17] ; il n'y a plus de formation de corindon mais le métal se recouvre d'une poudre blanche. Ainsi, la présence d'un fluorure solide ayant une certaine volatilité suffit à protéger de l'oxydation.

Des expériences effectuées par Perron et Allaire[36] montrent l'effet de la cryolithe sur l'oxydation des alliages. La cryolithe diminuerait la cinétique de formation du corindon, la quantité de corindon formé et modifierait l'aspect du produit d'oxydation. Sans cryolithe, le corindon se présente sous forme de larges « balles », de surface assez

régulière et plane. En présence de cryolithe, il se présente sous forme de « champignons » ou « de choux-fleurs », avec une surface plus irrégulière.

Le but de ce travail est maintenant de poursuivre les recherches sur les influences de ces différents éléments d'alliage et sels, tant sur le phénomène de corrosion que sur l'oxydation, et de pouvoir observer une cohérence entre les résultats expérimentaux et les théories avancées.

CHAPITRE 2 : PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Introduction

Les phénomènes résultant des interactions entre le réfractaire, l'alliage et l'atmosphère sont nombreux (corrosion, oxydation) et dépendent de paramètres liés aux propriétés de ces composants. Des tests appropriés aux facteurs d'influence sont nécessaires, se rattachant aux conditions rencontrées dans les fours de maintien décrits par la Figure 1-1 (p.4). Cette section expérimentale décrit l'ensemble des tests qui ont été effectués, des expériences de corrosion aux tests de caractérisation des matériaux. Trois types d'expériences visent à étudier les phénomènes de corrosion et d'oxydation. Ils permettent l'évaluation de l'influence des éléments d'alliage, des sels ou la quantification de l'oxydation. Les échantillons, leurs méthodes de préparation et le montage expérimental utilisé sont décrits pour chaque expérience. Les techniques d'analyses et d'observation réalisées pour la caractérisation du réfractaire ou du métal, avant et/ou après test, sont également exposées.

2.1. Composition des matériaux

2.1.1. Le réfractaire

Les matériaux réfractaires testés dans ce travail sont tous des bétons aluminosiliceux, contenant différentes teneurs en alumine et en silice, ayant subi une cuisson à 815°C ou 1200°C. Ils sont fournis par les partenaires industriels de la chaire REFRAL, qui les utilisent ou les produisent et souhaitent les tester. Les compositions de ces quatre matériaux sont données dans le Tableau 2-1. Elles sont obtenues par analyse

par fluorescence de rayons X (XRF, méthode décrite ultérieurement, partie 2.5.2. p.52) sur des échantillons broyés.

Tableau 2-1 : Compositions chimiques des matériaux réfractaires

	SiO_2 %masse	Al_2O_3 %masse	Fe_2O_3 %masse	CaO %masse	TiO_2 %masse	Autres %masse	Agents anti-mouillants
C-8090-4	11,4	79,2	1,08	1,16	2,04	5,12 (BaO=3,53)	$BaSO_4$
C-7080-5	14,4	78,3	0,99	4,07	1,65	0,59	CaF_2
C-6070-3	30,26	57,29	0,84	1,42	1,43	8,76 (ZrO_2=3,29)	$BaSO_4$
C-4060-2	48,0	42,6	1,26	5,38	1,54	1,22	CaF_2

Les photos de la Figure 2-1 montrent l'aspect des échantillons sains, avant test, pour les différentes températures de cuisson. Il sera intéressant de les comparer aux photos prises après le test CIREP d'immersion totale, faisant l'objet d'une description dans la suite de ce travail.

2.1.2. L'alliage

L'alliage d'aluminium est obtenu à partir d'un aluminium de pureté commerciale, de composition suivante : 99,89 %poids Al, 0,041 %poids Si, 0,058 %poids Fe. Les éléments d'alliage étudiés sont le magnésium, le silicium et le zinc, présents individuellement ou mélangés, comme dans l'alliage d'aluminium 7075 (5,5 %poids Zn, 2,5 %poids Mg et 1,6 %poids Cu).

L'influence du magnésium est évaluée dans un alliage d'aluminium à 5 % en masse de magnésium. Cet alliage est très souvent utilisé dans l'industrie de l'aluminium ; les résultats des tests présentent ainsi un intérêt direct pour les producteurs.

Le silicium est présent couramment dans les alliages d'aluminium pour son effet bénéfique sur la coulabilité de l'alliage. Dans cette étude, on s'intéresse à un alliage de composition proche de la composition eutectique, soit 13 %poids de silicium, pour abaisser la température de fusion.

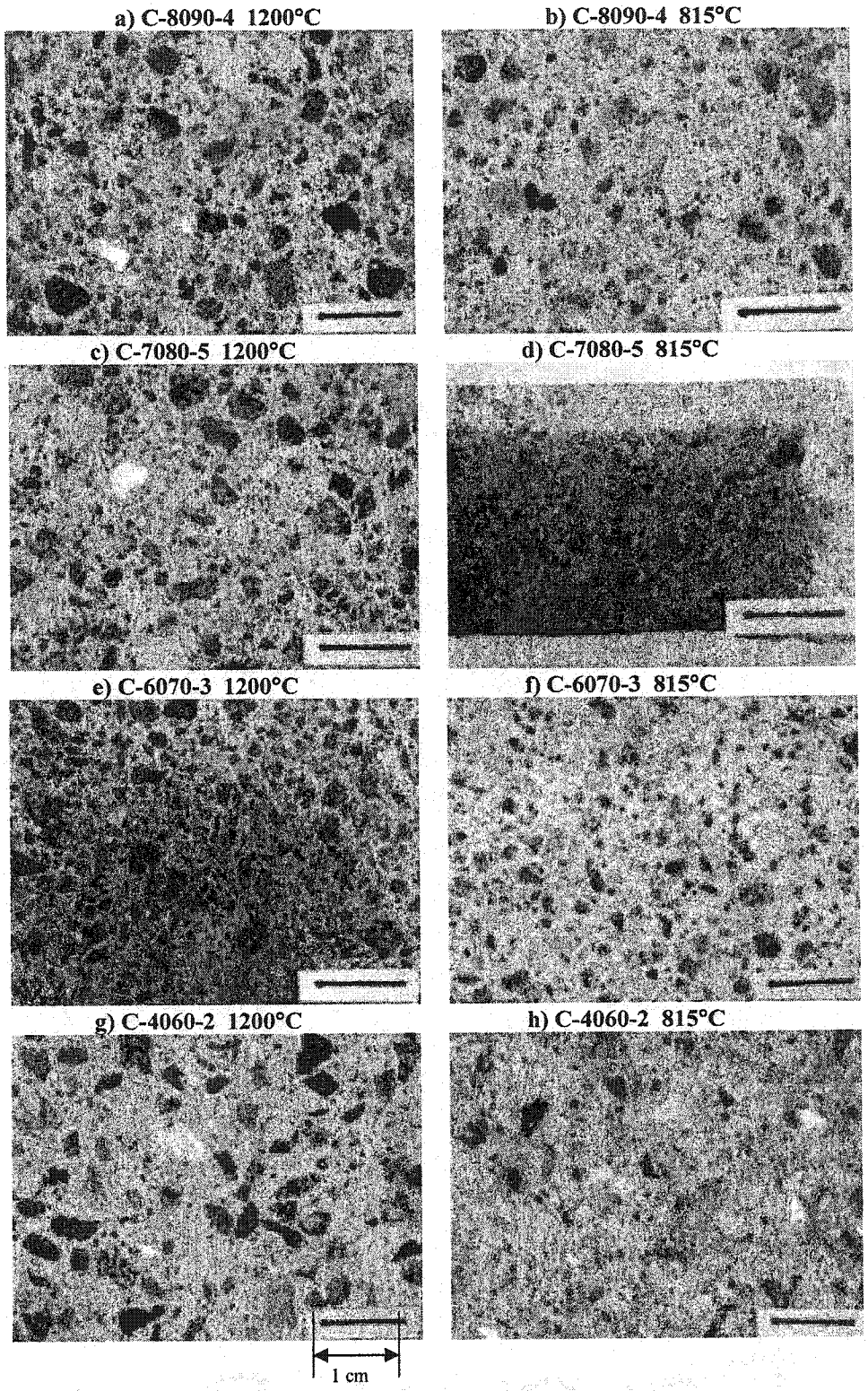


Figure 2-1 : Aspect des matériaux réfractaires sains

Le troisième élément d'alliage pris en compte est le zinc, ajouté à raison de 5,5%poids dans l'aluminium.

L'alliage 7075 est lui aussi fréquemment employé par les producteurs d'aluminium et est un alliage réputé agressif pour le réfractaire. Contenant du magnésium et du zinc, il devient intéressant de le comparer aux mélanges Al-5%poids Mg et Al-5,5%poids Zn.

2.1.3. Les sels

Les sels utilisés dans ces tests sont des sels commerciaux, à base de chlore ou de fluor. Ils ont été choisis pour la pertinence de leur utilisation dans l'industrie de l'aluminium, seuls ou mélangés. Ils contiennent des alcalins ou des alcalino-terreux, qui peuvent eux aussi avoir un effet sur le réfractaire. Les sels étudiés sont au nombre de huit : chlorure de magnésium ($MgCl_2$), chlorure de calcium ($CaCl_2$), chlorure de potassium (KCl) et chlorure de sodium (NaCl), fluorure de magnésium (MgF_2), fluorure de calcium (CaF_2), fluorure de sodium (NaF) et cryolithe (Na_3AlF_6). Certaines caractéristiques de ces sels, comme leur densité ou leur température de fusion, sont données dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Caractéristiques des sels étudiés[4]

Nature des sels	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm^3)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
$MgCl_2$	95,22	2,32	714	1412
$CaCl_2$	110,99	2,15	782	1600
KCl	74,56	1,984	770	1500
NaCl	58,44	2,165	801	1413
MgF_2	62,31	--	1261	2239
CaF_2	78,08	3,18	1423	2500
NaF	41,99	2,558	993	1695
Na_3AlF_6	209,94	2,9	1010	--

2.2. Test CIREP d'immersion totale

Ce test suit une procédure développée par Alcan et largement utilisée par le laboratoire CIREP. Il permet d'évaluer la résistance du réfractaire à la pénétration par l'aluminium liquide. L'objectif est d'observer l'influence de différents éléments d'alliage présents dans l'aluminium sur le comportement de résistance à la corrosion du réfractaire. Il s'agit des conditions rencontrées dans la zone ③ du four en référence à la Figure 1-1 (p.4).

2.2.1. Préparation des échantillons

2.2.1.1. Le réfractaire

Les bétons réfractaires sont reçus sous forme de briques ayant subi un traitement thermique à faible température, nécessaire pour la manipulation des échantillons sans bris. Ces briques sont cuites au laboratoire. Les conditions de température imposées sont des vitesses de montée et de descente en température de 2°C/min et un palier de maintien de 5h à la température voulue, 815°C ou 1200°C. Ce traitement est précédé d'un passage de plus de 2h dans une étuve maintenue à 110°C afin de s'assurer que la brique ne contienne plus d'humidité.

Une fois cuite, la brique est découpée à l'aide d'une scie circulaire à lame diamantée. Les échantillons utilisés pour le test d'immersion totale sont de forme parallélépipédique, de dimensions 25x25x50 mm^3. Ces échantillons sont séchés à 110°C dans une étuve pendant 10h avant d'être testés. Ils présentent au moins une face d'origine et une face coupée pour comparer l'éventuelle différence de résistance à la corrosion.

2.2.1.2. Le métal

La quantité totale de métal nécessaire pour une expérience est d'environ 2 kg. Les alliages sont obtenus par la fonte des quantités voulues de métaux de pureté commerciale disponibles au laboratoire, aluminium, magnésium, silicium, zinc. Seul l'alliage d'aluminium 7075 provient de l'industrie et est directement utilisable.

2.2.2. Montage et procédure expérimentale

Le test s'effectue dans un creuset d'argile à revêtement de graphite, résistant à l'attaque de l'aluminium, et placé dans un four électrique de forme cylindrique comme le montre la Figure 2-2.

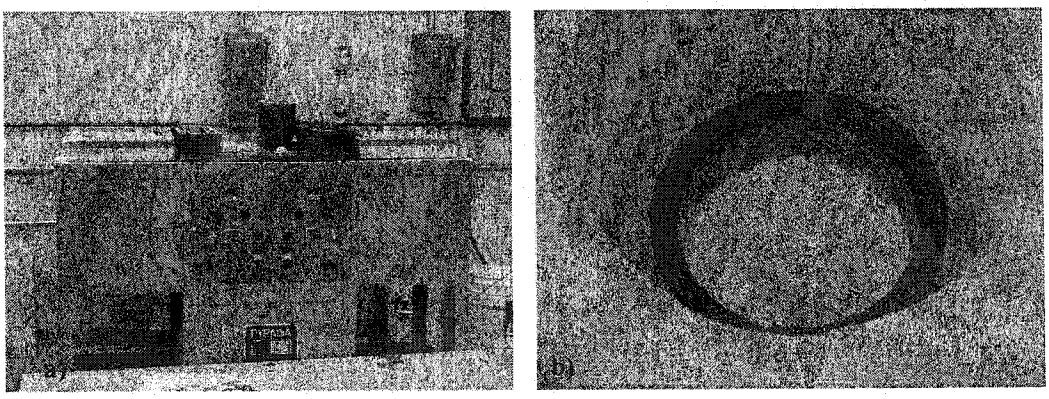


Figure 2-2 : Test CIREP d'immersion totale : a) four b) creuset

Deux échantillons réfractaires identiques sont testés simultanément pour déceler une éventuelle irrégularité du réfractaire. Disposés au fond du creuset, ils sont recouverts par les lingots d'aluminium, encore sous forme solide. L'ensemble est monté à température à une vitesse de 4°C /min. Une fois l'aluminium fondu, les éléments d'alliage sont ajoutés au bain. La température de test est 850°C et l'ensemble du dispositif, représenté sur la Figure 2-3, est maintenu à cette température durant quatre jours (96h).

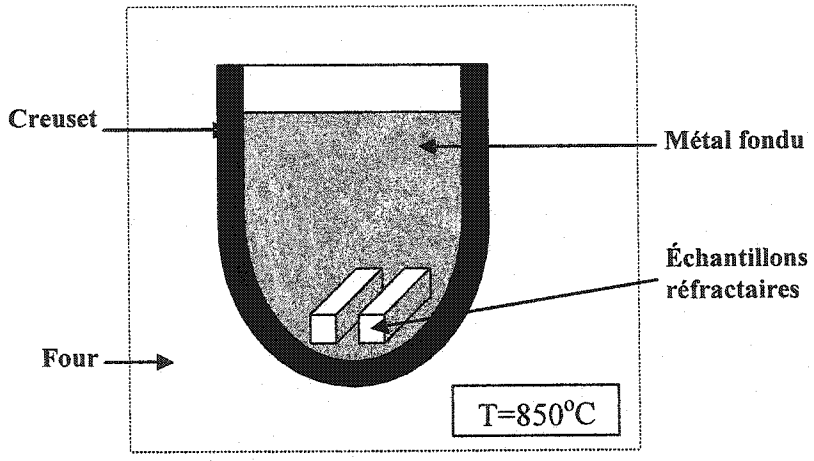


Figure 2-3 : Représentation schématique du test CIREP d'immersion totale

Si l'alliage étudié contient du magnésium, des ajouts journaliers doivent être faits pour pallier à son évaporation et maintenir la concentration voulue en magnésium. Il se forme également, au fil du temps, une épaisse couche d'oxydes à la surface du métal fondu. Il est nécessaire de briser cette croûte chaque jour afin d'ajouter le magnésium dans de bonnes conditions, ne pas envoyer d'oxydes au fond du creuset et permettre l'arrivée d'oxygène à la surface de l'aluminium liquide. Des analyses journalières de la composition des alliages ont montré que les concentrations en éléments silicium et zinc restaient stables. Il ne se forme pas non plus d'oxydes de surface lors de l'utilisation des ces alliages.

À la fin du test, les échantillons sont sortis du bain de métal, refroidis à l'air puis à l'eau. Ils sont ensuite découpés pour observer l'éventuelle pénétration et/ou corrosion. Des observations à la loupe binoculaire, au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB) peuvent être faites après polissage d'une partie de l'échantillon.

2.2.3. Évaluation de la corrosion

Des critères d'évaluation de la corrosion sont inclus dans la procédure standard du test d'immersion totale. Ils permettent une comparaison simplifiée des échantillons et sont définis dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Définitions des critères d'évaluation de la corrosion

Note	Catégorie	Observations
1	Résistance « forte »	Faible adhérence
		Pas d'infiltration
		Pas de fragilité et/ou de fissuration
2	Résistance « forte à modérée »	Forte adhérence
		Pas d'infiltration
		Pas de fragilité et/ou de fissuration
3	Résistance modérée	Forte adhérence
		Infiltration limitée
		Pas de fragilité et/ou de fissuration
4	Résistance « modérée à faible »	Forte adhérence
		Infiltration profonde
		Pas de fragilité et/ou de fissuration
5	Résistance « faible »	Forte adhérence
		Infiltration profonde
		Fragilité et/ou de fissuration mineure
6	Aucune résistance	Forte adhérence
		Infiltration profonde
		Fragilité et/ou de fissuration importante

Les termes de la colonne « Observations » sont détaillés ci-dessous :

- *Faible adhérence* : une fois l'échantillon sorti du creuset et découpé longitudinalement, le métal n'adhère pas à l'échantillon et peut être enlevé facilement à la main.

- *Forte adhérence* : une fois l'échantillon sorti du creuset et découpé longitudinalement, le métal adhère à l'échantillon et ne peut pas être enlevé facilement à la main.

- *Pas d'infiltration* : aucun signe d'infiltration de métal n'est visible à l'œil nu sur l'échantillon coupé longitudinalement.

- *Infiltration limitée* : des signes d'infiltration sont visibles à l'œil nu sur l'échantillon coupé longitudinalement, mais la profondeur maximale de pénétration est inférieure à 1 mm.

- *Infiltration profonde* : des signes d'infiltration sont visibles à l'œil nu et la profondeur maximale de pénétration est supérieure à 1 mm.

- *Pas de fragilité* : la section longitudinale de l'échantillon présente une surface lisse qui ne s'effrite pas sous les doigts.

- *Fragilité mineure* : la section longitudinale de l'échantillon présente une surface rugueuse qui ne s'effrite pas sous les doigts.

- *Fragilité importante* : la section longitudinale de l'échantillon présente une surface rugueuse qui s'effrite sous les doigts.

- *Pas de fissuration* : l'échantillon ne montre aucun signe de fissuration due au test visible à l'œil nu.

- *Fissuration mineure* : des signes de fissuration sont visibles à l'œil nu à l'interface entre la partie infiltrée et la partie non infiltrée de l'échantillon.

- *Fissuration importante* : des signes de fissuration traversant tout l'échantillon sont visibles.

Remarque : Cette notation est celle utilisée plus loin lors de la présentation des résultats des tests, pour la notation des échantillons.

2.3. Test de corindonage CIREP

Le but de ce test est d'évaluer la résistance des réfractaires à la corrosion par formation de corindon à la ligne de métal. Il simule les conditions rencontrées à la ligne de métal dans un four de maintien ou de refonte de l'aluminium, lorsque le réfractaire est en contact à la fois avec l'alliage fondu et avec l'atmosphère (zone ① et ② sur la Figure 1-1 p.4).

2.3.1. Préparation des échantillons

2.3.1.1. Le réfractaire

Les matériaux réfractaires utilisés dans ce test sont ceux décrits précédemment. Ils sont tous cuits à une même température, 1200°C ; en effet, le test s'effectuant dans l'intervalle de température 1150-1175°C, il est nécessaire d'imposer une température de cuisson supérieure à celle du test pour stabiliser les phases du matériau. L'échantillon est un cube de réfractaire de 70 mm d'arête, dans lequel est creusée une cavité cylindrique de 38 mm de diamètre et 50 mm de profondeur, comme le montre la Figure 2-4. Les faces supérieure et inférieure sont des faces de coulage tandis que les côtés peuvent être des faces coupées. La paroi cylindrique de la cavité est toujours une face coupée. Le creuset ainsi formé est mis à sécher à 110°C dans une étuve en attendant de recevoir le métal.

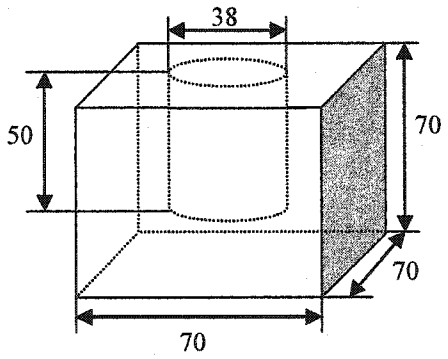


Figure 2-4 : Dimensions (en mm) du creuset réfractaire

2.3.1.2. Le métal

Le métal utilisé dans les tests de corindonage CIREP provient de la fonte de métaux de pureté commerciale disponibles au laboratoire, en quantités correspondant à la composition de l'alliage désiré. Le métal est prélevé à l'aide d'une louche et versé directement dans la cavité du creuset-échantillon. Des précautions sont prises pour minimiser les chocs thermiques induits par le contact entre l'alliage à 850°C et le

réfractaire à 110°C : le métal est versé en petites quantités jusqu'à atteindre le niveau voulu, à 1 cm du haut du creuset, ce qui correspond à environ 90 g de métal.

2.3.1.3. Le sel

La masse de sel à utiliser est pesée (environ 0,40g) puis ajoutée à la surface du métal refroidi contenu dans le creuset. Une bonne disposition du sel dans l'échantillon correspond à un recouvrement aux ¾ de la surface de métal exposé à l'atmosphère. Cela permet un contact entre le métal et l'oxygène de l'atmosphère et limite la formation d'une couche protectrice de sel. On dépose également des germes de corindon pour initier sa réaction de formation.

2.3.2. Montage et procédure expérimentale

L'échantillon ainsi obtenu, constitué du creuset en matériau réfractaire rempli d'alliage avec le sel saupoudré à sa surface, est placé sur un plateau métallique et calfeutré avec des isolants en fibre céramique comme le montre la Figure 2-5-b. Le montage permet de disposer deux échantillons et de les tester en même temps, tout en respectant les conditions d'exposition à l'air et à la température.

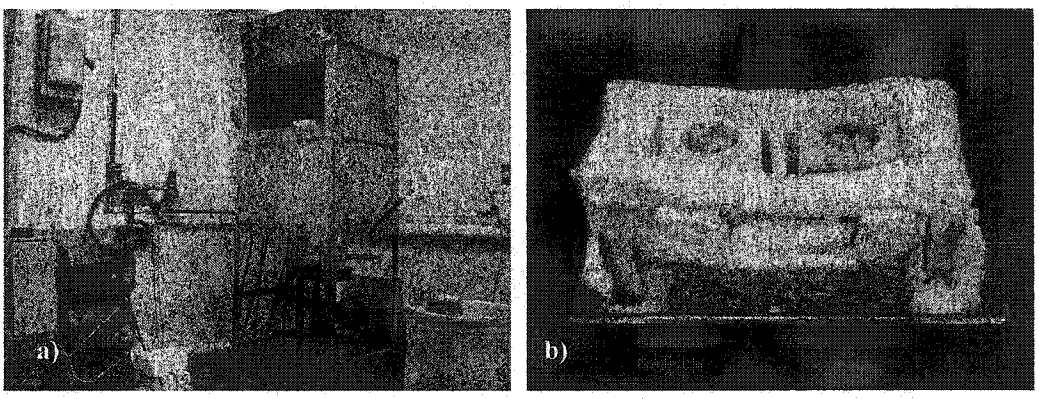


Figure 2-5 : Test de corindonage CIREP: a) four b) échantillons

L'ensemble du plateau est monté dans un four électrique à chargement par le bas (Figure 2-5.a). Le schéma de la Figure 2-6 présente le montage. Un gradient thermique de 200-300°C existe à la ligne de métal : la température de l'atmosphère du four se situe entre 1150°C et 1175°C tandis que le métal reste à environ 900°C. Cette température du four est maintenue pendant toute la durée de l'expérience, soit 4 jours (96h).

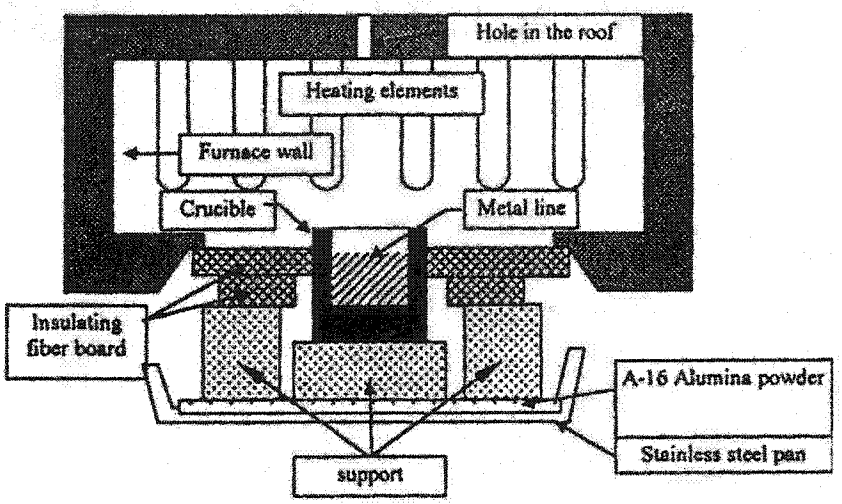


Figure 2-6 : Représentation schématique du test de corindonage CIREP

Au cours du test, le manipulateur intervient deux fois, pour perturber la surface de l'alliage liquide. Une fois la température de test atteinte, il doit casser la couche d'oxyde qui s'est formée à l'interface atmosphère/métal liquide, pour permettre l'arrivée de l'oxygène sur le métal. Cette opération est réitérée 16h plus tard. Des précautions doivent être prises lors de ces opérations pour limiter les chocs thermiques sur les échantillons. Aucune corrosion catastrophique du réfractaire n'a été observée à la suite de fissures induites par les écarts de température lors de la descente et de la remontée de l'échantillon dans le four. En effet, les fissures observées dans le réfractaire à la fin du test ne sont jamais pénétrées par l'alliage liquide grâce à la formation d'une couche protectrice de corindon à l'interface réfractaire/métal liquide dès les premiers instants du test. La Figure 2-7 montre l'intérieur d'une fissure ; aucune trace d'alliage n'est visible.

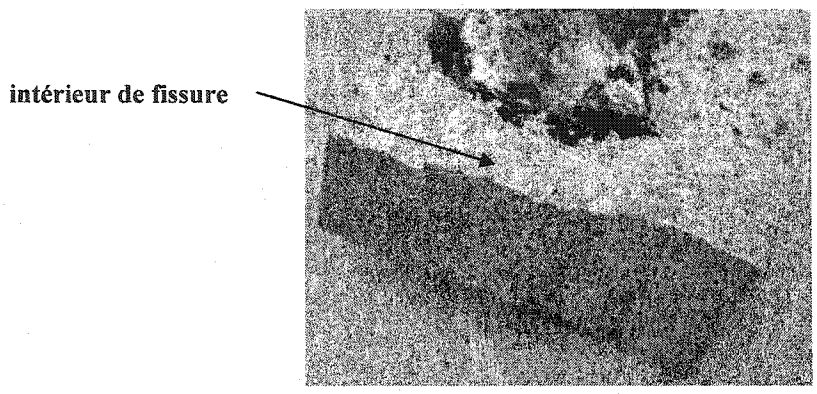


Figure 2-7 : Fissure du matériau C6070-3 (1200°C) non pénétrée par l'alliage Al-5%poids Mg

À la fin du test, les échantillons sont sortis du four et le métal restant dans la cavité est vidé et récupéré pour être analysé. Après refroidissement à l'air, les échantillons sont coupés à l'aide d'une scie circulaire diamantée pour observer l'état de pénétration et/ou de corrosion du réfractaire.

Des observations complémentaires à la loupe binoculaire, au microscope optique et au microscope électronique peuvent être faites après polissage d'une partie de l'échantillon.

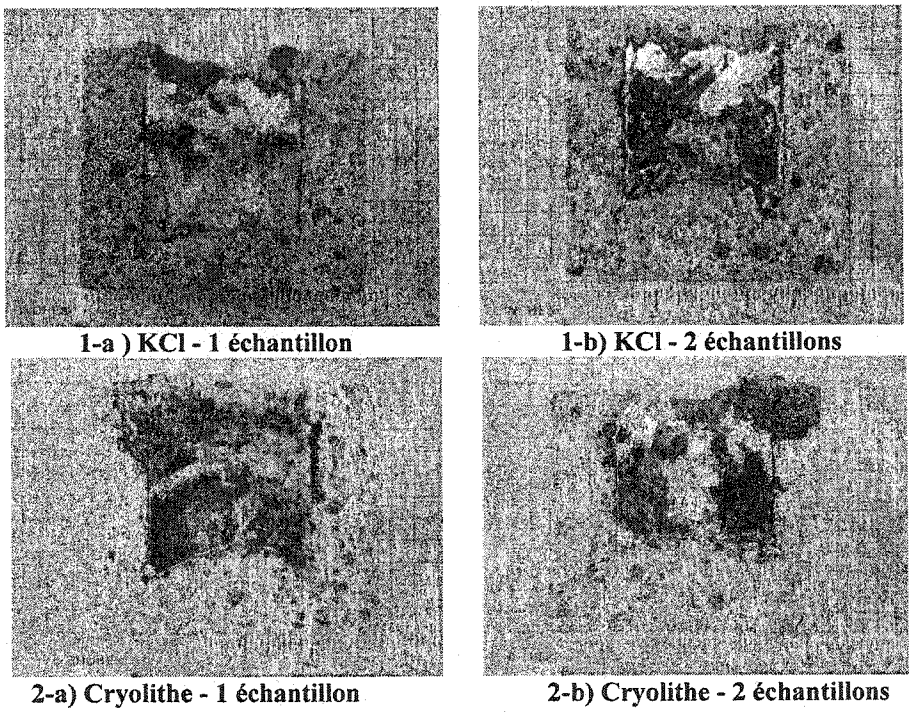
2.3.3. Validation de la procédure

Des tests complémentaires ont été effectués afin de vérifier l'influence de certains paramètres liés à la procédure expérimentale.

2.3.3.1. Nombre d'échantillons par test

Le test standard initial a été décrit et mis au point par Quesnel, Allaire et Afshar[2]. Il permet de tester un seul échantillon à la fois. Dans le cadre de ce travail, le nombre de tests à effectuer est assez important. La solution de tester deux échantillons par période d'essai a été employée. Pour vérifier la cohérence des résultats et l'influence éventuelle

des échantillons l'un sur l'autre, le même réfractaire, le même alliage et le même sel ont été testés deux fois, seuls et avec un autre échantillon, dans le cas d'un sel provoquant la corrosion et la formation de corindon (cryolithe) et pour un sel n'entraînant aucune attaque du métal sur le réfractaire (KCl). Les résultats de la Figure 2-8 sont obtenus avec le matériau C-8090-4, cuit à 1200°C et testé avec un alliage Al-5 %poids Mg. Ils ne mettent pas en évidence de différence de comportement significative : corrosion et oxydation en présence de cryolithe (Figure 2-8, 2-a et 2-b), aucune réaction en présence de KCl (Figure 2-8, 1-a et 1-b), qu'il y ait un ou deux échantillons dans le dispositif du montage.



1-a) KCl - 1 échantillon **1-b) KCl - 2 échantillons**

2-a) Cryolithe - 1 échantillon **2-b) Cryolithe - 2 échantillons**

Figure 2-8 : Influence du nombre d'échantillons

2.3.3.2. Forme de l'alliage

Dans la procédure habituelle, l'alliage fondu est versé directement dans le creuset réfractaire à 110°C ou à température ambiante. Cette manipulation crée des

contraintes dans le matériau et provoque parfois des fissures. Pour ménager le creuset réfractaire, une solution est de couler l'alliage sous forme de cylindre correspondant à la taille de la cavité du creuset et d'ajouter ce cylindre froid dans l'échantillon. Ainsi, le métal fond dans le four en même temps que le creuset se réchauffe. Le résultat obtenu par cette méthode (Figure 2-9.b), est identique au résultat de la procédure habituelle (Figure 2-9.a), et le creuset présente également des fissures à la fin du test, créées par les manipulations de montée et descente de l'échantillon dans le four lors de la perturbation de la surface de l'alliage.

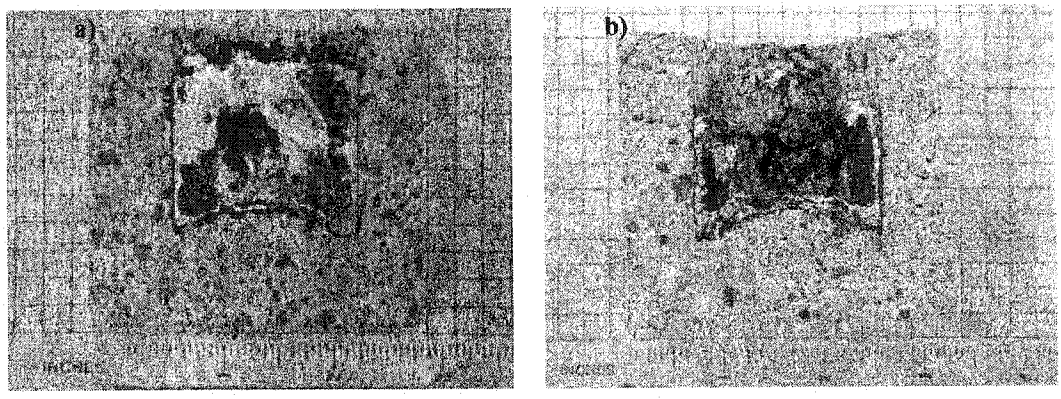


Figure 2-9 : Influence de la forme du métal a) coulé directement dans le creuset b) cylindre de métal ajouté dans le creuset

2.3.3.3. Ajout du sel

Dans la procédure utilisée dans l'industrie, l'ajout du sel dans le four se fait à chaud, c'est-à-dire que le sel, sous forme de poudre, est ajouté directement sur le bain d'alliage déjà fondu. Ici, le sel est habituellement ajouté à la surface du métal solide et tout est chauffé en même temps.

Des essais ont été faits pour vérifier l'influence de ce paramètre sur la corrosion du réfractaire. L'échantillon a été mis au four et monté à la température de test. Le sel et les germes de corindon ont été ajoutés lors de la manipulation de perturbation de la surface du métal à température de maintien. Ces tests ont été faits avec du chlorure de sodium et de la cryolithe.

Les résultats obtenus, visibles sur la Figure 2-10, ne montrent pas d'effets significatifs sur le comportement du réfractaire. Il s'agit du matériau C-8090-4, cuit à 1200°C et testé avec l'alliage Al-5 %poids Mg en présence de NaCl. L'étendue de la corrosion est sensiblement identique, voire moins importante.

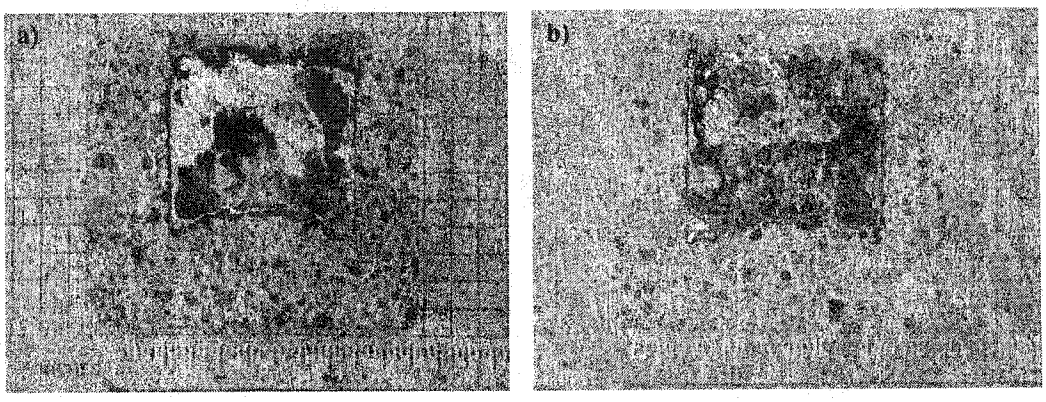


Figure 2-10 : Influence de l'ajout de sel a) à froid b) à chaud

Ces résultats expliquent les raisons pour lesquelles la première procédure présentée pour le test de corindonage CIREP est la plus largement utilisée. Elle prend en compte les principaux facteurs d'influence et permet de raccourcir la période de réalisation des tests en soumettant deux échantillons à la fois.

2.3.4. Évaluation de la corrosion

La corrosion de ces échantillons est évaluée en utilisant la même notation que pour les tests d'immersion totale, de 1 pour les matériaux résistants à 6 pour les matériaux non résistants. La description détaillée de ces critères est donnée dans la partie 2.2.3. et le Tableau 2-3 (p.39).

2.4. Mesures thermogravimétriques

L'objectif de ce type de mesures est de mieux comprendre le mécanisme et la cinétique d'oxydation. Il consiste en l'étude de l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps et de la température. La comparaison des résultats obtenus par ces mesures avec ceux obtenus dans les tests de corindonage CIREP permet de déterminer et/ou confirmer le comportement général des sels.

2.4.1. Préparation des échantillons

2.4.1.1. Le creuset d'alumine

Les échantillons testés dans la thermobalance doivent être contenus dans un creuset de taille adaptée à l'appareillage et qui résistent à l'aluminium liquide. Ces creusets ont été élaborés au laboratoire par préparation et coulage d'une barbotine dans un moule en plâtre. Il s'agit d'une barbotine d'alumine à 70 %poids de matière sèche, mélangée à de l'eau et contenant un défloculant. Les creusets obtenus ont subi un séchage à l'air puis une cuisson de 5h à 1550°C. Ils ont des dimensions finales de 19 mm de diamètre intérieur, 3 mm d'épaisseur de paroi et une hauteur de 25 mm.

2.4.1.2. Le métal

L'alliage de composition voulue est obtenu de la même manière que pour les autres tests, c'est-à-dire par fonte des quantités appropriées des métaux de pureté commerciale disponibles au laboratoire. Une fois l'alliage devenu liquide, des cylindres de diamètre 13 mm et de longueur 80 mm sont coulés dans un moule en graphite. Ils sont ensuite découpés en portions de 15 mm de longueur environ, correspondant à 3-4g. de métal. Ces échantillons ont ainsi une taille s'adaptant aux creusets d'alumine. Ils sont conservés dans un bain d'acétone jusqu'à leur utilisation pour éviter une oxydation trop importante de leur surface qui pourrait influencer leur comportement pendant le test.

2.4.1.3. Le sel

Les sels utilisés sont les huit sels chlorés et fluorés cités précédemment. Une masse d'environ 0,015 g du sel est déposée à froid à la surface du cylindre de métal en prenant soin de ne pas le recouvrir entièrement ; les critères respectés sont les mêmes que pour le test de corindonage CIREP. Pour certaines expériences, des morceaux de corindon sont ajoutés agissant comme germe pour la formation de corindon. L'influence de leur présence sur le temps d'incubation et la cinétique d'oxydation est étudiée.

L'échantillon ainsi obtenu est placé dans la thermobalance et le test peut commencer.

2.4.2. Montage et procédure expérimentale

Les essais se déroulent dans une thermobalance Cahn, modèle TG 171, équipée d'un système de mesures thermogravimétriques (TGA). Le schéma de la Figure 2-11 présente l'appareil.

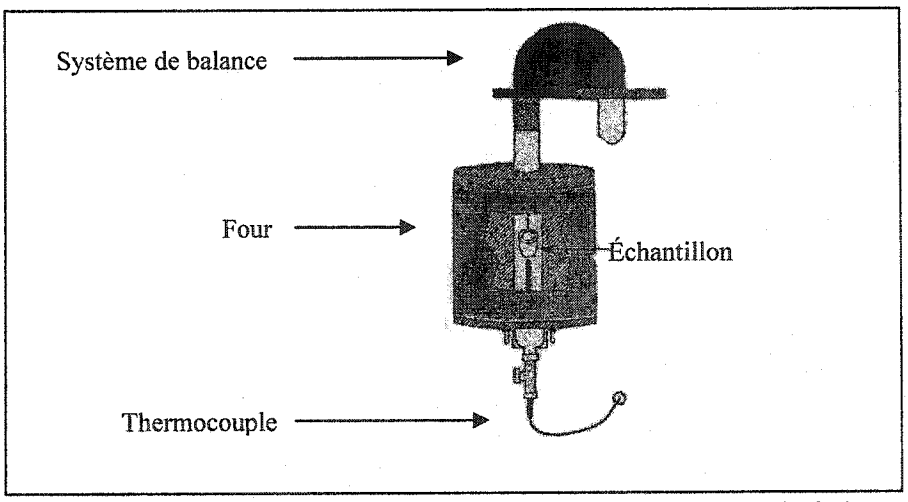


Figure 2-11 : Représentation schématique de l'analyse thermogravimétrique

Le creuset contenant le métal et le sel est disposé à l'extrémité d'un fil de platine à 10 %poids rhodium, relié à la balance. Il se trouve à l'intérieur du four, dont la température est mesurée par un thermocouple. Les paramètres de précision et fréquence des mesures, les profils de température et de gaz et la durée de l'expérience sont contrôlés par ordinateur. La température du test est de 1175°C et sa durée est de 48h. Le gaz présent est l'air mais aucun flux d'air ne circule pendant le test. La vitesse de montée et descente en température est de 15°C/min. Lors du test-référence impliquant l'alliage Al-5%poids Mg sans ajout de sel, un palier de température est maintenu pendant 2h à 110°C, ce qui n'est pas le cas pour tous les autres tests. La température est atteinte en 90 min ; avec une telle vitesse, l'évaporation du magnésium pendant le chauffage peut être considérée comme très réduite. Les données de temps, température et variation de masse sont enregistrées par ordinateur et leur exploitation à l'aide du logiciel Excel permet l'obtention des courbes de variation de masse et de cinétique de variation de masse.

A la fin du test, l'échantillon est refroidi dans le four, sorti et pesé pour confirmer les données de la thermobalance. Il peut éventuellement être découpé et poli pour être observé au microscope, notamment dans la zone d'interface métal/atmosphère.

2.5. Analyse des échantillons

Tout au long du travail, les matériaux constituant les échantillons sont analysés et caractérisés. Les étapes de caractérisation ne se font pas toutes au laboratoire, par manque du matériel adapté, mais les échantillons sont envoyés à des laboratoires partenaires. Les différentes techniques de caractérisation employées durant cette étude sont rapportées ici.

2.5.1. Observations microscopiques

Les observations microscopiques des échantillons constituent une base importante de leur caractérisation. Elles permettent une identification précise des zones corrodées et/ou pénétrées du matériau par l'alliage liquide. La phase de préparation des échantillons avant observation ainsi que l'observation au microscope optique se font au laboratoire. Pour l'observation au microscope électronique, les échantillons sont envoyés au laboratoire du centre de recherche Arvida d'Alcan à Chicoutimi.

2.5.1.1. Préparation des échantillons

Avant d'être observée, la partie intéressante de l'échantillon est découpée à la scie diamantée et encapsulée dans un mélange de résine époxy et de durcisseur. Après un séchage et durcissement de 24h à l'air, l'échantillon peut être poli. La couche superficielle de résine est préalablement ôtée à l'aide d'une polisseuse à ruban à revêtement de carbure de silicium 240 mesh. L'échantillon est ensuite fixé dans une polisseuse automatique de marque Buehler. Il passe sur plusieurs disques de papier abrasif de carbure de silicium à grains de différentes tailles, de grade 60 à 600 mesh, à raison d'une dizaine de minutes par taille de disque, sous eau. Une précision de 15 µm est obtenue après passage de l'échantillon sur un plateau de feutre, toujours sous eau. La finition se fait sur des plateaux de feutre imprégnés de suspension diamantée monocristalline pour 6 µm, 3 µm et 1 µm.

2.5.1.2. Microscopie

Un microscope optique de marque Nikon permet l'observation des échantillons d'un grossissement de 25 à 1000. Il permet l'étude du réseau métallique interconnecté et donne une bonne image de la morphologie de la structure de corrosion.

Un microscope électronique à balayage (MEB) offre deux modes d'observation de l'échantillon : en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires permettent une analyse de la surface de l'échantillon : ils ne pénètrent pas profondément dans le matériau et donnent ainsi une idée du relief. Ils serviront à l'étude

de la surface des échantillons après oxydation dans le test thermogravimétrique. L'utilisation des électrons rétrodiffusés procure une image sensible aux différences de composition chimique de l'échantillon, moins dépendante des effets de surface car les électrons pénètrent plus profondément. Cette imagerie sert de base pour établir des cartographies aux rayons X et identifier les éléments et les phases en présence, notamment à l'interface des produits de réaction avec l'atmosphère, avec le réfractaire ou avec le métal liquide.

2.5.2. Analyses chimiques

Une analyse chimique détermine la composition des métaux utilisés. De plus, lors des essais de corindonage CIREP, l'alliage qui reste éventuellement dans le creuset est récupéré, coulé sous forme de cylindre plat, et envoyé pour analyser les concentrations en certains éléments comme le magnésium, le silicium, le zinc, le fer et autres. Les éléments impliqués dans la réaction de corrosion sont ainsi identifiés.

La composition chimique des réfractaires est mesurée par analyses de fluorescence des rayons X (XRF) sur des échantillons cuits à 815°C puis broyés. Des rayons X sont envoyés sur l'échantillon, excitant certains électrons des couches internes. Des électrons des couches externes viennent compenser ceux-ci et émettent un rayonnement X secondaire, la fluorescence. Ces rayons X sont dirigés vers un cristal qui les diffracte selon des angles caractéristiques des éléments présents.

2.5.3. Analyses de phases (XRD)

La composition de phases des réfractaires étudiés est également connue après analyses par diffraction de rayons X (XRD), sur des échantillons cuits à 815°C ou 1200°C puis broyés. Les rayons X émis par la source sont diffractés par l'échantillon selon des angles caractéristiques. Les phases sont identifiées par comparaison des éléments détectés avec des spectres standards.

Cette analyse peut également être effectuée sur la partie corrodée des échantillons, après test et broyage, afin de comparer la composition du matériau sain à celle du matériau corrodé.

Les résultats peuvent être présentés sous forme de tableaux ou de spectres de composition. Un exemple de spectre est donné sur la Figure 2-12.

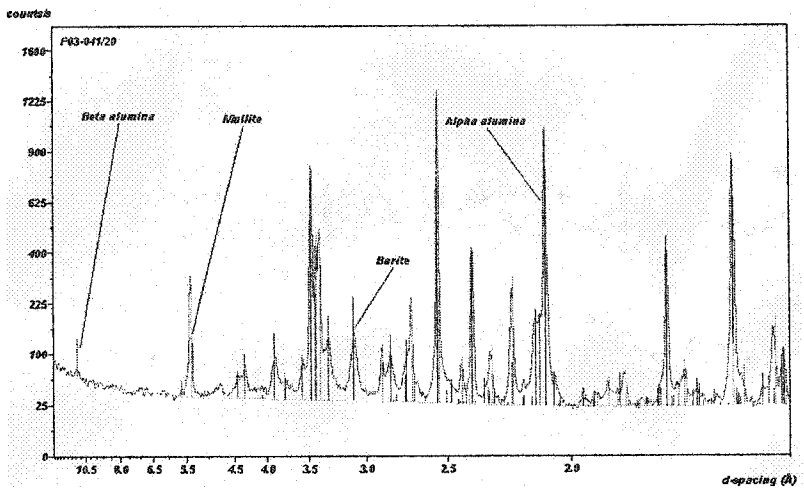


Figure 2-12 : Spectres d'analyse XRD pour le matériau C-8090-4 cuit à 1200°C

Pour être comparés aux valeurs présentées sous forme de tableaux, les spectres peuvent être analysés de manière à quantifier les phases, mais cette méthode reste une méthode « semi-quantitative ». Il s'agit de relever les intensités du pic principal de chaque phase détectée, puis de ramener cette valeur de pic principal à la somme des intensités de tous les pics principaux. On obtient ainsi l'intensité relative de la phase cristalline considérée et, par extension, sa teneur dans le matériau (Tableau 2-4). Un barème permet une correspondance entre ce pourcentage et une classification en phase majeure, mineure,... La correspondance apparue comme la plus cohérente est donnée sous ce tableau.

Tableau 2-4 : Composition de phases pour le matériau C-8090-4 cuit à 1200°C

Phase	Intensité Pic Majeur [mm]	Intensité Relative [%]	Commentaires
Mullite	44	27,59	majeur
Alumine Beta	N/A	N/A	
Alumine Alpha	79	49,53	majeur
Barite	N/A	N/A	
Celsian	24,5	15,36	majeur-mineur
Anorthite	12	7,52	mineur
Σ Pics majeurs :	159,5		

> 50% = principal
25-50% = majeur
15-25% = majeur-mineur
5-15% = mineur
<5% = traces

La mise en œuvre de ces techniques d'analyses sur des échantillons réfractaires, métalliques ou composites, mène à des résultats sur leurs propriétés et leurs caractéristiques qui apportent une vision complémentaire et nécessaire aux résultats des tests de corrosion et d'oxydation.

CHAPITRE 3 : INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE

La description des méthodes expérimentales disponibles, associée à la revue de l'état des connaissances actuelles sur la corrosion et l'oxydation, offre tous les éléments nécessaires pour orienter la démarche de réflexion. Les paramètres d'influence étudiés sont principalement les éléments d'alliage et les sels, mais aussi la composition du réfractaire et sa température de cuisson. Les résultats obtenus sont analysés et discutés selon deux optiques : la corrosion du réfractaire et l'oxydation du métal.

3.1. Résultats

3.1.1. Préliminaires

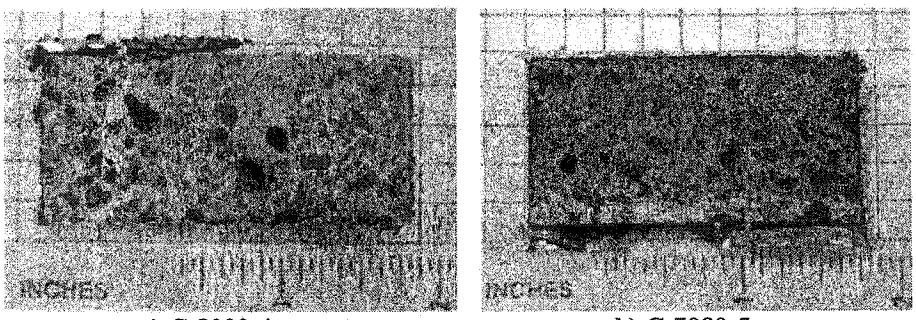
L'influence des éléments d'alliage est étudiée essentiellement à travers les résultats des tests CIREP d'immersion totale, effectués avec des bains d'alliages d'aluminium de différentes compositions (avec magnésium, silicium ou zinc). Avant de procéder à ces tests, une référence doit être établie : il s'agit de l'expérience n'impliquant que de l'aluminium commercialement pur. Le Tableau 3-1 donne les résultats obtenus pour chaque matériau cuit initialement à 1200°C et ayant subi un test CIREP d'immersion totale dans un bain d'aluminium commercialement pur. Les photographies de la Figure 3-1 montre l'aspect des échantillons après test.

Il apparaît clairement que l'aluminium de pureté commerciale n'est pas agressif envers les réfractaires aluminosiliceux testés dans ce travail ; il ne provoque ni pénétration ni corrosion. Ce test-référence n'est expérimenté qu'à 1200°C, la plus haute des températures de cuisson utilisées dans ce travail, puisque les recherches précédemment menées ont montré que la résistance des réfractaires à la corrosion semblaient diminuer avec l'augmentation de la température de cuisson[16] (partie 1.3.5.

p.14) ; s'il n'y a ni pénétration ni corrosion pour cette température de 1200°C, il n'y en aurait pas non plus pour une température de 815°C. Les tests suivants, avec ajouts d'éléments d'alliage, précisent ce phénomène.

Tableau 3-1 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans un bain d'Al pur

Matériau	Température de cuisson (°C)	Observations	Note 1-fort 6-faible
C-8090-4	1200	Métal faiblement adhérent Noircissement complet Pas de pénétration Pas de corrosion	1
C-7080.5	1200	Métal faiblement adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	1



a) C-8090-4 **b) C-7080-5**

Figure 3-1 : Aspect des échantillons cuits à 1200°C après tests de corrosion dans Al pur

3.1.2. Présence de magnésium

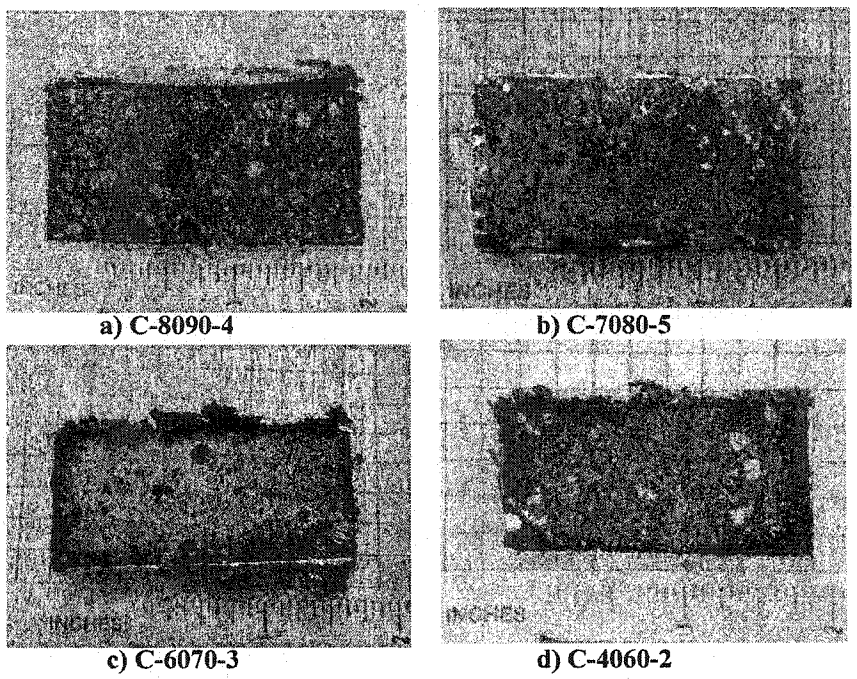
Les expériences effectuées avec le magnésium utilisent un alliage contenant 5%poids de magnésium. Les quatre matériaux décrits précédemment, C-8090-4, C-7080-5, C-6070-3 et C-4060-2, sont testés après avoir subi une cuisson à 1200°C ou 815°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans un bain d'Al-5%poids Mg

Matériau	Température de cuisson (°C)	Observations	Note 1-fort 6-faible
C-8090-4	1200	Métal adhérent Noircissement complet Pénétration complète Corrosion locale	6
C-8090-4	815	Métal adhérent Noircissement complet Pas de pénétration Pas de corrosion	2
C-7080-5	1200	Métal adhérent Noircissement partiel Pénétration partielle (5 mm) Pas de corrosion	4
C-7080-5	815	2j de + de test Métal adhérent Noircissement local < 2 mm Pas de pénétration ni de corrosion	3
C-6070-3	1200	Métal adhérent Noircissement partiel Pénétration partielle > 2 mm Corrosion partielle > 2 mm	4
C-6070-3	815	Métal adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	2
C-4060-2	1200	Métal adhérent Noircissement partiel Pénétration-corrosion partielles Détérioration aux coins	4
C-4060-2	815	Métal adhérent Noircissement faible Pas de pénétration Pas de corrosion	2

Il indique le code du matériau, sa température de cuisson, des observations sur son aspect après test et une note relative à sa résistance à la corrosion. Le barème de cette notation est donné dans la partie expérimentale 2.2.3. sur l'évaluation de la corrosion. La note 1 est attribuée à un réfractaire résistant très bien à la corrosion, c'est-à-dire ne présentant ni pénétration ni corrosion à la fin du test, et la note 6 est donnée à un matériau n'ayant aucune résistance à la corrosion.

Les photographies des Figures 3-2 et 3-3 montrent les échantillons après le test de corrosion CIREP d'immersion totale. Il s'agit des matériaux cuits initialement à 1200°C pour la Figure 3-2 et à 815°C pour la Figure 3-3.

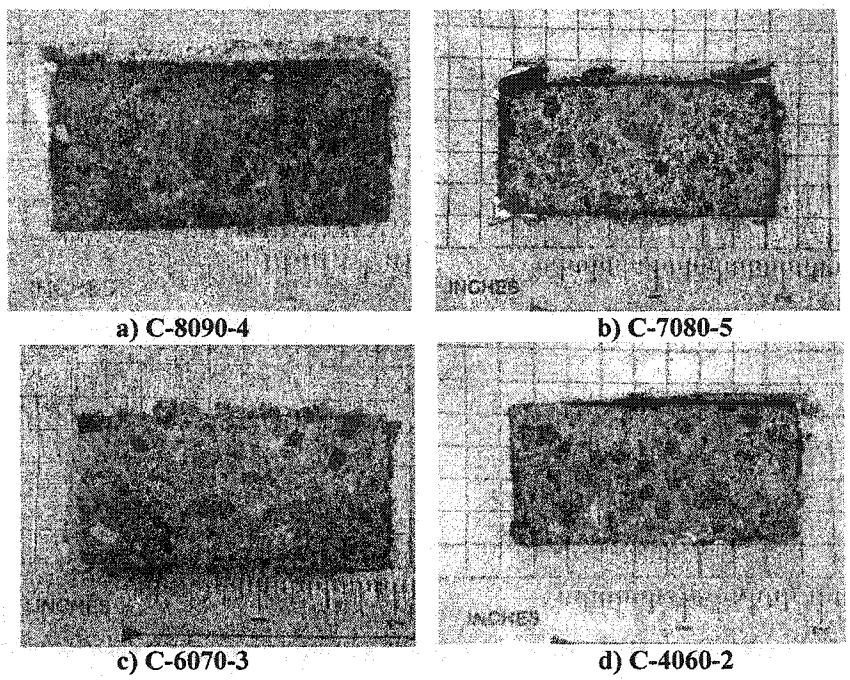


a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

Figure 3-2 : Aspect des échantillons cuits à 1200°C après tests de corrosion dans Al-5%poids Mg

La différence de pénétration et de corrosion entre les matériaux cuits à la même température est clairement visible ; les matériaux C-8090-4 et C-7080-5 sont plus pénétrés que corrodés, C-8090-4 étant même entièrement pénétré et localement corrodé après cuisson à 1200°C. Pour les échantillons C-6070-3 et C-4060-2, la profondeur de pénétration n'est pas plus importante que la zone de corrosion.



a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

Figure 3-3 : Aspect des échantillons cuits à 815°C après tests de corrosion dans Al-5%poids Mg

Selon sa température de cuisson, le même matériau se comporte différemment vis-à-vis de l'alliage. Par comparaison de la Figure 3-2 et de la Figure 3-3, le changement de l'étendue de corrosion est nettement visible : pour une température de cuisson de 815°C, seul l'échantillon C-8090-4 est noirci et seul le matériau C-7080-5 est légèrement pénétré et corrodé, les autres matériaux n'ont subi aucune attaque. Ces observations montrent que l'augmentation de la température de cuisson du réfractaire diminue sa résistance vis-à-vis des alliages d'aluminium contenant du magnésium.

La comparaison de l'aspect des matériaux C-8090-4 et C-7080-5 cuits à 1200°C après test dans l'aluminium pur (Figure 3-1) et dans l'alliage Al-5%poids Mg (Figure 3-2) tend à confirmer l'effet néfaste du magnésium pour la résistance à la corrosion des matériaux cuits à 1200°C ; il rendrait l'aluminium plus agressif.

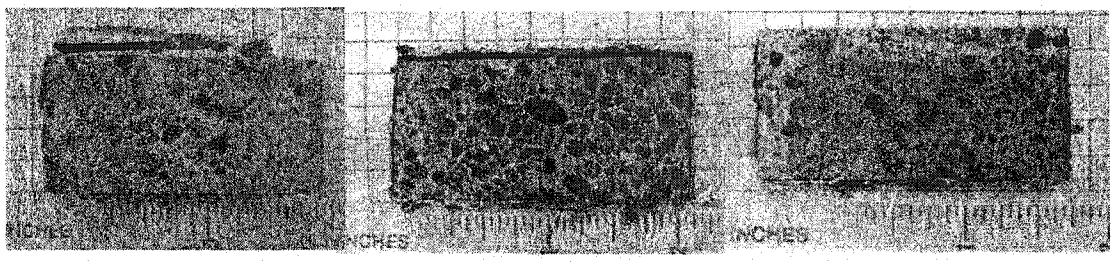
3.1.3. Présence de silicium

L'alliage d'aluminium utilisé pour les tests mettant en jeu le silicium contient 13%poids de silicium, une concentration proche de l'eutectique, conférant à l'alliage une température de fusion plus basse.

Le Tableau 3-3 présente les résultats obtenus lors des tests CIREP d'immersion totale dans un bain d'aluminium à 13%poids de silicium. L'aspect des échantillons après test est observable sur la Figure 3-4.

Tableau 3-3 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans un alliage Al-13%poids Si

Matériau	Température de cuisson (°C)	Observations	Note 1-fort 6-faible
C-8090-4	1200	Métal faiblement adhérent	1
		Noircissement complet	
		Pas de pénétration	
		Pas de corrosion	
C-8090-4	815	Métal faiblement adhérent	1
		Noircissement quasi-inexistant	
		Pas de pénétration	
		Pas de corrosion	
C-7080-5	1200	Métal faiblement adhérent	1
		Noircissement faible	
		Pas de pénétration	
		Pas de corrosion	



a) C-8090-4 (1200°C) **b) C-8090-4 (815°C)** **c) C-7080-5 (1200°C)**

Figure 3-4 : Aspect des échantillons après tests de corrosion dans un alliage Al-13%poids Si

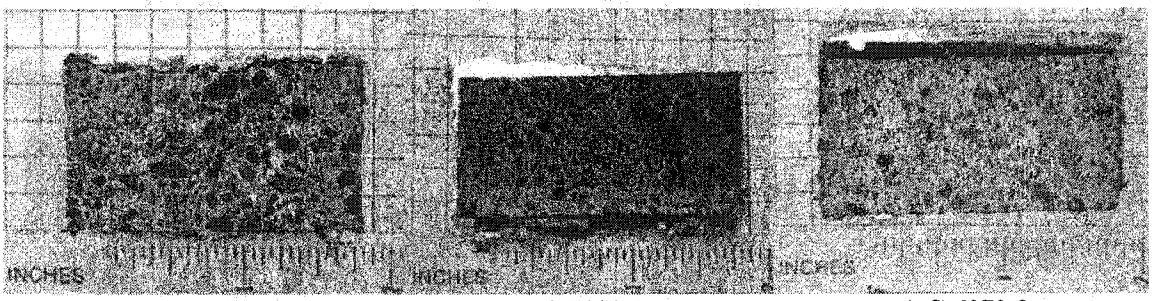
Le matériau C-8090-4 est testé pour les deux températures de cuisson ; aucun des deux échantillons ne présente de zone corrodée, le métal n'adhère même pas à l'échantillon. Le matériau C-7080-5 n'est testé que pour une température de cuisson de 1200°C et n'est pas corrodé lui non plus.

Le silicium présent comme seul élément d'alliage ne semble pas provoquer de pénétration ni de corrosion dans le cas de ces deux matériaux aluminosiliceux.

3.1.4. Présence de zinc

La teneur en zinc de l'alliage testé est de 5,5%poids, proche de la teneur en magnésium utilisée et égale à la composition en zinc de l'alliage 7075. Le Tableau 3-4 présente les résultats obtenus lors des tests CIREP d'immersion totale dans un bain d'aluminium à 5,5%poids de zinc.

La Figure 3-5 présente les échantillons, cuits à 1200°C, de C-8090-4 (a), C-7080-5 (b) et C-6070-3 (c) après test d'immersion totale dans l'alliage Al-5,5%poids Zn. Les échantillons du matériau C-4060-2 après test d'immersion totale sont montrés sur la Figure 3-6, pour une température de cuisson de 1200°C (a) et 815°C (b).

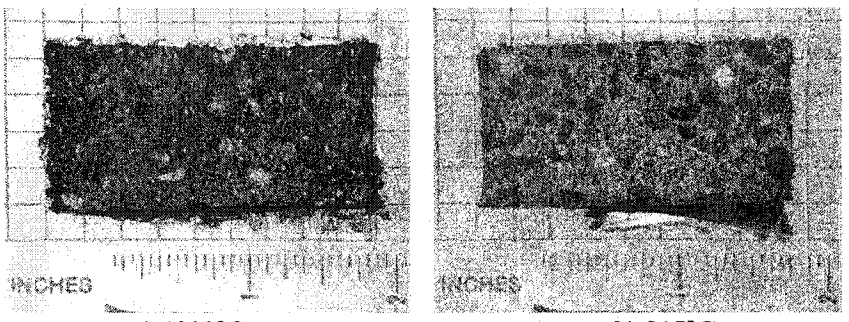


a) C-8090-4 **b) C-7080-5** **c) C-6070-3**

Figure 3-5 : Aspect des échantillons cuits à 1200°C après tests de corrosion dans un alliage Al-5,5%poids Zn

Tableau 3-4 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans un alliage Al-5,5%poids Zn

Matériau	Température de cuisson (°C)	Observations	Note 1-fort 6-faible
C-8090-4	1200	Métal adhérent Noircissement complet Pas de pénétration Pas de corrosion	2
C-7080-5	1200	Métal adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	2
C-6070-3	1200	Métal non adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	1
C-4060-2	1200	Métal non adhérent Noircissement complet Pas de pénétration Pas de corrosion	1
C-4060-2	815	Métal non adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	1



a) 1200°C **b) 815°C**

Figure 3-6 : Aspect du matériau C-4060-2 après tests de corrosion dans un alliage Al-5,5%poids Zn

Les quatre matériaux ont été testés dans cet alliage, l'effet du zinc sur la corrosion étant assez incompris. Il s'avère qu'aucun des matériaux n'est pénétré ou corrodé, indiquant que l'élément zinc comme seul élément d'alliage ne serait pas agressif pour le réfractaire. Cependant, l'échantillon de C-4060-2 cuit à 1200°C présente un très fort noircissement comme celui observé dans le cas de l'alliage aluminium-magnésium. Ce phénomène de noircissement, qui s'est produit lors de plusieurs tests

d'immersion totale, pourrait être dû à la faible pression partielle d'oxygène régnant dans le fond du creuset lors de ce test.

3.1.5. Alliage 7075

Cet alliage d'aluminium contient plusieurs éléments d'addition : du zinc (5,5%poids), du magnésium (2,5 %poids), du cuivre (1,6%poids). L'effet combiné du magnésium et du zinc est intéressant à étudier. Les résultats des tests CIREP d'immersion totale avec le bain d'alliage 7075 sont présentés dans les Tableaux 3-5 et 3-5(suite). L'aspect des échantillons après tests dans l'alliage 7075 est montré sur les photographies des Figures 3-7, 3-8Figure 3-8 et 3-9.

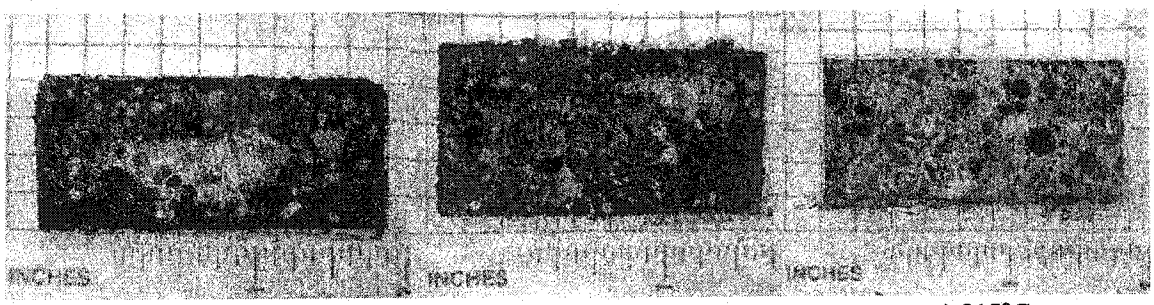
Tableau 3-5 : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans l'alliage 7075

Matériau	Température de cuisson (°C)	Observations	Note 1-fort 6-faible
C-8090-4 (1)	1200	Sans ajout de Mg Métal adhérent Noircissement partiel Pénétration locale Corrosion locale	3
C-8090-4 (2)	1200	Avec ajouts de Mg Métal adhérent Noicissement partiel Pénétration locale Corrosion locale	3
C-8090-4	815	Métal adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	2
C-7080-5	1200	Métal adhérent Noircissement >1mm Pénétration locale Pas de corrosion	3
C-7080-5	815	Métal adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	2

Tableau 3-5 (suite) : Résultats des tests CIREP d'immersion totale dans l'alliage 7075

Matériau	Température de cuisson (°C)	Observations	Note 1-fort 6-faible
C-6070-3	1200	Métal adhérent Noircissement partiel Pénétration-corrosion locales Détérioration aux coins	4
C-6070-3	815	Métal adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	2
C-4060-2 (1)	1200	Métal adhérent Noircissement complet Pénétration totale Corrosion totale	5
C-4060-2 (2)	1200	Métal adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	2
C-4060-2 (1)	815	Métal adhérent Noircissement partiel Pénétration partielle >2mm Corrosion partielle >2mm	4
C-4060-2 (2)	815	Métal adhérent Pas de noircissement Pas de pénétration Pas de corrosion	2

Les photographies de la Figure 3-7 présente les échantillons du matériau C-8090-4 cuit à 1200°C et 815°C après tests d'immersion totale.



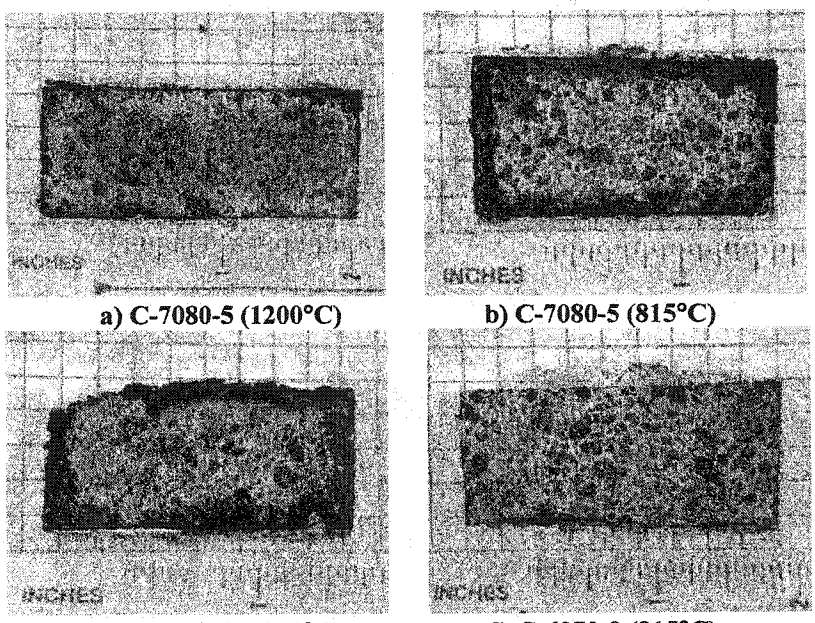
a) 1200°C (1) **b) 1200°C (2)** **c) 815°C**

Figure 3-7 : Aspect des échantillons de C-8090-4 après test d'immersion totale dans l'alliage 7075

Une remarque peut être faite après observation des échantillons de la Figure 3-7 : les photographies a) et b) montrent les échantillons du matériau C-8090-4, cuit à 1200°C, testés dans l'alliage 7075 avec une légère différence de procédure. Pour

l'échantillon de la photographie b), du magnésium est ajouté chaque jour pour compenser son évaporation ; des analyses chimiques préalables du métal ont permis de déterminer la perte journalière et la quantité adéquate d'addition. Cependant, la différence n'est pas très conséquente, elle n'est visible que dans l'étendue de noircissement de l'échantillon et il n'est pas certain que ce facteur soit le seul à jouer un rôle dans ce phénomène. La faible pression partielle d'oxygène lors du test pourrait avoir une influence sur ce noircissement.

L'aspect des échantillons des matériaux C-7080-5 et C-6070-3 cuits à 1200°C ou 815°C après test d'immersion totale dans l'alliage 7075 est donné par les photographies de la Figure 3-8.



a) C-7080-5 (1200°C) **b) C-7080-5 (815°C)**

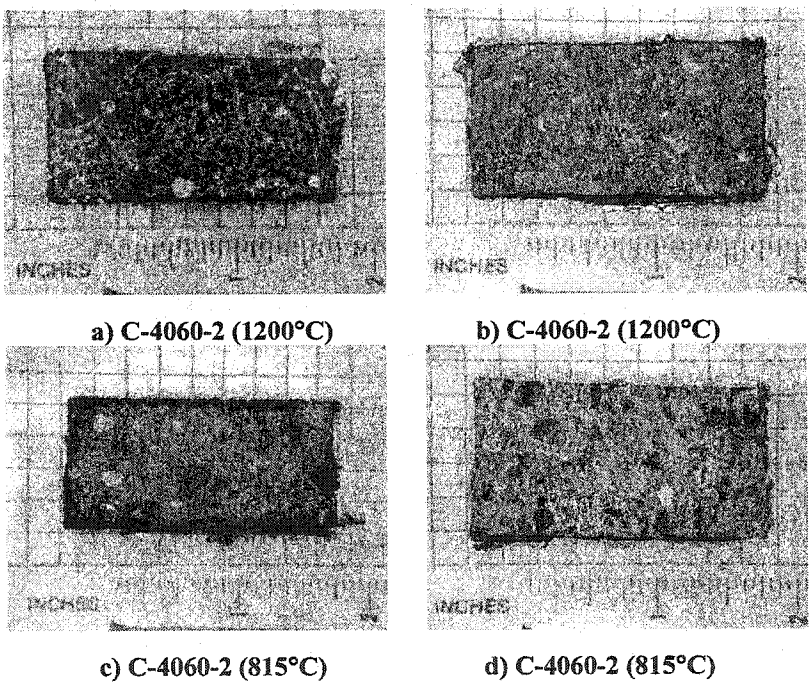
c) C-6070-3 (1200°C) **d) C-6070-3 (815°C)**

Figure 3-8 : Aspect des échantillons de C-7080-5 et C-6070-3 après test d'immersion totale dans l'alliage 7075

Le noircissement de l'échantillon du matériau C-7080-5 cuit à 815°C (photographie b) est plus étendu que pour ce même matériau cuit à 1200°C (photographie a) mais l'étendue de la corrosion n'est pas plus importante.

Pour le matériau C-6070-3, il ne fait aucun doute que sa résistance à la corrosion est plus faible après cuisson à 1200°C (photographie c) qu'après cuisson à 815°C (photographie d).

Les résultats des tests d'immersion totale effectués avec l'alliage 7075 et impliquant ces trois matériaux réfractaires (C-8090-4, C-7080-5 et C-6070-3) suivent une tendance similaire à celle rencontrée en présence de l'alliage Al-5%poids Mg : la résistance à la corrosion du matériau semble affaiblie lorsque la température de cuisson augmente. Une contradiction apparaît cependant dans le cas du matériau C-4060-2 dont les échantillons après test sont présentés sur la Figure 3-9.



a) C-4060-2 (1200°C) **b) C-4060-2 (1200°C)**

c) C-4060-2 (815°C) **d) C-4060-2 (815°C)**

Figure 3-9 : Aspect des échantillons de C-4060-2 après tests d'immersion totale dans l'alliage 7075

Plusieurs tests ont été faits avec ce matériau, deux pour une température de cuisson de 1200°C (photographies a et b) et deux pour une température de cuisson de 815°C (photographies c et d). Les résultats obtenus sont complètement différents ; ils mettent en garde contre le manque de contrôle sur ces tests et posent le problème de la reproductibilité. L'utilisation de ces tests impliquant l'alliage 7075 n'a pas été autant

étudiée qu'avec l'alliage d'Al-5%poids Mg, la procédure de test n'est pas standardisée ; les analyses de changement de composition de l'alliage au cours du test n'ont révélé une diminution que de la teneur en magnésium. Ces analyses n'ont été faites qu'avec un seul matériau et pourraient être différentes selon les réfractaires, nécessitant un éventuel ajout des autres éléments d'alliage, notamment du zinc.

3.1.6. Influence sur l'oxydation

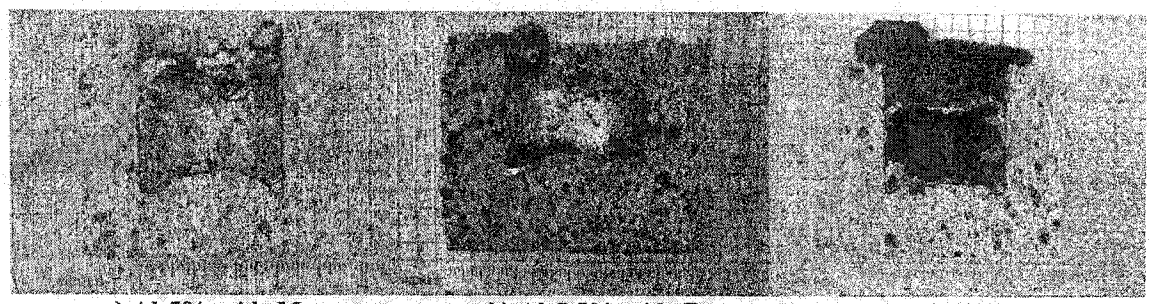
La tendance à l'oxydation des différents alliages déjà utilisés est examinée. Des tests de corindonage CIREP utilisant les alliages Al-5%poids Mg, Al-5,5%poids Zn et 7075 sont effectués selon la procédure décrite dans la partie 2.3.2. (p.42). Les échantillons sont découpés après test et leur section est observée. Ils présentent ou non une attaque chimique, sous forme d'oxydation et/ou de corrosion. L'étendue de la corrosion est notée selon le barème présenté dans la partie 2.2.3 (p.39) : un matériau noté 1 est très résistant à la corrosion tandis qu'un matériau noté 6 ne l'est pas du tout.

Le Tableau 3-6 donne les résultats sur l'aspect des échantillons de réfractaire, cuit à 1200°C, après test d'immersion totale (colonne « Corrosion I.T. »), après test de corindonage CIREP en s'intéressant au fond du creuset (colonne « Corrosion Bellyband ») et à la formation de corindon à la ligne de métal pendant le test de corindonage CIREP, forte, modérée ou négligeable (colonne « Oxydation »).

Tableau 3-6 : Résultats des tests de corindonage CIREP sans ajout de sel

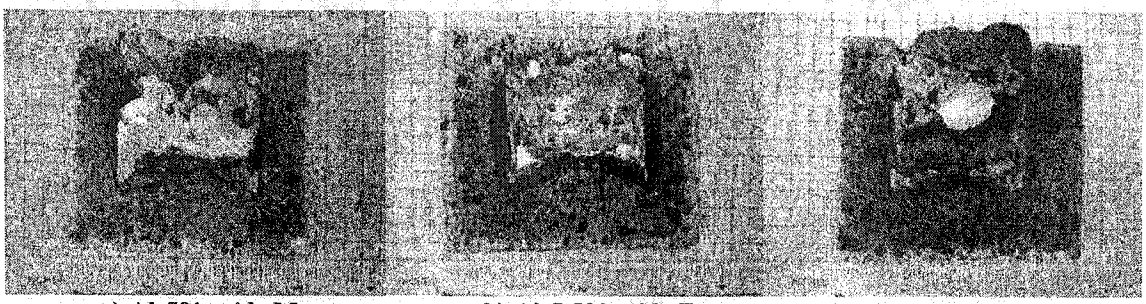
Alliages	Matériau	Corrosion I.T.	Corrosion Bellyband	Oxydation
Al-5% Mg	C-8090-4	4	3	Forte
	C-7080-5	4	3	Forte
	C-6070-3	4	4	Modérée
	C-4060-2	4	4	Négligeable
Al-5,5% Zn	C-8090-4	2	2	Négligeable
	C-7080-5	2	4	Négligeable
	C-6070-3	1	2	Modérée
	C-4060-2	1	4	Négligeable
Alliage 7075	C-8090-4	3	2	Forte
	C-7080-5	3	2	Forte
	C-6070-3	4	4	Forte
	C-4060-2	5-2	3	Négligeable

Les aspects des échantillons après test de corindonage CIREP avec les alliages a) Al-5%poids Mg, b) Al-5,5%poids Zn et c) alliage 7075 sont présentés sur les photographies des Figures 3-10 à 3-13 pour chaque matériau réfractaire.



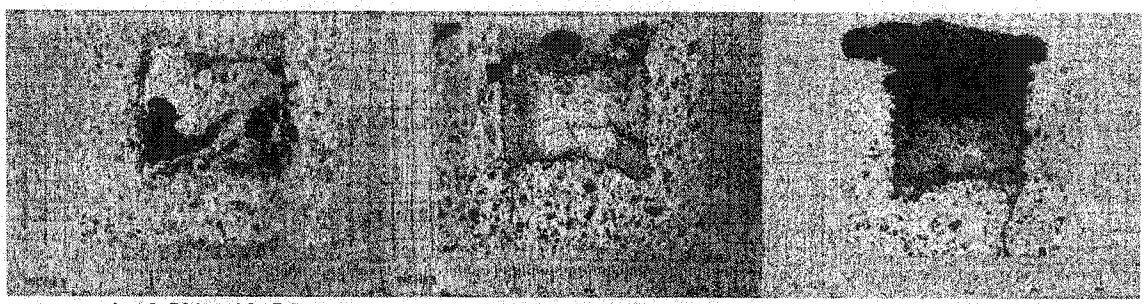
a) Al-5%poids Mg **b) Al-5,5%poids Zn** **c) 7075**

Figure 3-10 : Aspect des échantillons du matériau C-8090-4 après test de corindonage



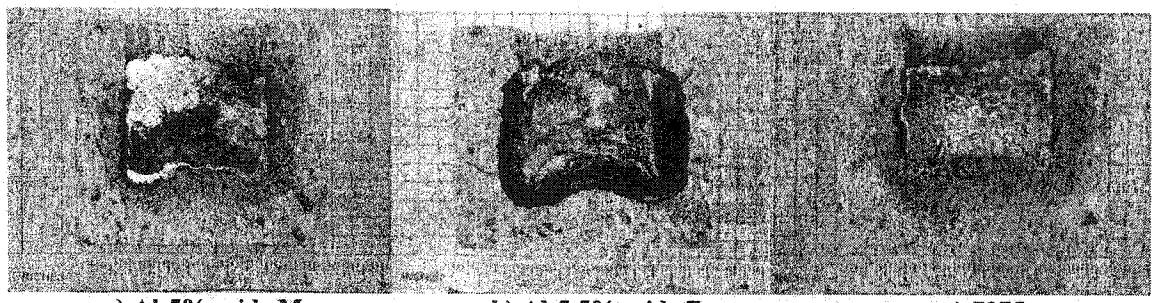
a) Al-5%poids Mg **b) Al-5,5%poids Zn** **c) 7075**

Figure 3-11 : Aspect des échantillons du matériau C-7080-5 après test de corindonage



a) Al-5%poids Mg **b) Al-5,5%poids Zn** **c) 7075**

Figure 3-12 : Aspect des échantillons du matériau C-6070-3 après test de corindonage



a) Al-5%poids Mg b) Al-5,5%poids Zn c) 7075

Figure 3-13 : Aspect des échantillons du matériau C-4060-2 après test de corindonage

La présence de magnésium dans l'aluminium peut provoquer à la fois une oxydation et une corrosion (photographie a de chaque figure). La présence de zinc semble favoriser la corrosion plus que l'oxydation (photographie b de chaque figure). Les présences simultanées du magnésium et du zinc dans l'alliage 7075 semblent provoquer une oxydation plus systématique (photographie c de chaque figure), plus reproductible qu'en présence de magnésium seulement dans l'alliage, confirmant les observations de Nagelberg[23] sur le rôle du zinc pour accélérer l'oxydation. Il est évident que si l'oxydation est très importante et suffisamment rapide, la totalité du métal liquide disponible est utilisée dans le processus d'oxydation et la corrosion ne peut plus avoir lieu.

Au terme de cette présentation de résultats de corrosion et d'oxydation, il apparaît que les comportements sont véritablement différents selon les matériaux réfractaires et les éléments d'alliage utilisés. Certaines caractéristiques du réfractaire, sa composition chimique ou la nature de ses phases par exemple, semblent influencer ce comportement, de même que les caractéristiques de l'alliage liquide.

3.2. Discussion

L'analyse de ces résultats mène à la mise en place de quelques commentaires ou relations cherchant à expliquer la variété des phénomènes d'attaque.

3.2.1. Contenu en silice et corrosion

Un premier paramètre à prendre en compte quant à ses effets sur la corrosion est la composition chimique du réfractaire, et plus particulièrement sa teneur en silice. Une différence doit cependant être faite selon la nature de la silice, c'est-à-dire entre la silice cristalline (quartz, cristobalite) et la silice liée (mullite). Selon les réactions 1-1 et 1-2 (partie 1.3.1, p.11), la silice cristalline est facilement réduite par l'aluminium tandis que la réaction avec la mullite est moins favorisée. La présence d'une grande quantité de silice cristalline est néfaste pour la résistance du matériau à la corrosion, la mullite semble plus résistante. Le Tableau 3-7 rassemble les données obtenues lors des analyses de phases XRD sur les teneurs en silice cristalline (quartz ou cristobalite) et en mullite, ainsi que sur la nature de l'agent anti-mouillant que contiennent les matériaux réfractaires étudiés après cuisson à 815°C, 1000°C ou 1200°C.

Tableau 3-7 : Résultats des analyses de phases XRD des matériaux réfractaires étudiés

Matériaux	Température de cuisson (°C)	Silice cristalline (%)	Mullite (%)	Note I.T. (1-6)	Agent anti-mouillant
C-8090-4	815	non détectée	31,7 *(majeur)*	2	$BaSO_4$
	1000	7,6 *(mineur)*	24,2 *(majeur-mineur)*	--	
	1200	non détectée	27,6 *(majeur)*	4	
C-7080-5	815	non détectée	22,1 *(majeur-mineur)*	2	CaF_2
	1000	non détectée	24,3 *(majeur-mineur)*	--	
	1200	non détectée	17,2 *(majeur-mineur)*	3	
C-6070-3	815	12,7 *(mineur)*	30,5 *(majeur)*	2	$BaSO_4$
	1200	14,55 *(mineur)*	31,0 *(majeur)*	4	
C-4060-2	815	14,5 *(mineur)*	22,6 *(majeur-mineur)*	2	CaF_2
	1200	40,1 *(majeur)*	37,9 *(majeur)*	4	

Les compositions en silice cristalline et en mullite de ce tableau sont obtenues par la méthode de calcul détaillée précédemment (partie 2.5.3. p.52). Elles représentent les intensités relatives des pics majeurs des phases cristallines.

La colonne « Note I.T. » donne la note caractérisant la résistance à la corrosion du matériau lors du test d'immersion totale dans l'alliage Al-5%poids Mg (pour plus de détails, se référer à la partie 2.2.3. p.39).

En se basant sur ces données, il apparaît qu'une température de cuisson plus élevée entraîne une augmentation de la teneur en silice cristalline du réfractaire (matériaux C-6070-3 et C-4060-2), ce qui pourrait expliquer en partie la diminution de résistance à la corrosion. Ce genre de données n'est cependant pas suffisant pour prédire le comportement des matériaux puisque aucune silice cristalline n'a été détectée dans les matériaux C-8090-4 et C-7080-5 qui présentent pourtant un comportement similaire de diminution de la résistance à la corrosion avec l'augmentation de la température de cuisson. De la silice amorphe pourrait être présente, qui n'est pas détectable par la méthode d'analyse utilisée.

Pour trois des matériaux testés (C-8090-4, C-7080-5 et C-6070-3), la température de cuisson n'a pas eu d'effet significatif sur la mullitisation. Par contre, le matériau réfractaire C-4060-2 présente une évolution typique des aluminosiliceux avec la température de cuisson. Drouzy et Richard[17], et avant eux McDonald *et al.*[37] et Isselbächer[38], relient les formations de mullite et de silice cristalline à la transformation du kaolin ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) selon les réactions 3-1 à 3-3 :

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \xrightarrow{500\text{-}600°C} [Al_2O_3.2SiO_2] + H_2O \qquad \textbf{Réaction 3-1}$$

$$2\,[Al_2O_3.2SiO_2] \xrightarrow{925\text{-}1050°C} [2Al_2O_3.3SiO_2] + SiO_2\ (\text{amorphe}) \qquad \textbf{Réaction 3-2}$$

$$3\,[2Al_2O_3.3SiO_2] \overset{>1100°C}{\rightarrow\rightarrow} 2\,[3Al_2O_3.2SiO_2] + 5\,SiO_2 \qquad \textbf{Réaction 3-3}$$

$$SiO_2\ (\text{amorphe}) \overset{>1200°C}{\rightarrow\rightarrow} SiO_2\ (\text{cristobalite}) \qquad \textbf{Réaction 3-4}$$

L'évolution des teneurs en silice cristalline et en mullite du matériau C-4060-2 après une cuisson à 1200°C répond exactement aux résultats attendus après ces réactions de transformation du kaolin, montrant une formation de silice et de mullite. L'augmentation de la teneur en mullite reste toutefois insuffisante pour mener à une amélioration de la résistance à la corrosion du matériau, sa teneur en silice cristalline ayant elle aussi augmentée, et de la silice amorphe pouvant être présente et non détectée.

De plus, lors des analyses, des traces de phases telles que la barite ou le fluorure de calcium ont été détectées ; ces phases sont connues sous le nom d'agents anti-mouillants et affectent également le comportement à la corrosion.

3.2.2. Agents anti-mouillants et corrosion

Les analyses de diffraction de rayons X révèlent la présence d'agents anti-mouillants dans les quatre matériaux réfractaires utilisés dans ce travail : C-8090-4 et C-6070-3 contiennent du sulfate de baryum $BaSO_4$, C-7080-5 et C-4060-2 renferment du fluorure de calcium CaF_2. Des analyses effectuées après cuisson des réfractaires à différentes températures (815, 1000 et 1200°C) montrent une transformation notable de ces composés. Le Tableau 3-8 donne la composition des réfractaires en agent anti-mouillant en fonction de la température de cuisson. Ces valeurs correspondent aux intensités relatives des pics majeurs des phases (pour plus de détails, se référer à la partie 2.5.3. p.52).

Tableau 3-8 : Composition des réfractaires en agent anti-mouillant

Matériau	Agent anti-mouillant	Température de cuisson (°C)	Teneur en agent anti-mouillant (%)	
			Barite ($BaSO_4$) / Celsian	*CaF_2*
C-8090-4	$BaSO_4$	815	13,2 / 0,00	non détecté
		1000	16,1 / 2,80	non détecté
		1200	0,00 / 15,36	non détecté
C-7080-5	CaF_2	815	non détecté	5,06
		1000	non détecté	3,4
		1200	non détecté	non détecté
C-6070-3	$BaSO_4$	815	12,2 / 0,00	non détecté
		1200	0,00 / 12,7	non détecté
C-4060-2	CaF_2	815	non détecté	16,6
		1200	non détecté	5,5

Ces compositions confirment les mécanismes d'action de ces agents anti-mouillants (suggérés dans la partie 1.3.4. p.13*)*. Le sulfate de baryum $BaSO_4$ présent initialement à 815°C se transforme en celsian $BaAl_2Si_2O_8$ sous l'effet de la température : à 1200°C, le sulfate de baryum semble être entièrement transformé tandis qu'après cuisson à 1000°C, le réfractaire contient à la fois du sulfate de baryum et du celsian. Ce mécanisme confirme les observations faites par Afshar et Allaire[14,16].

Les expériences de Afshar et Allaire[14] sur le fluorure de calcium ont montré qu'il ne favorise pas significativement la mullitisation mais augmente la formation d'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$. En comparant le Tableau 3-8 au Tableau 3-7 et en portant attention aux intensités relatives des pics majeurs de fluorure de calcium et de mullite, une remarque s'impose : la formation de mullite est remarquable dans le cas du matériau C-4060-2 mais non significative pour le matériau C-7080-5. Pour ce dernier matériau, la teneur initiale très faible en silice cristalline ne permet peut-être pas de déceler la variation.

Concernant l'anorthite, le Tableau 3-9 donne les résultats complémentaires des analyses de phases XRD sur les matériaux réfractaires.

Tableau 3-9 : Résultats complémentaires des analyses de phases XRD des matériaux réfractaires

Matériau	Température de cuisson (°C)	Anorthite (%)	Note I.T. (1-6)	Agent anti-mouillant
C-8090-4	815	non détectée	2	$BaSO_4$
	1000	3,32 *(traces)*	--	
	1200	7,5 *(mineur)*	4	
C-7080-5	815	non détectée	2	CaF_2
	1000	9,6 *(mineur)*	--	
	1200	14,6 *(mineur)*	3	
C-6070-3	815	4,0 *(traces)*	2	$BaSO_4$
	1200	9,0 *(mineur)*	4	
C-4060-2	815	non détectée	2	CaF_2
	1200	16,6 *(majeur-mineur)*	4	

Une formation accrue d'anorthite est nettement visible pour les matériaux réfractaires C-7080-5 et C-4060-2 contenant du fluorure de calcium, confirmant une fois encore les travaux de Afshar et Allaire[14].

L'action de ces deux agents anti-mouillants se résume par l'utilisation de la silice cristalline « libre » contenue dans le réfractaire pour former des phases cristallines aluminosiliceuses, celsian en présence de $BaSO_4$ et anorthite en présence de CaF_2. La teneur en silice cristalline est diminuée au profit de phases moins sensibles à la réaction de réduction de la silice par l'aluminium.

3.2.3. Rôle du magnésium

Comme le montre la revue bibliographique (partie 1.3.7.1, p.15), de nombreuses expériences ont déjà été effectuées pour observer et comprendre l'influence du magnésium sur la corrosion. Les résultats obtenus dans ce travail-ci ne font que confirmer certains phénomènes ou mécanismes.

Le magnésium est un élément nocif pour le réfractaire ; diminuant la viscosité de l'aluminium, il rend le métal plus agressif.

Le matériau C-8090-4 cuit à 1200°C est corrodé par l'alliage Al-5%poids Mg lors du test CIREP d'immersion totale. L'observation de l'échantillon au microscope optique révèle une microstructure de corrosion caractéristique, un réseau de métal

infiltré enchevêtré dans un réseau de corindon ; la Figure 3-14 est obtenue avec un grossissement 1000X, dans la matrice (photographie a) et dans un agrégat non entièrement corrodé du matériau (photographie b).

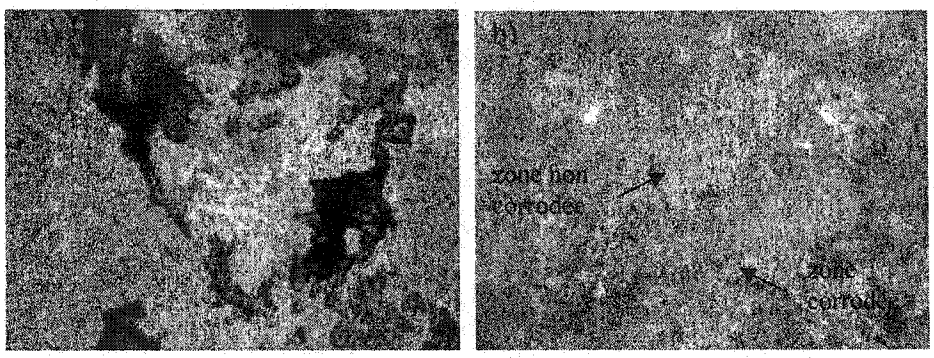


Figure 3-14 : Observations au microscope optique de la microstructure de corrosion de C-8090-4 (1200°C) par Al-5%poids Mg : (a) dans la matrice et (b) dans un agrégat – grossissement : 1000X

Le spectre obtenu par analyse par diffraction de rayons X d'une partie corrodée de cet échantillon (C-8090-4 cuit à 1200°C) est donné sur la Figure 3-15.

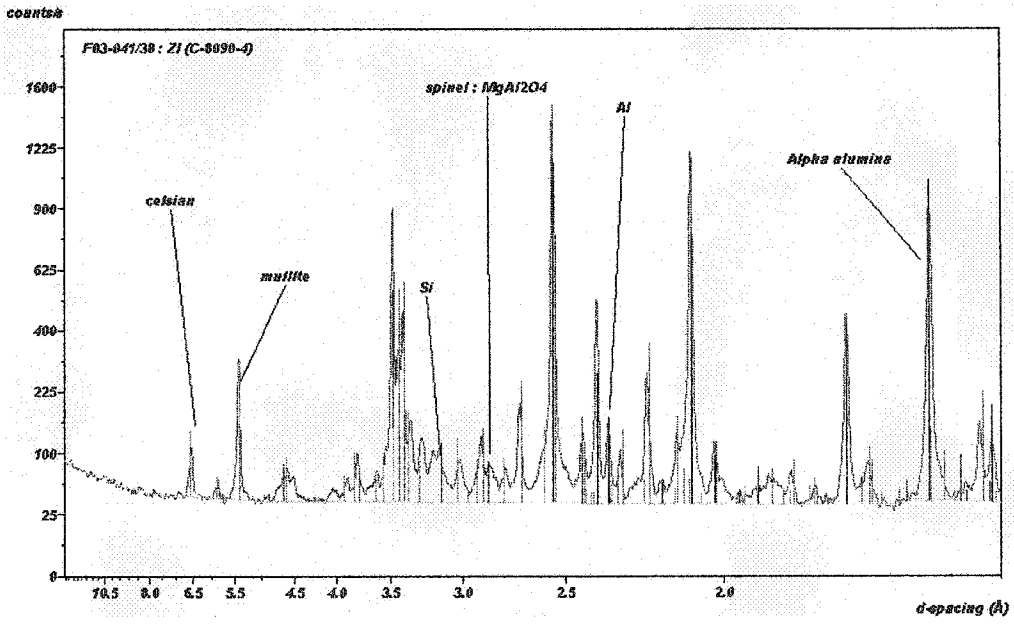


Figure 3-15 : Spectre XRD de l'échantillon C-8090-4 (1200°C) corrodé par Al-5%poids Mg

Ce spectre révèle la présence de celsian, comme prévue par la transformation du sulfate de baryum, ainsi que de mullite et de corindon. L'aluminium métallique pénétré dans le réfractaire est également détecté, de même que du silicium métallique. Il s'agit probablement du silicium rejeté par la réaction de réduction de la silice par l'aluminium. Il est encore présent dans le réseau métallique infiltré ; il n'a pas entièrement diffusé dans le bain de métal. La présence de ce silicium métallique est un indicateur : la corrosion a bien eu lieu.

3.2.4. Rôle du silicium

Le rôle du silicium semble beaucoup moins important. L'effet du silicium est étudié essentiellement en tant qu'élément d'alliage dans l'aluminium lors des tests CIREP d'immersion totale. Aucun des échantillons de réfractaire utilisés n'a présenté le moindre signe de corrosion ; plus encore, l'alliage d'aluminium à 13%poids de silicium n'est pas adhérent au matériau. La présence de silicium ne provoque pas la corrosion. Son effet sur l'oxydation n'a pas été investigué dans ce travail.

3.2.5. Rôle du zinc

3.2.5.1. Influence sur la corrosion

Le rôle du zinc dans la corrosion des réfractaires est loin d'être clair. L'état des connaissances actuelles, vu précédemment dans la partie 1.3.7.3. (p.17) explique que le zinc semble ajouter un effet corrosif à l'aluminium. La manière dont il agit n'est pas encore comprise.

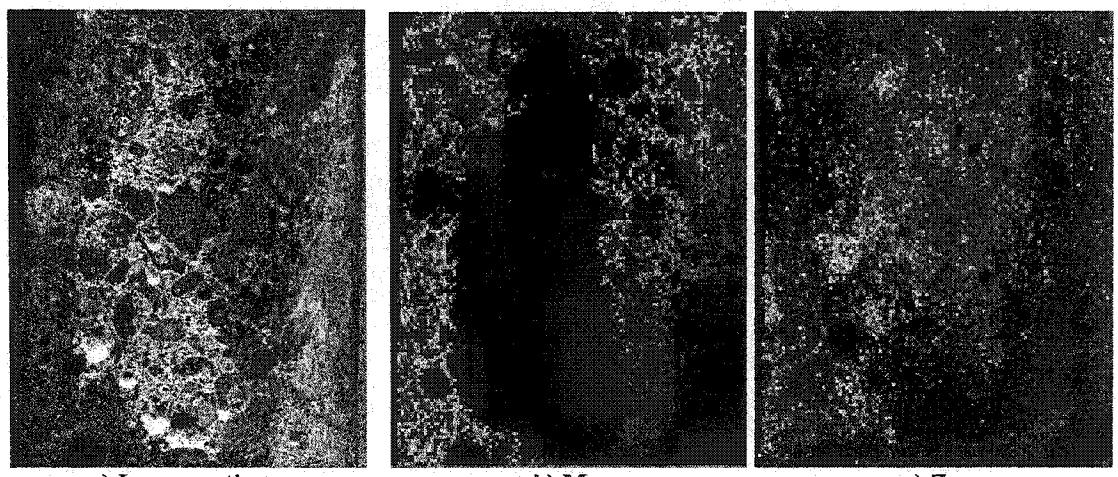
Dans ce travail, son effet a été étudié à travers des tests CIREP d'immersion totale et des tests de corindonage CIREP. Lorsqu'il est testé comme seul élément d'alliage dans l'aluminium (5,5%poids Zn), le zinc ne semble pas être agressif : aucun des échantillons de réfractaire, qu'ils soient cuits à 815°C ou à 1200°C, ne présente de

signe de corrosion comme le montre la Figure 3-5. Seul l'échantillon de C-4060-2 cuit à 1200°C subit un noircissement au cours du test.

Si l'alliage d'aluminium contient à la fois du zinc (5,5%poids) et du magnésium (2,5%poids), les échantillons ne sortent pas indemnes du test (se référer à la Figure 3-7 et à la Figure 3-8). La première idée venant à l'esprit serait que la corrosion observée avec l'alliage 7075 est due à la présence de magnésium, et si la corrosion est moins importante qu'avec l'alliage Al-5%poids Mg, c'est uniquement parce que dans l'alliage 7075, le magnésium ne se trouve qu'à 2,5%poids. Plusieurs observations et analyses viennent appuyer cette hypothèse.

L'échantillon du matériau C-8090-4 cuit à 1200°C et testé en immersion totale dans un bain d'alliage 7075 présente une pénétration et une corrosion très localisées aux faces des échantillons. Par contre, il a noirci sur une zone plus importante, mais pas sur l'échantillon entier.

Des analyses et observations aux rayons X ont été réalisées sur cet échantillon pour essayer d'expliquer ce noircissement. L'échantillon est présenté sur la Figure 3-16, montrant l'image optique de la zone sur laquelle est faite l'analyse (photographie a) et la répartition du magnésium (photographie b) et du zinc (photographie c) dans cette zone.



a) Image optique **b) Mg** **c) Zn**

Figure 3-16 : Images de l'analyse de l'échantillon de C-8090-4 (1200°C) testé dans l'alliage 7075

Il s'avère que la zone noircie (ou affectée) est plus riche en magnésium que la zone claire (ou saine). Le noircissement serait donc causé par les vapeurs de magnésium qui s'infiltrent plus rapidement que le métal dans les porosités du réfractaire et réagissent avec le matériau. Ainsi, la tache claire, appauvrie en magnésium, semble enrichie en zinc, mais ce n'est que relatif : la quantité de zinc pourrait être la même dans tout l'échantillon et pourrait même faire partie de sa composition initiale sous forme d'impuretés ZnO. De plus, le zinc étant un élément volatil, la présence de vapeurs de zinc infiltrées dans l'échantillon n'est pas à exclure.

La zone corrodée de cet échantillon est également observée, au microscope optique et au microscope électronique à balayage, et la microstructure de corrosion est comparée à celle du même matériau attaqué par l'alliage Al-5%poids Mg (voir la Figure 3-14). La Figure 3-17 montre la microstructure de corrosion dans l'alliage 7075, dans la matrice (photographie a) et dans un agrégat (photographie b), à un grossissement de 1000X.

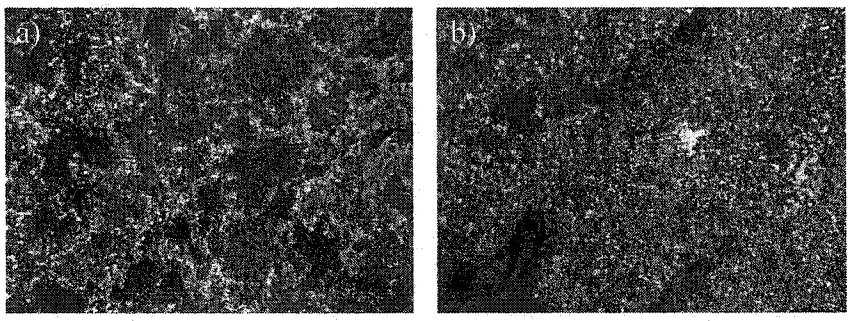


Figure 3-17 : Observations au microscope optique de la microstructure de corrosion de C-8090-4 (1200°C) par l'alliage 7075 : (a) dans la matrice et (b) dans un agrégat– grossissement : 1000X

La comparaison des microstructures de corrosion des agrégats ne mène à aucune conclusion ; les agrégats du réfractaire peuvent être de natures différentes, menant à des structures différentes, ne prouvant aucunement l'effet du zinc. Au contraire, les microstructures de corrosion dans la matrice peuvent être comparées ; à grossissement égal, la microstructure du réseau métallique semble plus fine dans la matrice corrodée par l'alliage 7075 que dans la matrice corrodée par l'alliage Al-5%poids Mg.

Ces deux mêmes échantillons sont également observés au microscope électronique à balayage. Ils sont visibles sur la Figure 3-18, a) pour Al-5%poids Mg et b) pour l'alliage 7075. Les images sont acquises en mode électrons rétrodiffusés ; les différences de brillance sont dues à des phases différentes : la phase la plus brillante est l'aluminium, l'autre est l'alumine.

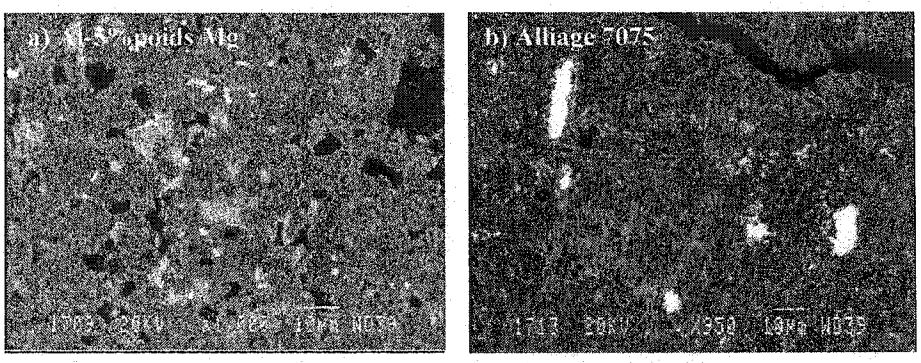


Figure 3-18 : Observations au MEB de la microstructure de corrosion de C-8090-4 (1200°C) : (a) par Al-5%poids Mg et (b) par l'alliage 7075 – Images en électrons rétrodiffusés

La microstructure du réseau métallique dans le cas de l'alliage 7075 semble là encore plus fine, les grossissements des images étant quasiment identiques. Nagelberg[23] (partie 1.4.5. p.29) attribuerait la diminution de la taille des microcanaux de métal et leur espacement plus faible à la présence de métaux de transition comme le fer ou le cuivre. Or, l'alliage 7075 contient 1,6% poids de cuivre ; cette teneur en cuivre pourrait être responsable de la plus grande finesse du réseau métallique observée dans le cas d'alliage 7075. La présence de zinc ne serait donc pas la seule cause de ce changement.

En étudiant les aspects des échantillons après test de corindonage CIREP (photographie b sur les Figure 3-10 à 3-13) et le tableau de résultats de ces tests dans le cas de l'alliage Al-5,5%poids Zn (Tableau 3-6), le zinc semble avoir un effet néfaste sur la corrosion. Certains matériaux sont sévèrement attaqués par la formation de corindon. Ces observations plaideraient en faveur d'un effet de la présence de zinc sur la corrosion, peut-être lié à une présence d'oxygène plus importante.

3.2.5.2. Calculs thermodynamiques

Des simulations théoriques thermodynamiques ont également été faites à l'aide du logiciel FAIT (Formation Analytique Interactive en Thermodynamique). Ce logiciel, mis au point par l'équipe du CRCT (Centre de Recherche de Calculs Thermodynamiques) de l'École Polytechnique de Montréal, permet d'effectuer des calculs thermodynamiques sur la formation possible de phases stables. En imposant la mise en présence d'un alliage Al-5,5%poids Zn avec des oxydes généralement présents dans un réfractaire aluminosiliceux, le logiciel prévoit les phases qui se forment. Pour simplifier le système métal/réfractaire, les oxydes sont mis séparément en présence de l'alliage. La carte des phases obtenues avec l'alliage Al-Zn et la silice est montrée sur la Figure 3-19. La Figure 3-20 présente les résultats pour l'alliage 7075 et la silice.

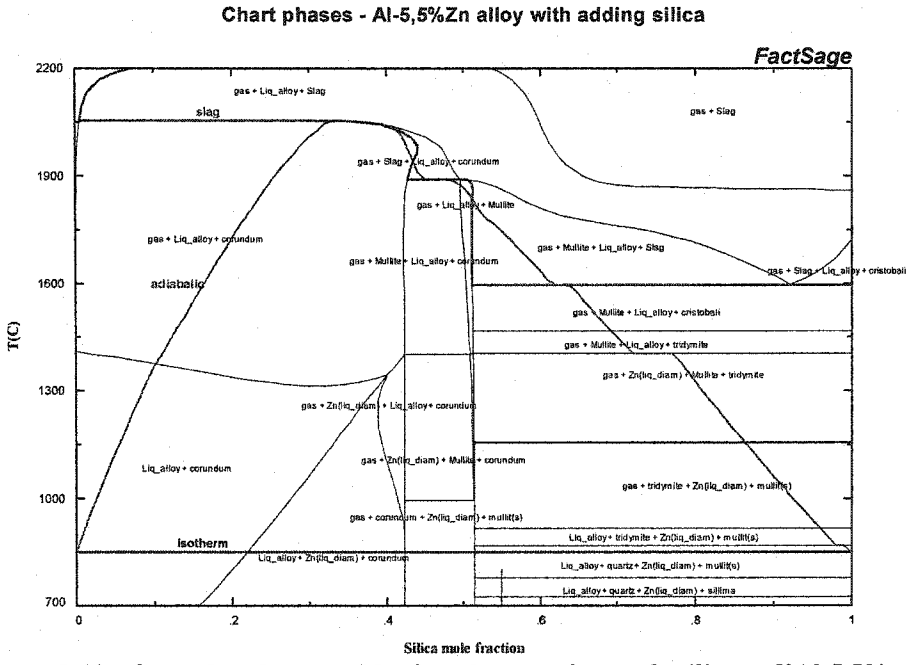


Figure 3-19 : Carte des phases stables formées en présence de silice et d'Al-5,5%poids Zn

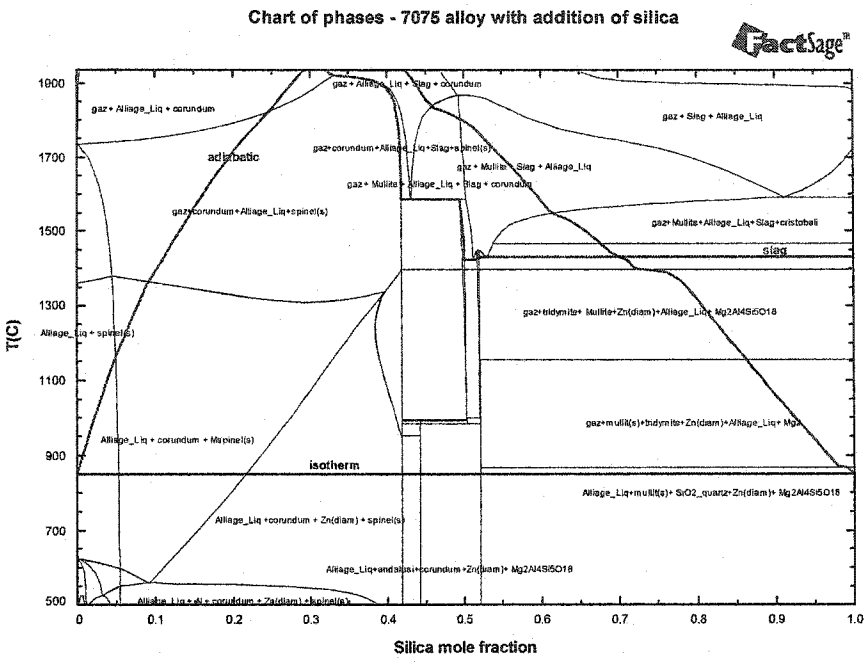


Figure 3-20 : Carte des phases stables formées en présence de silice et d'alliage 7075

Par comparaison de certaines phases formées, ces deux cartes sont cohérentes. En présence de zinc comme seul élément d'addition, le corindon est la phase qui se forme la première lorsque de la silice est ajoutée ; avec l'alliage 7075, le spinelle $MgAl_2O_4$ est la première phase produite, suivie par le corindon. Dans les deux cas, du zinc métallique passe en solution.

Ces analyses thermodynamiques avec la silice ne prévoient jamais la formation de composés contenant du zinc. Ceci serait en accord avec les observations faites sur les échantillons après test d'immersion totale dans l'alliage Al-5,5%poids Zn, mais ne permet cependant pas de déduire l'absence d'effet du zinc dans la corrosion. En effet, les résultats sont à prendre avec précaution ; le système simulé lors des analyses thermodynamiques n'est pas le système réel mais un système très simplifié, les calculs effectués ne tiennent aucunement compte de la cinétique et les variations de composition de l'alliage au cours du test n'ont pas été prises en compte.

3.2.5.3. Influence sur l'oxydation

De précédents travaux effectués par Nagelberg[23], Shamsudin et Hand[32,33] et rapportés dans les parties 1.4.4. et 1.4.5. (p.28 - 29) abordent la formation d'une couche externe du produit d'oxydation constituée d'oxyde de zinc ZnO et/ou de spinelle de zinc $ZnAl_2O_4$.

Des observations au microscope électronique à balayage faites sur un produit d'oxydation semblent abonder dans le sens d'une formation d'oxyde de zinc à la surface externe. Une coupe de ce produit d'oxydation est montrée sur la Figure 3-21. Il a été obtenu lors d'un test CIREP de corrosion Bellyband par oxydation de l'alliage 7075 en présence du matériau C-80904 cuit à 1200°C, sans ajout de sel à la surface. La photographie macroscopique de l'échantillon se trouve sur la Figure 3-21 a). La photographie b) montre un agrandissement de la surface externe (zone encadrée sur l'image a), en image par électrons rétrodiffusés.

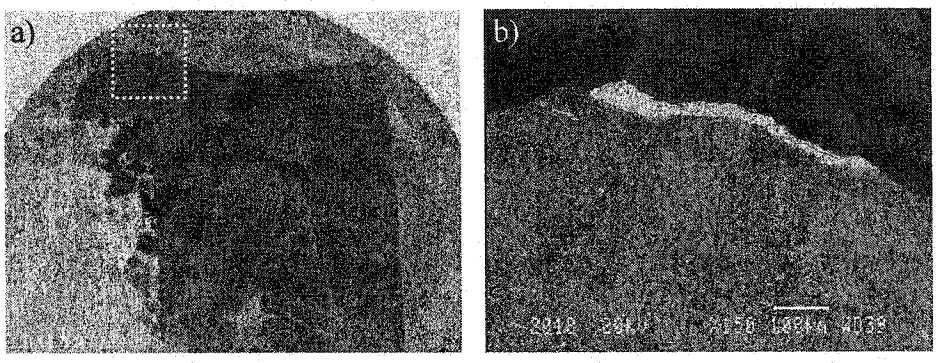


Figure 3-21 : Produit d'oxydation de C-8090-4 (1200°C) par l'alliage 7075

Une cartographie aux rayons X est effectuée sur cette interface entre le produit d'oxydation et l'atmosphère (apparaissant comme de la résine époxy sur cet échantillon). La répartition des éléments détectés est donnée sur les images de la Figure 3-22.

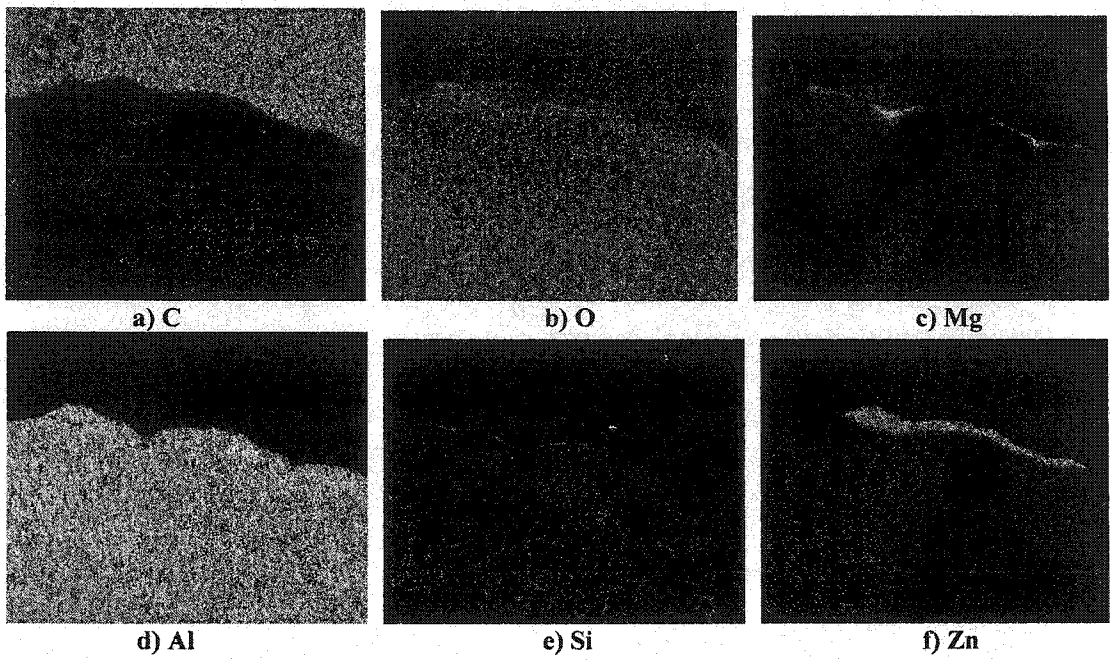


Figure 3-22 : Cartographie RX du produit d'oxydation de la Figure 3-21

L'étude de ces images associée à l'analyse de spectres dans les différentes zones proches de la surface permet de déterminer la composition qualitative des couches.

La zone supérieure, en contact avec l'atmosphère, apparaît clairement comme composée de zinc, de magnésium et d'oxygène. Ce résultat est en bon accord avec les observations de Hanabe *et al.*[30] sur la formation d'une couche externe contenant ZnO et/ou MgO selon la composition de l'alliage en ces deux éléments. Les pressions de vapeur élevées du zinc et du magnésium (de l'ordre de 0,1 atm pour le zinc en présence d'alliage Al-5%poids Zn, d'après Hanabe *et al.*[30]) par rapport à celle de l'aluminium sont à l'origine de l'évaporation de ces deux éléments et expliquent leur présence dans la couche externe du produit d'oxydation.

Sous cette couche externe se trouve le « corps massif » du produit d'oxydation, c'est-à-dire un réseau de métal interconnecté infiltré dans un réseau de corindon, d'où la détection des éléments Al et O.

La présence de zinc est donc indéniable du point de vue de l'oxydation mais ne prouve pas encore son influence sur la corrosion.

L'aspect de cet échantillon, montré sur la Figure 3-21-a, montre que le réfractaire n'est quasiment pas corrodé ; l'interface avec le corindon est très nette et située au même endroit que l'interface initiale. La Figure 3-23 montre une observation à plus fort grossissement de l'interface réfractaire/métal au MEB, en électrons rétrodiffusés.

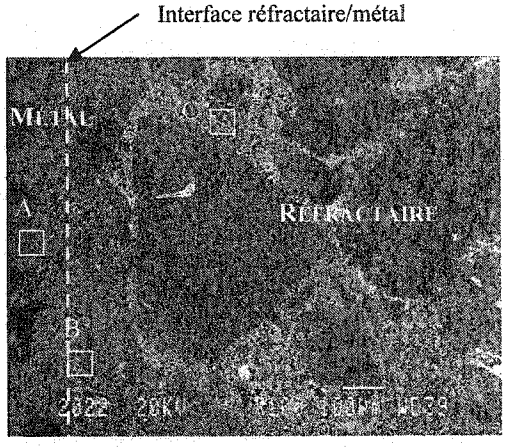


Figure 3-23 : Interface réfractaire/métal observée au MEB

La zone marquée A se situe dans le produit de corrosion, la zone B à l'interface avec le réfractaire et la zone C dans la matrice du réfractaire. Des analyses d'éléments sont effectuées dans ces trois zones ; les spectres obtenus sont donnés sur la Figure 3-24. La présence du carbone est due à la résine époxy ayant servi à enrober les échantillons et n'appartient pas à leur composition.

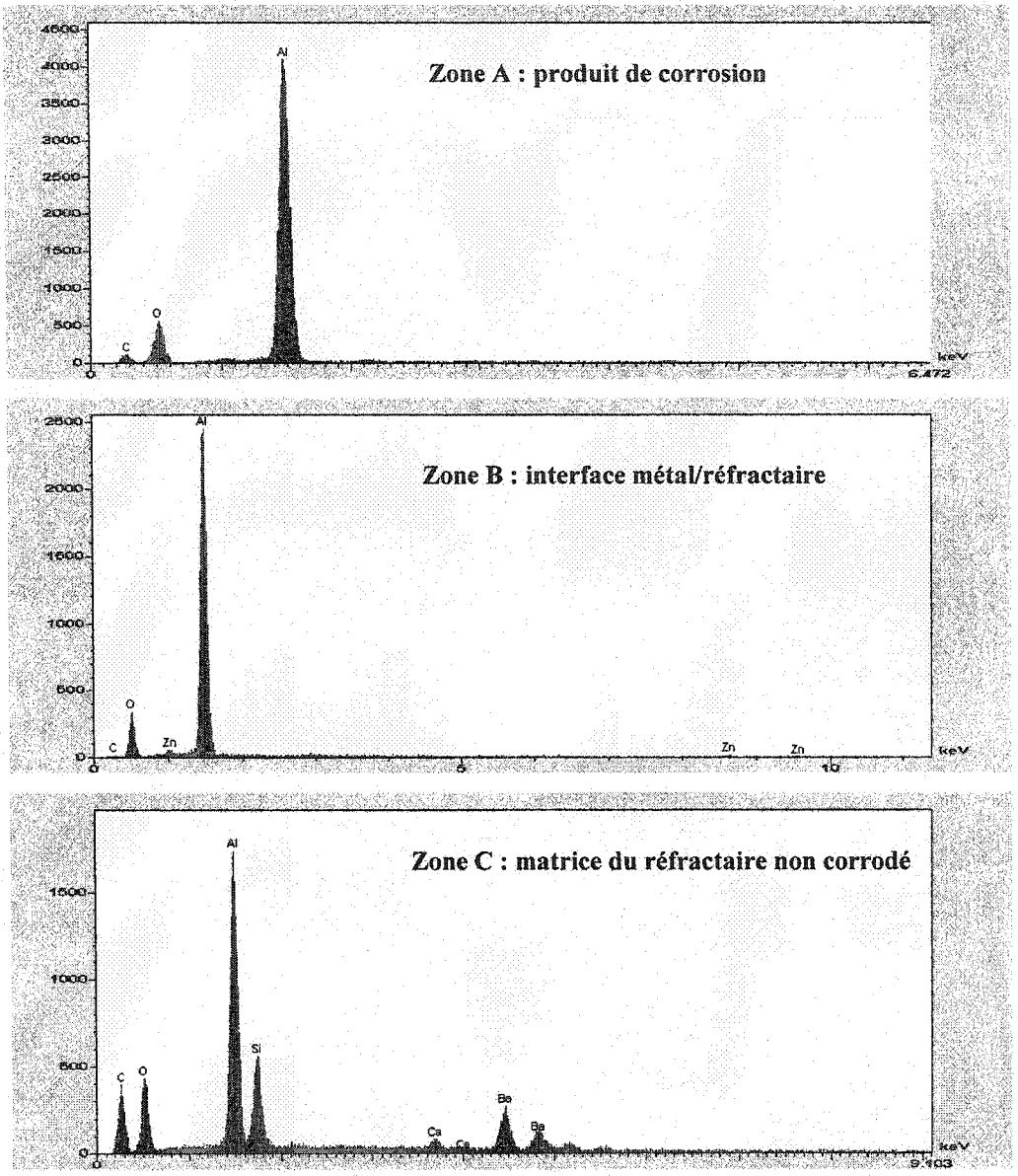


Figure 3-24 : Spectres d'analyse des zones proches de l'interface métal/réfractaire d'un échantillon de C-8090-4 après test de corindonage en présence d'alliage 7075

L'analyse de la zone A confirme la nature du produit de corrosion comme étant du corindon (Al_2O_3). L'analyse de la zone C montre la présence d'aluminium, de silicium, d'oxygène ainsi que de calcium et de baryum. Cette zone correspond à la matrice du réfractaire et reflète bien la composition du matériau C-8090-4 cuit à 1200°C

décrite précédemment (Tableau 2-1, p.33), à base d'alumine, silice, oxydes de calcium et de baryum.

Enfin, l'analyse de la zone B révèle la présence de zinc en faible quantité, en même temps que celles de l'aluminium et de l'oxygène ; cela ne permet pas de conclure sur la nature du zinc formé (probablement de l'oxyde de zinc ZnO) mais prouve sa présence lors de ce test CIREP de corindonage. Cette détection du zinc dans le réfractaire après un test CIREP de corindonage et non après un test d'immersion totale pourrait être liée à la pression partielle d'oxygène ; le milieu est plus oxydant dans le cas du test CIREP de corindonage et pourrait favoriser la présence de zinc sous forme de ZnO. La présence d'oxygène provoquerait l'oxydation du zinc et en faciliterait la détection (ZnO plus facile à détecter que des vapeurs de Zn). De plus, le test de corindonage CIREP s'effectue à 1175°C, température nettement plus élevée que pour le test CIREP d'immersion totale (850°C). Cette augmentation de température pourrait elle aussi influencer la réaction de corrosion en l'accélérant.

3.3. Conclusion sur l'influence des éléments d'alliage

Ces analyses et discussions ont permis de dégager l'influence de divers paramètres. Concernant l'élément d'alliage magnésium (5%poids), les résultats obtenus dans ce travail confirment ou complètent les données découlant des recherches effectuées précédemment avec les alliages Al-Mg :

- La composition chimique du réfractaire, et particulièrement sa teneur en silice, influence sa résistance à la corrosion. Cependant, plus que la composition en élément, la minéralogie joue un rôle déterminant ; pour une teneur en silice donnée, la corrosion est plus importante si la silice se trouve sous forme de silice cristalline « libre » plutôt que « liée » (mullite par exemple). Il reste néanmoins insuffisant de se baser uniquement sur ce paramètre.

- La présence d'agents anti-mouillants dans le réfractaire améliore également sa résistance à la corrosion, généralement au niveau de la matrice et au détriment des agrégats. Des analyses de phases dans le cas d'ajout de barite $BaSO_4$ et de fluorure de calcium CaF_2 montrent la formation de phases aluminosiliceuses, réduisant ainsi la teneur en silice cristalline libre ; avec une augmentation de la température de cuisson, la barite $BaSO_4$ se transforme en celsian $BaAl_2Si_2O_8$ tandis que le fluorure de calcium CaF_2 favorise la formation d'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$.

- L'augmentation de la température de cuisson du réfractaire provoque une diminution de sa résistance malgré la présence d'agents anti-mouillants.

- Après un test d'immersion totale, une différence peut apparaître entre les zones du réfractaire : une zone saine, une zone affectée (souvent noircie mais non corrodée) et une zone affectée-corrodée. Des analyses sur de tels échantillons montrent que le noircissement de la zone affectée non corrodée est dû à l'infiltration de vapeurs de magnésium au-delà du front de pénétration de l'alliage.

La présence de silicium (13%poids) comme seul élément d'alliage ne provoque pas de corrosion du réfractaire lors des tests d'immersion totale.

Des tests de corrosion avec des alliages d'aluminium contenant du zinc ont été effectués dans le but d'éclaircir le rôle du zinc dans le mécanisme de corrosion.

- La présence de zinc (5,5%poids) comme seul élément d'alliage dans les tests CIREP d'immersion totale, c'est-à-dire à des pressions d'oxygène faibles, n'entraîne pas de corrosion du réfractaire.

- Si le zinc est associé au magnésium (exemple : alliage 7075) dans ces mêmes tests d'immersion totale, la corrosion du réfractaire n'est pas négligeable ; cependant, aucune trace de zinc n'est observée dans la microstructure de corrosion du réfractaire. Ce genre de tests ne permet donc pas de préciser le rôle tenu par le zinc dans la corrosion mais souligne l'effet néfaste du magnésium.

- Une corrosion importante est observée lors de tests CIREP de corrosion Bellyband en présence d'alliage Al-5,5%poids Zn, impliquant des pressions partielles d'oxygène plus importantes (celles de l'air, $P_{O_2} = 0,2$) et une température plus élevée (1175°C). La corrosion d'alliages d'aluminium en milieu oxydant n'a pas été détaillée dans ce travail.

- En cas d'oxydation de l'alliage 7075, une présence significative de zinc est décelée dans la microstructure de l'oxyde, notamment sous forme d'oxyde de zinc ZnO à la surface externe en contact avec l'atmosphère. Il est également détecté à l'interface entre le métal et le réfractaire, proche de la ligne de métal.

CHAPITRE 4 :
INFLUENCE DES SELS CHLORÉS ET FLUORÉS

L'influence de l'ajout de sels à la surface des alliages est observable à partir des résultats des tests de corindonage CIREP et grâce aux analyses thermogravimétriques. La présence de sels joue un rôle à la fois sur la corrosion du réfractaire et sur l'oxydation du métal.

Les résultats des tests de corrosion et d'oxydation sont présentés ci-dessous, de même que les échantillons établis comme « références ».

4.1. Résultats des tests de corindonage CIREP

4.1.1. Résultats préliminaires

Pour comprendre l'effet de ces sels, des échantillons « références » sont constitués. Chacun des matériaux étudiés, C-8090-4, C-7080-5, C-6070-3 et C-4060-2, est testé avec un alliage Al-5%poids Mg, un alliage Al-5,5%poids Zn et avec l'alliage 7075 selon la procédure standard du test de corindonage CIREP décrite précédemment (partie 2.3.2. p.42), mais sans ajout de sel à la surface. Les photographies montrant l'aspect des ces échantillons après test sont présentées sur les Figure 3-10 à 3-13 (pp.68-69).

Ces échantillons testés avec différents alliages montrent l'influence de la composition du réfractaire sur la corrosion et l'oxydation.

En présence d'alliage Al-5%poids Mg, des traces de corrosion sont visibles sur chaque matériau ; l'oxydation semble, elle, moins contrôlable et ne se produit qu'avec un seul matériau, C-7080-5.

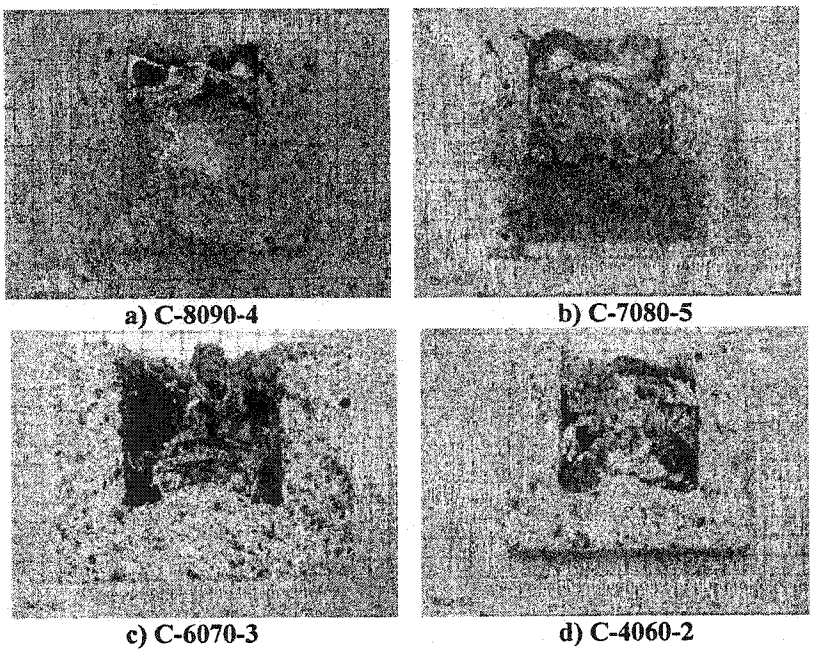
Avec l'alliage Al-5,5%poids Zn, une corrosion importante se manifeste pour les matériaux C-7080-5 et C-4060-2 alors qu'aucune oxydation significative ne se produit.

L'alliage 7075 semble favoriser à la fois la corrosion (matériaux C-7080-5 et C-6070-3) et l'oxydation (seul C-4060-2 ne présente pas de signes d'oxydation massive).

L'aspect de ces échantillons peut ainsi être comparé aux résultats obtenus dans ce même test avec ajout de différents sels chlorés et fluorés.

4.1.2. Résultats en présence de sels chlorés

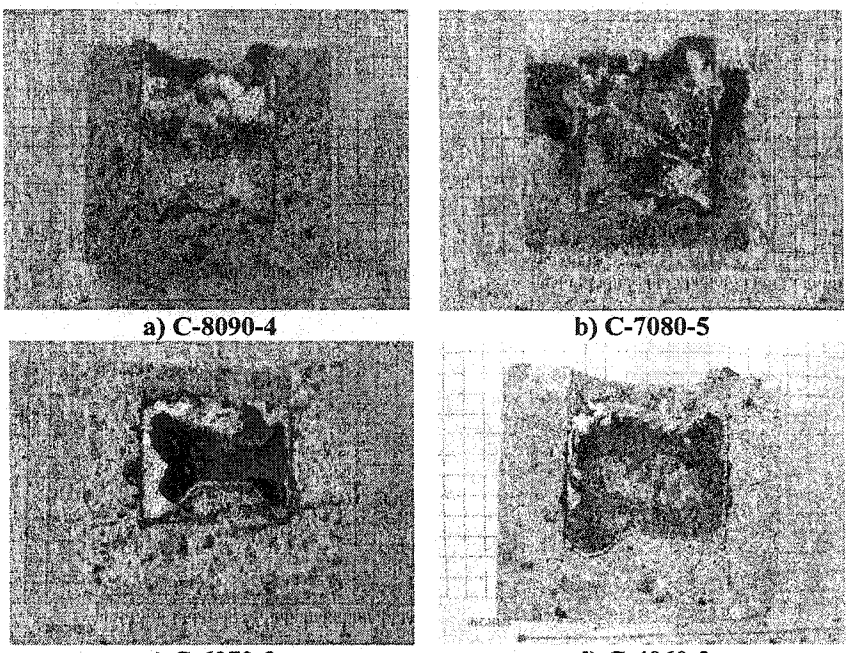
Les photographies des Figures 4-1 à 4-4 montrent les échantillons des quatre matériaux réfractaires obtenus après tests de corindonage CIREP avec l'alliage Al-5%poids Mg en présence de différents sels chlorés : $MgCl_2$ (Figure 4-1), KCl (Figure 4-2), $CaCl_2$ (Figure 4-3) et NaCl (Figure 4-4).



a) C-8090-4 **b) C-7080-5**

c) C-6070-3 **d) C-4060-2**

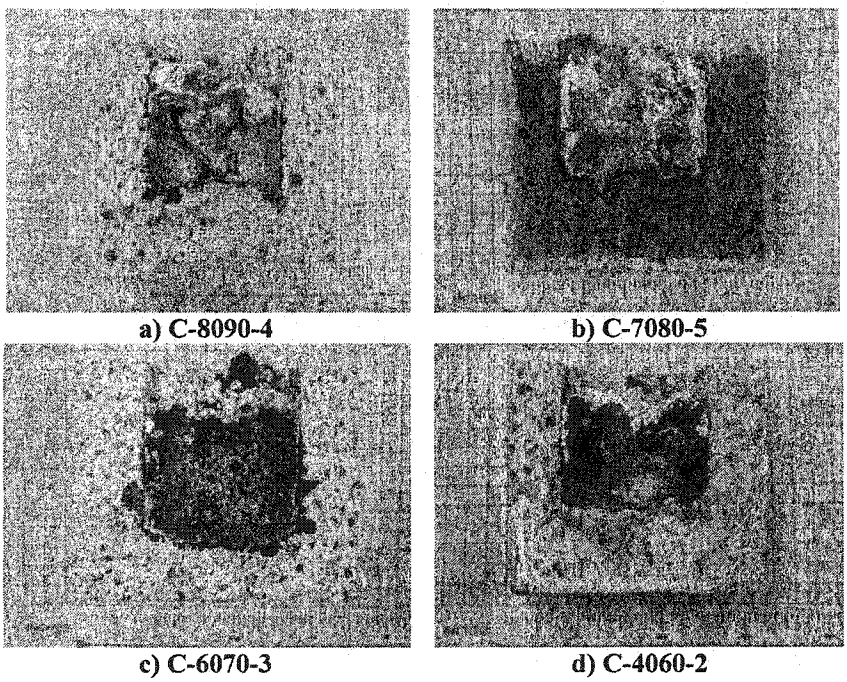
Figure 4-1 : Aspect des échantillons testés avec $MgCl_2$ – Al-5%poids Mg



a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

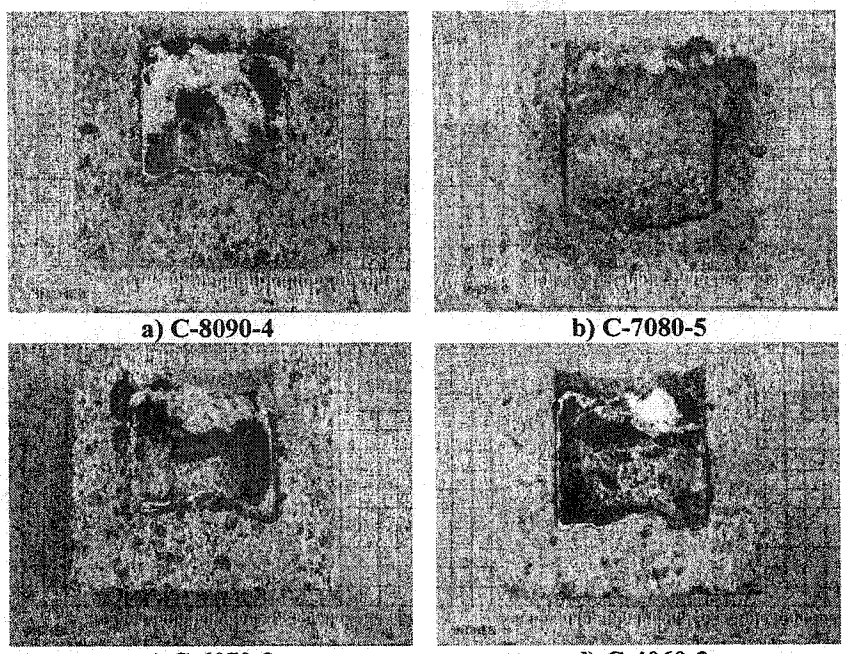
Figure 4-2 : Aspect des échantillons testés avec KCl – Al-5%poids Mg



a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

Figure 4-3 : Aspect des échantillons testés avec $CaCl_2$ – Al-5%poids Mg



a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

Figure 4-4 : Aspect des échantillons testés avec NaCl – Al-5%poids Mg

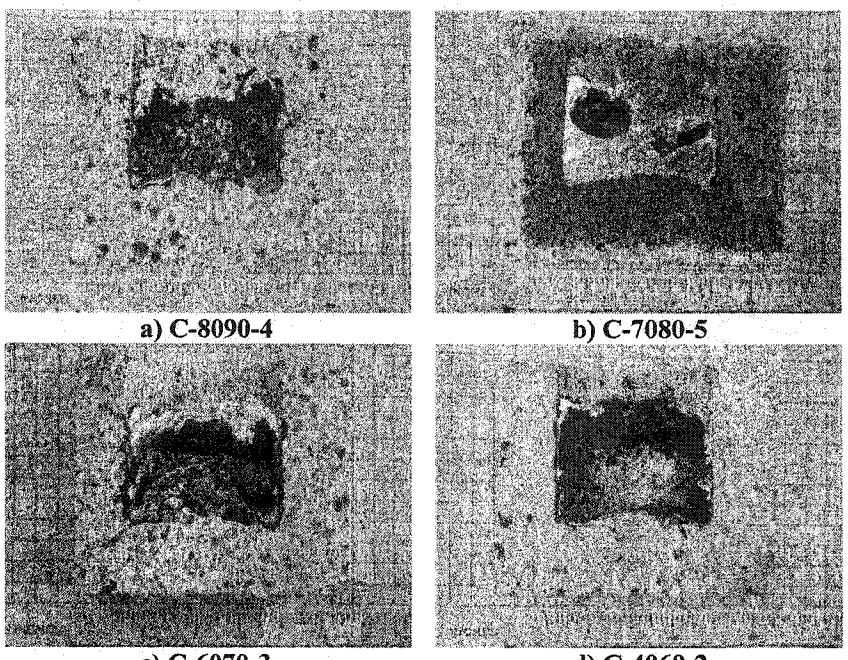
À la vue de ces échantillons, une remarque s'impose : aucun échantillon ne présente de corrosion catastrophique après test. Pour les sels de chlorure de magnésium $MgCl_2$, de potassium KCl et de calcium $CaCl_2$, seule une corrosion localisée aux agrégats du matériau C-6070-3 qui se trouvent en contact direct avec le métal est visible, comme dans le cas de l'alliage Al-5%poids Mg sans ajout de sel. Aucun signe de pénétration ou de corrosion n'est visible sur les autres matériaux.

Pour le sel de chlorure de sodium NaCl (Figure 4-4), les matériaux C-7080-5 et C-6070-3 présentent des signes de corrosion non négligeables, uniformément répartis dans la matrice et les agrégats.

D'un point de vue de l'oxydation du métal, ces tests avec les sels chlorés ne montrent aucune formation massive de corindon à la surface. Au contraire, même l'oxydation du matériau C-7080-5 obtenue dans le cas « sans ajout de sel » a disparu en présence des sels chlorés ; ils agissent comme sel de protection contre l'oxydation par recouvrement de la surface en contact avec l'atmosphère.

4.1.3. Résultats en présence de sels fluorés

Les photographies suivantes (Figures 4-5 à 4-8) exposent l'aspect des échantillons testés en présence de sels fluorés, avec l'alliage Al-5%poids Mg : MgF_2 (Figure 4-5), CaF_2 (Figure 4-6), NaF (Figure 4-7) et cryolithe Na_3AlF_6 (Figure 4-8). Les tests mettant en jeu l'alliage Al-5,5%poids Zn et l'alliage 7075 n'ont été effectués qu'en présence de cryolithe (Figure 4-9 pour Al-5,5%poids Zn, Figure 4-10 pour l'alliage 7075).



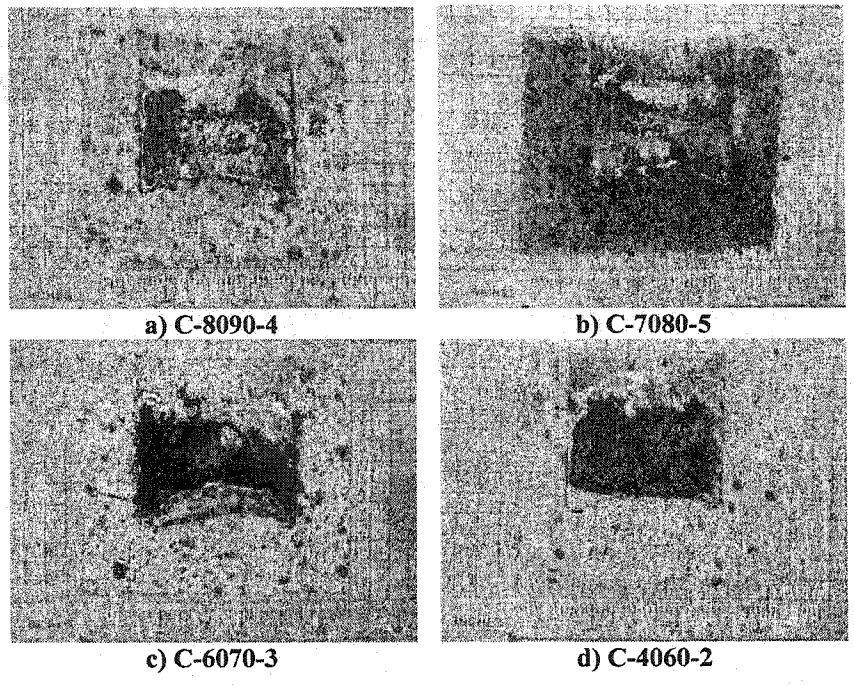
a) C-8090-4 **b) C-7080-5**

c) C-6070-3 **d) C-4060-2**

Figure 4-5 : Aspect des échantillons testés avec MgF_2 – Al-5%poids Mg

L'utilisation de fluorure de magnésium MgF_2 ou de calcium CaF_2 ne provoque pas d'aggravation de la corrosion : les agrégats du matériau C-6070-3 en contact avec le métal sont corrodés, ils l'étaient déjà dans le cas de l'alliage Al-5%poids Mg seul. Les autres matériaux offrent une bonne résistance.

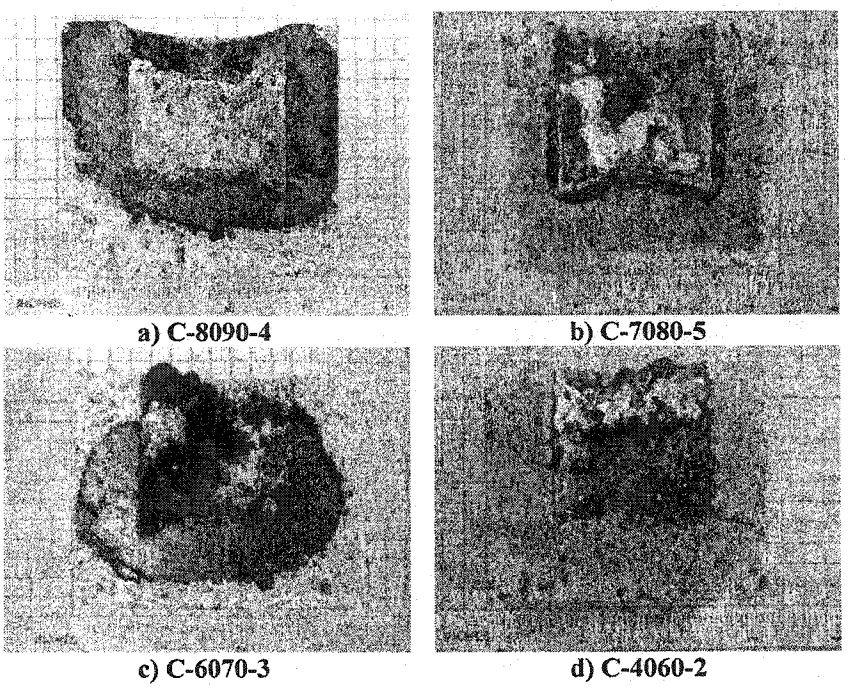
Au niveau de l'oxydation, la présence de fluorure de magnésium ou de calcium a diminué, voire empêché la formation massive de corindon à la ligne de métal.



a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

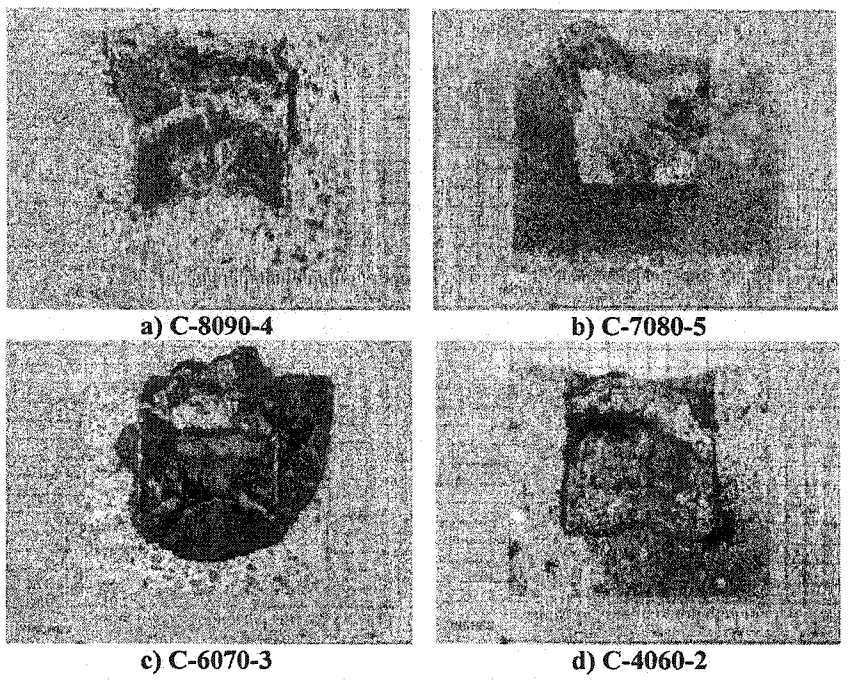
Figure 4-6 : Aspect des échantillons testés avec CaF_2 – Al-5%poids Mg



a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

Figure 4-7 : Aspect des échantillons testés avec NaF – Al-5%poids Mg



a) C-8090-4 b) C-7080-5

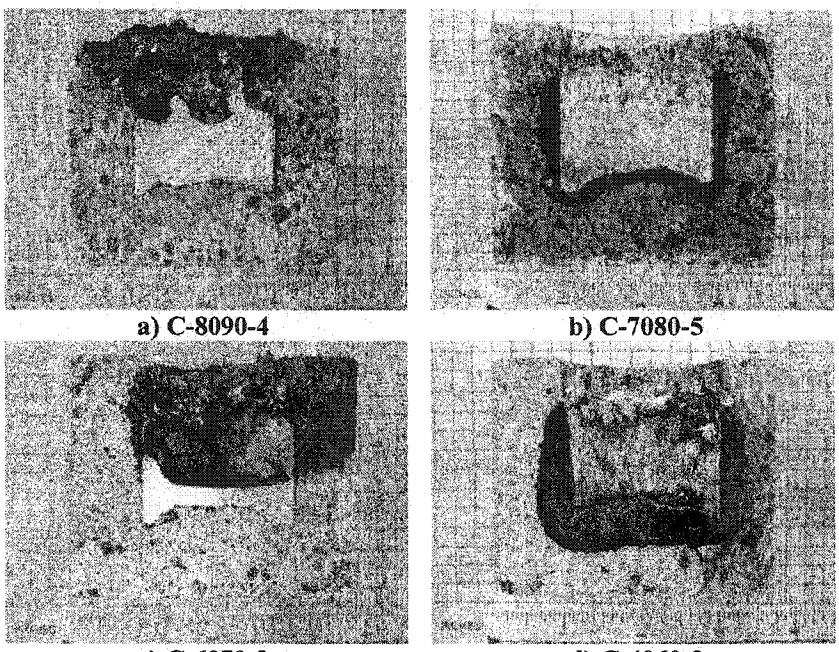
c) C-6070-3 d) C-4060-2

Figure 4-8 : Aspect des échantillons testés avec la cryolithe Na_3AlF_6– Al-5%poids Mg

L'ajout de fluorure de sodium NaF ou de cryolithe Na_3AlF_6 devient dangereux ; seul le matériau C-4060-2 résiste au fluorure de sodium et seul le C-7080-5 résiste à la cryolithe. Les autres tests aboutissent à une corrosion importante du réfractaire avec formation de corindon à l'interface métal/réfractaire.

Au niveau de l'oxydation, le corindon formé à la surface du métal liquide n'est pas très volumineux en présence de fluorure de sodium, mais semble inévitable avec la cryolithe.

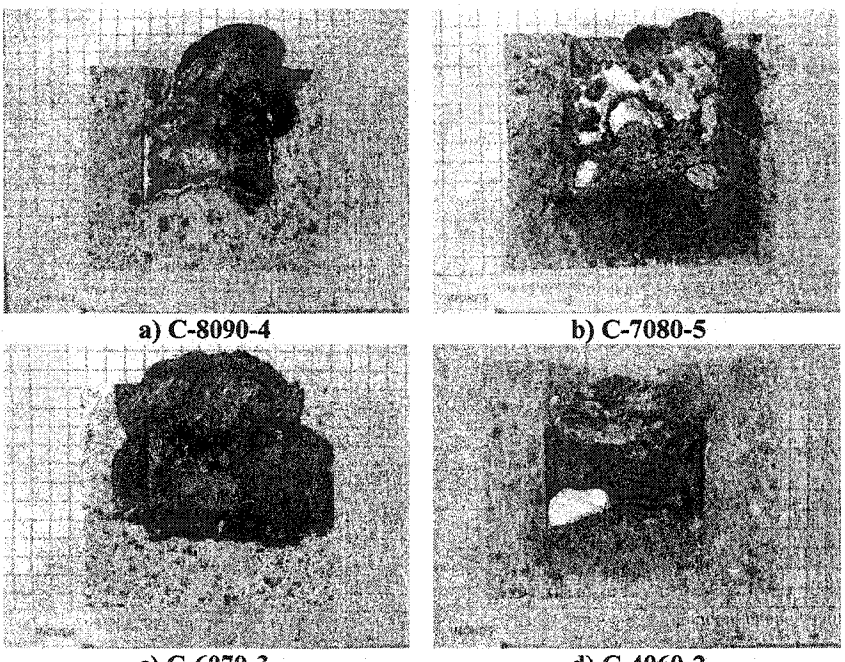
Des tests supplémentaires ont été effectués avec la cryolithe, pour les quatre matériaux réfractaires, en présence d'Al-5,5% Zn (Figure 4-9) et d'alliage 7075 (Figure 4-10). L'influence catastrophique de la cryolithe sur la corrosion du réfractaire paraît évidente.



a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

Figure 4-9 : Aspect des échantillons testés avec la cryolithe Na_3AlF_6– Al-5,5%poids Zn



a) C-8090-4 b) C-7080-5

c) C-6070-3 d) C-4060-2

Figure 4-10 : Aspect des échantillons testés avec la cryolithe Na_3AlF_6– alliage 7075

Ces résultats montrent clairement des comportements de corrosion différents en présence de sels chlorés ou fluorés, principalement pour les sels à base de fluorure de sodium (NaF et Na_3AlF_6).

L'utilisation de ces sels, quelle que soit leur nature, semble diminuer l'oxydation de l'alliage. L'explication viendrait du fait que le sel joue un rôle de recouvrement de la surface de métal et diminue ainsi la surface spécifique en contact avec l'atmosphère. Les sels chlorés semblent plus efficaces que les sels fluorés dans cette fonction, mais surtout ils semblent moins néfastes pour la corrosion.

Une étude plus précise du phénomène d'oxydation se fait à travers les analyses thermogravimétriques suivantes.

4.2. Analyses thermogravimétriques

4.2.1. Analyses préliminaires

Ces mesures sont effectuées en suivant la procédure présentée précédemment (partie 2.4.2. p.49). Elles permettent d'évaluer la variation de masse du métal lors de son oxydation, sans influence de réfractaire, en présence de sels chlorés ou fluorés. Un échantillon servant de référence est mis au point avec l'alliage d'aluminium contenant 5%poids de magnésium, sans ajout de sel. La Figure 4-11 montre l'aspect de l'échantillon à la fin du test et les courbes des Figures 4-12 et 4-13 obtenues pendant le test donnent la variation de masse et la cinétique d'oxydation de cet échantillon.

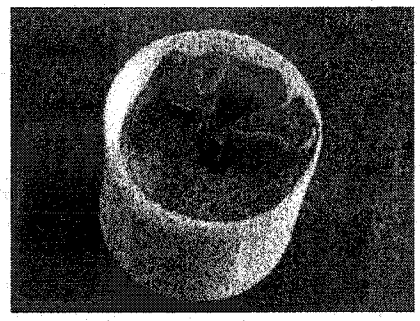


Figure 4-11 : Aspect de l'échantillon de référence – Al-5%poids Mg sans sel

Une oxydation massive est observée. Le produit d'oxydation est de couleur uniforme, gris foncé. Sa surface présente de petits « champignons » gris foncés. Le volume occupé par l'oxyde est nettement supérieur au volume de métal initial.

Les courbes sont obtenues à l'aide du logiciel Excel à partir des données enregistrées durant le test de 48h. L'acquisition des valeurs de temps, température et masse se fait toutes les 80 secondes, pendant toute la durée du test. La variation de masse est calculée par soustraction de la masse enregistrée à chaque temps t (m_t) à la masse initiale de l'échantillon (m_0). Cette masse est ramenée à la surface exposée à l'air libre (A), seule surface susceptible de s'oxyder et on obtient la variation de masse dm suivante :

$$dm = \frac{m_i - m_0}{A}\text{, exprimée en mg/cm}^2 \qquad \textbf{Équation 4-1}$$

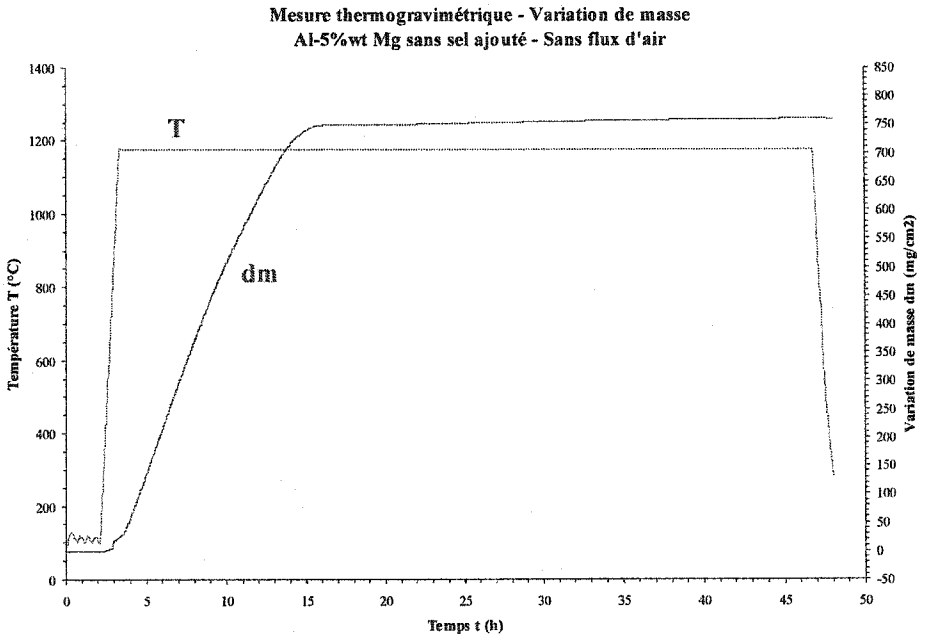


Figure 4-12 : Variation de masse de l'échantillon de référence – Al-5%poids Mg sans sel

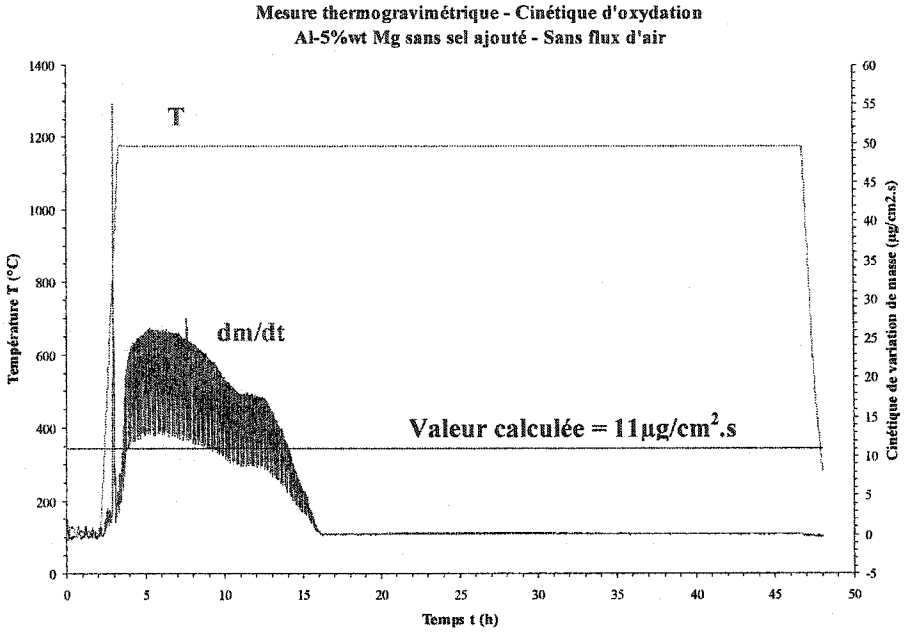


Figure 4-13 : Cinétique d'oxydation de l'échantillon de référence – Al-5%poids Mg sans sel

La cinétique d'oxydation est la vitesse de variation de masse. Il s'agit de la pente en chaque point de la courbe de variation de masse. Elle est obtenue par un calcul à chaque temps t :

$$dm/dt = \frac{dm_2 - dm_1}{t_2 - t_1}, \text{ exprimée en } \mu g/(cm^2.s) \qquad \text{Équation 4-2}$$

Les valeurs des dm utilisées sont celles ramenées à la surface libre du creuset.

Dans le cas de l'alliage Al-5%poids Mg seul, sans sel ajouté, le gain de masse observé est important au départ, pendant un temps assez bref, puis régulier jusqu'à la fin de l'expérience où il semble atteindre un palier de 750 mg/cm^2.

De manière similaire, la courbe de cinétique présente un pic de vitesse étroit et pointu au début, pendant le chauffage, puis un pic plus large pendant l'augmentation de masse.

Le pic fin correspondrait à la formation de spinelle[26]. La température de ce pic varie avec la teneur en magnésium de l'alliage. Dans ce test, il se produit à une température d'environ 850°C ; cette valeur est cohérente avec les expériences de Salas *et al.*[26] qui aboutissent à des valeurs de l'ordre de 800-1000°C pour des teneurs de 3 à 5,4%poids de magnésium, avec des différences selon les conditions (oxygène ou air).

Le pic suivant est généré par la formation de corindon. L'équation 1-3 (partie 1.4.2.2. p.23) de variation de la cinétique d'oxydation en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, établie par Nagelberg *et al.*[22], peut s'appliquer ici, avec une pression partielle d'oxygène de 0,2, correspondant à celle de l'air, et une température de 1448K (1175°C).

$$V_{oxy} = 3,6\times10^{8} P_{O_2}^{1/4} \exp\left[\frac{-370kJ/mol}{RT}\right] \quad \text{en g/cm}^2\text{.s} \qquad \textbf{Équation 4-3}$$

soit $$V_{oxy} = 3,6\times10^{8}\times0,2^{1/4}\times\exp\left[\frac{-370kJ/mol}{R\times1448}\right] = 1,1.10^{-5}\ \text{g/cm}^2\text{.s}$$

La vitesse d'oxydation obtenue est égale à 11µg/cm^2.s ; elle correspond à l'ordre de grandeur du pic d'oxydation (le plus large) de la Figure 4-13 (ligne droite-repère). Il ne faut pas oublier que cette équation a été établie dans le cas d'un alliage d'aluminium contenant 10%poids de silicium et 3%poids de magnésium.

4.2.2. Sels chlorés

La même expérience est faite en ajoutant chacun des sels à évaluer à la surface du métal. Les résultats sont présentés ci-dessous.

L'aspect des échantillons après test dans le cas des sels chlorés est présenté sur la Figure 4-14.

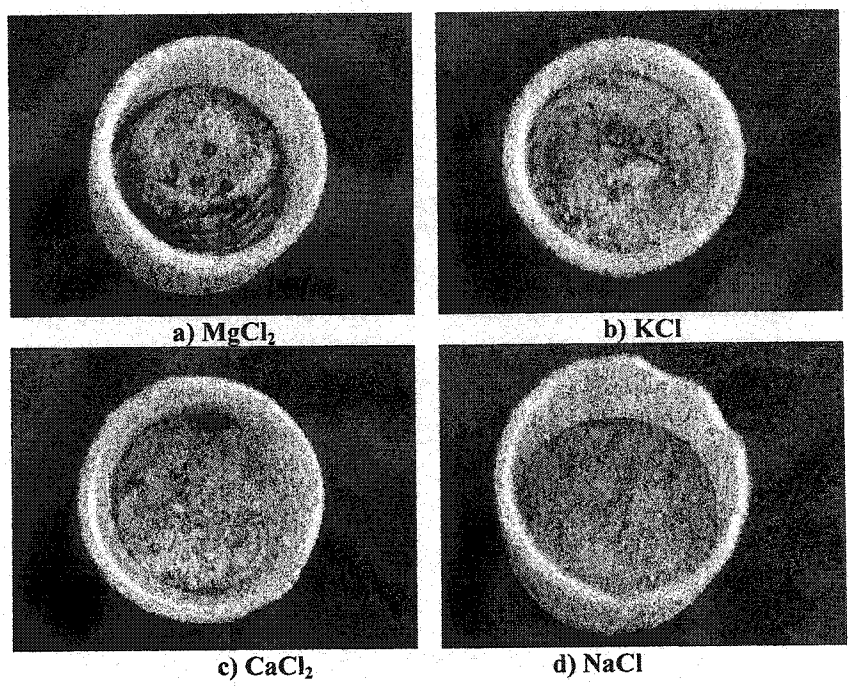


Figure 4-14 : Aspect des échantillons après oxydation en présence de sels chlorés

Aucune oxydation massive n'est visible sur ces échantillons. La couleur de leur surface, blanchâtre, est différente de celle obtenue dans le test sans ajout de sel. La surface est régulière et présente de petits champignons. Contrairement au cas en absence de sel, le volume de l'échantillon n'a quasiment pas changé. La Figure 4-15 rassemble les courbes de variation de masse obtenues pour ces quatre échantillons.

La courbe débute par une perte de masse pendant le chauffage et se continue par un gain de masse régulier aussi longtemps que la température est maintenue. L'ordre de grandeur du gain de masse est le même pour ces quatre sels chlorés, se situant entre 50 et 150 mg/cm^2 ; il est nettement inférieur à celui obtenu sans ajout de sel (750 mg/cm^2).

La cause de la perte de masse initiale a été étudiée en faisant subir le test à du chlorure de sodium NaCl seul dans le creuset. La variation de masse (exprimée en % de sel restant dans le creuset, non décomposé) est tracée sur la Figure 4-16. Il s'avère que la totalité du sel se décompose rapidement. La rapidité d'oxydation du métal en présence de chlorure de sodium n'est pas suffisante pour compenser la vitesse de décomposition du chlorure, faisant apparaître un pic négatif.

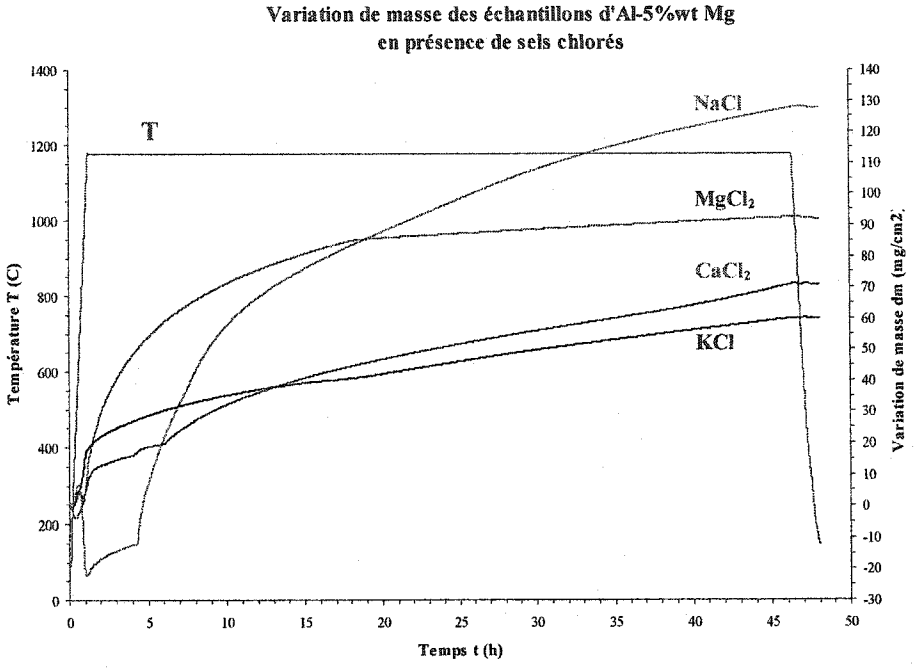


Figure 4-15 : Variations de masse des échantillons d'Al-5%poids Mg en présence de sels chlorés

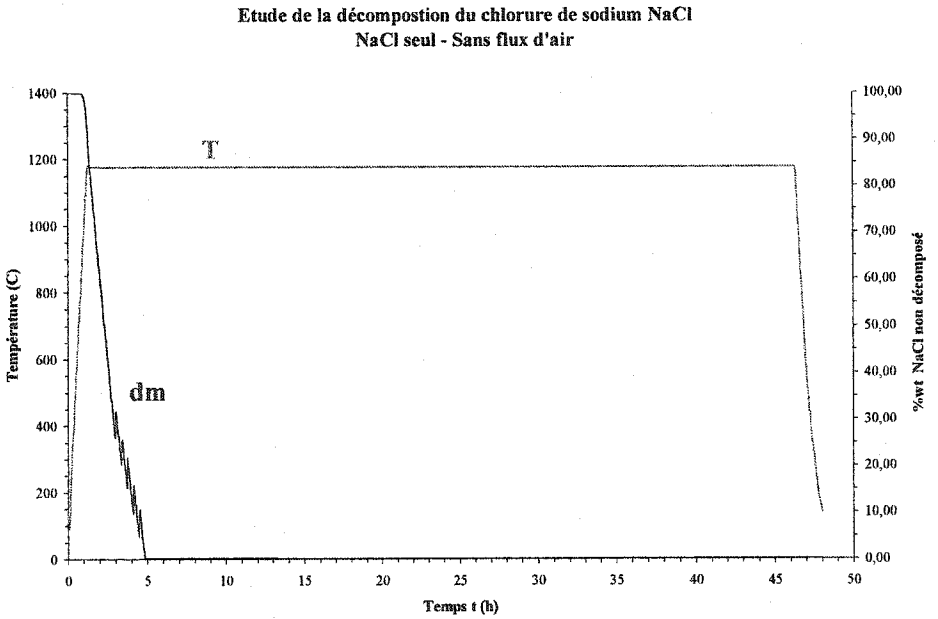


Figure 4-16 : Décomposition du sel NaCl

Ce phénomène est observé également avec le chlorure de magnésium qui, lui, ne se décompose pas entièrement. Chaque sel a son comportement et sa cinétique de décomposition propres.

De ces courbes de variations de masse découlent les tracés des cinétiques d'oxydation du métal en présence de chacun de ces sels. Le profil offert par le chlorure de sodium sur la Figure 4-17 est typique du comportement des sels chlorés.

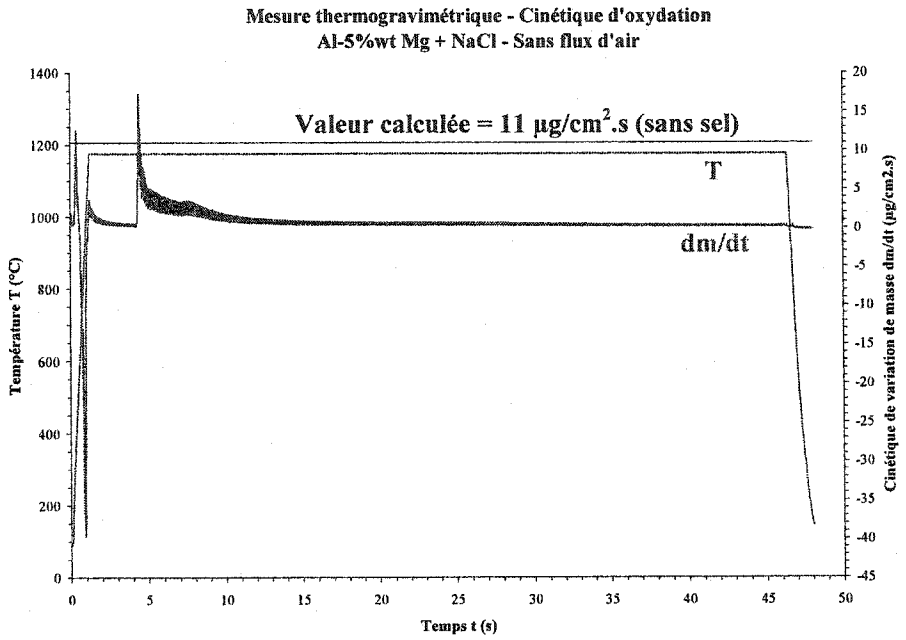


Figure 4-17 : Cinétique d'oxydation d'un échantillon d'Al-5%poids Mg en présence de NaCl

Ce type de courbe présente un pic négatif correspondant à la décomposition du sel et deux pics positifs, pour la formation de spinelle puis de corindon. La cinétique reste ensuite constante et assez faible. Elle est bien inférieure à la valeur obtenue en l'absence de sel (environ 11µg/cm^2.s).

Les aspects des échantillons ainsi que les allures des courbes thermo-gravimétriques obtenus en présence de sels fluorés sont très différents.

4.2.3. Sels fluorés

La Figure 4-18 montre l'aspect des échantillons après oxydation de l'alliage Al-5%poids Mg en présence de sels fluorés.

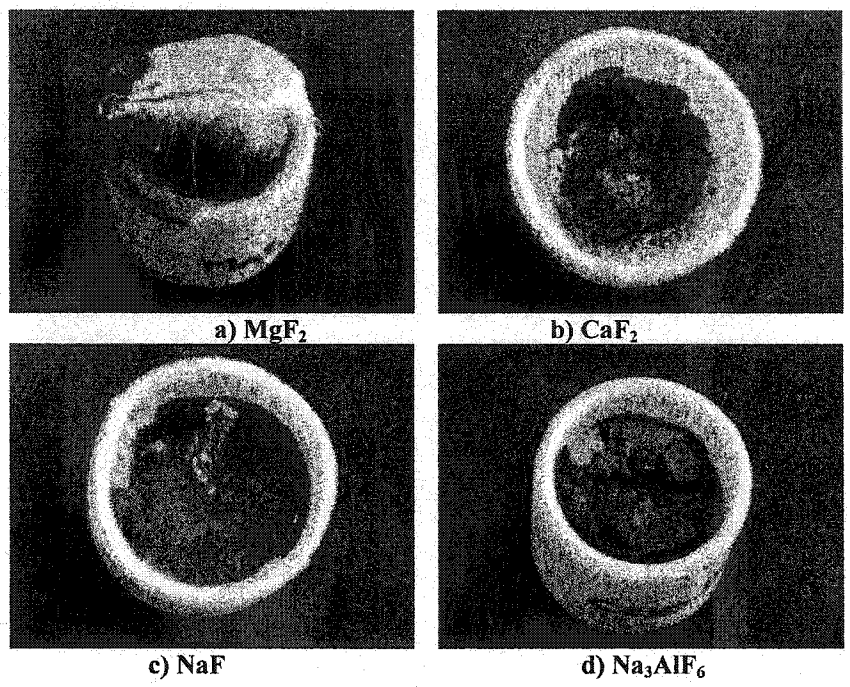


Figure 4-18 : Aspect des échantillons après oxydation en présence de sels fluorés

Une oxydation massive se produit en présence de sels fluorés. L'augmentation de volume est plus importante que dans le cas des sels chlorés, tout en semblant inférieure à celle observée sans ajout de sel. Le produit d'oxydation a une couleur grise foncée, comme dans le cas « sans ajout de sel ». La surface est beaucoup moins homogène et moins régulière qu'avec les sels chlorés ; elle présente des champignons plus volumineux, s'attachant parfois aux parois du creuset.

Un autre phénomène se manifeste en présence des sels fluorés et plus particulièrement dans le cas de MgF_2 (photographie de la Figure 4-18-a) : la formation de « barbes », bien au-dessus de la surface de métal. Sa nature va être abordée ultérieurement (partie 4.3.3. p.116).

L'allure des courbes de variation de masse obtenues pour ces tests est donnée par la Figure 4-19. La courbe obtenue avec le test sans sel est ajoutée à celles avec les sels fluorés pour faciliter la comparaison. Il ne faut pas oublier qu'elle est obtenue lors d'un test débutant par un palier de 2h à 110°C, ce qui n'est pas le cas pour les autres tests. Le léger retard observé pour le début de l'oxydation n'est donc pas dû à une période d'incubation plus longue, mais à une différence dans la procédure de test.

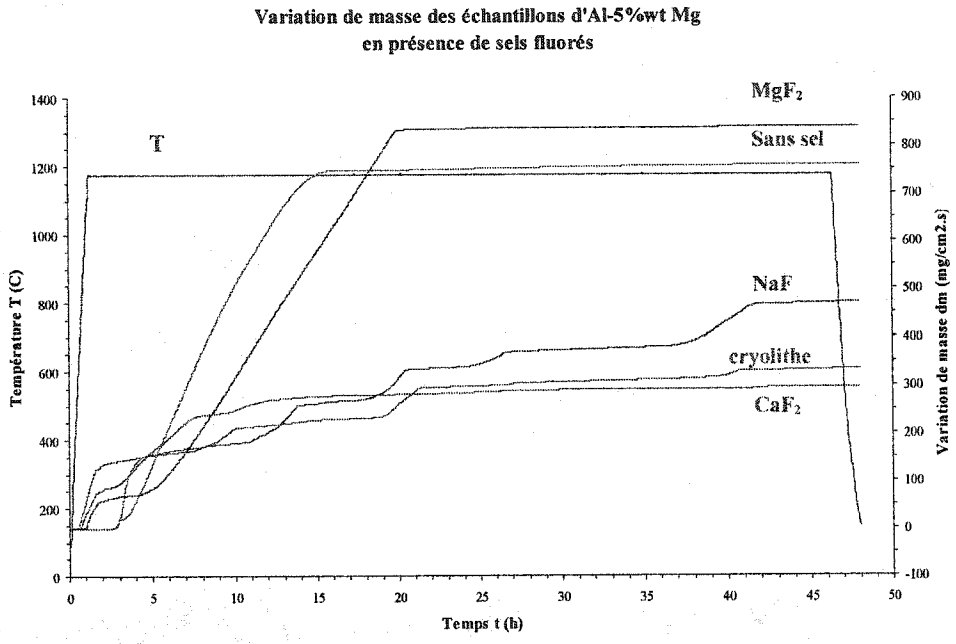


Figure 4-19 : Variations de masse des échantillons d'Al-5%poids Mg en présence de sels fluorés

Les courbes ne présentent pas de perte de masse pendant le chauffage et contrairement aux sels chlorés où le gain de masse est régulier et continu, il est très irrégulier et par paliers successifs dans le cas des sels fluorés ; ces paliers sont particulièrement visibles pour le fluorure de sodium et la cryolithe, espèces avec lesquelles la corrosion et l'oxydation sont généralement les plus importantes. Seul le fluorure de magnésium présente un comportement légèrement différent lors de ce test, plus proche de celui de l'alliage sans sel. Le gain de masse en présence de fluorures se

situe entre 300 et 500 mg/cm^2, soit 5 à 10 fois plus important que dans le cas de chlorures. La présence de ces sels diminue cependant le gain de masse des échantillons lors de l'oxydation par comparaison avec le test effectué sans ajout de sel.

Contrairement aux cas avec les sels chlorés, les échantillons semblent ne pas subir de perte de masse. Cependant, un test identique à celui avec le chlorure de sodium seul a été effectué avec le fluorure de sodium seul. Il en ressort que le fluorure de sodium se décompose lui aussi, comme le montre la Figure 4-20.

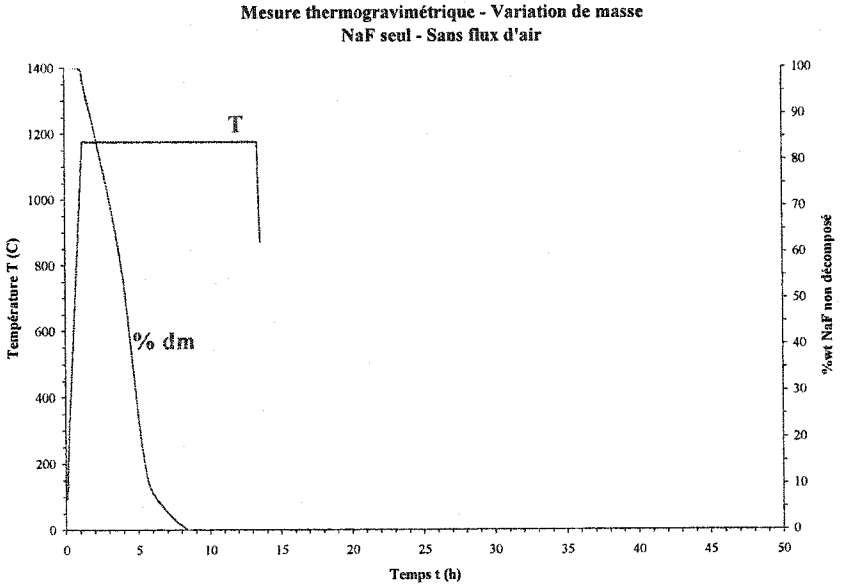


Figure 4-20 : Décomposition du sel NaF

Comparée à celle du chlorure de sodium, la vitesse de décomposition du fluorure de sodium est moins grande ; elle se fait en un peu plus de 8h tandis que la décomposition du chlorure de sodium est terminée en 5h. La perte de masse due à la disparition du fluorure de sodium est moins importante que le gain de masse lié à l'oxydation du métal ; la variation globale est donc un gain de masse et non une diminution. Cela explique l'absence de pic négatif sur la courbe de cinétique d'oxydation de la Figure 4-21.

Les courbes de cinétique d'oxydation obtenues en présence d'un sel fluoré ont toutes la même allure, ne présentant pas de pic négatif mais de nombreux pics positifs qui correspondent aux débuts de paliers de gain de masse. La courbe obtenue avec le fluorure de sodium est assez représentative du comportement général en présence de sels fluorés (Figure 4-17) et permet une comparaison avec la courbe de cinétique obtenue avec le chlorure de sodium. Le premier pic correspond à la formation de spinelle, les autres pics successifs sont dus à la formation de corindon qui se ferait par paliers ou cycles successifs. La cinétique d'oxydation massive (formation de corindon) reste plus faible que celle obtenue en absence de sel.

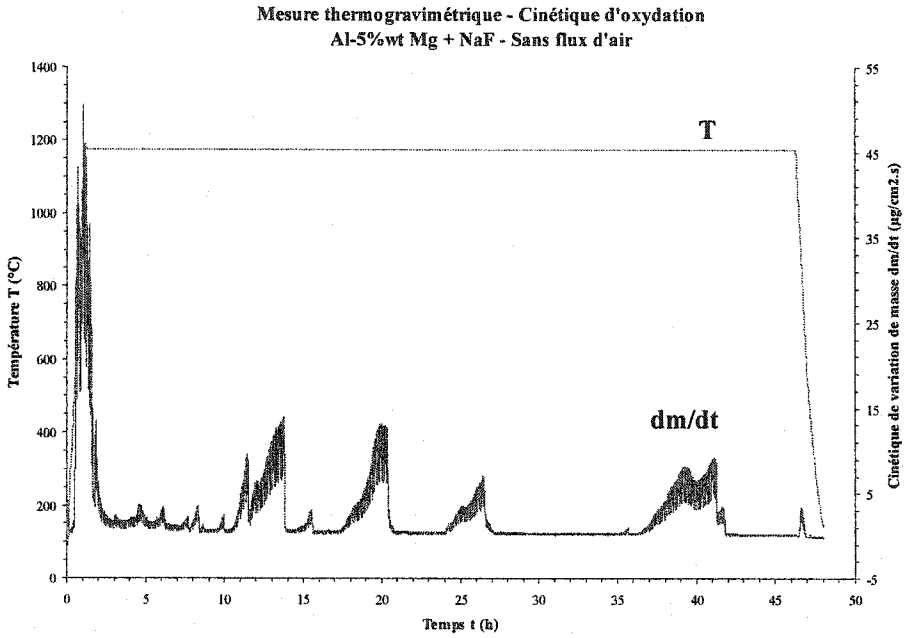


Figure 4-21 : Cinétique d'oxydation d'un échantillon d'Al-5%poids Mg en présence de NaF

4.2.4. Influence d'un germe de corindon

Une variante de la procédure de mesure thermogravimétrique a été utilisée. Elle consiste à étudier l'influence de l'ajout d'un morceau de corindon à la surface du métal, pour se rapprocher des conditions du test de corindonage CIREP. Ce test a été réalisé dans le cas de l'absence de sel et de chlorure de sodium. Les Figures 4-22 et 4-23

montrent la variation de masse lors de l'oxydation de l'alliage Al-5%poids Mg dans les conditions avec et sans germe de corindon pour les tests respectivement sans sel et avec chlorure de sodium. Les Figures 4-24 et 4-25 présentent la cinétique d'oxydation pour ces mêmes tests.

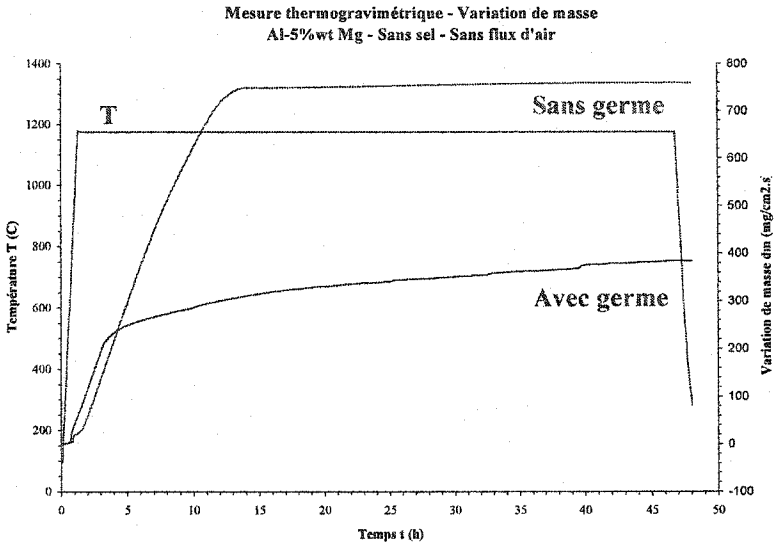


Figure 4-22 : Influence d'un germe de corindon sur la variation de masse d'échantillons d'Al-5%poids Mg – Sans sel ajouté

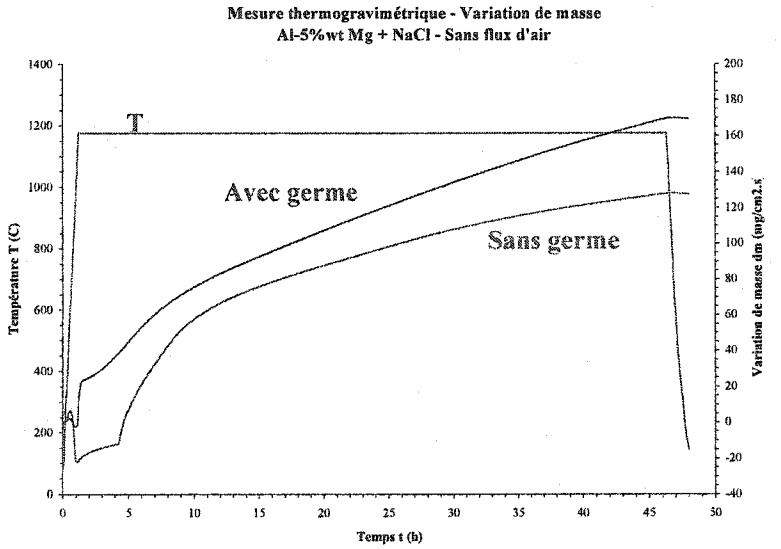


Figure 4-23 : Influence d'un germe de corindon sur la variation de masse d'échantillons d'Al-5%poids Mg – Ajout de NaCl

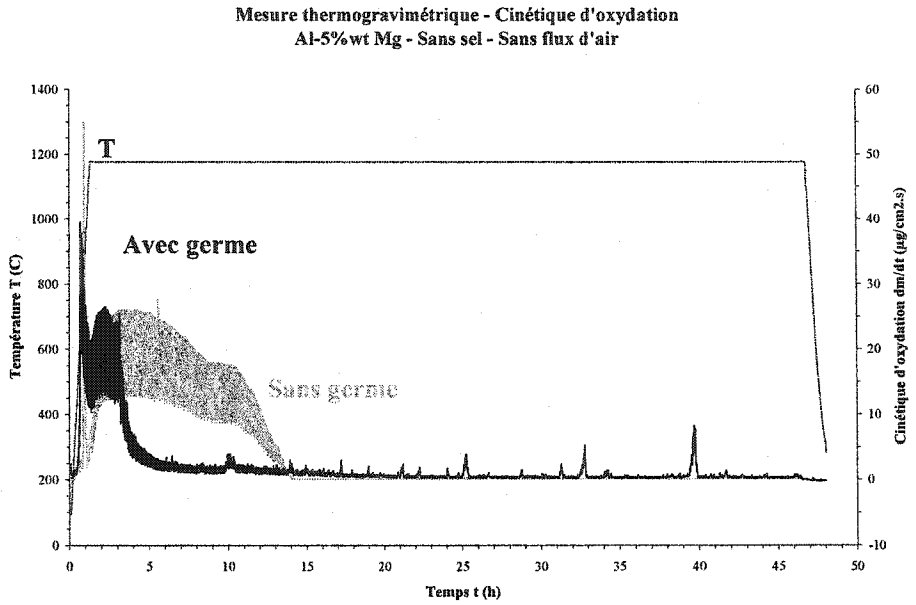


Figure 4-24 : Influence d'un germe de corindon sur la cinétique d'oxydation d'échantillons d'Al-5%poids Mg – Sans sel ajouté

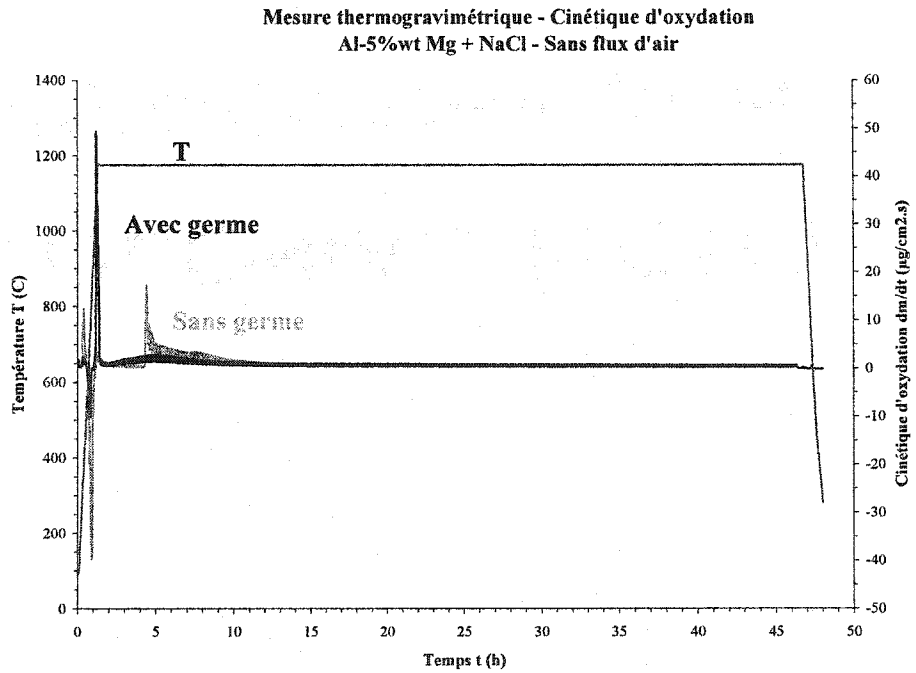


Figure 4-25 : Influence d'un germe de corindon sur la cinétique d'oxydation d'échantillons d'Al-5%poids Mg – Ajout de NaCl

La présence du germe de corindon raccourcit le temps d'incubation avant le début de l'oxydation massive, que ce soit dans le cas sans ajout de sel ou dans le cas d'ajout de chlorure de sodium. Cette période d'incubation est le temps compris entre la fin du pic de spinelle et le début de l'oxydation massive (partie 1.4.2.3. p.24). L'oxydation semble commencer plus tôt en présence d'un germe initial de corindon, compensant largement la perte de masse due à la décomposition du chlorure de sodium ; le pic négatif de la cinétique d'oxydation n'est plus visible.

Ce germe ne semble pas avoir d'influence sur la température de formation du spinelle et n'a pas non plus d'effet remarquable sur la cinétique d'oxydation ; les ordres de grandeur du gain de masse et des vitesses d'oxydation sont similaires en présence ou en absence de germe de corindon. Par contre, son effet sur la période d'incubation tendrait à confirmer qu'elle est liée au temps nécessaire pour avoir formation des germes de corindon qui grossiront pendant l'oxydation massive.

4.3. Discussion : comparaisons entre sels chlorés et sels fluorés

Les comportements se révèlent très distincts selon la présence de sels chlorés ou fluorés, tant du point de vue de la corrosion que de l'oxydation.

Les Tableaux 4-1 et 4-2 regroupent l'ensemble des résultats de corrosion et d'oxydation des matériaux et de l'alliage Al-5%poids Mg impliqués dans les tests CIREP de corindonage CIREP et dans les analyses thermogravimétriques, en présence de sels chlorés ou fluorés. La notation de l'état de corrosion est identique à celle donnée dans la partie expérimentale (2.2.3. p.39) : un matériau noté 1 est très résistant tandis qu'un matériau noté 6 ne l'est pas. La « corrosion Bellyband » correspond à l'état de corrosion du réfractaire observé à la ligne de métal (et non au fond du creuset). L' « oxydation Bellyband » représente l'état d'oxydation du métal à sa surface après test de corindonage CIREP (qualifiée de « forte » si le corindon dépasse le haut du creuset réfractaire) et l' « oxydation Thermobalance » rend compte de l'oxydation observée lors des analyses thermogravimétriques, métal et sel seulement, sans présence de réfractaire.

Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des résultats des tests en présence de sels chlorés

Sel	Alliage	Matériau	Corrosion Bellyband	Oxydation Bellyband	Oxydation Thermobalance
$MgCl_2$	Al-5% Mg	C-8090-4	2	Négligeable	Négligeable
		C-7080-5	2	Modérée	
		C-6070-3	4	Négligeable	
		C-4060-2	2	Négligeable	
KCl	Al-5% Mg	C-8090-4	3	Négligeable	Négligeable
		C-7080-5	3	Modérée	
		C-6070-3	3	Négligeable	
		C-4060-2	2	Négligeable	
$CaCl_2$	Al-5% Mg	C-8090-4	3	Négligeable	Négligeable
		C-7080-5	2	Négligeable	
		C-6070-3	2	Négligeable	
		C-4060-2	2	Négligeable	
NaCl	Al-5% Mg	C-8090-4	3	Négligeable	Négligeable
		C-7080-5	4	Négligeable	
		C-6070-3	4	Négligeable	
		C-4060-2	3	Négligeable	

Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des résultats des tests en présence de sels fluorés

Sel	Alliage	Matériau	Corrosion Bellyband	Oxydation Bellyband	Oxydation Thermobalance
MgF_2	Al-5% Mg	C-8090-4	3	Négligeable	Modérée
		C-7080-5	2	Modérée	
		C-6070-3	3	Négligeable	
		C-4060-2	2	Négligeable	
CaF_2	Al-5% Mg	C-8090-4	3	Négligeable	Modérée
		C-7080-5	2	Négligeable	
		C-6070-3	3	Négligeable	
		C-4060-2	2	Négligeable	
NaF	Al-5% Mg	C-8090-4	6	Négligeable	Modérée
		C-7080-5	4	Négligeable	
		C-6070-3	4	Modérée	
		C-4060-2	2	Modérée	
Na_3AlF_6	Al-5% Mg	C-8090-4	5	Modérée	Modérée
		C-7080-5	2	Modérée	
		C-6070-3	6	Forte	
		C-4060-2	3	Négligeable	
	Al-5,5% Zn	C-8090-4	5	Forte	*- Non testé -*
		C-7080-5	4	Négligeable	
		C-6070-3	6	Modérée	
		C-4060-2	4	Négligeable	
	7075	C-8090-4	5	Forte	*- Non testé -*
		C-7080-5	4	Modérée	
		C-6070-3	6	Forte	
		C-4060-2	2	Modérée	

4.3.1. Influence sur la corrosion

Il apparaît clairement que le nombre de tests entraînant la corrosion du réfractaire est beaucoup plus important en présence de sels fluorés que chlorés.

Parmi les sels chlorés, le chlorure de sodium semble le plus dangereux. La comparaison avec les notes obtenues par l'alliage Al-5%poids Mg sans sel (Tableau 3-6) montre que le chlorure de sodium est le seul sel qui augmente la corrosion par rapport au test sans ajout de sel, les autres sels chlorés ne semblent pas l'aggraver.

Parmi les sels fluorés, les fluorures de magnésium et de calcium sont les moins néfastes tandis que la présence de fluorure de sodium ou de cryolithe Na_3AlF_6 aboutit, dans la quasi-totalité des cas, à une corrosion plus importante que celle subie par l'alliage Al-5%poids Mg sans ajout de sel (Tableau 3-6).

Une remarque peut être faite : les sels semblant favoriser la corrosion sont ceux qui contiennent du sodium, et plus particulièrement lorsqu'il est combiné au fluor (NaF ou Na_3AlF_6).

Des analyses complémentaires ont été faites sur le métal restant éventuellement dans le creuset à la fin du test de corindonage CIREP. Dans les cas où l'oxydation et/ou la corrosion sont très importantes, la réserve de métal est entièrement utilisée. Dans les autres cas, une analyse chimique des éléments contenus dans le résidu métallique est effectuée.

Le Tableau 4-3 présente des analyses chimiques réalisées sur le métal restant à la fin des tests de corindonage CIREP. Elles sont représentatives de l'évolution des teneurs en Mg et Si, dans les cas de corrosion et d'oxydation. Elles proviennent des analyses de l'alliage Al-5%poids Mg testé dans un creuset du matériau C-8090-4 cuit à 1200°C, sans ajout de sel, avec $MgCl_2$ et avec cryolithe.

Le zinc et le titane sont présents sous forme d'impuretés dans l'aluminium. Le fer, en plus d'être une impureté de l'aluminium, a pu être apporté dans l'alliage lors de la procédure expérimentale par l'intermédiaire de la tige métallique servant à perturber la surface de l'échantillon (se référer à la partie 2.3.2. p.42).

Tableau 4-3 : Analyses de métal après test de corindonage CIREP

Sel	Mg	Zn	Fe	Si	Ti	Ca	Na	Zr	Corrosion	Oxydation
Sans sel	2,65	0,01	0,08	0,37	0,03	--	--	--	2	Modérée
$MgCl_2$	2,85	0,01	0,17	0,33	0,01	--	--	--	2	Négligeable
Na_3AlF_6	1,35	0,01	0,11	0,61	0,03	--	--	--	5	Modérée

Les teneurs sont exprimées en % massique d'élément.

La teneur en magnésium diminue fortement au cours du test, passant de 5%poids à moins de 3%poids, à cause de l'évaporation ou éventuellement de la formation de magnésie. En même temps, l'augmentation de la teneur en silicium est visible dans le cas d'une corrosion importante, avec la cryolithe. Elle révèle la présence de silicium métallique dans l'aluminium, résultant de la réduction de la silice (libre ou liée) du réfractaire. Cette teneur en silicium est un bon indicateur de corrosion : elle devient élevée lorsque le réfractaire est corrodé. La présence de sodium résiduel dans l'alliage n'a pas été détectée.

4.3.2. Influence sur l'oxydation

4.3.2.1. Observations après tests de corindonage CIREP

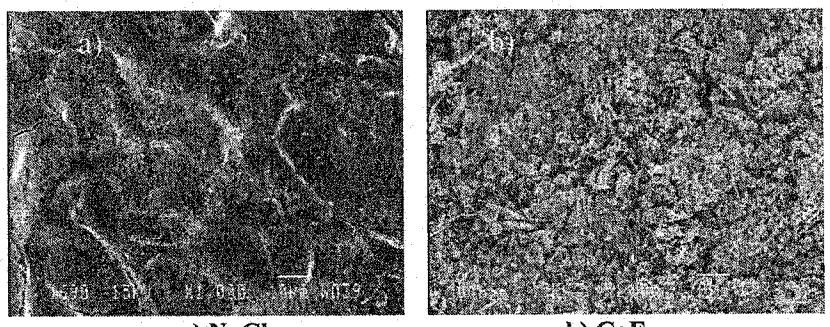
Au niveau de l'oxydation, la présence de sels, chlorés ou fluorés, entraîne une diminution de la formation de corindon à la ligne de métal (Tableau 3-6). Les sels recouvrent une partie de la surface du métal lorsque la température augmente et qu'ils deviennent liquides. Ils diminuent ainsi la surface spécifique de métal en contact direct avec l'atmosphère et limitent l'oxydation.

Cependant, selon les matériaux réfractaires, le fluorure de sodium et la cryolithe peuvent mener à une oxydation accrue par rapport à l'alliage Al-5%poids Mg seul. L'ajout de cryolithe sur les alliages d'aluminium à 5,5%poids de zinc et 7075 entraîne une oxydation plus importante avec la plupart des matériaux testés (photographies des Figures 4-9 et 4-10).

4.3.2.2. Observations après analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques confirment ces résultats obtenus lors des tests de corindonage CIREP. La comparaison des gains de masse pendant l'oxydation montre une nette supériorité de la formation de corindon en présence de sels fluorés par rapport à la présence de sels chlorés, mais l'oxydation reste inférieure à celle observée en l'absence de sel. Leur courbe de gain de masse ne semble jamais atteindre de valeur stable, contrairement aux sels chlorés ; l'augmentation de masse se fait par paliers successifs et non régulièrement.

La présence de sels ne semble pas jouer de rôle sur le temps d'incubation, période précédant la formation massive de corindon. L'observation au MEB des surfaces des produits d'oxydation obtenus dans la thermobalance en présence de chlorure de sodium et de fluorure de calcium est présentée sur la Figure 4-26.



a) NaCl b) CaF_2

Figure 4-26 : Surface des échantillons de thermobalance

La surface formée en présence de chlorure de sodium est assez plane, sans grand relief ; elle est quasiment continue mises à part quelques fissures. Le spectre de l'analyse aux rayons X de cette surface est donné sur la Figure 4-27. Il révèle la présence de magnésium et d'oxygène principalement, l'or et le palladium étant des éléments contenus dans le revêtement métallique ajouté pour l'observation de l'échantillon. Il confirme la formation d'une couche externe continue de magnésie MgO, décrite par le mécanisme d'oxydation de Lanxide^{TM} (partie 1.4.2.1. p.21). Aucune trace de sodium ou de chlore n'est détectée.

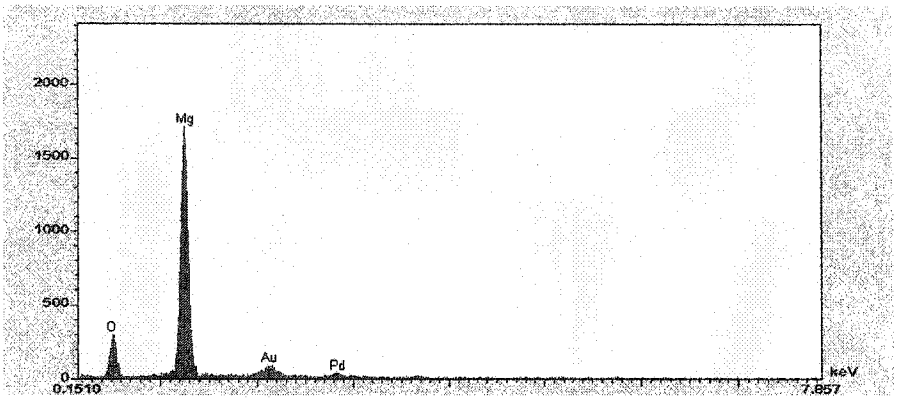


Figure 4-27 : Spectre d'analyse RX de la surface d'oxydation en présence de NaCl

La surface obtenue en présence de fluorure de calcium est beaucoup plus tourmentée et discontinue, avec un relief plus important que la surface de l'échantillon en présence de chlorure de sodium. Son analyse aux rayons X donne le spectre de la Figure 4-28.

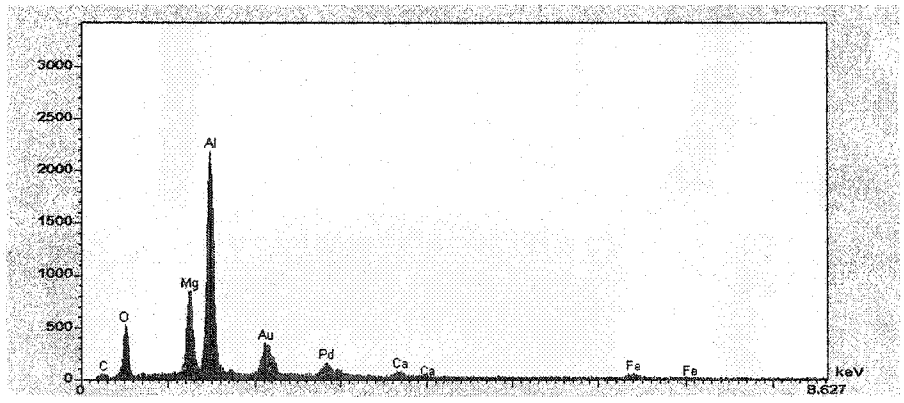


Figure 4-28 : Spectre d'analyse RX de la surface d'oxydation en présence de CaF_2

Aux éléments liés à la procédure d'analyse (or et palladium qui recouvrent l'échantillon, résine carbonée entourant l'échantillon) s'ajoutent le magnésium, l'oxygène et l'aluminium en grandes quantités, le calcium et le fer en plus faibles quantités.

De la magnésie se serait formée à la surface mais la couche n'est pas continue et permettrait un apport continuel d'alliage à la surface, qui s'oxyderait et formerait des irrégularités, comme sur la photographie de la Figure 4-26-b. La détection d'aluminium et de fer (impureté de l'aluminium) pourrait confirmer cette hypothèse, mais l'oxygène est également présent : il est possible que de l'alumine soit détectée et non l'aluminium de l'alliage. Le calcium serait un résidu du sel fluoré initial, le fluor s'étant probablement évaporé ou recombiné avec l'aluminium. Cette régénération de l'alliage à la surface expliquerait également l'oxydation plus importante observée dans le cas des sels fluorés. Ces sels empêcheraient la formation d'une couche continue et protectrice de magnésie MgO.

Les paliers successifs observés sur les courbes de variation de masse des échantillons de thermobalance (Figure 4-19) correspondraient à des cycles d'apport en métal à la surface et d'oxydation de ce métal, menant à un gain de masse irrégulier.

4.3.3. Formation d'aiguilles de magnésie

L'observation, à l'œil nu, des échantillons après test dans la thermobalance (Figure 4-18) révèle la formation d'aiguilles blanches, fines, en quantités plus ou moins importantes, dans les cas de présence de fluorures de magnésium ou de calcium. Ces « barbes » prennent appui sur les parois du creuset d'alumine et tendent à se former au-dessus de la surface de métal. Des images de ces formations sont montrées sur la Figure 4-29 dans le cas du fluorure de magnésium et sur la Figure 4-30 pour le fluorure de calcium.

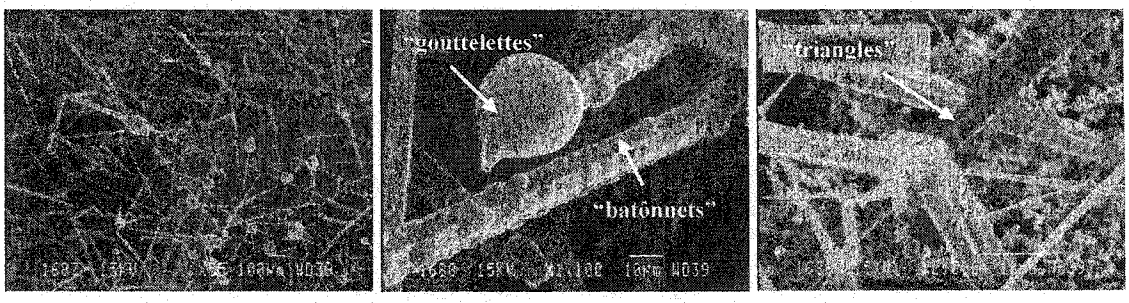


Figure 4-29 : Aiguilles de magnésie observées au MEB – Présence de MgF_2



Figure 4-30 : Aiguilles de magnésie observées au MEB – Présence de CaF_2

Ces formations ont un aspect très géométrique ; elles commencent en forme de bâtonnets aux arêtes nettes et finissent souvent en aiguilles fines et pointues. Elles peuvent se croiser et s'enchevêtrer les unes dans les autres ou bien changer brusquement de direction de croissance. La surface des bâtonnets est parfois recouverte de « gouttelettes » ou de « triangles ».

Le réseau d'aiguilles dans le cas de fluorure de calcium semble plus emmêlé encore, avec moins de « gouttelettes » et plus de « fleurs » (Figure 4-30).

Une analyse aux rayons X révèle la composition de ces concrétions. Le spectre obtenu est donné sur la Figure 4-31.

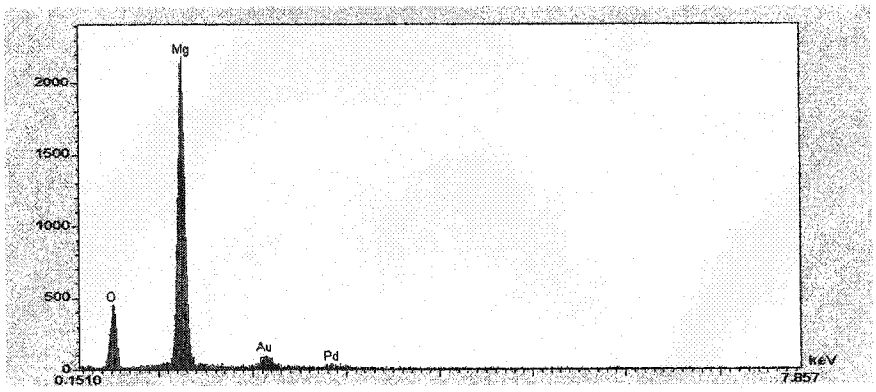


Figure 4-31 : Spectre de composition des aiguilles

Ces concrétions sont composées de magnésie, que ce soit sur les gouttelettes, sur les « fleurs » ou sur les bâtonnets, dans le cas de fluorure de magnésium ou de calcium. La présence de ces bâtonnets serait caractéristique d'une cristallisation de la magnésie à partir de l'oxydation des vapeurs de magnésium.

4.3.4. Microstructure des produits d'oxydation

4.3.4.1. Conditions : Test de corindonage CIREP

Des produits d'oxydation ont été observés, formés dans différentes conditions, lors des tests de corindonage CIREP ou lors des analyses thermogravimétriques. Lors du test de corindonage CIREP mettant en jeu le matériau C-7080-5 et l'alliage Al-5%poids Mg, l'ajout de chlorure de magnésium à la surface a conduit à une faible oxydation, localisée sur le germe de corindon placé au début du test pour favoriser l'oxydation et la corrosion à la ligne de métal. Une image au MEB de la microstructure d'un oxyde ainsi formé (photographie a) ainsi qu'un plus fort agrandissement de la zone de sa surface externe (photographie b) sont montrées sur la Figure 4-32.

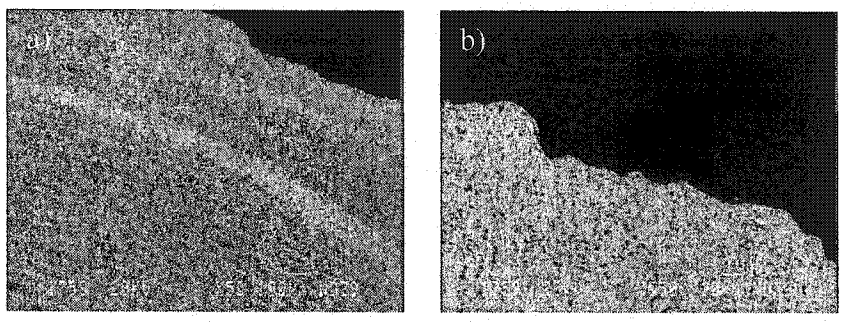


Figure 4-32 : Microstructure d'oxydation (a) et agrandissement de la surface externe (b) du produit d'oxydation d'Al-5%poids Mg en présence de $MgCl_2$ et du matériau C-7080-5 (après test de corindonage CIREP)

La microstructure présente une succession de bandes très régulières dans la profondeur de l'oxyde, identiques à la Figure 1-10[28] (p.25). Il s'agit de composites aluminium/corindon, réseau de métal interconnecté infiltré dans un réseau de corindon (se référer à la partie 1.4.2.4. p.25). Ces bandes apparaissent de couleur plus claire lorsqu'elles contiennent plus de métal, et plus foncée s'il y a plus de corindon. Ces variations pourraient provenir des conditions atmosphériques non contrôlées[22] : si la pression partielle d'oxygène est plus faible, l'aluminium est moins oxydé et forme les bandes claires, si la pression partielle d'oxygène est plus élevée, l'aluminium est plus oxydé en corindon et forme des bandes plus foncées.

À la surface, la microstructure est moins structurée et l'agrandissement révèle la présence d'une fine couche externe. Une cartographie aux rayons X (Figure 4-33) présente la répartition des éléments Al (a), O (b) et Mg (c) dans cette zone de surface, vue en coupe.

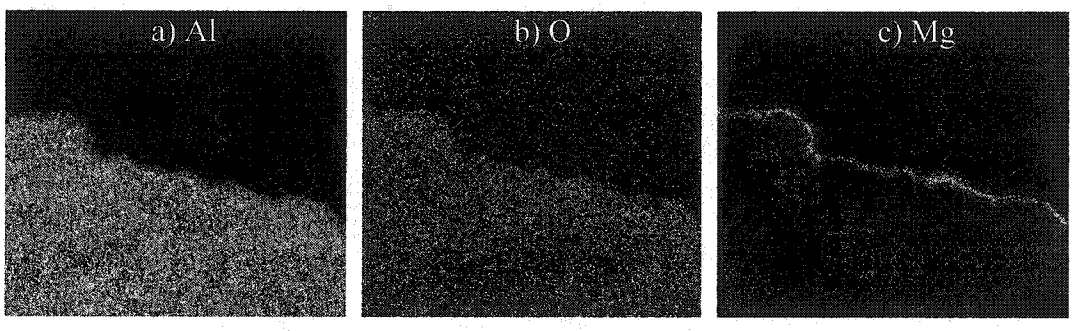


Figure 4-33 : Cartographie de la zone de surface d'un oxyde

Une couche externe riche en magnésium d'une épaisseur de 5µm environ apparaît clairement. Elle semble contenir également de l'oxygène et de l'aluminium. Ces images ne permettent pas de différencier l'éventuelle présence de magnésie MgO et/ou de spinelle $MgAl_2O_4$, comme le suggèrent des recherches de Salas *et al.*[26,28] et de Nagelberg *et al.*[21].

4.3.4.2. Conditions : analyse thermogravimétrique

- *Surface du produit d'oxydation : Al-5%poids Mg + $CaCl_2$*

Le produit obtenu par oxydation de l'alliage Al-5%poids Mg dans la thermobalance en présence de $CaCl_2$ mais sans réfractaire est également observé au MEB. Une cartographie aux rayons X de cet oxyde est présentée sur la Figure 4-34. L'image générale en mode rétrodiffusé (a) ainsi que les répartitions des éléments aluminium (b), oxygène (c) et magnésium (d) sont données.

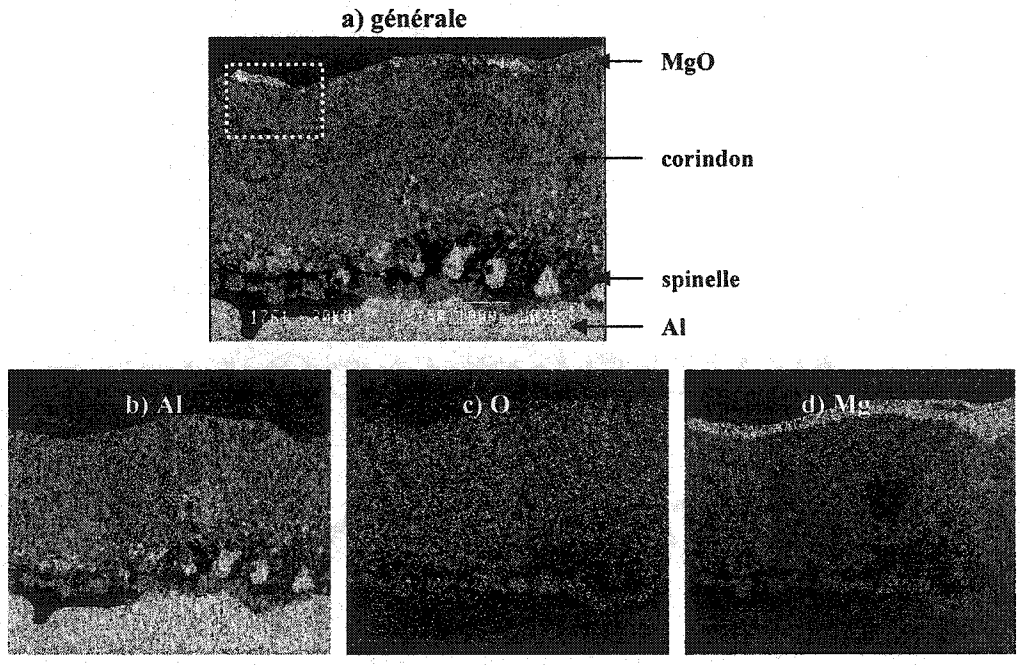


Figure 4-34 : Image et cartographie du produit d'oxydation de Al-5%poids Mg avec le chlorure de calcium $CaCl_2$

Une couche supérieure enrichie en magnésium apparaît clairement sur cet échantillon ; son épaisseur varie de 20 à 80 μm. La comparaison des zones brillantes des images b), c) et d) permet d'identifier l'oxygène présent avec le magnésium dans cette couche et de déduire l'absence d'aluminium. Il s'agirait d'une couche de magnésie MgO et non de spinelle.

Le corps de l'oxyde présente une microstructure de composite métal/corindon avec quelques bandes seulement, pas aussi régulières que dans le cas précédent. La microstructure en bandes nombreuses ne se retrouve pas systématiquement dans les produits d'oxydation, elle est fonction des conditions atmosphériques du test, mais deux microstructures d'alumine composant l'oxyde ne sont pas rares, comme le montrent les observations de la page suivante. Le magnésium n'est pas complètement absent de ce composite ; le métal infiltré dans les microcanaux qui traversent le corindon contient encore du magnésium.

La réserve d'alliage présente en dessous du réseau corindon/métal semble, elle, ne plus contenir de magnésium mais uniquement de l'aluminium.

La zone de la surface externe encadrée sur la photographie a) de la Figure 4-34 de la surface externe en contact avec l'atmosphère est observée à plus fort grossissement. L'image générale (a) ainsi que les cartes de répartition des éléments Al (b), O (c), Mg (d), Ca (e) et Zr (f) sont montrées sur la Figure 4-35.

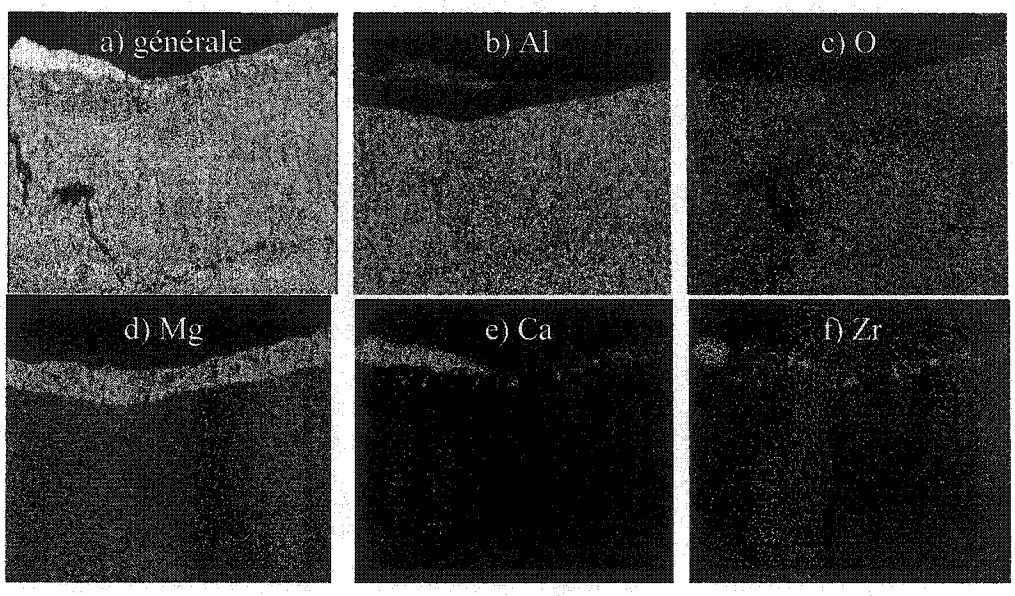


Figure 4-35 : Image et cartographie de la zone de surface du produit d'oxydation de Al-5%poids Mg avec le chlorure de calcium $CaCl_2$

Ces observations confirment la présence de la couche de magnésie MgO : aucune trace d'aluminium n'est visible dans la couche externe. De même, la composition du corps massif du produit d'oxydation peut être déterminée : elle semble contenir principalement du corindon Al_2O_3 et du métal (Al-Mg). Cela correspondrait à l'hypothèse des microcanaux d'alliage (Al-Mg) infiltrés dans le réseau de corindon.

Localement, au-dessus de la couche de magnésie, se trouvent parfois des traces d'aluminium ainsi que de calcium et de zirconium. Le calcium pourrait provenir d'un résidu de sel $CaCl_2$. La présence d'aluminium et de zirconium reste inexpliquée.

- *Surface du produit d'oxydation : Al-5%poids Mg + cryolithe*

Le même alliage Al-5%poids Mg a également été oxydé dans les conditions de thermobalance, mais en présence de cryolithe. L'effet de la présence d'un sel chloré ou fluoré sur la composition du produit d'oxydation peut être observé.

La cartographie de la Figure 4-36 montre la formation en couche du produit d'oxydation et la répartition des éléments aluminium (b), oxygène (c) et magnésium (d).

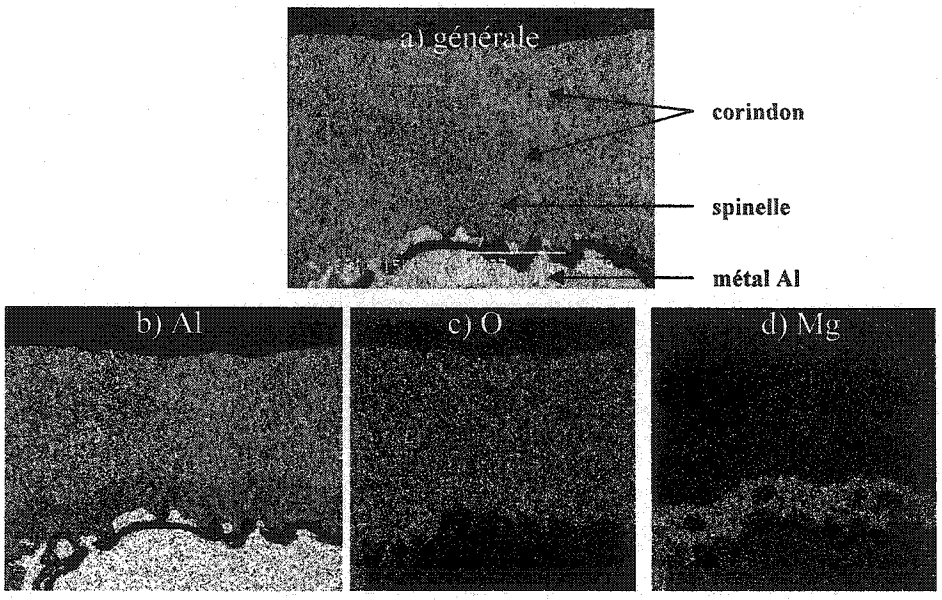


Figure 4-36 : Image et cartographie de la zone de surface du produit d'oxydation de Al-5%poids Mg avec la cryolithe

Dans la zone proche de la surface externe, les observations au MEB de cet échantillon ne permettent pas de distinguer la présence d'une couche compacte et continue de magnésie (ou de spinelle) à l'interface avec l'atmosphère, contrairement au cas en présence de $CaCl_2$. Il est possible que la couche soit présente mais très mince et qu'elle ne soit pas visible à ce grossissement.

Le corps massif de l'oxyde est constitué, comme dans les cas précédemment décrits, des réseaux de métal et de corindon. Son épaisseur varie de 1 à 1,5 mm, beaucoup plus faible que celle observée lors des tests de corindonage CIREP (plus proche de 1 à 2 cm). Le temps d'oxydation et la quantité de métal disponible sont beaucoup plus faibles dans les analyses thermogravimétriques et contribuent ainsi à la formation d'une couche d'oxyde moins importante.

Cette micrographie révèle cependant une zone riche en magnésium à l'interface entre le métal et le corindon, c'est-à-dire à la surface initiale de métal, contenant également de l'aluminium et de l'oxygène. Son épaisseur est d'environ 400µm. Antolin, Nagelberg *et al.*[21,22] ont observé cette zone riche en magnésium lors de leurs expériences d'oxydation (se référer également à la partie 1.4.2.1. p.21).

- *Corps massif du produit d'oxydation : Al-5%poids Mg*

Le produit d'oxydation en thermobalance de l'alliage d'aluminium à 5%poids de magnésium, sans ajout de sel a également été observé au MEB.

Au cours de l'oxydation du métal sans ajout de sel, la masse de l'oxyde se sépare en deux couches de composite métal/corindon facilement différenciables à l'œil par leur couleur, et au MEB par leur microstructure. Les photographies de la Figure 4-37 montrent les images obtenues au MEB sur chacune des couches. La microstructure du réseau métallique est plus fine dans la couche la plus proche de l'interface avec l'atmosphère (photographie a-Figure 4-37), elle est plus grossière dans la couche située plus près de l'interface avec le métal (photographie b-Figure 4-37).

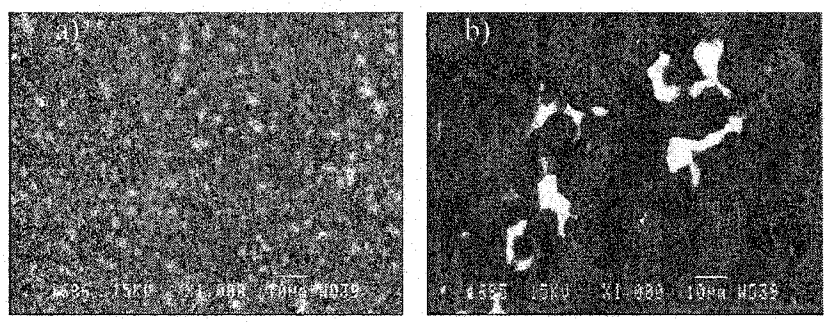


Figure 4-37 : Microstructures dans les différentes couches du produit d'oxydation de l'alliage Al-5%poids Mg sans sel ajouté

Les zones brillantes représentent le métal, les zones sombres le corindon. Les microcanaux de métal sont très visibles dans les deux microstructures mais sont de taille et de répartition très différentes : petits et nombreux dans la couche supérieure, plus gros et en plus petit nombre dans la couche grossière inférieure.

- *Corps massif du produit d'oxydation : Al-5%poids Mg+cryolithe ou MgF_2*

La même organisation des couches se retrouve dans les tests d'oxydation impliquant l'alliage Al-5%poids Mg avec de la cryolithe ou du fluorure de magnésium, comme le montrent les images de la Figure 4-38 obtenues au MEB avec l'échantillon contenant de la cryolithe.

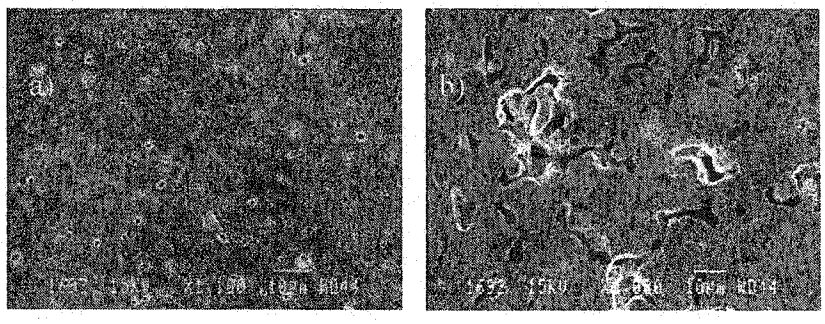


Figure 4-38 : Microstructures dans les différentes couches du produit d'oxydation de l'alliage Al-5%poids Mg en présence de cryolithe

Les microstructures des couches de corindon sont les mêmes que dans le cas « sans ajout de sel » : une couche proche de l'interface avec l'atmosphère contenant un réseau métallique fin, et une couche à réseau métallique plus grossier près de l'interface avec l'alliage liquide. La présence de fluorure semble donc ne pas avoir d'influence sur la microstructure du corps massif du produit d'oxydation.

4.4. Conclusions sur l'influence des sels

L'analyse de ces résultats de tests mettant en jeu des sels chlorés et fluorés permet de dégager les influences de ces différents sels sur la corrosion des réfractaires et sur l'oxydation de l'alliage d'aluminium à 5%poids de magnésium. Une nette différence de comportement entre les sels chlorés et fluorés est mise en évidence.

Du point de vue de la corrosion :

- la présence de sels chlorés ($MgCl_2$, KCl, $CaCl_2$) ne provoque pas de corrosion aggravée du réfractaire. L'ajout de chlorure de sodium NaCl semble le plus nocif parmi ces sels chlorés.

- parmi les sels fluorés, les fluorures de magnésium MgF_2 et de calcium CaF_2 ne semblent pas favoriser la corrosion tandis que la présence de fluorure de sodium NaF ou de cryolithe Na_3AlF_6 se révèle catastrophique ; elle entraîne une importante corrosion traduite par une formation de corindon à l'interface métal/réfractaire. Les sels

les plus néfastes pour la résistance à la corrosion du réfractaire sembleraient être ceux contenant du sodium, spécialement lorsqu'il est lié au fluor.

Du point de vue de l'oxydation :

- La présence de sel entraîne un ralentissement de la cinétique d'oxydation ; les sels jouent leur rôle de recouvrement de l'alliage et de diminution de la surface spécifique en contact avec l'atmosphère. Les sels chlorés semblent plus efficaces que les sels fluorés.

- Aucune trace de sel n'a été observée à l'intérieur des produits d'oxydation.

- La formation de « barbes » de magnésie au-dessus de l'échantillon métallique a lieu en présence des sels fluorés, particulièrement dans le cas du fluorure de magnésium MgF_2. Elles se formeraient par oxydation et recristallisation des vapeurs de magnésium au contact de l'oxygène.

- Les analyses thermogravimétriques montrent l'apparition d'un pic dans la cinétique d'oxydation, à une température d'environ 900°C, lors du chauffage. Ce pic correspondrait à la formation de spinelle $MgAl_2O_4$ à la surface de l'échantillon métallique, en présence ou non de sel.

- Ces analyses thermogravimétriques permettent également de différencier deux types de cinétique d'oxydation massive : régulière en présence de sel chloré et par cycles en présence de sels fluorés. L'observation et l'analyse des phases de la surface du produit d'oxydation ont mis en évidence la formation d'une couche de magnésie MgO continue en présence de sels chlorés et discontinue en présence de sels fluorés. Les discontinuités de la couche de magnésie rendent possible un apport continuel de métal à la surface, suivi de son oxydation, et expliquent l'origine des paliers visibles sur la courbe de variation de masse de l'échantillon en présence de sels fluorés.

- La microstructure du produit d'oxydation reste globalement la même, que ce soit dans le cas de l'alliage d'Al-5%poids Mg seul ou en présence de sels chlorés ou fluorés. À l'interface avec l'atmosphère se forme généralement une couche enrichie

en magnésium, pouvant être de la magnésie MgO et/ou du spinelle $MgAl_2O_4$. Cette couche peut avoir une épaisseur différente selon les échantillons et n'est pas toujours observable. Cette couche de magnésie recouvre le corps massif du produit d'oxydation, constitué d'un réseau interconnecté d'alliage liquide infiltré dans un réseau de corindon. La microstructure du réseau métallique peut être plus ou moins fine et définir des couches : les microcanaux de métal sont de plus petite taille et plus nombreux près de l'interface avec l'atmosphère tandis qu'ils sont de plus grande taille près de l'interface avec l'alliage liquide. À l'interface avec le métal liquide se trouve généralement une couche de spinelle $MgAl_2O_4$ observée dans certains des échantillons analysés.

- La cinétique d'oxydation observée lors des analyses thermogravimétriques de l'alliage Al-5%poids Mg sans ajout de sel vérifie l'équation de cinétique établie par l'équipe de chercheurs de Lanxide™. Elle prévoit une vitesse d'oxydation proportionnelle à $P_{O_2}^{1/4}$, pression partielle d'oxygène présente lors du test et liée également à la température de test.

CONCLUSION

La production d'alliages d'aluminium et leur traitement dans les fours de maintien et de refonte impliquent des conditions différentes selon la composition de l'alliage. Si tous sont soumis à un phénomène d'oxydation, la présence de certains éléments d'alliage ainsi que de certains sels fluorés peut mener à une corrosion catastrophique du revêtement réfractaire.

Ce travail a mis en évidence ou confirmé l'influence de certains paramètres sur la résistance à la corrosion des réfractaires en contact avec l'alliage Al-5%poids Mg. Une température de cuisson du réfractaire élevée diminue la résistance à la corrosion du réfractaire. La composition des phases du réfractaire, et notamment la forme cristallographique de la silice (libre ou liée) n'est pas sans effet sur son comportement à la corrosion. Le rôle des agents anti-mouillants $BaSO_4$ et CaF_2 a également été confirmé.

À la lumière des recherches antérieures et des tests effectués dans ce travail, il s'avère que le silicium comme seul élément d'alliage n'aurait aucun effet sur la corrosion du réfractaire. Le magnésium favoriserait fortement ces deux phénomènes. Le rôle du zinc dans les mécanismes de corrosion n'est pas encore très clair : il semblerait dépendre des conditions de pression partielle d'oxygène et de température rencontrées lors du test.

L'utilisation de sels à la surface de l'alliage Al-5%poids Mg permet une diminution de la cinétique d'oxydation du métal, avec une efficacité semblant accrue dans le cas des sels chlorés. L'ajout de sels fluorés peut s'avérer plus dangereux pour le

revêtement réfractaire que la présence de sels chlorés, en particulier lorsqu'ils contiennent du sodium (NaF ou cryolithe Na_3AlF_6).

Cette recherche sur l'effet des sels a donné de nouveaux résultats intéressants pour l'application industrielle. L'étude pourrait être poursuivie par des analyses thermodynamiques complémentaires.

Le rôle du zinc reste également à éclaircir. Si sa présence a été mise en évidence à la surface du produit d'oxydation, il n'en est pas de même dans le produit de corrosion. Les résultats obtenus à pression partielle d'oxygène élevée ont montré qu'il intervient dans les mécanismes de corrosion. Des tests complémentaires en milieu oxydant (test de creuset, test du doigt plongeant...) pourraient être poursuivis.

La connaissance de tous les facteurs influençant ces phénomènes complexes que sont la corrosion des réfractaires et l'oxydation des alliages d'aluminium est loin d'être acquise. Une grande partie des recherches consiste encore en une phase de collecte des informations et chaque étape d'un processus peut être remise en cause constamment par les nouveaux résultats obtenus. La compréhension de ses phénomènes est un enjeu considérable puisqu'elle permettrait la prévision du comportement du réfractaire envers l'alliage et éviterait bien des problèmes de détérioration rapide des revêtements des fours.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] S. Afshar, and C. Allaire, *JOM*, Vol. May, **2000**, pp. 43-46.

[2] S. Quesnel, C. Allaire, and S. Afshar, *Light Metals*, **1998**, pp. 1391-1402.

[3] S. Ketchion, J. Coppack, and L. Williams, pp. 384-385.

[4] T. A. Utigard, R. R. Roy, and K. Friesen

[5] M. Rigaud, *Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc, **2000**, pp. 395-409.

[6] E. W. Washburn, *Phys.Rev.*, **1921**, pp. 273-283.

[7] D. A. Weirauch, *J. Mater.Res.*, Vol. 3, No. 4, **1988**, pp. 729-39.

[8] C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, and A. Pamies, **1986**, pp. 2787-92.

[9] M. S. Newkirk, A. W. Urquhart, and H. R. Zwicker, *J. Mater. Res.*, Vol. 1, No. 1, **1986**, pp. 81-89.

[10] K. J. Brondyke, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 36, No. 5, **1953**, pp. 171-174.

[11] V. Gabis, *Al 13, Le Magazine de l'Aluminium*, Vol. 1, No. 1, **1995**, pp. 18-32.

[12] M. Richard, and R. Emery, *Fonderie*, Vol. Décembre, No. 373, **1977**, pp. 389-396.

[13] M. Rigaud, *Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc, **2000**, pp. 1165-68.

[14] S. Afshar, and C. Allaire, *JOM*, **2001**, pp. 24-27.

[15] M. H. O'Brien, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, No. 3, **1990**, pp. 491-495.

[16] S. Afshar, S. Quesnel, M. Allahverdi, and C. Allaire, *Al 13, le Magazine de l'Aluminium*, Vol. 2 (Oct.), No. 2, **1996**, pp. 19-36.

[17] M. Drouzy, and M. Richard, *Fonderie*, Vol. Mars, No. 332, **1974**, pp. 121-128.

[18] S. Afshar, and C. Allaire, *JOM*, Vol. 48, No. 5, **1996**, pp. 23-27.

[19] C. Allaire, *Aluminum Transactions*, Vol. 3, No. 1, **2000**, pp. 105-120.

[20] M. P. Silva, and D. E. J. Talbot, *Light Metals*, **1989**, pp. 1035-40.

[21] S. Antolin, A. S. Nagelberg, and D. K. Creber, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, No. 2, **1992**, pp. 447-454.

[22] A. S. Nagelberg, S. Antolin, and A. W. Urquhart, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75, No. 2, **1992**, pp. 455-462.

[23] A. S. Nagelberg, *Solid State Ionics*, Vol. 32/33, **1989**, pp. 783-788.

[24] M. K. Aghajanian, N. H. Macmillan, C. R. Kennedy, and S. J. Luszcz, *Journal of Materials Science*, Vol. 24, **1989**, pp. 658-670.

[25] E. Breval, M. K. Aghajanian, and S. J. Luszcz, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, No. 9, **1990**, pp. 2610-14.

[26] O. Salas, V. Jayaram, K. C. Vlach, C. G. Levi, and R. Mehrabian, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 78, No. 3, **1995**, pp. 609-622.

[27] P. Xiao, and B. Derby, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, No. 7, **1994**, pp. 1761-70.

[28] O. Salas et al., *J. Mater. Res.*, Vol. 6, No. 9, **1991**, pp. 1964-81.

[29] H. S. Park, and D. K. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84, No. 11, **2001**, pp. 2526-30.

[30] M. Hanabe, V. Jayaram, and T. A. Bhaskaran, *Acta Mater.*, Vol. 44, No. 2, **1996**, pp. 819-829.

[31] M. Sindel, N. A. Travitsky, and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, No. 9, **1990**, pp. 2615-18.

[32] R. Shamsudin, and R. J. Hand, *British Cerm. Trans.*, Vol. 100, No. 2, **2001**, pp. 55-60.

[33] R. Shamsudin, and R. J. Hand, *J. Mater. Sci.*, Vol. 36, **2001**, pp. 1613-19.

[34] W. Thiele, *Aluminium*, Vol. 11, **1962**, pp. 707-715.

[35] M. Drouzy, and C. Mascré, *Metals and Materials and metallurgical Review*, Vol. 3, No. 2, **1969**, pp. 25-46.

[36] M.-E. Perron, and C. Allaire, *Brit. Ceram. Transactions*, Vol. 100, No. 1, **2001**, pp. 16-22.

[37] H. A. McDonald, J. E. Dore, and W. S. Peterson, *Journal of Metals*, No. Janv., **1958**, pp. 35-37.

[38] E. Isselbächer, and e. al., *Aluminium*, Vol. 6, No. Juin, **1971**, pp. 375-379.